



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**Ανάπτυξη συστήματος μικρορευστονικής (microfluidics)
με ηλεκτροχημική ανίχνευση**

Γαβριήλ Δ. Κουτιλέλλης

ΑΘΗΝΑ

ΑΠΡΙΛΙΟΣ 2016

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Ανάπτυξη συστήματος μικρορευστονικής (microfluidics)
με ηλεκτροχημική ανίχνευση

Γαβριήλ Δ. Κουτιλέλλης

A.M.: 12503

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:

Κωνσταντίνος Η. Ευσταθίου, Καθηγητής, ΕΚΠΑ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗΣ:

Κωνσταντίνος Η. Ευσταθίου, Καθηγητής, ΕΚΠΑ

Αναστάσιος Οικονόμου, Αναπληρωτής Καθηγητής, ΕΚΠΑ

Αντώνιος Κ. Καλοκαιρινός, Καθηγητής, ΕΚΠΑ

ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

**Κωνσταντίνος Η. Ευσταθίου,
Καθηγητής, ΕΚΠΑ**

**Αναστάσιος Οικονόμου,
Αναπληρωτής Καθηγητής, ΕΚΠΑ**

**Αντώνιος Κ. Καλοκαιρινός,
Καθηγητής, ΕΚΠΑ**

**Μιχαήλ Κουτπάρης,
Καθηγητής, ΕΚΠΑ**

**Αθανάσιος Τσεκούρας,
Επίκουρος Καθηγητής, ΕΚΠΑ**

**Ευάγγελος Γογγολίδης,
Ερευνητής Α΄, ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος**

**Κωνσταντίνος Μισιακός,
Ερευνητής Α΄, ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος**

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ 14/04/2016

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σε αυτήν τη διατριβή με τίτλο «Ανάπτυξη συστήματος μικρορευστονικής (microfluidics) με ηλεκτροχημική ανίχνευση» μελετάται ο σχεδιασμός και η ανάπτυξη ενός ευαίσθητου ποτενσιοστάτη με την αξιοποίηση ενός νέου ολοκληρωμένου κυκλώματος μέτρησης ασθενέστατων ρευμάτων (1 pA – 1 nA), που βασίζεται στην ολοκλήρωσή τους μέσω μικτής διάταξης ακολουθητή ρεύματος – αναλογικού ολοκληρωτή. Η μεγάλη ευαισθησία του κυκλώματος, αξιοποιείται σε μικρορευστονικά συστήματα, όπου εκ των πραγμάτων τα μετρούμενα φαρανταϊκά ρεύματα αμπερομετρικής ανίχνευσης είναι απειροελάχιστα. Συνδυαστικά αναπτύχθηκε και κατασκευάστηκε μια γεννήτρια υψηλής τάσης για τη βασική οργανολογία βολταμμετρικών πειραμάτων σε μικρορευστονικές διατάξεις. Συχνά, η εξεύρεση νέων κυκλωμάτων συνοδεύεται με αλλαγές και βελτιώσεις των προδιαγραφών καθιστώντας έτσι τη διατριβή μια «ζωντανή» εξελισσόμενη πορεία προς την ειδική γνώση οργανολογικών θεμάτων.

Συνάμα αναπτύχθηκε ένα λογισμικό ελέγχου και σε συνδυασμό με την κατάλληλη οργανολογία έγινε εφικτή η διασύνδεσή του συστήματος με φορητό υπολογιστή (διασύνδεση τύπου USB). Επιπλέον, έχει γίνει πλήρης εξέταση και αξιολόγηση (επίπεδα θορύβου, γραμμικότητα) των κυκλωμάτων αυτών τόσο σε επίπεδο προσομοιώσεων μέσω τεχνητών πηγών ασθενέστατων ρευμάτων αλλά και με την εφαρμογή απλών τυπικών πειραμάτων βολταμμετρίας.

Ο πηγαίος κώδικας ελέγχου του μικροελεγκτή του κυκλώματος (γλώσσα C) και του κώδικα ελέγχου της όλης διάταξης (γλώσσα Delphi) ξεπερνά συνολικά σε μέγεθος τις εξηνταεφτά χιλιάδες γραμμές.

Παρουσιάζονται επίσης μερικές βελτιώσεις που προέκυψαν στην πράξη, γίνεται εφαρμογή του συστήματος ανίχνευσης σε ένα τυπικό παράδειγμα διαχωρισμού σε μικρορευστονική διάταξη και η διατριβή δημοσιεύθηκε σε επιστημονικό περιοδικό (Rev. Sci. Instrum. **87**, 034101 (2016), <http://dx.doi.org/10.1063/1.4942915>).

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Χημική Οργανολογία

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: μικρορευστονική, ηλεκτροφόρηση, ποτενσιοστάτης, ηλεκτροχημεία, μικροελεγκτής

ABSTRACT

This thesis, entitled "Development of a microfluidics system with electrochemical detection", studied the design and development of a sensitive potentiostat by using a new integrated circuit for the measurement of very small currents (1 pA – 1 nA) based on their integration through combination of a follower amplifier and an analog integrator. The high sensitivity of the circuit is utilized in microfluidic systems, where de facto the measured faradaic amperometric detection currents are infinitesimal. In conjunction a high voltage power supply was also developed and built for the basic instrumentation in microfluidic voltammetric experiments. Often times, designing a new circuit was accompanied with changes and improvements in specifications making the thesis a "live" evolving path to specific knowledge of several instrumentation issues.

A control software was developed along with the appropriate instrumentation and it became possible to interface the system with a laptop computer (via USB). Moreover, a full examination and evaluation (noise, linearity) of these circuits became possible both in simulations' level through artificial sources of very small currents and by the application of simple standard voltammetric experiments.

The source code of the microcontroller control circuit (language C) and of the entire system's control code (language Delphi) exceeds in length a total size of sixty-seven thousand lines.

Some improvements arising in practice are also presented, the whole detection system is used in a typical application of separation in a microfluidic device and this thesis was published in a scientific journal (Rev. Sci. Instrum. **87**, 034101 (2016), <http://dx.doi.org/10.1063/1.4942915>).

SUBJECT AREA: Chemical Instrumentation

KEYWORDS: microfluidics, electrophoresis, potentiostat, electrochemistry, microcontroller

Αφιερωμένο στη σύζυγο και τα παιδιά μου.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Για τη διεκπεραίωση της παρούσας διατριβής, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή για τη συνεργασία, την πολύτιμη συμβολή του στην ολοκλήρωσή της και την ευκαιρία που μου έδωσε για να κάνω αυτό το υπέροχο ταξίδι. Επίσης, θέλω από τα βάθη της ψυχής μου να ευχαριστήσω τη σύζυγό μου για την πολύπλευρη βοήθειά της.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	28
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΜΙΚΡΟΡΕΥΣΤΟΝΙΚΗ.....	29
1.1 Γενικά για τη μικρορρευστονική	29
1.1.1 Μέθοδοι Κατασκευής Μικρορρευστονικών Διατάξεων	32
1.2 Δομές και υλικά.....	34
1.2.1 Γενικά.....	34
1.2.2 Δομές	35
1.2.3 Πολυδιμεθυλοσιλοξάνιο	36
1.3 Ηλεκτροφόρηση.....	36
1.3.1 Τύποι ηλεκτροφόρησης.....	37
1.3.2 Η βάση των ηλεκτροφορητικών διαχωρισμών	38
1.3.3 Ηλεκτροφόρηση τριχοειδούς	38
1.3.4 Ταχύτητα όδευσης στην ηλεκτροφόρηση τριχοειδούς.....	39
1.3.5 Ύψος πλακών στην ηλεκτροφόρηση τριχοειδούς	39
1.3.6 Ηλεκτροωσμωτική ροή.....	40
1.3.7 Οργανολογία μικρορρευστονικών διατάξεων	43
1.3.8 Ανίχνευση	47
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ	51
2.1 Γενικά για τις ηλεκτροαναλυτικές τεχνικές ανάλυσης	51
2.2 Φαρανταϊκές διεργασίες.....	52
2.3 Βηματική μεταβολή δυναμικού.....	53
2.4 Γενικά για τις βολταμμετρικές τεχνικές.....	54
2.5 Σήμα διέγερσης	55
2.6 Βολταμμετρικά διαγράμματα.....	55
2.7 Παράγοντες που καθορίζουν το παρατηρούμενο ηλεκτρικό ρεύμα	56

2.7.1	Αμπερομετρία.....	57
2.8	Οργανολογία βολταμμετρικών τεχνικών	58
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑΣ.....		61
3.1	Τελεστικοί Ενισχυτές.....	61
3.1.1	Γενικά	61
3.1.2	Διάταξη ανοικτού βρόχου	61
3.1.3	Διάταξη κλειστού βρόχου	62
3.1.4	Θεμελιώδεις κανόνες λειτουργίας των τελεστικών ενισχυτών.....	64
3.1.5	Χαρακτηριστικά ποιότητας τελεστικών ενισχυτών	64
3.2	Ψηφιακά Ηλεκτρονικά	68
3.2.1	Γενικά	68
3.2.2	Διαδικός χαρακτήρας των ψηφιακών κυκλωμάτων [46].....	68
3.2.3	Bit, byte και “λέξεις” υπολογιστών	69
3.2.4	Μικροηλεκτρονική	70
3.2.5	Γλώσσα μηχανής [48].....	75
3.3	Πρωτόκολλα επικοινωνίας.....	77
3.3.1	Γενικά	77
3.3.2	RS232	78
3.3.3	SPI	80
3.3.4	USB.....	82
3.4	Σχεδιασμός τυπωμένων κυκλωμάτων	83
3.4.1	Ακολουθώντας το ρεύμα	84
3.4.2	Ελαχιστοποίηση παρεμβολών	85
3.4.3	Πολυσύνθετα συστήματα	87
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΓΕΝΝΗΤΡΙΑ ΥΨΗΛΗΣ ΤΑΣΗΣ ΜΕ ΔΙΑΣΥΝΔΕΣΗ USB.....		89
4.1	Γενικά για τη γεννήτρια υψηλής τάσης.....	89
4.2	Τροφοδοσία.....	91

4.3	Δομοστοιχείο υψηλής τάσης H50P	93
4.4	Μικροελεγκτής ATmega16.....	95
4.4.1	Πηγαίος κώδικας μικροελεγκτή	98
4.5	Προγραμματισμός υψηλής τάσης	99
4.5.1	Ψηφιακοαναλογικός μετατροπέας – MAX5306	99
4.6	Παρακολούθηση υψηλής τάσης.....	102
4.6.1	Αναλογικοψηφιακός μετατροπέας – MAX1272	102
4.7	Αποστολή δεδομένων.....	105
4.7.1	Μετατροπή USART σε USB.....	105
4.8	Έλεγχος και οδήγηση ηλεκτρονόμων	108
4.8.1	Γενικά.....	108
4.8.2	Ηλεκτρονικά κυκλώματα	108
4.9	Πρόγραμμα ελέγχου και προγραμματισμού της γεννήτριας υψηλής τάσης	111
4.10	Φωτογραφίες ολοκληρωμένης κατασκευής	112
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΠΟΤΕΝΣΙΟΣΤΑΤΗΣ ΜΕ ΔΙΑΣΥΝΔΕΣΗ USB		116
5.1	Γενικά για τον ποτενσιοστάτη	116
5.2	Τροφοδοσία.....	119
5.2.1	LT3015.....	119
5.2.2	LT3060.....	120
5.2.3	Ηλεκτρονικό κύκλωμα	120
5.3	Ποτενσιοστάτης δύο, τριών ή τεσσάρων ηλεκτροδίων	121
5.3.1	Διαμόρφωση δύο ηλεκτροδίων	123
5.3.2	Διαμόρφωση 3 ηλεκτροδίων	124
5.3.3	Διαμόρφωση 4 ηλεκτροδίων [63]	125
5.3.4	Ηλεκτρονικό κύκλωμα	126
5.4	Ψηφιακοαναλογικός μετατροπέας – LTC2642–12.....	131
5.5	Μετατροπέας ρεύματος σε τάση.....	133

5.5.1	IVC102	134
5.6	Αναλογικοψηφιακός μετατροπέας – MAX1135	140
5.7	Μετατροπή USART σε USB	144
5.8	Πρόγραμμα ελέγχου, προγραμματισμού και καταγραφής.....	145
5.9	Φωτογραφίες ολοκληρωμένης κατασκευής	147
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ		151
6.1	Γενικά.....	151
6.2	Ολοκληρωτής ενίσχυτης	151
6.2.1	Πυκνωτής ολοκλήρωσης και κλίμακες ενίσχυσης.....	151
6.2.2	Επιβεβαίωση λειτουργίας	153
6.2.3	Παράσιτη χωρητικότητα	154
6.2.4	Αντίσταση εισόδου	157
6.3	Ηλεκτροαναλυτικές τεχνικές	157
6.4	Βαθμονόμηση	160
6.5	Αμπερομετρία και παλμική αμπερομετρία	162
6.6	Κυκλική βολταμμετρία.....	164
6.7	Σύγκριση με τον εμπορικό ποτενσιοστάτη Autolab PGSTAT101.....	171
6.8	Βολταμμετρία τετραγωνικού παλμού	174
6.9	Λειτουργία αυτόματης προσαρμογής ενίσχυσης.....	175
6.10	Ψηφιακό φίλτρο εξομάλυνσης.....	176
6.11	Τριχοειδής ηλεκτροφόρηση σε μικρορευστονική διάταξη.....	178
6.11.1	Αντιδραστήρια και υλικά.....	178
6.11.2	Πρωτόκολλο και ρυθμίσεις.....	180
6.11.3	Πειραματικά αποτελέσματα.....	182
6.11.4	Μεταβολή τάσης διαχωρισμού	184
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ, ΚΑΙΝΟΤΟΜΙΑ ΚΑΙ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ		187
7.1	Συμπεράσματα	187

7.2	Καινοτομία της διατριβής	188
7.3	Προοπτικές – βελτιώσεις	189
	ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ	191
	ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ	197
	ΑΝΑΦΟΡΕΣ	200
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	208
I.	Πηγαίος κώδικας μικροελεγκτή γεννήτριας υψηλής τάσης.....	208
II.	Πηγαίος κώδικας μικροελεγκτή ποτενσιοστάτη.....	209
III.	Πηγαίος κώδικας λογισμικού ελέγχου συστήματος, καταγραφής σημάτων και στατιστικής επεξεργασίας.....	220

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1.1: Στροβιλώδης και επίπεδη ροή [4].	31
Σχήμα 1.2: Επίπεδη ροή σε μικρορευστονική διάταξη, η κίνηση των ρευστών είναι παράλληλη [5].	31
Σχήμα 1.3: (α) Μορφοποίηση με απλή επαφή (casting, soft–lithography), (β) Μορφοποίηση με πίεση και θέρμανση (hot embossing) και (γ) Μορφοποίηση με έγχυση της ρητίνης (injection molding) [7].	32
Σχήμα 1.4: Τυπικές δομές μικρορευστονικών διατάξεων. (1) Μια συμβατική δομή ενός μικροκαναλιού με μια είσοδο (S) και έξοδο (SW). (2) Μια δομή «T» ενσωματώνει ένα μικροκανάλι δείγματος (S) που διασταυρώνεται με το κανάλι διαχωρισμού. (3) Δομή με διαφορά φάσης (offset) μεταξύ των καναλιών δείγματος και απόρριψης αυτού. (4) Δομή «σταυρού» όπου διασταυρώνονται τα κανάλια του δείγματος και του διαχωρισμού. S: δεξαμενή δείγματος, SW: δεξαμενή απόρριψης δείγματος, B: δεξαμενή ρυθμιστικού δ/τος, BW: δεξαμενή απόρριψης [9].	35
Σχήμα 1.5: Σχηματικό διάγραμμα ενός συστήματος ηλεκτροφόρησης τριχοειδούς ζώνης.	37
Σχήμα 1.6: Κατανομή φορτίου στη διεπιφάνεια πυριτίας (SiO ₂)/τριχοειδούς και η προκύπτουσα ηλεκτροσωματική ροή [25].	41
Σχήμα 1.7: Πρωτόκολλα έγχυσης δειγμάτων – (Α) Ασυγκράτητη έγχυση, (Β) Συγκρατημένη έγχυση, (Γ) Έγχυση πύλης [32].	45
Σχήμα 1.8: Τυπικές διαμορφώσεις ηλεκτροχημικών ανιχνευτών σε συστήματα τριχοειδούς ηλεκτροφόρησης [36].	48
Σχήμα 2.1: Μέτρηση ως προς το δυναμικό του ηλεκτροδίου αναφοράς.	51
Σχήμα 2.2: (α) Κυματομορφή βηματικής μεταβολής όπου το Ο είναι μη ηλεκτρενεργό στο δυναμικό E ₁ , αλλά ανάγεται με ρυθμό που περιορίζεται μόνο από τη διάχυση στο δυναμικό E ₂ , (β) Διάγραμμα κατατομής συγκέντρωσης για διάφορα στιγμιότυπα, (γ) Ροή ρεύματος συναρτήσει του χρόνου.	54
Σχήμα 2.3: Σήματα δυναμικού διέγερσης στη βολταμμετρία.	55
Σχήμα 2.4: Βολταμμετρικά διαγράμματα μικροηλεκτροδίων Pt και Hg σε υδατικά διαλύματα διαφορετικής οξύτητας [40].	56

Σχήμα 2.5: Τυπική κυματομορφή δυναμικού για μέτρηση σακχάρων σε ανιχνευτή παλμικής αμπερομετρίας [40].	58
Σχήμα 2.6: Σύστημα ποτενσιοστατικής βολταμμετρίας [16].	59
Σχήμα 2.7: Κατανομή της εφαρμοζόμενης διαφοράς δυναμικού σε ένα ηλεκτρολυτικό στοιχείο τριών ηλεκτροδίων (με ποτενσιοστατικό έλεγχο). (α) Κατά τα αρχικά στάδια της ηλεκτρόλυσης (μεγάλη τιμή πτώσης iR). (β) Κατά τα τελικά στάδια της ηλεκτρόλυσης (μικρή τιμή ωμικής πτώσης iR) διατηρείται σταθερή η τιμή E_{HE} με μείωση της εφαρμοζόμενης διαφοράς δυναμικού. E_{HE} = δυναμικό ηλεκτροδίου εργασίας, E_{BH} = δυναμικό βοηθητικού ηλεκτροδίου.	59
Σχήμα 3.1: Συμβολισμός τελεστικού ενισχυτή.	61
Σχήμα 3.2: Κύκλωμα τελεστικού ενισχυτή σε διάταξη κλειστού βρόχου με αρνητική ανατροφοδότηση.	63
Σχήμα 3.3: Διάγραμμα Bode και μεταβολής φάσης συναρτήσει της συχνότητας.	66
Σχήμα 3.4: Απεικόνιση ενός ψηφιοποιημένου σήματος με ως και 5 ψηφιακές εξόδους.	69
Σχήμα 3.5: Παραδείγματα bit (μονά ψηφία), byte (8 ψηφία) και λέξεων (16 ψηφία) ενός υπολογιστή.	70
Σχήμα 3.6: Αρχιτεκτονική μικροελεγκτών AVR [47].	71
Σχήμα 3.7: Αλληλουχία bit σε ένα πακέτο μετάδοσης (frame) με το πρωτόκολλο RS232.	78
Σχήμα 3.8: Σύνθεση πακέτου μετάδοσης (frame).	79
Σχήμα 3.9: Δίαυλος επικοινωνίας SPI. Με τα βέλη συμβολίζεται η κατεύθυνση των σημάτων.	81
Σχήμα 3.10: Η πορεία της μικρότερης εμπέδησης, ροζ εστιγμένο – υψηλής συχνότητας και μπλε – χαμηλής συχνότητας σήμα [52].	85
Σχήμα 3.11: Διαδρομή σημάτων και ρευμάτων επιστροφής με χρήση πυκνωτών εξομάλυνσης [53].	86
Σχήμα 3.12 Το αναλογικό τμήμα και το ψηφιακό τμήμα ενός τσιπ δεν μοιράζονται το ίδιο ρεύμα επιστροφής παρά μόνο εσωτερικά στο ίδιο το τσιπ [53].	87
Σχήμα 3.13: Ενοποιημένο επίπεδο χαλκού για το κοινό του κυκλώματος. Τα ρεύματα επιστροφής ακολουθούν πάντα τη συντομότερη διαδρομή χωρίς πρόβλημα [54].	88

Σχήμα 3.14: Διαχωρισμός και οργάνωση των τμημάτων ενός σύνθετου συστήματος [54].	88
Σχήμα 4.1: Τμηματικό διάγραμμα της κατασκευασμένης γεννήτριας υψηλής τάσης.....	89
Σχήμα 4.2: Τυπικό τμηματικό διάγραμμα παλμοτροφοδοτικών.	92
Σχήμα 4.3: Κύκλωμα (αριστερά), τυπωμένο κύκλωμα (κέντρο) και θέση εξαρτημάτων (δεξιά) σταθεροποιημένου γραμμικού τροφοδοτικού με το LM7805 για τάση εξόδου +5 V.	92
Σχήμα 4.4: Τυπική εφαρμογή χρήσης του H50P. Ο ακροδέκτης 3 χρησιμοποιείται για τον προγραμματισμό της υψηλής τάσης.	94
Σχήμα 4.5: Κύκλωμα δομοστοιχείου H50P για την παραγωγή υψηλής τάσης [57].	94
Σχήμα 4.6: Διάταξη ακροδεκτών του μικροελεγκτή ATmega16 [47].....	95
Σχήμα 4.7: Κύκλωμα ελέγχου της γεννήτριας υψηλής τάσης.....	96
Σχήμα 4.8: Τυπωμένο κύκλωμα ελέγχου γεννήτριας υψηλής τάσης. Πάνω αριστερά: χαλκός κάτω όψης, πάνω δεξιά: χαλκός και θέσεις εξαρτημάτων άνω όψης. Κάτω: αντεστραμμένες οι θέσεις εξαρτημάτων κάτω όψης.....	97
Σχήμα 4.9: Διάγραμμα ροής του πηγαίου κώδικα που εκτελείται από τον μικροελεγκτή της γεννήτριας υψηλής τάσης.	98
Σχήμα 4.10: Τμηματικό διάγραμμα ψηφιακοαναλογικού μετατροπέα MAX5306 [58]..	100
Σχήμα 4.11: Τυπική συνδεσμολογία του MAX5306 με έναν μικροελεγκτή [58].	100
Σχήμα 4.12: Χρονισμός σημάτων πρωτοκόλλου επικοινωνίας [58].	100
Σχήμα 4.13: Πραγματική συνάρτηση μεταφοράς ψηφιακοαναλογικού μετατροπέα. ...	101
Σχήμα 4.14: Τμηματικό διάγραμμα του αναλογικοψηφιακού μετατροπέα MAX1272 [59].	102
Σχήμα 4.15: Διάγραμμα χρονισμού πρωτοκόλλου επικοινωνίας SPI για τη μετατροπή αναλογικού σήματος σε ψηφιακό από τον αναλογικοψηφιακό μετατροπέα MAX1272 [59].	103
Σχήμα 4.16: Κύκλωμα τυπικής εφαρμογής του αναλογικοψηφιακού μετατροπέα MAX1272 [59].	103
Σχήμα 4.17: Γραφική απεικόνιση της θεωρητικής συνάρτησης μεταφοράς του αναλογικοψηφιακού μετατροπέα MAX1272 [59].	104

Σχήμα 4.18: Πραγματική συνάρτηση μεταφοράς MAX1272.	104
Σχήμα 4.19: Κύκλωμα μετατροπής USART σε USB με χρήση του FT232RL.....	106
Σχήμα 4.20: Τυπωμένο κύκλωμα μετατροπής USART σε USB. Αριστερά ο χαλκός της άνω όψης και δεξιά οι θέσεις των εξαρτημάτων.	106
Σχήμα 4.21: Κύκλωμα σύνδεσης ενός optocoupler για την απομόνωση του κοινού των αναλογικών και ψηφιακών κυκλωμάτων.	107
Σχήμα 4.22: Διάταξη τρανζίστορ Darlington.	108
Σχήμα 4.23: Κύκλωμα ηλεκτρονόμων για τη δρομολόγηση της υψηλής τάσης και τον ηλεκτροκινητικό έλεγχο των διαλυμάτων εντός της μικρορευστονικής διάταξης.	109
Σχήμα 4.24: Κύκλωμα οδήγησης ηλεκτρονόμων.	110
Σχήμα 4.25: Τυπωμένο κύκλωμα οδήγησης ηλεκτρονόμων. Αριστερά: χαλκός κάτω όψης, Δεξιά: χαλκός άνω όψης και θέσεις εξαρτημάτων.	111
Σχήμα 4.26: Καταγραφή ακολουθίας υψηλής τάσης από το πρόγραμμα ελέγχου στον ηλεκτρονικό υπολογιστή.	112
Σχήμα 5.1: Τμηματικό διάγραμμα ποτενσιοστάτη.	117
Σχήμα 5.2: Τυπική εφαρμογή LT3015 σταθεροποιημένου στα -5 V [61].	119
Σχήμα 5.3 Τυπική εφαρμογή LT3060 σταθεροποιημένου στα $+2,5\text{ V}$ [62].	120
Σχήμα 5.4: Κύκλωμα τροφοδοτικού ποτενσιοστάτη.....	120
Σχήμα 5.5: Αριστερά το τυπωμένο κύκλωμα (χαλκός κάτω όψης πλακέτας) του τροφοδοτικού του ποτενσιοστάτη. Δεξιά οι θέσεις των εξαρτημάτων επιφανειακής στήριξης και οι κλέμες σύνδεσης που όμως τοποθετούνται στην πάνω πλευρά της πλακέτας.....	121
Σχήμα 5.6: Κύκλωμα αθροιστή ποτενσιοστάτη.....	122
Σχήμα 5.7: Βασικό κύκλωμα ποτενσιοστάτη 2, 3 ή 4 ηλεκτροδίων. CE: Αντιηλεκτρόδιο, SE: Ηλεκτρόδιο αίσθησης, RE: Ηλεκτρόδιο αναφοράς, WE: Ηλεκτρόδιο εργασίας.	123
Σχήμα 5.8: Ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα ηλεκτροχημικής κυψελίδας (Randles circuit) με δύο ηλεκτρόδια.	124
Σχήμα 5.9: Διαμόρφωση συνδέσεων του ποτενσιοστάτη για κυψελίδες 2 ηλεκτροδίων.	124

Σχήμα 5.10: Ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα ηλεκτροχημικής κυψελίδας (Randles circuit) με τρία ηλεκτρόδια.	124
Σχήμα 5.11 Διαμόρφωση συνδέσεων του ποτενσιοστάτη για κυψελίδες 3 ηλεκτροδίων.	125
Σχήμα 5.12 Διαμόρφωση συνδέσεων του ποτενσιοστάτη για κυψελίδες 4 ηλεκτροδίων.	125
Σχήμα 5.13: Κύκλωμα αθροιστή ενισχυτή (αριστερά), κύκλωμα ενισχυτή διαφοράς (δεξιά) με διαφορετικές συνδεσμολογίες του AMP03 [64].	126
Σχήμα 5.14: Κύκλωμα του χρησιμοποιούμενου ποτενσιοστάτη.....	127
Σχήμα 5.15: Κύκλωμα του ποτενσιοστάτη με σημειωμένες τις αυθαίρετες φορές των ρευμάτων για την εξυπηρέτηση της ανάλυσης του κυκλώματος.....	128
Σχήμα 5.16: Τυπωμένα κύκλωματα ποτενσιοστάτη. Πάνω αριστερά ο χαλκός της κάτω όψης και πάνω δεξιά ο χαλκός της άνω όψης. Κάτω αριστερά αντεστραμμένα οι θέσεις των εξαρτημάτων της κάτω πλευράς και κάτω δεξιά οι θέσεις των εξαρτημάτων της άνω πλευράς της πλακέτας.	129
Σχήμα 5.17: Κύκλωμα ακολουθητή ενισχυτή για τη σύνδεση των ηλεκτροδίων αναφοράς και αίσθησης.	130
Σχήμα 5.18: Χρονισμός σημάτων πρωτοκόλλου επικοινωνίας [67].	131
Σχήμα 5.19: Κύκλωμα ψηφιακοαναλογικού μετατροπέα [67].	132
Σχήμα 5.20: Αριστερά το τυπωμένο κύκλωμα (χαλκός άνω όψης) ψηφιακοαναλογικού μετατροπέα και δεξιά οι θέσεις των εξαρτημάτων.	132
Σχήμα 5.21: Πραγματική συνάρτηση μεταφοράς LTC2642–12.	133
Σχήμα 5.22: Τυπική εφαρμογή του ολοκληρωμένου IVC102 ως μετατροπέας ρεύματος σε τάση σε εφαρμογές με φωτοδιόδους ή θαλάμους ιοντισμού [69].	134
Σχήμα 5.23: Συνδεσμολογία για συνεχή ολοκλήρωση του ρεύματος εισόδου με αξιοποίηση της παράσιτης χωρητικότητας του αισθητήρα και τυπικό παράδειγμα χρονισμού.	135
Σχήμα 5.24: Απόκριση συχνοτήτων IVC102 [69].	138
Σχήμα 5.25: Κύκλωμα μετατροπέα ρεύματος σε τάση βασισμένο στον ολοκληρωτή ενισχυτή IVC102.	139

Σχήμα 5.26: Αριστερά ο χαλκός της κάτω όψης (ενιαίο κοινό “ground”), στο κέντρο ο χαλκός της άνω όψης της πλακέτας και δεξιά οι θέσεις των εξαρτημάτων της πάνω πλευράς της πλακέτας.	139
Σχήμα 5.27: Τμηματικό διάγραμμα MAX1135 [70].	140
Σχήμα 5.28: Χρονισμός σημάτων πρωτοκόλλου επικοινωνίας με το εσωτερικό ρολόι του MAX1135 [70].	141
Σχήμα 5.29: Κύκλωμα αναλογικοψηφιακού μετατροπέα [70].	141
Σχήμα 5.30: Αριστερά ο χαλκός της κάτω όψης, στο κέντρο αντεστραμμένες οι θέσεις των εξαρτημάτων της κάτω όψης και δεξιά η θέση του μοναδικού εξαρτήματος (κλέμα τροφοδοσίας) της πάνω πλευράς της πλακέτας.	142
Σχήμα 5.31: Θεωρητική συνάρτηση μεταφοράς του MAX1135 [70].	142
Σχήμα 5.32: Πραγματική συνάρτηση μεταφοράς MAX1135.	143
Σχήμα 5.33: Τυπωμένο κύκλωμα μετατροπής USART σε USB με χρήση των 6N137 optocouplers. Αριστερά πάνω ο χαλκός της κάτω όψης (ενιαίο κοινό “ground”), δεξιά πάνω ο χαλκός της άνω όψης και κάτω οι θέσεις των εξαρτημάτων της πάνω πλευράς της πλακέτας.	145
Σχήμα 6.1: Το φαινόμενο του aliasing με τα 50 Hz του δικτύου (παλμικά ταλαντευόμενο κόκκινο σήμα) σε σχέση με το μη επηρεαζόμενο σήμα (μπλε σήμα).	152
Σχήμα 6.2: Σάρωση τάσης από -1500 mV έως $+1500\text{ mV}$ στα άκρα μιας αντίστασης $10,055\text{ M}\Omega$ και καταγραφή του παραγόμενου ρεύματος. Με κόκκινα βέλη δείχνονται τα σημεία στρέβλωσης (μη γραμμικότητας) στο καταγεγραμμένο σήμα.	155
Σχήμα 6.3: Σάρωση τάσης στα άκρα αντίστασης $10,055\text{ M}\Omega$ και καταγραφή του παραγόμενου ρεύματος. Χρήση πυκνωτή και αντίστασης πριν την είσοδο του IVC102. Ταχύτητα σάρωσης 40 mV/s (καμπύλη «1»), 100 mV/s (καμπύλη «2») και 200 mV/s (καμπύλη «3»).	156
Σχήμα 6.4: Σάρωση τάσης στα άκρα αντίστασης $10,055\text{ M}\Omega$ και καταγραφή του παραγόμενου ρεύματος. Χρήση μόνο πυκνωτή πριν την είσοδο του IVC102. Ταχύτητα σάρωσης 40 mV/s (καμπύλη «1»), 100 mV/s (καμπύλη «2») και 200 mV/s (καμπύλη «3»)	156
Σχήμα 6.5: Κυματομορφή κυκλικής βολταμμετρίας, όπου απεικονίζεται ο βηματικός χαρακτήρας. Το δειγματοληπτούμενο ρεύμα (δεξιά) καθώς φορτίζει τον πυκνωτή ολοκλήρωσης.	158

Σχήμα 6.6: Γραφική παράσταση των κλίσεων a_{EXP} συναρτήσει του συντελεστή ενίσχυσης (G).	161
Σχήμα 6.7: Καταγραφή σήματος κατά την κυκλική βολταμετρία σε “dummy cell”. Το κόκκινο σήμα έχει μικρότερη χωρητικότητα στο τμήμα του ηλεκτροδίου εργασίας.	165
Σχήμα 6.8: Κυκλική βολταμετρία 1 mM σιδηρικού ανιούχου καλίου σε KCl 0,10 M, χωρίς τη χρήση $C_{IN}-R_{IN}$ κυκλώματος πριν την είσοδο του IVC102. Ταχύτητα σάρωσης 40 mV/s.	166
Σχήμα 6.9: Κυκλική βολταμετρία 1 mM σιδηρικού ανιούχου καλίου σε KCl 0,10 M, με χρήση μόνο C_{IN} πριν την είσοδο του IVC102. Ταχύτητα σάρωσης 40 mV/s.....	166
Σχήμα 6.10: Κυκλική βολταμετρία 1 mM σιδηρικού ανιούχου καλίου σε KCl 0,10 M, με τη χρήση $C_{IN}-R_{IN}$ κυκλώματος πριν την είσοδο του IVC102. Ταχύτητα σάρωσης 40 mV/s.	167
Σχήμα 6.11: Κυκλικά βολταμογράφημα KCl 0,10 M (αριστερά) και $K_3[Fe(CN)_6]$ 0,10 mM (δεξιά).	168
Σχήμα 6.12: Κυκλικό βολταμογράφημα $K_3[Fe(CN)_6]$ 100 μ M σε φέροντα ηλεκτρολύτη KCl 0,10 M χρησιμοποιώντας τη δεξαμενή B της μικρορευστονικής διάταξης σαν κυψελίδα. Όλα τα ηλεκτρόδια (WE, RE και CE) ήταν μικροηλεκτρόδια Au. Η ταχύτητα σάρωσης ήταν 20 mV/s και το ΔE ήταν 1 mV. Κλίμακα ρεύματος ± 95 nA με ανάλυση 2,9 pA και συντελεστή ενίσχυσης $\sim 22 \times 10^6$ V/A.	168
Σχήμα 6.13: Κυκλικό βολταμογράφημα (n=3) ασκορβικού οξέος 100 μ M σε φέροντα ηλεκτρολύτη MES 20 mM pH = 6,0, ταχύτητα σάρωσης 200 mV/s, $\Delta E = 1$ mV.	169
Σχήμα 6.14: Κυκλικό βολταμογράφημα (n=3) MES 20 mM, pH = 6,0, ταχύτητα σάρωσης 200 mV/s, $\Delta E = 1$ mV.	169
Σχήμα 6.15: Κυκλικό βολταμογράφημα (n=3) APAP 1 mM σε φέροντα ηλεκτρολύτη MES 20 mM pH = 6,0, ταχύτητα σάρωσης 100 mV/s, $\Delta E = 2$ mV.....	170
Σχήμα 6.16: Κυκλικό βολταμογράφημα (n=3) σε διάλυμα συμπλόκου Fe(III) – 1,10-φαινανθρολίνης 25 mM, σε φέροντα ηλεκτρολύτη MES 20 mM pH = 6,0, ταχύτητα σάρωσης 20 mV/s, $\Delta E = 1$ mV.	170
Σχήμα 6.17: Κυκλικά βολταμογράφημα διαλύματος $K_3[Fe(CN)_6]$ 1 mM σε KCl 0,10 M με μικροηλεκτρόδιο δίσκου Pt (0,127 \varnothing mm) σε διαφορετικές ταχύτητες σάρωσης: (A) με τον ποτενσιοστάτη Autolab PGSTAT101 και (B) τον κατασκευασμένο. Ένθετα παρουσιάζονται τα διαγράμματα του ρεύματος (I), συναρτήσει της τετραγωνικής ρίζας της	

ταχύτητας σάρωσης, ($u^{1/2}$). Όπου i_{pc} : ρεύμα καθοδικής κορυφής και i_{pa} : ρεύμα ανοδικής κορυφής.....	172
Σχήμα 6.18: Συνεχείς σαρώσεις με ενεργοποιημένη την αυτόματη προσαρμογή κλίμακας. Φαίνονται με διαφορετικό χρώμα τα καταγεγραμμένα σημεία ανά κλίμακα ενίσχυσης.	175
Σχήμα 6.19: Απλό ψηφιακό φίλτρο εξομάλυνσης με κυλιόμενη μέση τιμή. Με μωβ χρώμα το εξομαλυμένο μπλε σήμα (κυλιόμενος μέσος όρος για $n = 200$).....	177
Σχήμα 6.20: Πρωτόκολλα έγχυσης (a) και διαχωρισμού (b). A: δεξαμενή ρυθμιστικού δ/τος, B: δεξαμενή αποβλήτων και ανίχνευσης, C: δεξαμενή δείγματος, D: δεξαμενή αποβλήτων δείγματος.....	181
Σχήμα 6.21: Σταθεροποίηση γραμμής βάσης. Το παρατηρούμενο ρεύμα σταθεροποιείται έπειτα από εφαρμογή για 300 s της τάσης διαχωρισμού στο κανάλι διαχωρισμού (A – B).	181
Σχήμα 6.22: Ηλεκτροφερόγραμμα μίγματος APAP και pAP που περιέχει 200 μ M από κάθε αναλύτη, σε ρυθμιστικό διάλυμα (20 mM MES, pH = 6,0). Όλα τα ηλεκτρόδια (WE, RE and CE) ήταν μικροηλεκτρόδια Pt.....	182
Σχήμα 6.23: Καμπύλες βαθμονόμησης των pAP και APAP (υπό τις ίδιες συνθήκες). .	184
Σχήμα 6.24: Δυναμικό διαχωρισμού +500 V. Η μικρή κορυφή (AA) αντιστοιχεί σε ασκορβικό οξύ.	185
Σχήμα 6.25: Ράμπα δυναμικού διαχωρισμού 0 έως +2000 V σε 60 s.	185
Σχήμα 6.26: Διαρροή δείγματος εξαιτίας της ασυγκράτητης έγχυσης.	186

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 4.1: Παλμοτροφοδοτικά – το πηνίο παίζει ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο ως αποθήκη ενέργειας [55].	91
Εικόνα 4.2: Φωτογραφία παλμοτροφοδοτικού με τάση εξόδου +24 V [56].	93
Εικόνα 4.3: Φωτογραφία γραμμικού σταθεροποιημένου τροφοδοτικού με τάση εξόδου +5 V.	93
Εικόνα 4.4: Αριστερά η φωτογραφία άνω όψης του κατασκευασμένου τυπωμένου κυκλώματος για τον έλεγχο της γεννήτριας υψηλής τάσης. Δεξιά η φωτογραφία κάτω όψης του κατασκευασμένου τυπωμένου κυκλώματος, όπου υπάρχουν επίσης και τα ολοκληρωμένα (μαύρου χρώματος) MAX5306 (ADC) και MAX6164 (τάση αναφοράς +4,096 V).	97
Εικόνα 4.5: Πολύμετρο U1252A και συμβατή διεπαφή υψηλής τάσης (ουσιαστικά πρόκειται για έναν διαιρέτη τάσης ακριβείας).	104
Εικόνα 4.6: Φωτογραφία κατασκευής κυκλώματος μετατροπής USART σε USB για τη γεννήτρια υψηλής τάσης.	107
Εικόνα 4.7: Κατασκευή κυκλώματος οδήγησης ηλεκτρονόμων.	111
Εικόνα 4.8: Ολοκληρωμένη συνδεσμολογία όλων των μερών της γεννήτριας υψηλής τάσης. Πάνω αριστερά είναι το κύριο παλμοτροφοδοτικό των +24 V, δίπλα του το δομοστοιχείο H50P (μαύρο), ακριβώς κάτω από αυτό το τροφοδοτικό των +5 V και κάτω δεξιά το κύκλωμα ελέγχου με τον μικροελεγκτή. Κάτω αριστερά το κύκλωμα μετατροπής της σειριακής επικοινωνίας RS232 σε USB.	113
Εικόνα 4.9: Στη φωτογραφία αυτή φαίνεται τοποθετημένη η χάλκινη θωράκιση των θορυβώδων κυκλωμάτων (παλμοτροφοδοτικό και δομοστοιχείο).	114
Εικόνα 4.10: Η ολοκληρωμένη κατασκευή εντός του μεταλλικού κυτίου και στο επάνω κάλυμα τοποθετημένα το κύκλωμα οδήγησης των ηλεκτρονόμων και οι ηλεκτρονόμοι πάνω σε βιομηχανικού τύπου ράγα.	115
Εικόνα 5.1: Φωτογραφία πρώτης έκδοσης ποτενσιοστάτη.	116
Εικόνα 5.2: Φωτογραφίες κατασκευασμένων πλακετών ποτενσιοστάτη.	130
Εικόνα 5.3: Η φωτογραφία της ολοκληρωμένης ιδιοκατασκευής του ψηφιακοαναλογικού μετατροπέα.	133

Εικόνα 5.4: Φωτογραφίες κατασκευασμένων πλακετών μετατροπέα ρεύματος σε τάση με το IVC102.	139
Εικόνα 5.5: Φωτογραφία της ολοκληρωμένης ιδιοκατασκευασμένης πλακέτας του αναλογικοψηφιακού μετατροπέα.	142
Εικόνα 5.6: Φωτογραφίες κατασκευασμένων πλακετών κυκλώματος μετατροπής USART σε USB με χρήση των 6N137 optocouplers.....	145
Εικόνα 5.7: Ενοποιημένο πρόγραμμα ελέγχου, προγραμματισμού, καταγραφής και επεξεργασίας σημάτων για τον ποτενσιοστάτη και τη γεννήτρια υψηλής τάσης.	146
Εικόνα 5.8: Το τροφοδοτικό. Στην άνω όψη φαίνονται μόνο οι κλέμες καθότι τα ηλεκτρονικά εξαρτήματα είναι επιφανειακής στήριξης και έχουν τοποθετηθεί στην κάτω πλευρά.....	147
Εικόνα 5.9: Οι ηλεκτρονικές πλακέτες του ποτενσιοστάτη και του ολοκληρωτή ενισχυτή.	147
Εικόνα 5.10: Ο ολοκληρωτής ενισχυτής και ο πυκνωτής ολοκλήρωσης (μπλε).....	148
Εικόνα 5.11: Δεξιά η πλακέτα του ψηφιακοαναλογικού μετατροπέα και αριστερά (η μοναδική πλακέτα που αγοράστηκε από το εμπόριο) ένας μετατροπέας ψηφιακών TTL σημάτων από +5 V σε +3,3 V.	148
Εικόνα 5.12: Ο αναλογικοψηφιακός μετατροπέας. Ο βυσσινί πυκνωτής απομονώνει τη θωράκιση του καλωδίου των ψηφιακών σημάτων (ψηφιακό κοινό κυκλώματος) με το αναλογικό κοινό του κυκλώματος. Δεξιά η κάτω όψη της πλακέτας με τα μικροσκοπικά εξαρτήματα.	148
Εικόνα 5.13: Ο μετατροπέας RS232 σε USB με τα λευκά τσιπ να είναι οι οπτικοί συζεύκτες 6N137.	149
Εικόνα 5.14: Η ηλεκτρονική πλακέτα του μικροελεγκτή. Από εδώ φεύγουν και επιστρέφουν όλα τα σήματα.	149
Εικόνα 5.15: Η ολοκληρωμένη κατασκευή του ποτενσιοστάτη κατά τις δοκιμές και πριν την τοποθέτηση της σε κουτί.	150
Εικόνα 6.1: Πράσινο ίχνος: σήμα ελέγχου διακόπτη S ₁ , κίτρινο ίχνος: σήμα ελέγχου διακόπτη S ₂	153
Εικόνα 6.2: Πράσινο ίχνος: σήμα τάσης εξόδου ολοκληρωτή ενισχυτή, κίτρινο ίχνος: σήμα ελέγχου διακόπτη S ₂ . Χρόνος ολοκλήρωσης 100 μs.	154

Εικόνα 6.3: Τυπική κυματομορφή παλμικής αμπερομετρίας καταγεγραμμένη από παλμογράφο.	162
Εικόνα 6.4: Τυπική κυματομορφή παλμικής αμπερομετρίας με χρήση μπαταριών αντί για τροφοδοτικό.	163
Εικόνα 6.5: Ηλεκτρόδιο εργασίας στην έξοδο του καναλιού διαχωρισμού. Φαίνονται ουσίες προσροφημένες στην επιφάνειά του. Μεγέθυνση 40X.	164
Εικόνα 6.6: Εικόνα από παλμογράφο όπου φαίνεται η τελική εφαρμοζόμενη τάση για 3 συνεχόμενες σαρώσεις κυκλικής βολταμμετρίας.	164
Εικόνα 6.7: Εικόνα από παλμογράφο όπου φαίνεται η τελική εφαρμοζόμενη τάση για σαρώση βολταμμετρίας τετραγωνικού παλμού.	174
Εικόνα 6.8: Εικόνα από παλμογράφο όπου φαίνεται η τελική εφαρμοζόμενη τάση για την Εικόνα 6.7 αλλά εστιάζοντας σε μικρότερο χρονικό παράθυρο.	174
Εικόνα 6.9: Φωτογραφία ιδιοκατασκευασμένης πλακέτας φίλτρου anti-aliasing.	176
Εικόνα 6.10: Εικόνα από παλμογράφο του σήματος εισόδου (κίτρινο) και εξόδου (πράσινο) από το φίλτρο anti-aliasing.	177
Εικόνα 6.11: Η πλατφόρμα υποδοχής των μικρορευστονικών διατάξεων που παρέχει συγχρόνως τις απαραίτητες ηλεκτρικές επαφές για τη διασύνδεση με τον ποτενιοστάτη και τη γεννήτρια υψηλής τάσης.	179
Εικόνα 6.12: Φωτογραφία των μικρορευστονικών διατάξεων.	179
Εικόνα 6.13: Τα ηλεκτρόδια της ηλεκτροχημικής κυψελίδας των μικρορευστονικών διατάξεων. Πρόκειται για μικροηλεκτρόδια Au.	180

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1.1: Ανιχνευτές στην ηλεκτροφόρηση τριχοειδούς [34].	47
Πίνακας 4.1: Θεωρητική συνάρτηση μεταφοράς του DAC MAX5306.	101
Πίνακας 4.2: Διαθέσιμες διευθετήσεις των ηλεκτρονόμων.	110
Πίνακας 5.1: Θεωρητική συνάρτηση μεταφοράς του DAC LTC2642–12.	132
Πίνακας 5.2: Σταθερά χρόνου για δειγματοληψία ανάλογα με την ανάλυση.	144
Πίνακας 6.1: Κλίμακες ενίσχυσης.	152
Πίνακας 6.2: Επιλεγμένες ταχύτητες σάρωσης με διαφορετικά ΔΕ και οι αντίστοιχοι συντελεστές ενίσχυσης.	160
Πίνακας 6.3: Θεωρητικές και περαματικές κλίσεις καμπυλών βαθμονόμησης για διαφορετικούς συντελεστές ενίσχυσης (G).	161
Πίνακας 6.4: Χαρακτηριστικά καμπυλών για τα καθοδικά και ανοδικά ρεύματα κορυφών.	173
Πίνακας 6.5: Λόγοι σήματος προς θόρυβο (S/N) για τις pAP και APAP σε διαφορετικές συγκεντρώσεις.	183
Πίνακας 6.6: Χαρακτηριστικά ύψους κορυφών και χρόνων έκλουσης.	183
Πίνακας 6.7: Κλίση καμπύλης βαθμονόμησης (a), τυπική απόκλιση της κλίσης s_a , σταθερός όρος (b), τυπική απόκλιση του σταθερού όρου s_b , συντελεστής προσδιορισμού (R^2), όριο ποσοτικοποίησης (LOQ) και όριο ανίχνευσης (LOD).	184

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Στο πλαίσιο αυτής της διδακτορικής διατριβής αξιοποιήθηκαν κυκλώματα τελεστικών ενισχυτών, ειδικές τεχνικές σχεδίασης τυπωμένων ηλεκτρικών κυκλωμάτων ώστε να επιτευχθεί μεγάλη ευαισθησία ανίχνευσης και ανοχή σε θόρυβο. Η χρήση μικροελεγκτή ως επικεφαλής του όλου συστήματος έδωσε ακρίβεια στις κινήσεις και τον συγχρονισμό όλων των μερών. Κατά το μεγαλύτερο μέρος της διατριβής η ανάπτυξη βασίστηκε σε δωρεάν εφαρμογές, κυρίως ανοιχτού κώδικα (Open Source).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΜΙΚΡΟΡΕΥΣΤΟΝΙΚΗ

1.1 Γενικά για τη μικρορευστονική

Με τον όρο μικρορευστονική (microfluidics) περιγράφεται το σύνολο των επιστημονικών πεδίων που μελετούν τη συμπεριφορά ρευστών στη μικρο- και νανο- κλίμακα. Θα μπορούσε κανείς να ορίσει ως μικρορευστονική την επιστήμη και την τεχνολογία των συστημάτων, που επεξεργάζονται ή διαχειρίζονται μικρές ποσότητες (10^{-9} έως 10^{-18} L) ρευστών, χρησιμοποιώντας κανάλια με διαστάσεις δεκάδων έως εκατοντάδων μικρομέτρων [1].

Η μικρορευστονική οφείλει κυρίως την ύπαρξή της στη μοριακή ανάλυση (μικροαναλυτικές τεχνικές, τριχοειδής ηλεκτροφόρηση), στην ανάγκη για άμυνα έναντι βιολογικών απειλών (στο τέλος του ψυχρού πολέμου), στη μοριακή βιολογία (ιδιαίτερα τη γονιδιωματική (genomics)) και στη μικροηλεκτρονική (χάρης στη φωτολιθογραφία).

Η μικρορευστονική είναι ίσως το ταχύτερα αναπτυσσόμενο πεδίο της επιστήμης διαχωρισμού και έχει τη δυνατότητα να φέρει επανάσταση στον τρόπο με τον οποίο εκτελούνται οι διαχωρισμοί. Ο κατάλογος των πλεονεκτημάτων [2] που προσφέρονται από τα συστήματα μικρορευστονικής είναι εκτεταμένος και περιλαμβάνει παράγοντες όπως το μικρό μέγεθος των συσκευών που χρησιμοποιούνται, διαχωρισμοί υψηλής ταχύτητας της τάξης των δευτερολέπτων, υψηλή απόδοση διαχωρισμού, υψηλή απόδοση δείγματος, ελάχιστοι όγκοι δείγματος, χαμηλό κόστος όταν παράγονται μαζικά, δυνατότητα *in situ* σύνθεσης στατικής φάσης μέσα στα μικροκανάλια (ειδικά σε μονολιθικές φάσεις), ενσωμάτωση των πολλαπλών βημάτων ανάλυσης σε ένα και μοναδικό μικροτσιπ (microchip) [3] (το λεγόμενο «εργαστήριο σε ένα τσιπ» Lab on a Chip).

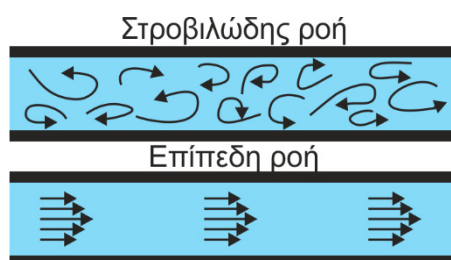
Το πεδίο της μικρορευστονικής περιλαμβάνει ένα ευρύ φάσμα προσεγγίσεων στο οποίο οι διαχωρισμοί εκτελούνται σε μικροαγωγούς. Συνήθως, αυτοί οι μικροαγωγοί είναι κατασκευασμένοι σαν αυλάκια σε κάποιο υπόστρωμα από γυαλί ή πολυμερές υλικό χρησιμοποιώντας μια σειρά από εξειδικευμένες τεχνικές, και στη συνέχεια τοποθετείται μια άνω πλάκα (ως κάλυμμα), ώστε να σχηματιστούν σφραγισμένα κανάλια. Τα ρευστά εισάγονται εντός των μικροκαναλιών μέσω των δεξαμενών (reservoirs) στην άνω πλάκα και αυτά τα

υγρά στη συνέχεια κινούνται εντός των μικροκαναλιών με διάφορα μέσα, συμπεριλαμβανομένων της ηλεκτροώσμωσης, της επαγωγής από ηλεκτρικά πεδία και της άντλησης. Τα δείγματα διαχωρίζονται με συμβατικές τεχνικές διαχωρισμού (κατά κύριο λόγο με ηλεκτροφόρηση, όταν τα μικροκανάλια δεν περιέχουν μια στατική φάση, ή με υγροχρωματογραφία όταν μια στατική φάση προστίθεται στα μικροκανάλια). Η ανίχνευση γίνεται συνήθως στο ίδιο το τσιπ.

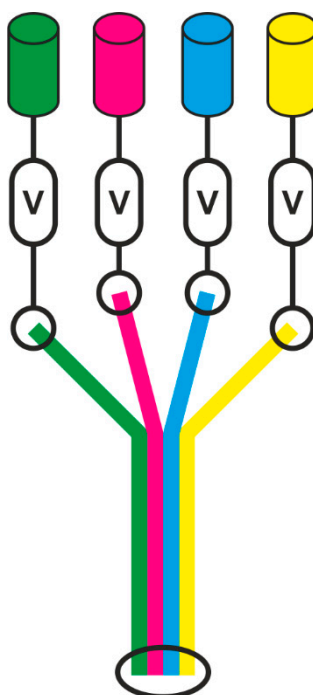
Η εισαγωγή της μικρορευστονικής οδήγησε σε έντονη ερευνητική δραστηριότητα και έχουν γίνει μερικές θεαματικές πρόοδοι. Ωστόσο, εξακολουθεί να υπάρχει ανάγκη για ακόμη μεγαλύτερη πρόοδο πριν να μπορούν να υλοποιηθούν όλα τα πλεονεκτήματά της. Στο παρόν στάδιο, υπάρχουν πολλές δυσκολίες που πρέπει να αντιμετωπιστούν όπως η διασύνδεση του τσιπ με τον έξω κόσμο. Αυτή η διασύνδεση ρυθμίζει τον τρόπο με τον οποίο τα δείγματα και οι ηλεκτρολύτες εισάγονται στο τσιπ, την ηλεκτρική ενέργεια ή την πίεση που απαιτείται για την εκτέλεση του διαχωρισμού, την ανίχνευση που εκτελείται, κ.λπ. Επί του παρόντος, ενώ το ίδιο το τσιπ είναι μικρό, οι βοηθητικές συσκευές που σχηματίζουν τις διασυνδέσεις δεν είναι, έτσι δεν έχουν ακόμη υλοποιηθεί πλήρως ολοκληρωμένες μικροσκοπικές συσκευές διαχωρισμού. Δεύτερον, η υψηλή αναλογία περιοχής επιφάνειας προς όγκο των μικροτσιπ σημαίνει ότι τα φαινόμενα επιφάνειας παίζουν σημαντικό ρόλο και είναι πολύ πιο σημαντικά σε συστήματα μικροτσιπ από ό,τι στις συμβατικές ή τριχοειδείς στήλες. Τρίτον, η υλοποίηση στιβαρών αλλά και ευαίσθητων συστημάτων ανίχνευσης που δεν χρειάζονται πολύ προσεκτικό χειρισμό και ευθυγράμμιση εξακολουθεί να αποτελεί πρόβλημα. Το εξαιρετικά ελκυστικό σενάριο της ενσωμάτωσης σε ένα τσιπ των διαδοχικών αναλυτικών διαδικασιών του καθαρισμού του δείγματος, της εκχύλισης, της προσυγκέντρωσης, της παραγωγοποίησης, του διαχωρισμού και της ανίχνευσης έχει αποδειχθεί ότι είναι εξαιρετικά δύσκολο να εφαρμοστεί.

Ένα σύστημα μικρορευστονικής συνήθως αποτελείται από μια σειρά γενικών στοιχείων: μία μέθοδο εισαγωγής αντιδραστηρίων και δειγμάτων, μεθόδους για τη μετακίνηση, για το συνδυασμό και την ανάμειξη αυτών των υγρών εντός των μικροκαναλιών και διάφορες άλλες συσκευές (όπως ανιχνευτές για τις περισσότερες μικροαναλυτικές εργασίες). Η «επίπεδη» ροή (laminar flow, Σχήμα 1.1) είναι ένα βασικό χαρακτηριστικό των συστημάτων μικρορευστονικής αναδεικνύοντας τη σημαντικότητα του ιξώδους. Έτσι, όταν δύο ρεύματα ρευστού ενώνονται σε ένα μικροκανάλι, ρέουν παράλληλα (Σχήμα 1.2), χωρίς

στροβίλους ή αναταράξεις, και η μόνη ανάμιξη που λαμβάνει χώρα είναι από τη διάχυση των μορίων δια μέσου της διεπαφής μεταξύ των ρευστών. Παρόλο που αυτός ο τύπος ροής απαιτεί την ανάπτυξη ειδικών συσκευών ή τεχνικών για να ολοκληρωθεί η ανάμιξη (όταν απαιτείται), έχει αποδειχθεί ένα χαρακτηριστικό πλεονέκτημα των μικρορρευστονικών συστημάτων.



Σχήμα 1.1: Στροβιλώδης και επίπεδη ροή [4].



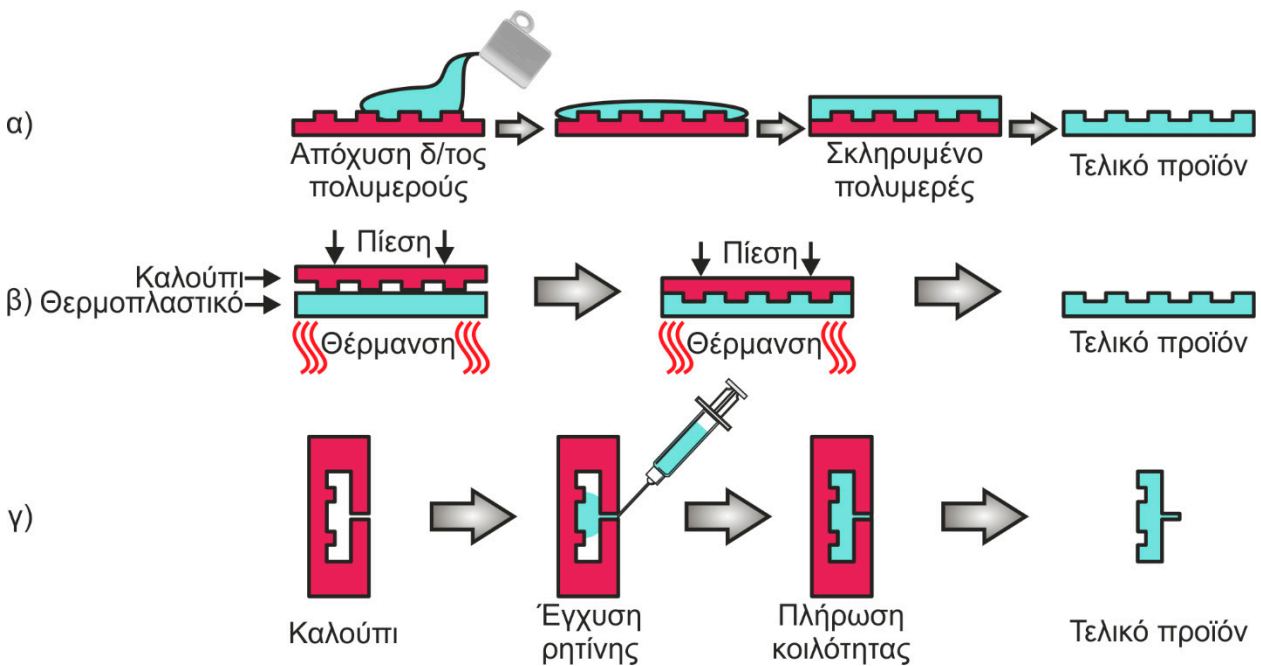
Σχήμα 1.2: Επίπεδη ροή σε μικρορρευστονική διάταξη, η κίνηση των ρευστών είναι παράλληλη [5].

Ένα ιδιαίτερα χρήσιμο χαρακτηριστικό αυτών των συστημάτων αποτελεί η ηλεκτροωσμωτική ροή (Electro-Osmotic Flow – EOF) §1.3.6. Όταν ένα υγρό που περιέχει ιόντα (για παράδειγμα νερό) τοποθετείται σε ένα μικροκανάλι που έχει σταθερό φορτίο στην επιφά-

νεία του (όπως το διοξείδιο του πυριτίου ή η οξειδωμένη επιφάνεια πολυδιμεθυλοσιλοξανίου (PDMS)) και ένα ηλεκτρικό δυναμικό εφαρμόζεται κατά μήκος του καναλιού, το ρευστό κινείται ως ένα πλώμα, και όχι με το προφίλ παραβολικής ροής που παρατηρείται κατά την άντληση μέσω εφαρμογής πίεσης στο ρευστό. Η ηλεκτροωσμωτική ροή ελαχιστοποιεί τη διεύρυνση του δείγματος λόγω διάχυσης και προσφέρει πολύ μεγάλη ικανότητα διαχωρισμού των ιοντικών ειδών.

1.1.1 Μέθοδοι Κατασκευής Μικρορευστονικών Διατάξεων

Οι τεχνικές [6–8] για την κατασκευή πλαστικών μικρορευστονικών διατάξεων είναι αντίστοιχες με αυτές που χρησιμοποιούνται και για τη μορφοποίηση πολυμερών εδώ και πολλά χρόνια.



Σχήμα 1.3: (α) Μορφοποίηση με απλή επαφή (casting, soft-lithography), (β) Μορφοποίηση με πίεση και θέρμανση (hot embossing) και (γ) Μορφοποίηση με έγχυση της ρητίνης (injection molding) [7].

Πρόκειται περί απλών διαδικασιών χύτευσης. Η χύτευση με απλή επαφή (casting – Σχήμα 1.3α) είναι μια εύκολη, γρήγορη και χαμηλού κόστους τεχνική για μορφοποίηση με απλή απόχυση του υγρού διαλύματος πολυμερούς στο καλούπι (μήτρα). Στην πράξη, στην τεχνολογία κατασκευής μικρορευστονικών διατάξεων, η χύτευση με απλή επαφή εφαρμόζεται κυρίως για σιλικόνες και ονομάζεται και soft lithography. Η ονομασία δόθηκε από την ομάδα του καθηγητή G. M. Whitesides, η οποία ουσιαστικά εισήγαγε την τεχνική και

τη χρησιμοποιεί για την κατασκευή μικρο- και νανο- δομών για πολλές βιοαναλυτικές εφαρμογές. Εφαρμόζεται κυρίως για τη σχηματοποίηση πυριτιούχων πολυμερών (PDMS και παρεμφερή) και η διαδικασία εν συντομία έχει ως εξής:

Αποχύνεται το προπολυμερές PDMS (ρευστό μίγμα πολυμερούς και σκληρυντικού μέσου) στο καλούπι και ακολούθως το σύστημα θερμαίνεται για κάποιο χρονικό διάστημα. Με τον τρόπο αυτό κατασκευάζεται η επιθυμητή δομή στο PDMS, το οποίο αποκολλάται εύκολα από το καλούπι λόγω της ευκαμψίας του και στη συνέχεια η δομή αυτή σφραγίζεται είτε με χρήση γυαλιού είτε με χρήση άλλου πλακιδίου PDMS, συνήθως με τη χρήση διεργασιών πλάσματος για την ενεργοποίηση των επιφανειών. Επίσης, η μορφοποίηση με έγχυση της ρητίνης (injection molding – Σχήμα 1.3γ) ακολουθεί την ίδια λογική.

Η τεχνική της μορφοποίησης με θέρμανση και πίεση (hot-embossing – Σχήμα 1.3β) χρησιμοποιείται αποκλειστικά για τη μορφοποίηση στερεών θερμοπλαστικών πολυμερών. Για τη μορφοποίηση με αυτήν την τεχνική, το πολυμερές τοποθετείται σε κατάλληλη πρέσα με τη βοήθεια της οποίας εφαρμόζονται θλιπτικές δυνάμεις σε θερμοκρασίες κοντά στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g) του υλικού. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται για τη μορφοποίηση πολυμεθακρυλικών εστέρων, όπως το plexiglas (PMMA), πολυκαρβονικών (PC), πολυστυρενίου (PS), πολυτετραφθαλικών (PET) κ.λπ. Η μέθοδος είναι ταχεία, δεν είναι ιδιαίτερα απαιτητική σε εξοπλισμό και μπορεί να εφαρμοστεί σε ήδη μορφοποιημένο πλαστικό. Η απαίτηση για υψηλή θερμοκρασία μπορεί να αποτελέσει μειονέκτημα ανάλογα με την εφαρμογή. Η χρήση κενού, όταν γίνεται, βοηθάει στην αποφυγή παγίδευσης αέρα ανάμεσα στο υλικό και το καλούπι. Βασικό μειονέκτημα της μεθόδου είναι το πρόβλημα των παραμενουσών τάσεων, που αναπτύσσονται κατά τη διάρκεια της εν θερμώ μορφοποίησης και οι οποίες οδηγούν κατόπιν σε μεταβολή των γεωμετρικών χαρακτηριστικών του καναλιού, που μπορεί να είναι ιδιαίτερα σημαντική ιδίως στην περίπτωση των νανορευστονικών διατάξεων. Για τον λόγο αυτό απαιτείται βελτιστοποίηση της θερμοκρασίας και του χρόνου της διεργασίας του υλικού.

Για την κατασκευή της μάσκας γίνεται χρήση είτε κλασικής λιθογραφικής διεργασίας (λιθογραφία και εγχάραξη) σε πολυμερές ή μέταλλο είτε συνδυασμός λιθογραφίας και ηλεκτροχημικής απόθεσης (μέθοδος LIGA) μετάλλου σε αγώγιμο υπόστρωμα.

Για την αποφυγή κατασκευής καλουπιών έχουν αναπτυχθεί και χρησιμοποιηθεί μεθοδολογίες σχηματοποίησης χωρίς καλούπια (mold-free techniques). Η σύνθεση κατάλληλων

φωτοευαίσθητων συμπολυμερών (εμπορικά διαθέσιμων) έχει επιτρέψει την κατασκευή δομών με εύρος από μερικά μm και βάθος έως και μερικές δεκάδες μm με χρήση απευθείας λιθογραφικών τεχνικών. Συγκεκριμένα, με κατάλληλη λιθογραφία του φωτοπολυμερούς με εμπορικό όνομα SU-8 έχει καταστεί εφικτή η κατασκευή δομών μετά από υγρή εμφάνιση με ικανοποιητική ανισοτροπία και βάθη της τάξης των 50 μm ή και μεγαλύτερων.

Άλλη τεχνική, χωρίς καλούπι και επιπλέον χωρίς χρήση υγρών χημικών ή και διαλυτών, είναι η εγχάραξη με λέιζερ (laser ablation). Με χρήση πηγών λέιζερ υψηλής πυκνότητας ενέργειας είναι δυνατή η απομάκρυνση πολυμερικού υλικού, δημιουργώντας δομές με γεωμετρικά χαρακτηριστικά που εξαρτώνται από τα οπτικά μέρη που χρησιμοποιούνται για την εστίαση της δέσμης. Για την επίτευξη επακριβώς της επιθυμητής δομής χωρίς περιορισμό από τη δέσμη του λέιζερ μπορεί να χρησιμοποιηθεί μάσκα με καλυμμένες και ακάλυπτες περιοχές. Η τεχνική με λέιζερ πλεονεκτεί στο ότι δεν απαιτείται καλούπι, είναι ξηρή, μπορεί να μορφοποιήσει ήδη μορφοποιημένα δείγματα, είναι γρήγορη και εύκολη και για τον λόγο αυτό χρησιμοποιείται ευρέως για τη γρήγορη κατασκευή πρωτοτύπων. Τα βασικά μειονεκτήματα της μεθόδου είναι η χαμηλή παραγωγικότητα, εξαιτίας της ανάγκης για σειριακή εγχάραξη (serial writing). Επίσης, δεν ενδείκνυται για κατασκευή δομών με μεγάλο ποσοστό προεξεχόντων χαρακτηριστικών (μικρά εξογκώματα σε μεγάλη επιφάνεια).

Αντίθετα με τη δέσμη από λέιζερ, η κατεργασία με πλάσμα αερίων ως εναλλακτική επιτρέπει την ταυτόχρονη εγχάραξη ολόκληρης της επιφάνειας ανεξάρτητα από το σχετικό εμβαδόν της εγχαρασσομένης περιοχής.

1.2 Δομές και υλικά

1.2.1 Γενικά

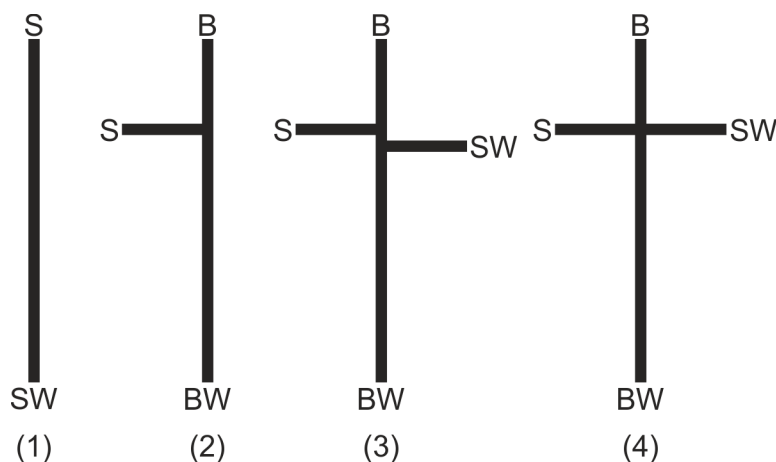
Στη μικρορευστονική, μια ευρεία ποικιλία υλικών είναι σε χρήση. Ιστορικά, οι πρώτες εφαρμογές στον τομέα των βιοαναλυτικών επιστημών ξεκίνησαν με τις τεχνολογίες που ήταν διαθέσιμες από τις βιομηχανίες ημιαγωγών. Έτσι, οι πρώτες μικρορευστονικές διατάξεις φτιάχτηκαν σε γυαλί και πυρίτιο.

Ιδιαίτερα για την κατασκευή μικρορευστονικών διατάξεων το πυρίτιο (Si) είναι από τα δημοφιλέστερα εξαιτίας της ευρείας χρήσης του στη μικρο- και νανο- ηλεκτρονική. Με τη

χρήση του υλικού αυτού για πάνω από τρεις δεκαετίες έχει δημιουργηθεί πολύ καλή γνώση των ιδιοτήτων και των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών του. Εκτός από το κόστος, βασικό μειονέκτημα του Si είναι και η αδιαφάνειά του στο ορατό, η οποία δεν επιτρέπει την εύκολη χρήση οπτικών μεθόδων για την επί τόπου ανάλυση. Η απαίτηση για διαφάνεια έφερε στο προσκήνιο το γυαλί, την πυριτία (quartz), το πολυδιμεθυλοσιλοξάνιο (PDMS) και άλλα αντίστοιχα διαφανή υλικά. Το γυαλί εκτός από τη διαφάνειά του έχει και ένα ακόμη συγκριτικό πλεονέκτημα: αποτελεί το καταλληλότερο υλικό για τη διεξαγωγή της τριχοειδούς ηλεκτροφόρησης, της σημαντικότερης ίσως μικρορευστονικής αναλυτικής διαδικασίας. Άλλα υλικά που χρησιμοποιούνται πλέον ευρέως και είναι και εμπορικά διαθέσιμα είναι τα PMMA, PC, PS, Topas (CoC), Zeonor και Zeonox (COP) με διαφορετική εφαρμογή το καθένα χάρις στα χημικά τους χαρακτηριστικά.

1.2.2 Δομές

Οι δομές που συνήθως δίδονται σε διατάξεις μικρορευστονικής παρουσιάζονται στο Σχήμα 1.4.



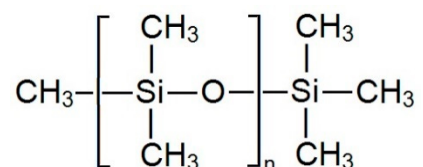
Σχήμα 1.4: Τυπικές δομές μικρορευστονικών διατάξεων. (1) Μια συμβατική δομή ενός μικροκαναλιού με μια είσοδο (S) και έξοδο (SW). (2) Μια δομή «T» ενσωματώνει ένα μικροκάναλι δείγματος (S) που διασταυρώνεται με το κανάλι διαχωρισμού. (3) Δομή με διαφορά φάσης (offset) μεταξύ των καναλιών δείγματος και απόρριψης αυτού. (4) Δομή «σταυρού» όπου διασταυρώνονται τα κανάλια του δείγματος και του διαχωρισμού. S: δεξαμενή δείγματος, SW: δεξαμενή απόρριψης δείγματος, B: δεξαμενή ρυθμιστικού δ/τος, BW: δεξαμενή απόρριψης [9].

Ωστόσο η πολυπλοκότητα αυτών των διατάξεων περιορίζεται μόνο από τη φαντασία και τη δυσκολία ανάμιξης των αντιδραστηρίων, αν φυσικά απαιτείται κάτι τέτοιο. Πάντα υπάρχει ένα κανάλι διαχωρισμού, που πλαισιώνεται από τμήματα που παρέχουν δείγμα για

τον επικείμενο διαχωρισμό και πάντα υπάρχει μια δεξαμενή συλλογής των μετρηθέντων διαλυμάτων μετά το πέρας του διαχωρισμού. Βασικός στόχος όλων των δομών είναι να επιτρέψουν τη σωστή και αναπαραγωγίμη διαδικασία έγχυσης μικροποσότητας δείγματος για τον διαχωρισμό.

1.2.3 Πολυδιμεθυλοσιλοξάνιο

Μεγάλο μέρος της έρευνας στον τομέα της μικρορευστονικής έχει πραγματοποιηθεί σε ένα πολυμερές, το πολυδιμεθυλοσιλοξάνιο ή PDMS, οι ιδιότητες του οποίου είναι εντελώς διαφορετικές από εκείνες του πυριτίου [10, 11]. Το PDMS είναι ένα οπτικά διαφανές, μαλακό ελαστομερές με συντακτικό τύπο



Η ευκολία με την οποία νέες ιδέες μπορούν να δοκιμαστούν σε PDMS, καθώς και η ικανότητά του ως υλικό να υλοποιήσει ορισμένα πολύ χρήσιμα εξαρτήματα (όπως πνευματικές βαλβίδες), το καθιέρωσαν ως υλικό στα πρώτα στάδια της ανάπτυξης της μικρορευστονικής. Η μικροηλεκτρονική συνετέλεσε σημαντικά στην ανάπτυξη της μικρορευστονικής και σιγά σιγά, το γυαλί, το ασάλι και το πυρίτιο αναδείχθηκαν στην κατάσκευη εξειδικευμένων συστημάτων που απαιτούν χημική και θερμική σταθερότητα. Η μηχανική σταθερότητα του πυριτίου και το γυαλιού είναι επίσης χρήσιμα στον εκκολαπτόμενο τομέα της νανορευστονικής (nanofluidics) [12] (η μελέτη των υγρών σε κανάλια με διαστάσεις στην κλίμακα των νανομέτρων – ιδανικά λιγότερο από 50 nm).

Υπάρχει ταχεία ανάπτυξη νέων μεθόδων κατασκευής, και ενσωματωμένων εξαρτημάτων – μικροκανάλια που παίζουν ρόλο σωληνώσεων, βαλβίδων [4, 13], αναμικτήρων [14–16] και αντλιών [17] – που είναι βασικά στοιχεία για μικροολοκληρωμένα συστήματα αναλύσεων (micro–Total Analysis System, μTAS).

1.3 Ηλεκτροφόρηση

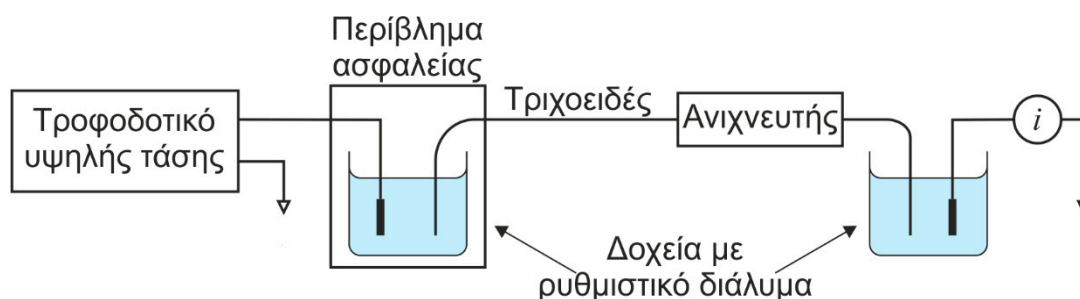
Η ηλεκτροφόρηση (electrophoresis) είναι μια τεχνική διαχωρισμού, που βασίζεται στη διαφορετική ταχύτητα όδευσης των φορτισμένων σωματιδίων σε ρυθμιστικό διάλυμα, κατά μήκος του οποίου έχει εφαρμοσθεί ένα συνεχές ηλεκτρικό πεδίο. Η τεχνική αυτή

αναπτύχθηκε από τον Σουηδό χημικό Arne Tiselius τη δεκαετία του 1930 για τη μελέτη πρωτεϊνών του ορού και μάλιστα τιμήθηκε με το βραβείο Nobel το 1948.

Ένα ιδιαίτερο πλεονέκτημα της ηλεκτροφόρησης είναι η μοναδική της ικανότητα να διαχωρίζει φορτισμένα μακρομόρια, που ενδιαφέρουν τη βιοχημική, τη βιολογική, τη βιοϊατρική έρευνα και τη βιοτεχνολογική βιομηχανία. Ο ηλεκτροφορητικός διαχωρισμός εκτελείται με εισαγωγή μικρής ζώνης δείγματος σε υδατικό ρυθμιστικό διάλυμα, που περιέχεται σε στενό σωλήνα ή σε επίπεδο πορώδες υλικό στήριξης, όπως χαρτί ή ημιστερεή πηκτή (gel). Εφαρμόζεται συνεχής υψηλή τάση (Direct Current – DC) κατά μήκος του ρυθμιστικού διαλύματος μέσω ζεύγους ηλεκτροδίων, που βρίσκονται στα άκρα του. Η τάση αυτή προκαλεί όδευση των ιόντων του δείγματος προς το ένα ή το άλλο ηλεκτρόδιο. Η ταχύτητα όδευσης ενός δεδομένου ιοντικού σωματιδίου εξαρτάται από το φορτίο του και το μέγεθός του. Οι διαχωρισμοί για τους διάφορους αναλύτες ενός δείγματος βασίζονται σε διαφορές του λόγου φορτίο/μέγεθος. Όσο μεγαλύτερος είναι ο λόγος αυτός, τόσο ταχύτερα μετακινείται ένα ιόν στο ηλεκτρικό πεδίο.

1.3.1 Τύποι ηλεκτροφόρησης

Οι ηλεκτροφορητικοί διαχωρισμοί πραγματοποιούνται σήμερα με δύο διαφορετικούς τρόπους: την ηλεκτροφόρηση πλάκας (slab electrophoresis) και την ηλεκτροφόρηση τριχοειδούς (capillary electrophoresis – CE), που θα μπορούσε κανείς να πει ότι είναι πιο συναφής με τις μικρορευστονικές διατάξεις.



Σχήμα 1.5: Σχηματικό διάγραμμα ενός συστήματος ηλεκτροφόρησης τριχοειδούς ζώνης.

Η ηλεκτροφόρηση τριχοειδούς, που είναι η “ενόργανη έκδοση” της ηλεκτροφόρησης, αναπτύχθηκε και χρησιμοποιείται από τα μέσα και προς το τέλος της δεκαετίας του 1980 και αποδείχθηκε ως ένα σημαντικό εργαλείο για την επίλυση ποικιλίας προβλημάτων αναλυτικών διαχωρισμών.

1.3.2 Η βάση των ηλεκτροφορητικών διαχωρισμών

Η ταχύτητα όδευσης ή μετανάστευσης (migration) v ενός ιόντος, σε cm s^{-1} , υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου είναι ίση με το γινόμενο της έντασης του πεδίου E (V cm^{-1}) και της ηλεκτροφορητικής ευκινησίας (electrophoretic mobility) μ_e ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$). Δηλαδή είναι:

$$v = \mu_e E \quad (1.1)$$

Η ηλεκτροφορητική ευκινησία είναι με τη σειρά της ανάλογη του ιοντικού φορτίου του αναλύτη και αντιστρόφως ανάλογη των επιβραδυντικών παραγόντων τριβής. Το ηλεκτρικό πεδίο επιδρά μόνο στα ιόντα. Δύο ουσίες θα διαχωρισθούν μεταξύ τους, εάν διαφέρουν είτε στο φορτίο, είτε στις δυνάμεις τριβής, που υφίστανται κατά την κίνησή τους στο ρυθμιστικό διάλυμα. Τα ουδέτερα σωματίδια δεν διαχωρίζονται. Η επιβραδυντική δύναμη τριβής στο ιόν του αναλύτη καθορίζεται από το μέγεθος και το σχήμα του ιόντος καθώς επίσης και το ιξώδες του μέσου στο οποίο κινείται. Για ιόντα του ίδιου μεγέθους όσο μεγαλύτερο είναι το φορτίο, τόσο μεγαλύτερη θα είναι η δύναμη ώθησης και τόσο ταχύτερη η όδευση. Αναλόγως, για ιόντα του ίδιου φορτίου όσο μικρότερο είναι το ιόν, τόσο ταχύτερη θα είναι η όδευση. Ο λόγος φορτίου–προς–μέγεθος (charge–to–size) ενός ιόντος συνδυάζει αυτές τις δύο επιδράσεις. Σε αντίθεση με τη χρωματογραφία, μόνο μία φάση μετέχει στον ηλεκτροφορητικό διαχωρισμό.

1.3.3 Ηλεκτροφόρηση τριχοειδούς

Η ηλεκτροφόρηση τριχοειδούς (CE), παρέχει διαχωρισμούς μεγάλης ταχύτητας και διαχωριστικής ικανότητας, ενώ οι απαιτούμενοι όγκοι δείγματος είναι εξαιρετικά μικροί (0,1 έως 10 nL σε αντίθεση με την ηλεκτροφόρηση πλάκας, όπου απαιτούνται δείγματα της τάξης των μL). Επιπλέον τα διαχωριζόμενα σωματίδια εκκλύονται από το ένα άκρο του τριχοειδούς, έτσι μπορούν να χρησιμοποιηθούν ποσοτικοί ανιχνευτές παρόμοιοι με αυτούς, που χρησιμοποιούνται στην υγροχρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC) [18–21].

1.3.4 Ταχύτητα όδευσης στην ηλεκτροφόρηση τριχοειδούς

Από την Εξίσωση 1.1 είναι σαφές, ότι η ταχύτητα όδευσης v ενός ιόντος εξαρτάται από την ένταση του ηλεκτρικού πεδίου. Το ηλεκτρικό πεδίο καθορίζεται από την τιμή της εφαρμοζόμενης τάσης (V , σε volt) και από το μήκος L , στο οποίο αυτό εφαρμόζεται. Επομένως είναι

$$v = \mu_e \frac{V}{L} \quad (1.2)$$

Η σχέση αυτή υποδεικνύει, ότι απαιτούνται υψηλές τιμές εφαρμοζόμενων τάσεων, για να επιτευχθεί ταχεία ιοντική όδευση και ταχύς διαχωρισμός. Οι διαχωρισμοί πρέπει να είναι ταχείς, αλλά σημαντικότερο είναι να χαρακτηρίζονται από μεγάλη διαχωριστική ικανότητα.

1.3.5 Ύψος πλακών στην ηλεκτροφόρηση τριχοειδούς

Στη διεύρυνση των κορυφών (ζωνών) στη χρωματογραφία συνεισφέρει τόσο η διαμήκης διάχυση, όσο και η αντίσταση μεταφοράς μάζας. Ωστόσο, εφόσον μία μόνο φάση μετέχει στην ηλεκτροφόρηση, μόνο η διαμήκης διάχυση είναι σημαντική. Παρ' όλα αυτά, στην πράξη, η θέρμανση Joule, όπως και η διαδικασία εισαγωγής του δείγματος, μετέχουν στη διαμόρφωση της τυπικής απόκλισης. Αν και η CE δεν αποτελεί μια χρωματογραφική τεχνική, οι διαχωρισμοί με αυτήν περιγράφονται με τον ίδιο τρόπο όπως στη χρωματογραφία. Στην ηλεκτροφόρηση ο υπολογισμός του αριθμού των θεωρητικών πλακών N , παρέχεται από τη σχέση

$$N = \frac{\mu_e V}{2 D} \quad (1.3)$$

όπου D είναι ο συντελεστής διάχυσης της διαλυμένης ουσίας σε $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$. Επειδή η διαχωριστική ικανότητα αυξάνει με τον αριθμό πλακών, θα πρέπει να εφαρμόζονται υψηλές τάσεις για την επίτευξη πολύ καλών διαχωρισμών. Στην ηλεκτροφόρηση, σε αντίθεση με ό,τι ισχύει στη χρωματογραφία, ο αριθμός των πλακών δεν αυξάνει με αύξηση του μήκους της στήλης.

Το μεγάλο μήκος και η μικρή διατομή του τριχοειδούς συνεπάγονται εξαιρετικά υψηλή αντίσταση του διαλύματος από το ένα άκρο του τριχοειδούς στο άλλο. Επειδή ο διασκορπισμός ισχύος είναι αντιστρόφως ανάλογος της αντίστασης ($P = V^2/R$), μπορούν να εφαρμοσθούν πολύ μεγαλύτερες τάσεις στα τριχοειδή παρά στις πλάκες, για το ίδιο ποσό

θερμότητας. Επιπλέον, ο μεγάλος λόγος επιφάνειας/όγκου του τριχοειδούς παρέχει επαρκή ψύξη. Ως συνέπεια των δύο αυτών παραγόντων, δεν παρατηρείται στους τριχοειδείς σωλήνες σημαντική διεύρυνση των ζωνών λόγω θερμικής μεταγωγικής (convective) ανάμιξης.

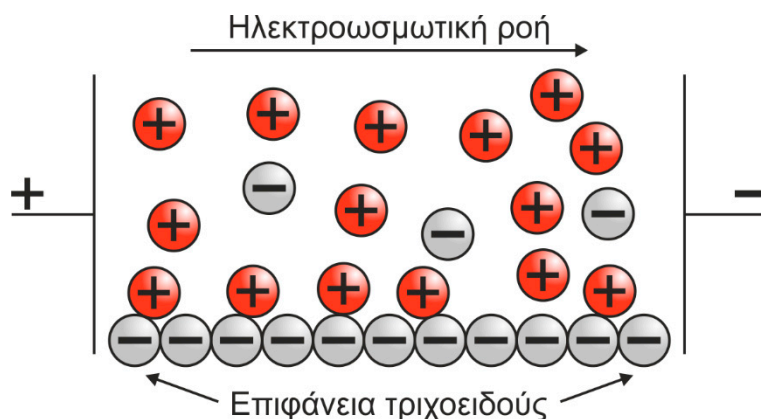
Συνήθως στην CE χρησιμοποιούνται πεδία 100–400 V/cm και τροφοδοτικά υψηλών τάσεων 10–25 kV. Οι υψηλές τιμές των πεδίων οδηγούν σε σημαντικές βελτιώσεις ως προς την ταχύτητα και τη διαχωριστική ικανότητα σε σχέση με την ηλεκτροφόρηση πλάκας. Το εύρος των κορυφών στην CE συχνά προσεγγίζει το θεωρητικό όριο, που θέτει η διαμήκης διάχυση.

Η CE κατά κανόνα παρέχει 100.000 έως 200.000 θεωρητικές πλάκες σε σχέση με τις 5.000 έως 20.000 θεωρητικές πλάκες που είναι τυπικές για την HPLC. Έχουν αναφερθεί αριθμοί θεωρητικών πλακών έως και 3.000.000 για την ηλεκτροφόρηση ζώνης τριχοειδούς δανσυλιωμένων αμινοξέων [22] και έως 10.000.000 για την ηλεκτροφόρηση τριχοειδούς πηκτής των πολυνουκλεοτιδίων [23].

1.3.6 Ηλεκτροσωματική ροή

Ένα ιδιαίτερο χαρακτηριστικό της CE είναι η ηλεκτροσωματική ροή (EOF). Όταν εφαρμόζεται υψηλή τάση κατά μήκος τριχοειδούς σωλήνα από τηγμένη πυριτία (SiO_2), που περιέχει ρυθμιστικό διάλυμα, εμφανίζεται ηλεκτροσωματική ροή, κατά την οποία η κύρια μάζα του διαλύτη μετακινείται προς την κάθοδο. Η ταχύτητα όδευσης μπορεί να είναι σημαντική. Για παράδειγμα ένα ρυθμιστικό διάλυμα 50 mM με pH 8 ρέει μέσω ενός τριχοειδούς μήκους 50 cm προς την κάθοδο με ταχύτητα περίπου 5 cm/min με εφαρμοζόμενη τάση 25 kV [24].

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.6, η αιτία της ηλεκτροσωματικής ροής είναι η ηλεκτρική διπλοστιβάδα, που αναπτύσσεται στη διεπιφάνεια της πυριτίας και του διαλύματος. Σε $\text{pH} > 3$ το εσωτερικό τοίχωμα του τριχοειδούς είναι αρνητικά φορτισμένο, λόγω ιοντισμού των επιφανειακών ομάδων σιλανόλης (Si-OH). Τα κατιόντα στη διάχυτη εξωτερική στιβάδα της διπλοστιβάδας έλκονται προς την κάθοδο (αρνητικό ηλεκτρόδιο) και επειδή τα κατιόντα είναι επιδιαλυτωμένα, παρασύρουν μαζί τους και τον διαλύτη.



Σχήμα 1.6: Κατανομή φορτίου στη διεπιφάνεια πυριτίας (SiO₂)/τριχοειδούς και η προκύπτουσα ηλεκτροωσμωτική ροή [25].

Η ηλεκτροώσμωση προκαλεί ροή της κύριας μάζας του διαλύματος, η οποία χαρακτηρίζεται από επίπεδη κατατομή (profile) κατά μήκος του σωλήνα και όχι παραβολική (Σχήμα 1.1), που συναντάται σε ροή προκαλούμενη από πίεση, όπως π.χ. στην HPLC. Επειδή η κατατομή είναι ουσιαστικά επίπεδη, η ηλεκτροωσμωτική ροή δεν συνεισφέρει σημαντικά στη διεύρυνση των ζωνών, όπως η ροή υπό την επίδραση πίεσης στην υδροχρωματογραφία.

Η ταχύτητα της ηλεκτροωσμωτικής ροής είναι γενικά μεγαλύτερη από τις ηλεκτροφορητικές ταχύτητες όδευσης των μεμονωμένων ιόντων και η ηλεκτροώσμωση δρα σαν αντλία της κινητής φάσης στην CE. Αν και οι αναλύτες μετακινούνται στο τριχοειδές ανάλογα με τα φορτία τους, η ταχύτητα ηλεκτροωσμωτικής ροής είναι συνήθως επαρκής για να παρασύρει όλα τα θετικά, ουδέτερα, ακόμη και τα αρνητικά σωματίδια προς το ίδιο άκρο του τριχοειδούς έτσι, ώστε να μπορούν να ανιχνευθούν καθώς διέρχονται από ένα κοινό σημείο. Το προκύπτον ηλεκτροφερόγραμμα (electropherogram) μοιάζει με το χρωματογράφημα, αλλά με στενότερες κορυφές.

Η ταχύτητα ηλεκτροωσμωτικής ροής, v , παρέχεται από μια εξίσωση, παρόμοια με την Εξίσωση 1.1

$$v = \mu_{e0} E \quad (1.4)$$

Κατά την ηλεκτροώσμωση η ταχύτητα ενός ιόντος είναι το άθροισμα της ταχύτητας όδευσης και της ταχύτητας της ηλεκτροωσμωτικής ροής. Επομένως

$$v = (\mu_e + \mu_{e0}) E \quad (1.5)$$

Ως συνέπεια της ηλεκτροώσμωσης, σε ένα τυπικό ηλεκτροφορητικό διαχωρισμό τριχοειδούς πρώτα εκλούεται το ταχύτερο κατιόν, ακολουθούμενο από τα διαδοχικώς βραδύτερα κατιόντα. Ακολουθούν όλα τα ουδέτερα σωματίδια σε μία ζώνη και τέλος εκλούεται το βραδύτερο ανιόν, ακολουθούμενο από τα διαδοχικώς ταχύτερα ανιόντα. Σε μερικές περιπτώσεις η ταχύτητα της ηλεκτροωσμωτικής ροής μπορεί να μην είναι αρκετά μεγάλη για να υπερβεί την ταχύτητα, με την οποία μερικά ανιόντα κινούνται προς την άνοδο. Στην περίπτωση αυτήν τα ανιόντα κινούνται προς την άνοδο.

Ο χρόνος όδευσης t_m στην ηλεκτροφόρηση τριχοειδούς, είναι ο χρόνος που χρειάζεται ένας αναλύτης για να οδεύσει από το σημείο εισαγωγής του έως τον ανιχνευτή. Αν χρησιμοποιηθεί τριχοειδές συνολικού μήκους L και το μήκος έως τον ανιχνευτή είναι l , ο χρόνος όδευσης είναι

$$t_m = \frac{l}{(\mu_e + \mu_{eo}) E} = \frac{l L}{(\mu_e + \mu_{eo}) V} \quad (1.6)$$

Ο αριθμός των θεωρητικών πλακών παρουσία ηλεκτροωσμωτικής ροής υπολογίζεται από μια σχέση ανάλογη με την Εξίσωση 1.7:

$$N = 16 \left(\frac{t_m}{W} \right)^2 \quad (1.7)$$

όπου W , όπως και στη χρωματογραφία, είναι το εύρος της κορυφής μετρούμενο στη βάση της.

Η κατεύθυνση της κανονικής ηλεκτροωσμωτικής ροής είναι δυνατόν να αντιστραφεί με προσθήκη ενός κατιοντικού επιφανειοδραστικού στο ρυθμιστικό διάλυμα. Το επιφανειοδραστικό προσροφείται στο τοίχωμα του τριχοειδούς φορτίζοντάς το θετικά. Τα ανιόντα του ρυθμιστικού συγκεντρώνονται κοντά στο τοίχωμα και παρασύρονται προς την κάθοδο ή το θετικό ηλεκτρόδιο. Το τέχνασμα αυτό χρησιμοποιείται συχνά για να επιταχύνει τον διαχωρισμό των ανιόντων.

Η ηλεκτροώσμωση μπορεί να είναι επιθυμητή σε ορισμένους τύπους CE και σε άλλους όχι. Η ηλεκτροωσμωτική ροή μπορεί να περιορισθεί με τροποποίηση του εσωτερικού τοιχώματος του τριχοειδούς με ένα αντιδραστήριο, όπως το τριμεθυλοχλωροσιλάνιο, το οποίο συνδέεται με την επιφάνεια και μειώνει τον αριθμό των επιφανειακών ομάδων σιλανόλης.

1.3.7 Οργανολογία μικρορευστονικών διατάξεων

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.5, η οργανολογία της CE είναι απλή. Ένα τριχοειδές από τηγμένη πυριτία γεμάτο με ρυθμιστικό διάλυμα, με τυπική εσωτερική διάμετρο 10 έως 100 μm , και μήκος 30 έως 100 cm, εκτείνεται ανάμεσα στα δύο δοχεία του ρυθμιστικού διαλύματος, στα οποία βυθίζονται ηλεκτρόδια λευκοχρύσου. Η εισαγωγή του δείγματος γίνεται στο ένα άκρο και η ανίχνευση στο άλλο. Μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων εφαρμόζεται μια συνεχής τάση 5 έως 30 kV. Τα τμήματα υψηλής τάσης των διατάξεων ηλεκτροφόρησης, συνήθως, διαθέτουν συστήματα ασφάλειας για την προστασία του χρήστη.

Στις μικρορευστονικές διατάξεις ακολουθείται η ίδια λογική, όμως το κανάλι διαχωρισμού κυμαίνεται από 3 έως 10 cm με την τάση μεταξύ των ηλεκτροδίων σπάνια να ξεπερνά τα 5 kV. Παρόλο που η οργανολογία είναι απλή στη σύλληψή της, υπάρχουν σημαντικές πειραματικές δυσκολίες στην εισαγωγή του δείγματος και την ανίχνευση, εξαιτίας των πολύ μικρών όγκων. Επειδή ο όγκος ενός κοινού τριχοειδούς είναι 4 έως 5 μL , οι εισαγόμενοι και οι ανιχνευόμενοι όγκοι πρέπει να είναι της τάξης μερικών nL ή και μικρότεροι.

1.3.7.1 Εισαγωγή του δείγματος

Οι συνηθέστερες τεχνικές εισαγωγής δείγματος είναι η ηλεκτροκινητική έγχυση και η έγχυση υπό πίεση. Στην ηλεκτροκινητική έγχυση το ένα άκρο του τριχοειδούς και το ηλεκτρόδιο του απομακρύνονται από το τμήμα με το ρυθμιστικό διάλυμα και τοποθετούνται σε μικρό δοχείο, που περιέχει το δείγμα. Έπειτα εφαρμόζεται μια τάση για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα, που εξαναγκάζει το δείγμα να εισέλθει στο τριχοειδές με συνδυασμό ιοντικής όδευσης και ηλεκτροωσμωτικής ροής. Στη συνέχεια το τριχοειδές και το ηλεκτρόδιο επαναφέρονται στο ρυθμιστικό διάλυμα για όλη τη διάρκεια του διαχωρισμού. Αυτή η τεχνική έγχυσης κάνει κάποια διάκριση μεταξύ των ιόντων, αφού εισάγονται μεγαλύτερες ποσότητες ευκίνητων ιόντων και μικρότερες ποσότητες βραδύτερων ιόντων.

Κατά την έγχυση υπό πίεση το άκρο του τριχοειδούς της εισαγωγής του δείγματος τοποθετείται στιγμιαία σε μικρό δοχείο, που περιέχει το δείγμα και στη συνέχεια εφαρμόζεται μια διαφορά πίεσης για να προωθήσει το διάλυμα του δείγματος στο τριχοειδές. Η διαφορά στην πίεση μπορεί να προέλθει από την εφαρμογή κενού στο άκρο του ανιχνευτή ή με εφαρμογή πίεσης στο δείγμα ή με ανύψωση του άκρου του δείγματος (υδροστατική έγχυση). Η έγχυση αυτή δεν κάνει κάποια διάκριση λόγω διαφοράς κινητικότητας των ιόντων, αλλά δεν μπορεί να εφαρμοσθεί σε τριχοειδή πληρωμένα με πηκτή.

Τόσο στην ηλεκτροκινητική έγχυση, όσο και στην έγχυση υπό πίεση, ο εισαγόμενος όγκος ελέγχεται από τη διάρκεια της έγχυσης. Οι εγχεόμενοι όγκοι είναι συνήθως 5 έως 50 nL, αν και έχουν αναφερθεί όγκοι μικρότεροι και από 100 pL.

1.3.7.2 Ηλεκτροκινητική έγχυση σε μικρορευστονικές διατάξεις [26]

Μια πολύ σημαντική λειτουργία της διαχείρισης των ρευστών είναι η ικανότητα διανομής πολύ καλά καθορισμένων και μικρών όγκων διαλυμάτων με αναπαραγωγιμότητα. Ειδικά, η έγχυση ενός σαφώς καθορισμένου αναπαραγωγίμου όγκου δείγματος στο κανάλι διαχωρισμού είναι υψίστης σημασίας για να βρεθούν οι βέλτιστες συνθήκες τόσο για την απόδοση διαχωρισμού όσο και για την ευαισθησία ανίχνευσης. Αυτοί οι μικροί όγκοι είναι πολύ σημαντικοί σε πολλές αναλυτικές εφαρμογές.

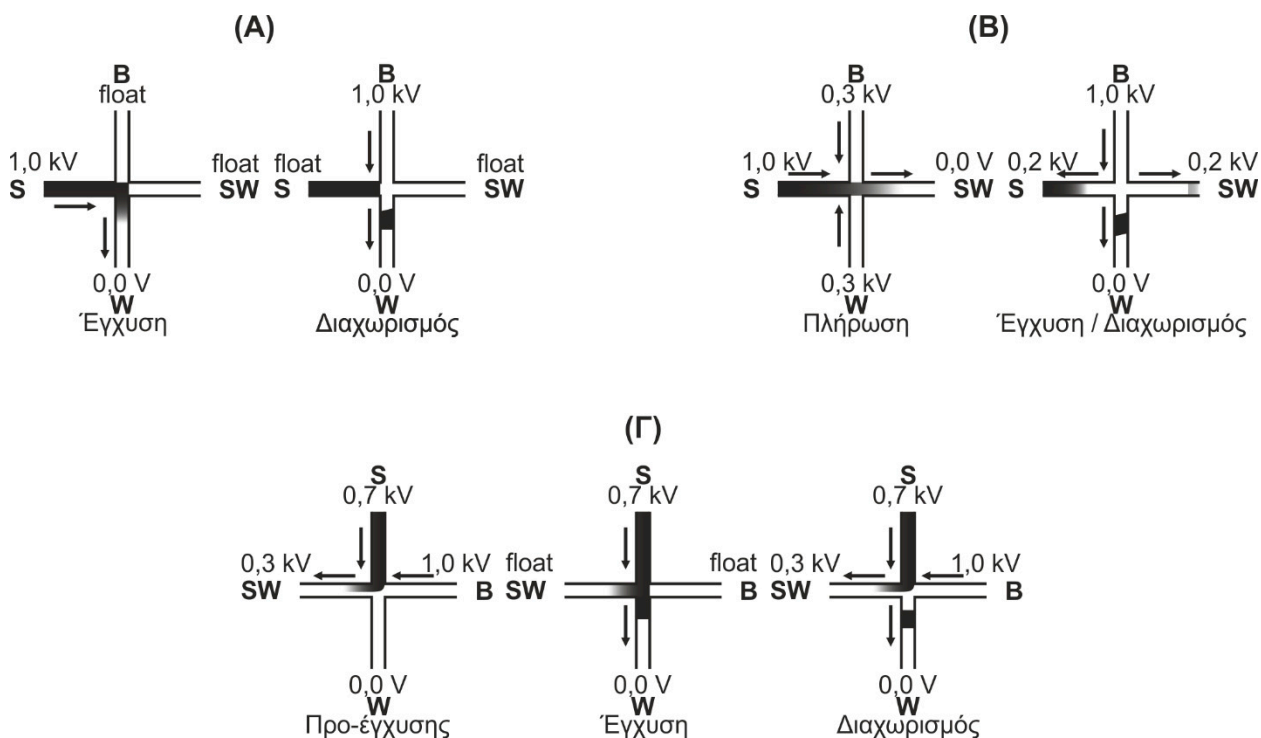
Οι δομές που ενσωματώνουν την έγχυση είναι συνήθως είτε ορθογώνια διασταυρούμενα κανάλια (σχήμα σταυρού) όπου το κανάλι διαχωρισμού τέμνεται κάθετα με το κανάλι του δείγματος, ή δίδυμης διασταύρωσης (twin-T), όπου τα δύο σκέλη του καναλιού δείγματος – αποβλήτων αντισταθμίζονται, ώστε να σχηματίσουν μια μεγάλη περιοχή έγχυσης.

Ο τύπος της έγχυσης που χρησιμοποιείται εξαρτάται από τη μήτρα του δείγματος, την ακρίβεια που απαιτείται και τον αριθμό των διαθέσιμων πηγών υψηλής τάσης [27]. Τρεις διαφορετικές καθιερωμένες μεθοδολογίες έγχυσης έχουν χρησιμοποιηθεί σε μικρορευστονικές διατάξεις με ηλεκτροχημική ανίχνευση: «ασυγκράτητη έγχυση» (unpinched injection) [27–30], «συγκρατημένη έγχυση» (pinched injection) [27, 29, 31, 32] και «έγχυση πύλης» (gated injection) [27, 32, 33].

Σε κάθε μία από αυτές τις προσεγγίσεις η δεξαμενή ανίχνευσης διατηρείται σε δυναμικό ίσο με το κοινό του κυκλώματος. Η ευκολότερη (και πιο κοινή) διαδικασία αφορά τη μέθοδο της ασυγκράτητης έγχυσης, (Σχήμα 1.7A) [27–30].

Αυτή η μέθοδος απαιτεί μόνο ένα τροφοδοτικό υψηλής τάσης. Κατά την έγχυση, η υψηλή τάση εφαρμόζεται στη δεξαμενή του δείγματος για ένα σύντομο χρονικό διάστημα διατηρώντας το δυναμικό της δεξαμενής ανίχνευσης στο κοινό του κυκλώματος. Το δείγμα εισάγεται απευθείας στο κανάλι διαχωρισμού δια της ηλεκτροκινητικής έγχυσης. Αφού ολοκληρωθεί ή έγχυση του δείγματος, η υψηλή τάση εφαρμόζεται και πάλι στη δεξαμενή του ρυθμιστικού διαλύματος (buffer) και ξεκινά ο διαχωρισμός.

Αυτή η προσέγγιση δεν χρησιμοποιεί τάσεις οπισθοχώρησης για να κρατήσει το ενιέμενο δείγμα στο κύριο κανάλι διαχωρισμού, και μπορεί να οδηγήσει σε μη επαναλήψιμες εγχύσεις και μεγάλους όγκους.



Σχήμα 1.7: Πρωτόκολλα έγχυσης δειγμάτων – (Α) Ασυγκράτητη έγχυση, (Β) Συγκρατημένη έγχυση, (Γ) Έγχυση πύλης [32].

Οι «συγκρατημένες» εγχύσεις απαιτούν έλεγχο της τάσης της κάθε δεξαμενής (Σχήμα 1.7B) [27, 29, 31, 32]. Η δεξαμενή δείγματος τοποθετείται στο ένα άκρο της μικρής πλευράς του «σταυρού», και πριν από την έγχυση, το δείγμα διαρκώς ρέει κατά μήκος της τομής προς τη δεξαμενή αποβλήτων. Επιπροσθέτως, οι τάσεις διατάσσονται έτσι, ώστε να προκύψει ροή από τη δεξαμενή του ρυθμιστικού διαλύματος και τη δεξαμενή στο τέλος του καναλιού διαχωρισμού (δεξαμενή ανίχνευσης) προς την τομή και προς τη δεξαμενή αποβλήτων δείγματος. Αυτό γίνεται για να αποφευχθεί τυχόν πρόωρη έγχυση του δείγματος στο κύριο κανάλι διαχωρισμού. Με την αναπροσαρμογή των τάσεων (ρυθμοί ροής), μπορεί κανείς να «συγκρατήσει» από τη ροή του δείγματος περισσότερο ή λιγότερο δείγμα στο πέρασμά του μέσα από το σημείο τομής. Για τον λόγο αυτό, αυτή η τεχνική συχνά ονομάζεται «συγκρατημένη έγχυση».

Το Σχήμα 1.7Γ δείχνει την αρχή της «έγχυσης πύλης» [27, 32, 33], η οποία επίσης απαιτεί τον έλεγχο της τάσης σε κάθε δεξαμενή, αλλά με άλλες διαμορφώσεις. Πριν από την

έγχυση του δείγματος, η κύρια δεξαμενή αποβλήτων στο τέλος του καναλιού διαχωρισμού (δεξαμενή ανίχνευσης) διατηρείται σε δυναμικό ίσο με το κοινό του κυκλώματος. Έτσι, λειτουργεί ως άνοδος στην οποία κατευθύνεται η ηλεκτροσωματική ροή. Οι υπόλοιπες δεξαμενές είναι σε υψηλότερα θετικά δυναμικά. Η άνω δεξαμενή περιέχει το δείγμα, και για να διασφαλισθεί η ροή από τη δεξαμενή, το δυναμικό ρυθμίζεται σε μια μεγάλη τιμή. Για τον ίδιο λόγο, η δεξαμενή των αποβλήτων δείγματος έχει οριστεί σε μια σχετικά χαμηλή τάση ώστε να λάβει τη ροή του δείγματος. Η εναπομένουσα δεξαμενή περιέχει ένα ρυθμιστικό διάλυμα και ρυθμίζεται σε μια ελαφρώς υψηλότερη τάση από τη δεξαμενή δείγματος. Αυτό επιτρέπει τη ροή έξω από τη δεξαμενή αυτή, ώστε να αποφευχθεί η είσοδος του δείγματος στο κύριο κανάλι διαχωρισμού (ρέει ακριβώς προς τη δεξαμενή αποβλήτων δείγματος).

Ταυτόχρονα, αυτή η δεξαμενή παρέχει μια ροή φρέσκου ρυθμιστικού διαλύματος στο κύριο κανάλι. Ο απλούστερος τρόπος για να διευκολυνθεί η έγχυση του δείγματος είναι να αφαιρεθεί η τάση από τις δεξαμενές των απόβλητων δείγματος και του ρυθμιστικού διαλύματος. Τάση εξακολουθεί να εφαρμόζεται στις άλλες δεξαμενές, επιτρέποντας στο δείγμα να ρέει μέσα στο κεντρικό κανάλι. Το στάδιο έγχυσης ολοκληρώνεται με την επαναφορά των δυναμικών των δεξαμενών στην αρχική τους ρύθμιση κόβοντας έτσι τη ροή του δείγματος μέσα από το κανάλι και απελευθερώνοντας έναν όγκο δείγματος που ρέει προς την άνοδο. Επειδή ο ενιέμενος όγκος καθορίζεται κυρίως από το χρονισμό της ακολουθίας έγχυσης, και το δείγμα μπορεί να εισέλθει στο κύριο κανάλι διαχωρισμού για όσο χρονικό διάστημα αυτή η ηλεκτροκινητική βαλβίδα είναι ανοικτή, η διαδικασία έγχυσης ονομάζεται «έγχυση πύλης».

Οι κύριες διαφορές μεταξύ τους είναι ότι ο όγκος έγχυσης της συγκρατημένης μεθόδου είναι προκαθορισμένος και σταθερός, και ότι, αν διατίθεται αρκετό χρονικό διάστημα για το στάδιο εισαγωγής του δείγματος, τότε η σύνθεση του διαλύματος του δείγματος που βρίσκεται στην τομή είναι ακριβώς ίδια με τη σύνθεση του αρχικού διαλύματος του δείγματος, και κατά συνέπεια δεν υπάρχει ηλεκτροκινητικό σφάλμα κατά την ένεση. Η ασυγκράτητη έγχυση αποτελεί την ευκολότερη αλλά λιγότερο αναπαραγώγιμη μέθοδο, αν και διάφορες μελέτες αναφέρουν καλές σχετικές τυπικές αποκλίσεις (λιγότερο από 5%) [29, 30].

1.3.8 Ανίχνευση

Στον Πίνακα 1.1 παρουσιάζονται οι μέθοδοι ανίχνευσης, που έχουν αναφερθεί για την ηλεκτροφόρηση τριχοειδούς. Στη δεύτερη στήλη του πίνακα καταγράφονται αντιπροσωπευτικά όρια ανίχνευσης.

Πίνακας 1.1: Ανιχνευτές στην ηλεκτροφόρηση τριχοειδούς [34].

Αρχή της ανίχνευσης	Αντιπροσωπευτικό όριο ανίχνευσης (ανιχνευθέντα γραμμομόρια $\times 10^{18}$)
Φασματομετρία	
Απορρόφηση	$1 - 10^3$
Φθορισμός	$10^{-2} - 1$
Θερμικός φακός	10
Raman	10^3
Χημειοφθορισμός	$10^{-4} - 1$
Φασματομετρία μαζών	$10^{-2} - 1$
Ηλεκτροχημεία	
Αγωγιμότητα	10^2
Ποτενσιομετρία	1
Αμπερομετρία	10^{-1}

Επειδή οι διαχωρισμένοι αναλύτες διέρχονται από ένα κοινό σημείο στους περισσότερους τύπους συστημάτων CE, οι ανιχνευτές είναι όμοιοι στη σχεδίαση και τη λειτουργία με τους ανιχνευτές της HPLC. Στην ηλεκτροχρωματογραφία (Electrochromatography – EC) χρησιμοποιούνται ευρύτατα ανιχνευτές φθορισμού και απορρόφησης. Όπως και στην HPLC, η φθορισμομετρική ανίχνευση παρέχει αυξημένη ευαισθησία και εκλεκτικότητα για φθορίζοντες αναλύτες ή φθορίζοντα παράγωγα. Οι ανιχνευτές απορρόφησης είναι συνηθέστεροι, επειδή έχουν μεγαλύτερο εύρος εφαρμογών. Ωστόσο υπάρχει η δυσκολία της ευθυγράμμισης σε τόσο μικρή κλίμακα.

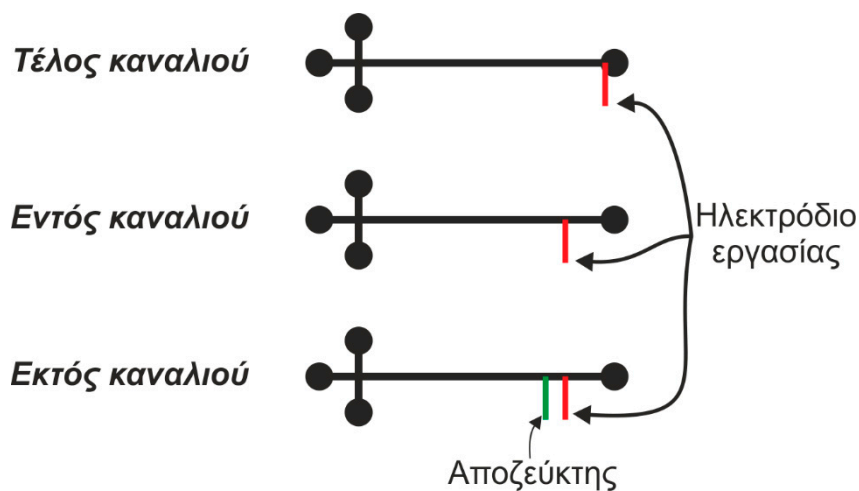
Οι πολύ μικρές ταχύτητες ροής (κάτω από 1 $\mu\text{L}/\text{min}$) στα ηλεκτροφορητικά τριχοειδή καθιστούν δυνατή την απευθείας εισαγωγή του εκλούσματος από το τριχοειδές στην πηγή ιοντισμού ενός φασματομέτρου μαζών. Ο συνηθέστερος τρόπος διασύνδεσης εισαγωγής δείγματος/ιοντισμού είναι ο ηλεκτροψεκασμός, αν και έχει χρησιμοποιηθεί επίσης και ο βομβαρδισμός ταχέων ατόμων με συστήματα φασματομετρίας MALDI (matrix-assisted laser desorption–ionization) και ICPMS (inductively coupled plasma mass spectrometry).

1.3.8.1 Ηλεκτροχημική ανίχνευση

Στην CE έχουν χρησιμοποιηθεί δύο τύποι ηλεκτροχημικής ανίχνευσης: η αγωγιμομετρία και η αμπερομετρία. Ένα από τα προβλήματα της ηλεκτροχημικής ανίχνευσης σχετίζεται με την απομόνωση των ηλεκτροδίων του ανιχνευτή από την υψηλή τάση, που απαιτείται για τον διαχωρισμό. Μια μέθοδος απομόνωσης βασίζεται στην προσθήκη συνδέσμου από πορώδη ύαλο ή γραφίτη μεταξύ του άκρου του τριχοειδούς και ενός δεύτερου τριχοειδούς, που περιέχει τα ηλεκτρόδια του ανιχνευτή.

Ιδιαίτερα στις μικρορευστονικές διατάξεις, ο σχεδιασμός του ανιχνευτή θα πρέπει να διασφαλίζει σαφώς ορισμένη μεταφορά μάζας, ελάχιστη διεύρυνση ζώνης και ηλεκτρική απομόνωση από την υψηλή τάση διαχωρισμού (συνήθως 1–5 kV). Και αυτό διότι το ρεύμα που προέρχεται από την υψηλή τάση διαχωρισμού είναι συνήθως αρκετές τάξεις μεγέθους μεγαλύτερο αυτού που παρατηρείται από τον ηλεκτροχημικό ανιχνευτή. Η υψηλή ευαισθησία, η εκλεκτικότητα (μέσω του εφαρμοζόμενου δυναμικού και του υλικού ηλεκτροδίου), ο απλός χειρισμός και η μακροπρόθεσμη σταθερότητα είναι πρόσθετες απαιτήσεις. Για την επίτευξη αυτών των απαιτήσεων, διαφορετικές και πολύ δημιουργικές προσεγγίσεις έχουν δημοσιευθεί πρόσφατα στη βιβλιογραφία [27, 35, 36].

Δύο είναι οι κύριες προσεγγίσεις που έχουν προταθεί. Λαμβάνοντας υπόψη τη σχετική θέση μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του καναλιού διαχωρισμού [36], οι διαμορφώσεις ανίχνευσης μπορούν να ταξινομηθούν ως «στο τέλος του καναλιού» (end-channel), «εντός του καναλιού» (in-channel) και «εκτός καναλιού» (off-channel) (Σχήμα 1.8).



Σχήμα 1.8: Τυπικές διαμορφώσεις ηλεκτροχημικών ανιχνευτών σε συστήματα τριχοειδούς ηλεκτροφόρησης [36].

Στην ανίχνευση στο τέλος του καναλιού το ηλεκτρόδιο τοποθετείται ακριβώς έξω από το κανάλι διαχωρισμού. Για την ανίχνευση εντός του καναλιού, το ηλεκτρόδιο τοποθετείται μέσα στο κανάλι διαχωρισμού και στην εκτός καναλιού ανίχνευση, η τάση διαχωρισμού γειώνεται μέσω ενός αποζεύκτη (decoupler) πριν φτάσει στον ανιχνευτή.

Από την άλλη πλευρά, λαμβάνοντας υπόψη τη σχετική θέση τόσο του ηλεκτροδίου εργασίας και την κατεύθυνση της ροής [35], μπορεί κανείς να ορίσει τρεις διαμορφώσεις: «ενδιάμεση ροή» (flow by), όπου η κατεύθυνση της ροής είναι παράλληλη προς την επιφάνεια του ηλεκτροδίου, «κάθετη ροή» (flow onto), όπου η επιφάνεια του ηλεκτροδίου είναι κάθετη προς την κατεύθυνση της ροής, και «εισροή» (flow through), όπου το ηλεκτρόδιο τοποθετείται απευθείας στην έξοδο του καναλιού. Σε όλες τις περιπτώσεις, το κοινό χαρακτηριστικό είναι η διάταξη του ηλεκτροδίου εργασίας εκτός του καναλιού διαχωρισμού, επειδή αυτή η τοποθέτηση έχει ως αποτέλεσμα την αυτοαπομόνωση από το υψηλό δυναμικό διαχωρισμού, λόγω της δραματικής πτώσης του δυναμικού κατά μήκος του τριχοειδούς σε μια αμελητέα τιμή στην έξοδό του. Δηλαδή πρόκειται για πρωτόκολλα ανίχνευσης στο τέλος του καναλιού διαχωρισμού (end-channel).

1.3.8.1.1 Ανίχνευση end-channel

Η ανίχνευση στο τέλος του καναλιού περιλαμβάνει την ευθυγράμμιση του ηλεκτροδίου εργασίας με το άκρο του καναλιού διαχωρισμού (δεκάδες μm), και αυτό σημαίνει ότι το ηλεκτρόδιο είναι έξω από το κανάλι. Η τάση διαχωρισμού έχει ελάχιστη επιρροή στο δυναμικό που εφαρμόζεται στους ηλεκτροχημικούς ανιχνευτές επειδή το μεγαλύτερο μέρος της τάσης έχει πέσει κατά μήκος του καναλιού (λόγω της πολύ μεγάλης αντίστασης του τριχοειδούς). Ωστόσο, η τάση διαχωρισμού μπορεί να προκαλέσει μια μικρή, αλλά σημαντική αλλαγή στο δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας [35, 36]. Ως εκ τούτου, για να καθοριστεί το κατάλληλο δυναμικό ανίχνευσης ενός δεδομένου αναλύτη, είναι αναγκαίο να ληφθεί ένα υδροδυναμικό βολταμόγραμμα διατηρώντας σταθερές τις συνθήκες διαχωρισμού που θα χρησιμοποιηθούν [37]. Το κύριο πλεονέκτημα αυτού του σχεδιασμού είναι ότι δεν είναι απαραίτητη η χρήση αποζεύκτη και ότι ολόκληρο το σύστημα είναι απλούστερο και συμμαζεμένο. Ωστόσο, το κύριο μειονέκτημα είναι η απώλεια της αποδοτικότητας διαχωρισμού λόγω του σχετικά μικρού μήκους του καναλιού και της μεγάλης απόστασης μεταξύ του άκρου του καναλιού διαχωρισμού και του ηλεκτροδίου εργασίας. Αυτή η

απόσταση είναι κρίσιμη για το σήμα θορύβου και μπορεί να οδηγήσει σε πλήρη απώλεια της αναλυτικής πληροφορίας (μετρούμενο ρεύμα).

1.3.8.1.2 Ανίχνευση in-channel

Στην ανίχνευση εντός του καναλιού διαχωρισμού η τοποθέτηση του ηλεκτροδίου εργασίας γίνεται απευθείας εντός του καναλιού διαχωρισμού. Οι αναλύτες μεταναστεύουν προς το ηλεκτρόδιο, ενώ παραμένουν στο κανάλι, εξαλείφοντας έτσι τη διεύρυνση ζώνης που συχνά παρατηρείται στην ανίχνευση στο τέλος του καναλιού [36]. Έχει αναφερθεί η ανάπτυξη ενός ηλεκτρικά απομονωμένου ποτενσιοστάτη [38, 39], και έτσι είναι δυνατόν να τοποθετηθεί το ηλεκτρόδιο εργασίας στο κανάλι διαχωρισμού. Δεν απαιτείται ευθυγράμμιση του ηλεκτροδίου εργασίας με την έξοδο του καναλιού διαχωρισμού και υπάρχει βελτίωση της ικανότητας διαχωρισμού. Αυτή η διαμόρφωση βελτιώνει την ικανότητα διαχωρισμού (βελτίωση αριθμού θεωρητικών πλακών κατά έναν συντελεστή περίπου 1,3), και παρουσιάζει παρόμοια απόδοση με την ανίχνευση φθορισμού επαγόμενου από λέιζερ (Laser Induced Fluorescence – LIF) ως προς το ύψος των θεωρητικών πλακών και τη συμμετρία της κορυφής.

1.3.8.1.3 Ανίχνευση off-channel

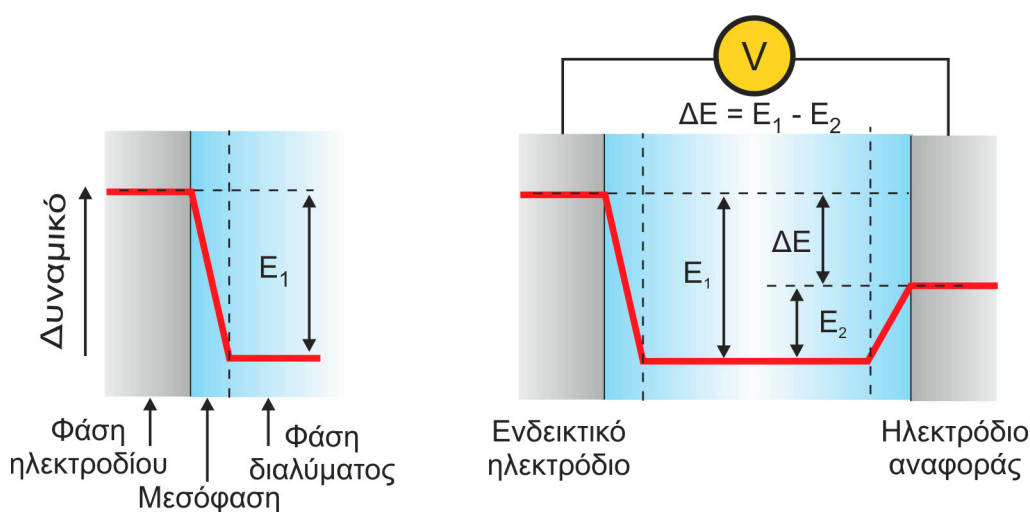
Στην εκτός καναλιού ανίχνευση, η τοποθέτηση ηλεκτροδίων είναι παρόμοια με εκείνη για την εντός καναλιού ανίχνευση, αλλά η τάση διαχωρισμού απομονώνεται από το αμπερομετρικό ρεύμα μέσω της χρήσης ενός αποζεύκτη. Θεωρητικά, ο αποζεύκτης γειώνει την τάση διαχωρισμού και έχει ως αποτέλεσμα να δημιουργείται μία περιοχή ελεύθερης πεδίου όπου οι αναλύτες ρέουν προς το ηλεκτρόδιο προωθούμενοι από την ηλεκτροωσμωτική ροή που παράγεται πριν το σημείο της απόξευξης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ

2.1 Γενικά για τις ηλεκτροαναλυτικές τεχνικές ανάλυσης

Οι ηλεκτροαναλυτικές τεχνικές ανάλυσης βασίζονται στην αλληλεπίδραση μεταξύ του ηλεκτρισμού και της χημείας. Οι δύο κύριοι τύποι των ηλεκτροαναλυτικών τεχνικών είναι οι τεχνικές ισορροπίας και οι δυναμικές τεχνικές. Και οι δύο τύποι απαιτούν τουλάχιστον δύο ηλεκτρόδια (αγωγούς) και ένα διάλυμα επαφής (ηλεκτρολύτη), τα οποία αποτελούν την ηλεκτροχημική κυψελίδα. Ένα από τα δύο ηλεκτρόδια αποκρίνεται στον αναλύτη και καλείται ενδεικτικό ηλεκτρόδιο στις τεχνικές ισορροπίας ή ηλεκτρόδιο εργασίας στις δυναμικές τεχνικές και το δεύτερο, που καλείται ηλεκτρόδιο αναφοράς, είναι σταθερού δυναμικού (δηλαδή ανεξάρτητο από τις ιδιότητες του διαλύματος). Για το σύνολο των ηλεκτροχημικών εφαρμογών δεν ενδιαφέρει η απόλυτη τιμή του δυναμικού του ηλεκτροδίου αλλά η σχετική (Σχήμα 2.1), δηλαδή η μέτρηση ως προς το δυναμικό ενός άλλου ηλεκτροδίου που ονομάζεται ηλεκτρόδιο αναφοράς [40].



Σχήμα 2.1: Μέτρηση ως προς το δυναμικό του ηλεκτροδίου αναφοράς.

Από τις δυναμικές (ή ηλεκτρολυτικές) τεχνικές, οι κυριότερες είναι οι ελεγχόμενου δυναμικού (ποτενσιοστατικές) τεχνικές οι οποίες εξετάζουν τη μελέτη των διεργασιών μεταφοράς φορτίου στη διεπιφάνεια διαλύματος και ηλεκτροδίου και βασίζονται σε δυναμικές (μη μηδενικό ρεύμα) καταστάσεις. Σε αυτές τις τεχνικές το δυναμικό του ηλεκτροδίου χρησιμοποιείται για να προκαλέσει μια αντίδραση μεταφοράς ηλεκτρονίων και μετρείται το ρεύμα. Οι ποτενσιοστατικές τεχνικές μπορούν έτσι να μετρήσουν οποιοδήποτε χημικό

είδος που είναι ηλεκτρενεργό. Οι μη ηλεκτρενεργές ενώσεις μπορούν επίσης να ανιχνευθούν εμμέσως με διαδικασίες παραγωγοποίησης.

Τα πλεονεκτήματα των ποτενσιοστατικών τεχνικών περιλαμβάνουν την υψηλή ευαισθησία, την εκλεκτικότητα, ευρεία γραμμική περιοχή, φορητή και χαμηλού κόστους οργαολογία, δυνατότητα για ειδοταύτιση (speciation), και ένα ευρύ φάσμα ηλεκτροδίων που επιτρέπουν τις δοκιμές σε ασυνήθιστα περιβάλλοντα. Εξαιρετικώς χαμηλά όρια ανίχνευσης μπορούν να επιτευχθούν με πολύ μικρό όγκο δειγμάτων (5–20 μL), επιτρέποντας κατά συνέπεια τον προσδιορισμό ποσοτήτων αναλύτη που κυμαίνονται από 10^{-13} ως 10^{-15} mol. Βελτιωμένη εκλεκτικότητα μπορεί να επιτευχθεί μέσω της σύζευξης των ποτενσιοστατικών τεχνικών με χρωματογραφικές ή οπτικές τεχνικές.

2.2 Φαρανταϊκές διεργασίες

Ο στόχος των ελεγχόμενου δυναμικού ηλεκτροαναλυτικών πειραμάτων είναι να ληφθεί μια απόκριση ρεύματος που συσχετίζεται με τη συγκέντρωση του αναλύτη. Κατά τη διάρκεια της οξειδοαναγωγικής διεργασίας του αναλύτη:



το δυναμικό του ηλεκτροδίου δίνεται από την εξίσωση Nernst:

$$E = E^{\circ} - \frac{2,303 RT}{nF} \log \frac{C_R(0,t)}{C_O(0,t)} \quad (2.2)$$

Όπου:

E° = το κανονικό δυναμικό της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης

R = παγκόσμια σταθερά των αερίων ($8,314 \text{ V C K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

T = απόλυτη θερμοκρασία (K)

F = σταθερά Faraday ($96485,38 \text{ C eq}^{-1}$)

n = αριθμός ηλεκτρονίων που συμμετέχουν στην ηλεκτροδιακή ημιαντίδραση (eq mol^{-1})

$C_R(0, t)$, $C_O(0, t)$ = ενεργότητα της οξειδωμένης και της ανηγμένης μορφής (M) σε απόσταση 0 από το ηλεκτρόδιο κατά τη χρονική στιγμή t .

Σε δυναμικό αλγεβρικά μικρότερο του E^0 , η οξειδωμένη μορφή τείνει να αναχθεί και έτσι ευνοείται η μετατόπιση της αντίδρασης προς τα δεξιά. Το προκύπτον ρεύμα από την αλλαγή της οξειδωτικής κατάστασης του ηλεκτρενεργού είδους καλείται φαρανταϊκό ρεύμα.

Το διάγραμμα ρεύματος – δυναμικού που προκύπτει, γνωστό ως βολταμμογράφημα, είναι η απεικόνιση του ρεύματος (κάθετος άξονας) ως προς το δυναμικό διέγερσης (οριζόντιος άξονας). Το συνολικό ρεύμα είναι το άθροισμα των φαρανταϊκών ρευμάτων (i_F) και του μη φαρανταϊκού ρεύματος υποβάθρου ή χωρητικού ρεύματος (i_C). Το χωρητικό ρεύμα καταρρέει πολύ σύντομα, γεγονός που βρίσκει άμεση εφαρμογή στις παλμικές βολταμμετρικές τεχνικές, διότι το αντίστοιχο φαρανταϊκό ρεύμα καταρρέει με πολύ βραδύτερο ρυθμό ($i_C \propto e^{-kt}$ ενώ $i_F \propto 1/\sqrt{t}$).

Το καθαρό ποσοστό της αντίδρασης, και ως εκ τούτου το μετρούμενο ρεύμα, μπορεί να περιοριστεί είτε από τη μεταφορά μάζας (διάχυση, όδευση ή φυσική ροή) του αντιδραστηρίου είτε από το ποσοστό μεταφοράς των ηλεκτρονίων. Η πιο αργή διεργασία είναι η καθοριστική του ρεύματος [34].

2.3 Βηματική μεταβολή δυναμικού

Οι δυναμικές ηλεκτροαναλυτικές τεχνικές ανήκουν στην οικογένεια των τεχνικών όπου το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας μεταβάλλεται κατά προγραμματισμένο και βηματικό τρόπο, και είναι αρκετά ευαίσθητες. Χρησιμοποιώντας τις οριακές συνθήκες για την επίλυση των διαφορικών εξισώσεων διάχυσης [41] προκύπτει η σχέση που συνδέει το ρεύμα με τη διάσταση του χρόνου, γνωστή και ως εξίσωση Cottrell [42].

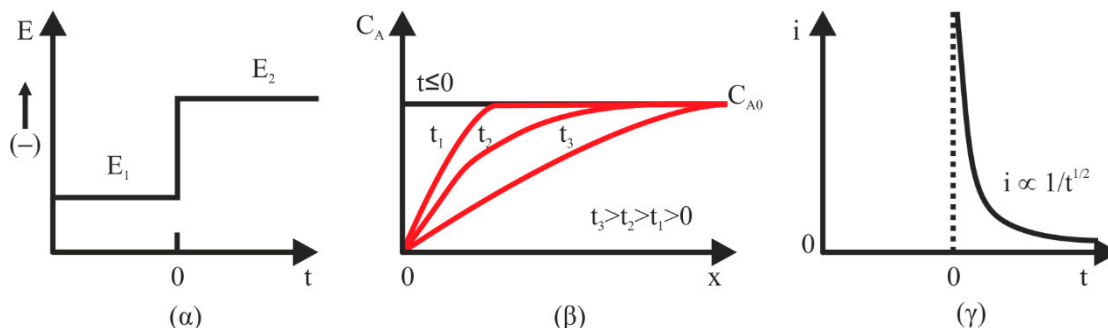
$$i_F = n F A C_A^* \sqrt{\frac{D_A}{\pi t}} \quad (2.3)$$

Όπου, A : επιφάνεια ηλεκτροδίου (cm^2)

D_A : συντελεστής διάχυσης (cm^2s^{-1})

C_A^* : η συγκέντρωση της ουσίας στην κύρια μάζα του διαλύματος

Η εξίσωση Cottrell επεξηγεί την κατάρρευση του μετρούμενου ρεύματος (Σχήμα 2.2) και η ισχύς της ελέγχθηκε λεπτομερώς από τα κλασικά πειράματα των Kolthoff και Laitinen, οι οποίοι μέτρησαν και έλεγξαν όλες τις παραμέτρους [43, 44].



Σχήμα 2.2: (α) Κυματομορφή βηματικής μεταβολής όπου το 0 είναι μη ηλεκτρενεργό στο δυναμικό E_1 , αλλά ανάγεται με ρυθμό που περιορίζεται μόνο από τη διάχυση στο δυναμικό E_2 , (β) Διάγραμμα κατατομής συγκέντρωσης για διάφορα στιγμιότυπα, (γ) Ροή ρεύματος συναρτήσεως του χρόνου.

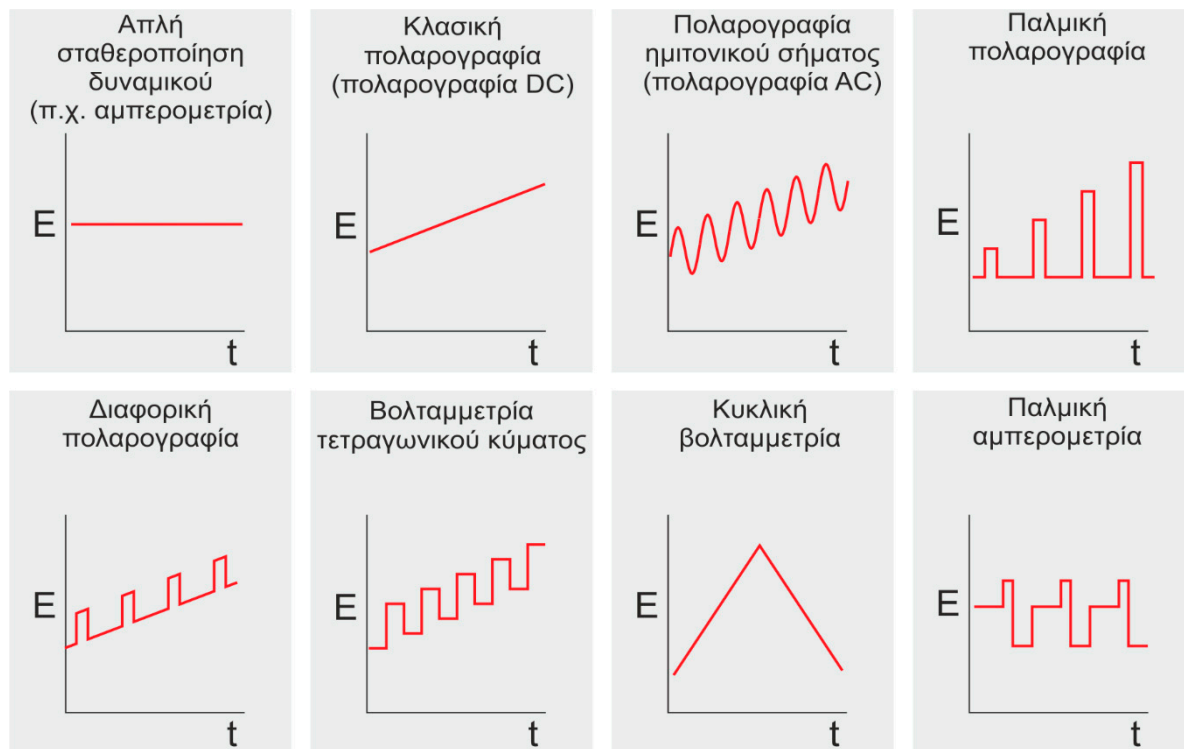
2.4 Γενικά για τις βολταμμετρικές τεχνικές

Οι βολταμμετρικές τεχνικές (ή πληρέστερα βολταμπερομετρικές) αποτελούν μια ομάδα ηλεκτροχημικών τεχνικών ανάλυσης στις οποίες η αναλυτική πληροφορία προκύπτει από τον τρόπο μεταβολής του ηλεκτρικού ρεύματος που διαρρέει την ηλεκτροχημική κυψελίδα ως συνάρτηση του επιβαλλόμενου δυναμικού στο ηλεκτρόδιο εργασίας. Οι επιμέρους βολταμμετρικές τεχνικές διαφέρουν μεταξύ τους κυρίως ως προς τον τρόπο με τον οποίο μεταβάλλεται το δυναμικό συναρτήσεως του χρόνου και ως προς τον τύπο του χρησιμοποιούμενου ηλεκτροδίου εργασίας. Η βολταμμετρία έγινε δημοφιλής χάρις στην πολαρογραμμία που αποτελεί τη βολταμμετρία του σταγονικού ηλεκτροδίου υδραργύρου.

Η βολταμμετρία βασίζεται στη μέτρηση ρεύματος, το οποίο αναπτύσσεται σε ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο (βολταμμετρική κυψελίδα) σε συνθήκες πλήρους πόλωσης συγκέντρωσης έτσι, ώστε όταν διέρχεται ηλεκτρικό ρεύμα η τιμή του να μπορεί να συσχετισθεί άμεσα με τη συγκέντρωση των ηλεκτρενεργών χημικών σωματιδίων, τα οποία συμμετέχοντας σε μια ηλεκτροδιακή ημιαντίδραση δρουν ως αποπολωτές, ενώ η κατανάλωση αναλύτη είναι ελάχιστη.

2.5 Σήμα διέγερσης

Το σήμα διέγερσης μεταβλητού δυναμικού που επιβάλλεται στη βολταμετρική κυψελίδα προκαλεί μια χαρακτηριστική απόκριση ηλεκτρικού ρεύματος. Ανάλογα με το σήμα διέγερσης διακρίνονται στο Σχήμα 2.3 οι κυριότερες παραλλαγές της βολταμετρίας:



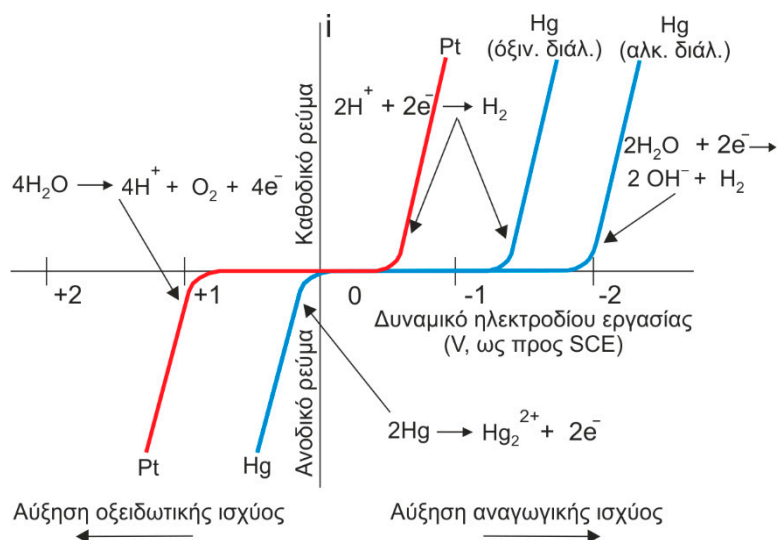
Σχήμα 2.3: Σήματα δυναμικού διέγερσης στη βολταμετρία.

2.6 Βολταμετρικά διαγράμματα

Η γραφική παράσταση του ρεύματος i που διαρρέει το ηλεκτρολυτικό στοιχείο σε συνάρτηση με το εφαρμοζόμενο δυναμικό E στο ηλεκτρόδιο εργασίας, ονομάζεται βολταμετρικό διάγραμμα, ενώ η ίδια η καμπύλη βολταμετρική καμπύλη [40]. Έχει επικρατήσει να αναγράφονται τα αρνητικά (περισσότερο καθοδικά) δυναμικά στο δεξιό μέρος του άξονα των τετμημένων, αντί του αναμενόμενου αριστερού, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2.4.

Στα διαγράμματα αυτά, η μηδενική τιμή στον άξονα των δυναμικών δεν έχει ιδιαίτερη φυσική σημασία αφού όλα τα δυναμικά αναφέρονται ως προς κάποιο ηλεκτρόδιο αναφοράς. Αλγεβρικά μικρότερη τιμή του ηλεκτροδίου εργασίας σημαίνει αύξηση της αναγωγικής ικανότητας του, ενώ αλγεβρικά μεγαλύτερη, αύξηση της οξειδωτικής. Αντίθετα η μηδενική τιμή στον άξονα των ρευμάτων έχει φυσική σημασία και σημαίνει ανυπαρξία κινούμενων

ηλεκτρονίων (απουσία οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων). Θετικό πρόσημο περιγράφει καθοδικές διεργασίες (αναγωγή, το ηλεκτρόδιο εργασίας δρα ως κάθοδος), δηλαδή εξαγωγή ηλεκτρονίων από το ηλεκτρόδιο εργασίας και παραλαβή τους από την αναγόμενη ουσία, ενώ το αρνητικό πρόσημο περιγράφει ανοδικές διεργασίες (οξείδωση, το ηλεκτρόδιο εργασίας δρα ως άνοδος) με τα ηλεκτρόνια να παραλαμβάνονται από το ηλεκτρόδιο εργασίας.



Σχήμα 2.4: Βολταμμετρικά διαγράμματα μικροηλεκτροδίων Pt και Hg σε υδατικά διαλύματα διαφορετικής οξύτητας [40].

2.7 Παράγοντες που καθορίζουν το παρατηρούμενο ηλεκτρικό ρεύμα

Στις βολταμμετρικές τεχνικές, όταν το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας έχει αποκτήσει την τιμή εκείνη που επιτρέπει την ηλεκτροδιακή ημιαντίδρασή της υπό προσδιορισμό ηλεκτρενεργού ουσίας το μετρούμενο ρεύμα καθορίζεται από έναν ή περισσότερους από τους ακόλουθους παράγοντες:

1. Την ταχύτητα μεταφοράς της ουσίας προς το ηλεκτρόδιο εργασίας για να αναπληρώσει την ουσία που αντέδρασε ήδη και να συντηρήσει το φαρανταϊκό ρεύμα.
2. Την ταχύτητα διαφόρων χημικών φαινομένων που προηγούνται της ηλεκτροδιακής ημιαντίδρασης, όπως π.χ. προσρόφηση της ουσίας στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου.
3. Την ταχύτητα της ίδιας της ηλεκτροδιακής ημιαντίδρασης ή την αντιστρεπτότητά της.

Εάν ένας από τους παραπάνω παράγοντες είναι κατά πολύ βραδύτερος από τους άλλους το παρατηρούμενο ρεύμα καθορίζεται ουσιαστικά από αυτόν. Στις περιπτώσεις αυτές η μεταφορά μάζας, η ταχύτητα αντίδρασης και η μεταφορά φορτίου καθορίζουν την τιμή του ρεύματος.

Στις περισσότερες βολταμετρικές τεχνικές ο παράγοντας που επιδιώκεται να καθορίζει το παρατηρούμενο ρεύμα είναι η ταχύτητα μεταφοράς μάζας.

2.7.1 Αμπερομετρία

Η αμπερομετρία είναι μια ηλεκτροαναλυτική τεχνική η οποία βασίζεται στη μέτρηση του ρεύματος που διαρρέει ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο κατά την εφαρμογή μιας καθορισμένης σταθερής τάσης. Το ρεύμα αυτό μπορεί να συνδεθεί με τη συγκέντρωση του ηλεκτρενεργού είδους. Ο όρος αμπερομετρία προέρχεται από τη μονάδα μέτρησης της έντασης του ρεύματος, το «Ampère», και από τη λέξη «μετρώ». Στην πραγματικότητα η αμπερομετρία περιλαμβάνει την εφαρμογή ενός σταθερού οξειδωτικού ή αναγωγικού δυναμικού σε ένα ενδεικτικό ηλεκτρόδιο (ηλεκτρόδιο εργασίας) και στη συνέχεια τη μέτρηση του ρεύματος που αναπτύσσεται. Η ένταση του μετρούμενου ρεύματος εξαρτάται από τη συγκέντρωση της ουσίας που ανάχθηκε ή οξειδώθηκε και για τον λόγο αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί αυτή η τεχνική σε αναλυτικές εφαρμογές.

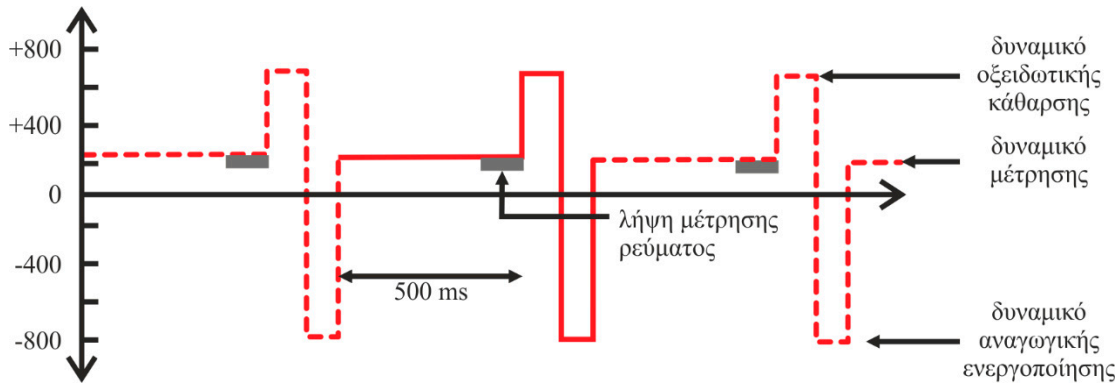
Η εκλεκτικότητα αυτής της τεχνικής ως προς τα ηλεκτρενεργά είδη ρυθμίζεται με κατάλληλη επιλογή του εφαρμοζόμενου δυναμικού και με κατάλληλη επιλογή του υλικού του ηλεκτροδίου εργασίας. Επίσης, σπουδαίο ρόλο στην εκλεκτικότητα μπορεί να παίξει ο φέρων ηλεκτρολύτης και η απαέρωση του δείγματος με κάποιο αδρανές αέριο (π.χ. N₂).

Η αμπερομετρική ανίχνευση εμφανίζει πλεονεκτήματα όπως το μικρό κόστος της απαιτούμενης οργανολογίας και η μεγάλη ευαισθησία, αφού το αναλυτικά χρήσιμο σήμα παρέχεται από μερικά pg (10^{-12} g) ηλεκτρενεργής ουσίας.

Τα μειονεκτήματα που παρουσιάζονται όπως η απόκριση μόνο σε ηλεκτρενεργές ουσίες, η ολίσθηση του σήματος λόγω σταδιακής “δηλητηρίασης” της επιφάνειας του ηλεκτροδίου εργασίας (από προϊόντα των ηλεκτροδιακών αντιδράσεων) και η ανάγκη συχνού καθαρισμού (συνήθως μηχανικού) της επιφάνειας του ηλεκτροδίου αντιμετωπίζονται με την τεχνική της παλμικής αμπερομετρίας, όπου το εφαρμοζόμενο δυναμικό μεταβάλλεται με

βηματικό τρόπο. Έτσι, το ηλεκτρόδιο εργασίας υπόκειται σε μια διαδικασία συνεχούς «αυτοκαθαρισμού» και «επανενεργοποίησης».

Μια τυπική κυματομορφή (Σχήμα 2.5) συνίσταται από τρία δυναμικά και τέσσερις χρονικές περιόδους. Οι επτά αυτές παράμετροι μπορούν να μεταβληθούν ανεξάρτητα η μια από την άλλη. Συνήθως το δυναμικό ανίχνευσης προηγείται των υπόλοιπων δυναμικών.

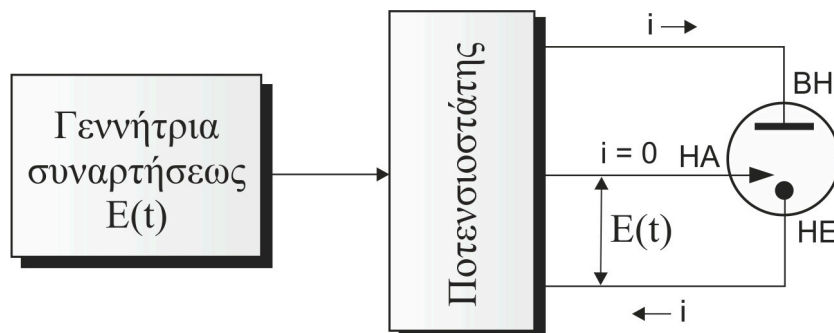


Σχήμα 2.5: Τυπική κυματομορφή δυναμικού για μέτρηση σακχάρων σε ανιχνευτή παλμικής αμπερομετρίας [40].

Αυτή η κυματομορφή είναι γνωστή ως κυματομορφή παλμικής αμπερομετρικής ανίχνευσης (PAD). Η βελτιστοποίηση της κυματομορφής μπορεί να επιτευχθεί με διάφορους τρόπους. Συνήθως όμως οι βέλτιστες τιμές για όλες τις παραμέτρους της κυματομορφής καθορίζονται από συστηματική μεταβολή της μιας μόνο παραμέτρου διατηρώντας τις υπόλοιπες σταθερές. Οι LaCourse και Johnson [45] πρότειναν μια αυτοματοποιημένη διαδικασία για τη βελτιστοποίηση όλων των παραμέτρων της κυματομορφής.

2.8 Οργανολογία βολταμμετρικών τεχνικών

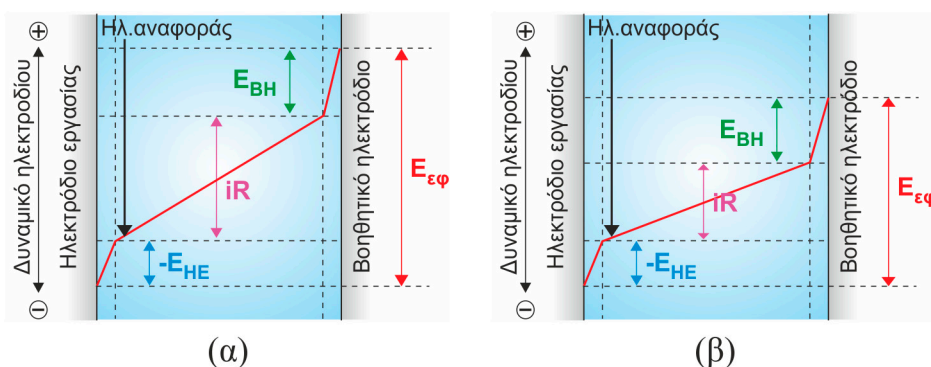
Το Σχήμα 2.6 είναι το σχηματικό διάγραμμα του βασικού πειραματικού συστήματος που χρησιμοποιείται στη βολταμμετρία.



Σχήμα 2.6: Σύστημα ποτενσιοστατικής βολταμμετρίας [16].

Ένα όργανο γνωστό ως ποτενσιοστάτης μεταβάλλει την τάση μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του αντιηλεκτροδίου, και ρυθμίζει αυτήν την τάση για να διατηρήσει σταθερή τη διαφορά δυναμικού μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και αναφοράς (που μετρείται μέσω ενός συστήματος ανατροφοδότησης υψηλής εμπέδησης) σύμφωνα με το πρόγραμμα που καθορίζεται από μια γεννήτρια τάσης.

Κάποιος μπορεί να δει τον ποτενσιοστάτη εναλλακτικά ως ενεργό στοιχείο του οποίου η εργασία είναι να προσφέρει διαμέσου του ηλεκτροδίου εργασίας οποδήποτε ρεύμα απαιτείται για να επιτύχει το επιθυμητό δυναμικό οποιαδήποτε στιγμή (Σχήμα 2.7).



Σχήμα 2.7: Κατανομή της εφαρμοζόμενης διαφοράς δυναμικού σε ένα ηλεκτρολυτικό στοιχείο τριών ηλεκτροδίων (με ποτενσιοστατικό έλεγχο). (α) Κατά τα αρχικά στάδια της ηλεκτρόλυσης (μεγάλη τιμή πτώσης iR). (β) Κατά τα τελικά στάδια της ηλεκτρόλυσης (μικρή τιμή ωμικής πτώσης iR) διατηρείται σταθερή η τιμή E_{HE} με μείωση της εφαρμοζόμενης διαφοράς δυναμικού. E_{HE} = δυναμικό ηλεκτροδίου εργασίας, E_{BH} = δυναμικό βοηθητικού ηλεκτροδίου.

Το παραγόμενο ρεύμα είναι η ροή των ηλεκτρονίων που απαιτείται για να υποστηριχθούν οι ενεργές ηλεκτροχημικές διαδικασίες. Κατά συνέπεια η απόκριση από τον ποτενσιοστάτη (το ρεύμα) είναι η μετρούμενη παράμετρος που συνδέεται με την αναλυτική πληροφορία (συγκέντρωση αναλύτη).

Η ηλεκτροχημική κυψελίδα συνήθως αποτελείται από τρία ηλεκτρόδια βυθισμένα σε διάλυμα, το οποίο περιέχει τον αναλύτη και μια περίσσεια ενός αδρανούς ηλεκτρολύτη, ο οποίος θα αναφέρεται ως φέρων ηλεκτρολύτης (supporting electrolyte). Ένα από τα τρία ηλεκτρόδια είναι το μικροηλεκτρόδιο ή ηλεκτρόδιο εργασίας (working electrode) του οποίου το δυναμικό μεταβάλλεται με τον χρόνο σύμφωνα με τη γεννήτρια τάσης. Οι διαστάσεις του διατηρούνται μικρές για να ενισχυθεί η τάση του να υποστεί πόλωση συγκέντρωσης.

Το δεύτερο ηλεκτρόδιο είναι ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς (συνήθως κορεσμένο ηλεκτρόδιο καλομέλανα ή ηλεκτρόδιο αργύρου/χλωριούχου αργύρου), του οποίου το δυναμικό παραμένει σταθερό σε όλη τη διάρκεια του πειράματος. Το τρίτο ηλεκτρόδιο είναι ένα βοηθητικό ηλεκτρόδιο (auxiliary electrode) το οποίο συνήθως είναι ένα απλό σπείραμα σύρματος λευκόχρυσου ή μια επιφάνεια υδραργύρου και απλώς εξυπηρετεί στην αγωγή του ηλεκτρισμού από τη γεννήτρια συναρτήσεων μέσω του διαλύματος προς το μικροηλεκτρόδιο.

Το σήμα εξόδου από τη γεννήτρια συναρτήσεων εισάγεται σε ένα κύκλωμα ποτενσιοστάτη. Το δυναμικό από τη γεννήτρια συναρτήσεων μεταφέρεται από το βοηθητικό ηλεκτρόδιο προς το μικροηλεκτρόδιο. Το κύκλωμα ελέγχου ρυθμίζει το δυναμικό αυτό έτσι, ώστε η διαφορά δυναμικού μεταξύ μικροηλεκτροδίου και ηλεκτροδίου αναφοράς να είναι ίση με το δυναμικό εξόδου της γεννήτριας.

Το προκύπτον ρεύμα συνήθως μετατρέπεται σε δυναμικό (μέσω κυκλώματος i/V) και καταγράφεται συναρτήσεως του χρόνου, ο οποίος είναι ευθέως ανάλογος με τη διαφορά δυναμικού μεταξύ ηλεκτροδίου εργασίας και ηλεκτροδίου αναφοράς.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑΣ

3.1 Τελεστικοί Ενισχυτές

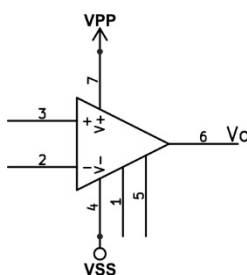
3.1.1 Γενικά

Πολλές φορές η κατασκευή απλών ηλεκτρονικών κυκλωμάτων σε συνδυασμό με άλλες ηλεκτρονικές συσκευές και όργανα μετρήσεων, μπορούν να εξυπηρετήσουν περιστασιακές ή μόνιμες ανάγκες αυτοματισμών ή μετρήσεων. Έτσι, αποφεύγεται η αγορά δαπανηρών και συνθετότερων διατάξεων και ο υφιστάμενος εξοπλισμός αξιοποιείται πλήρως και αποδοτικότερα.

Ο σχεδιασμός και η κατασκευή κυκλωμάτων με διακριτά ηλεκτρονικά εξαρτήματα, απαιτεί συνήθως αρκετές θεωρητικές και πρακτικές γνώσεις ηλεκτρονικών. Κυκλώματα γενικής και ειδικής χρησιμότητας στη χημική οργανολογία μπορούν να κατασκευασθούν εύκολα με τελεστικούς ενισχυτές (operational amplifiers), οι οποίοι προσφέρονται στο εμπόριο ως φθηνά ολοκληρωμένα κυκλώματα (integrated circuits). Η ονομασία των τελεστικών ενισχυτών είναι ενδεικτική της ικανότητάς τους να πραγματοποιούν (μετά από μια κατάλληλη συνδεσμολογία) μαθηματικές τελέσεις σε σήματα αναλογικού χαρακτήρα.

3.1.2 Διάταξη ανοικτού βρόχου

Τελεστικός ενισχυτής (ΤΕ) είναι ένας διαφορικός ενισχυτής άμεσης ζεύξης, μεγάλης σταθερότητας και υψηλής απολαβής. Οι επιμέρους βαθμίδες ενίσχυσης, που συνθέτουν έναν ΤΕ, είναι άμεσα συζευγμένες (όχι μέσω πυκνωτών) και έτσι είναι δυνατή η ενίσχυση σημάτων μηδενικής συχνότητας (συνεχή σήματα) έως και αρκετών εκατοντάδων kHz. Ο ΤΕ συμβολίζεται με ένα τρίγωνο με τις δύο εισόδους στη μία βάση και την έξοδο στην απέναντι κορυφή (Σχήμα 3.1).



Σχήμα 3.1: Συμβολισμός τελεστικού ενισχυτή.

Κάθε ΤΕ έχει δύο εισόδους: την αναστρέφουσα (inverting) και τη μη αναστρέφουσα (non-inverting) είσοδο, που συμβολίζονται με τα σύμβολα “-” και “+” αντιστοίχως, χωρίς αυτός ο συμβολισμός να έχει σχέση με την πολικότητα (ως προς το κοινό) των τάσεων στις εισόδους. Στο συμβολισμό των ΤΕ δεν περιλαμβάνονται συνήθως οι ακροδέκτες τροφοδοσίας (4 και 7 στο Σχήμα 3.1), της οποίας η παρουσία θεωρείται αυτονόητη. Η τροφοδοσία ενός ΤΕ είναι συνήθως διπολική (bipolar), δηλαδή απαιτούνται δύο πηγές τάσης, η μία με θετική τάση και η άλλη με αρνητική τάση ως προς το κοινό του κυκλώματος. Τυπικές τιμές τάσεων τροφοδοσίας των ολοκληρωμένων κυκλωμάτων ΤΕ είναι ± 15 V. Οι ακροδέκτες 1 και 5 που φαίνονται στο Σχήμα 3.1, χρησιμοποιούνται για αντισταθμιστικούς λόγους.

Εάν στην αναστρέφουσα είσοδο εφαρμοσθεί τάση v_- και στη μη αναστρέφουσα τάση v_+ , τότε η τάση στην έξοδο του ΤΕ παρέχεται από την εξίσωση

$$V_o = A (v_+ - v_-) \quad (3.1)$$

όπου A είναι η απολαβή (ή συντελεστής ενίσχυσης) ανοικτού βρόχου (open-loop gain) του ΤΕ. Για τους συνηθισμένους ΤΕ είναι $A = 10^4 - 10^6$. Η Εξίσωση 3.1 ισχύει εφόσον η τάση εξόδου βρίσκεται μεταξύ δύο οριακών τιμών, που συνήθως είναι κατά 1–2 V μικρότερες (απολύτως) από τις τάσεις τροφοδοσίας του ΤΕ. Αυτή η περιοχή ονομάζεται περιοχή τελέσεων ή λειτουργίας (operational range) του ΤΕ.

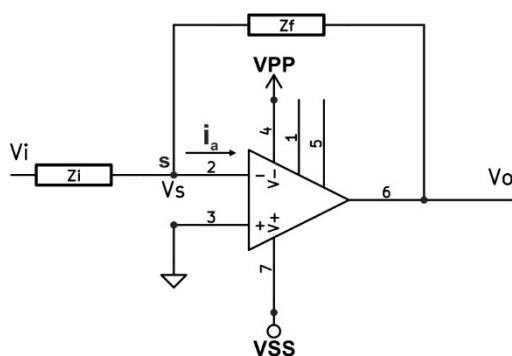
3.1.3 Διάταξη κλειστού βρόχου

Σε ελάχιστες μόνο περιπτώσεις οι ΤΕ χρησιμοποιούνται σε διάταξη ανοικτού βρόχου, όπως εκείνη στο Σχήμα 3.1. Οι λόγοι είναι οι ακόλουθοι:

1. Η ενίσχυση του σήματος εισόδου (η διαφορά $v_+ - v_-$) δεν είναι δυνατόν να ρυθμισθεί στις επιθυμητές τιμές, αλλά είναι καθορισμένη κατά μόνιμο τρόπο (από τα κατασκευαστικά χαρακτηριστικά του ΤΕ) και επιπλέον εξαρτάται δραστικά από τη συχνότητα του σήματος εισόδου.
2. Το σήμα εισόδου πρέπει να βρίσκεται σε μια εξαιρετικά στενή περιοχή τιμών για να μην περιέλθει ο ΤΕ σε κατάσταση κόρου. Τα επίπεδα θορύβου των συνηθισμένων εργαστηριακών σημάτων (π.χ. κατά την ποτενσιομετρία) ξεπερνούν κατά πολύ αυτήν την περιοχή και έτσι, ο ΤΕ θα βρισκόταν σχεδόν μόνιμα στη μη λειτουργική κατάσταση κόρου.

3. Γενικά, ο ΤΕ βρίσκεται σε μια ασταθή κατάσταση εξαιτίας της υψηλής απολαβής της μονάδας στην κατάσταση ανοικτού βρόχου.

Από την Εξίσωση 3.1 προκύπτει ότι το σήμα εξόδου V_o μεταβάλλεται με φορά αντίθετη από εκείνη του σήματος v_- , που εισάγεται στην αναστρέφουσα είσοδο, δηλαδή το σήμα εξόδου του ΤΕ βρίσκεται σε διαφορά φάσης 180° ως προς το σήμα, που εισάγεται στην αναστρέφουσα είσοδο. Στη διάταξη κλειστού βρόχου (closed loop), με τη βοήθεια του κυκλώματος ανατροφοδότησης ή ανάδρασης (feedback), ένα κλάσμα του σήματος εξόδου επανεισάγεται στην αναστρέφουσα είσοδο (αρνητική ανατροφοδότηση). Με αυτήν τη σύνδεση το σήμα εξόδου θα σταθεροποιηθεί στην τιμή εκείνη, που το κλάσμα αυτό θα εξουδετερώνει το αρχικό σήμα στην αναστρέφουσα είσοδο. Η διάταξη κλειστού βρόχου με αρνητική ανατροφοδότηση “χαλιναγωγεί” την υψηλή απολαβή ανοικτού βρόχου του ΤΕ και επιβάλλει μια κατά πολύ χαμηλότερη, αλλά απόλυτα ελεγχόμενη και ρυθμιζόμενη τελική απολαβή κλειστού βρόχου (closed loop gain). Στο Σχήμα 3.2 απεικονίζεται το γενικό κύκλωμα ΤΕ με αρνητική ανατροφοδότηση, που πραγματοποιείται με σύνδεση της αναστρέφουσας εισόδου με την έξοδο του ΤΕ με μια αντίσταση ανατροφοδότησης Z_f (ωμική, χωρητική, επαγωγική ή σύνθετη). Το σήμα εισόδου (τάση V_i) εισάγεται στο κύκλωμα μέσω της αντίστασης εισόδου Z_i .



Σχήμα 3.2: Κύκλωμα τελεστικού ενισχυτή σε διάταξη κλειστού βρόχου με αρνητική ανατροφοδότηση.

Έτσι πλέον, ο ΤΕ βρίσκεται στην περιοχή τελέσεων και όχι στην περιοχή κόρου, οπότε μπορούν να γίνουν οι ακόλουθες παραδοχές ή προσεγγίσεις:

1. Το ρεύμα i_a , που εισέρχεται στην είσοδο του ΤΕ, είναι πρακτικά μηδενικό:

$$i_a \approx 0 \quad (3.2)$$

2. Η απολαβή ανοικτού βρόχου είναι πρακτικά άπειρη, δηλαδή

$$A \approx \infty \quad (3.3)$$

τότε η συνάρτηση μεταφοράς του κυκλώματος απλοποιείται και δίνεται από την εξίσωση

$$V_o = -\frac{Z_f}{Z_i} V_i \quad (3.4)$$

Ο λόγος Z_f/Z_i ονομάζεται απολαβή (ή συντελεστής ενίσχυσης) κλειστού βρόχου (closed-loop gain) και ρυθμίζεται εύκολα με κατάλληλη επιλογή των τιμών Z_f και Z_i .

Η τάση στο σημείο s είναι πρακτικά μηδενική και ίση με το δυναμικό του κοινού (γείωσης) χωρίς να είναι άμεσα συνδεδεμένο με αυτό. Το σημείο s συμπεριφέρεται ως εικονική γείωση (virtual ground). Ο κόμβος s , όπου αθροίζονται ρεύματα, ονομάζεται αθροιστικό σημείο (summing point) του κυκλώματος του ΤΕ.

3.1.4 Θεμελιώδεις κανόνες λειτουργίας των τελεστικών ενισχυτών

Σε ένα κύκλωμα ΤΕ κλειστού βρόχου με αρνητική ανατροφοδότηση, η συνάρτηση μεταφοράς εξάγεται εύκολα με βάση τους επόμενους δύο θεμελιώδεις κανόνες:

1. Τα ρεύματα στις εισόδους ενός τελεστικού ενισχυτή θεωρούνται μηδενικά, δηλαδή πάντοτε θα είναι: $i_a = 0$.
2. Η τάση εξόδου V_o του τελεστικού ενισχυτή, που δεν βρίσκεται σε κατάσταση κόρου, αποκτά τιμή, η οποία μέσω των κυκλωμάτων ανατροφοδότησης εξισώνει τις τάσεις στις εισόδους του και επομένως πάντοτε θα είναι: $v_+ = v_-$.

3.1.5 Χαρακτηριστικά ποιότητας τελεστικών ενισχυτών

Η επιλογή ενός ΤΕ από τους χιλιάδες τύπους που διατίθενται στο εμπόριο, γίνεται με βάση τα κύρια χαρακτηριστικά ποιότητάς τους, που θεωρούνται κρίσιμα για μια εφαρμογή. Οι κατασκευάστριες εταιρείες παρέχουν λεπτομερείς πληροφορίες σε τεχνικά φυλλάδια (product datasheets) και σε ειδικά βιβλία-συλλογές τεχνικών φυλλαδίων (product handbooks), στα οποία περιλαμβάνονται αρκετά τυπικά και συνιστώμενα κυκλώματα εφαρμογών.

Η **απολαβή ανοικτού βρόχου** για τον ιδανικό ΤΕ είναι άπειρη. Για τον πραγματικό είναι πολύ μεγάλη, σταθερή μέχρι μια συχνότητα και από εκεί και πέρα αρχίζει να μειώνεται. Το γεγονός αυτό πρέπει να λαμβάνεται υπόψη, όταν τα προς ενίσχυση σήματα εμπεριέχουν υψίσυχνες συνιστώσες.

Ο ιδανικός ΤΕ μπορεί να παρουσιάσει **τάση εξόδου** οποιασδήποτε τιμής, αφού δεν περιέρχεται ποτέ σε κατάσταση κόρου. Στους πραγματικούς ΤΕ τα όρια της τάσης (σήματος) εξόδου δεν μπορούν να ξεπεράσουν τις τάσεις τροφοδοσίας. Οι τιμές αυτές, για τους ΤΕ που προσφέρονται ως ολοκληρωμένα κυκλώματα, βρίσκονται συνήθως στην περιοχή από $\pm 3,3$ V έως ± 15 V.

Το **ρεύμα εξόδου** του ιδανικού ΤΕ είναι απεριόριστο. Οι περισσότεροι πραγματικοί ΤΕ μπορούν από την έξοδό τους να διαθέσουν ρεύμα σε επόμενες μονάδες από ± 1 mA έως ± 10 mA. Σε περίπτωση που τα όρια τάσης και ρεύματος εξόδου δεν επαρκούν για μια συγκεκριμένη εφαρμογή, παρεμβάλλεται μεταξύ της εξόδου του ΤΕ και της επόμενης μονάδας ένας ενισχυτής ισχύος.

Η **εμπέδηση εισόδου** του ιδανικού ΤΕ είναι άπειρη. Για τους περισσότερους ΤΕ βρίσκεται στην περιοχή 10^6 – 10^{13} Ω και για ΤΕ ειδικής χρήσης φθάνει τα 10^{15} Ω. ΤΕ με υψηλή εμπέδηση εισόδου χρησιμοποιούνται σε μονάδες, που δέχονται σήματα από πηγές εξαιρετικά μεγάλης εσωτερικής αντίστασης. Τυπικά παραδείγματα αποτελούν οι μονάδες εισόδου ηλεκτρομέτρων και πεχαμέτρων, που χρησιμοποιούνται για τη μέτρηση της ηλεκτρεγερτικής δύναμης (ΗΕΔ) ηλεκτροχημικών στοιχείων.

Εάν η έξοδος του ΤΕ θεωρηθεί ως πηγή τάσης, η **εμπέδηση εξόδου**, Z_o (output impedance), ισοδυναμεί με την εσωτερική αντίστασή της. Ο ιδανικός ΤΕ έχει μηδενική εμπέδηση εξόδου. Η εμπέδηση εξόδου των συνηθισμένων τύπων ΤΕ κυμαίνεται από 10 έως 1000 Ω.

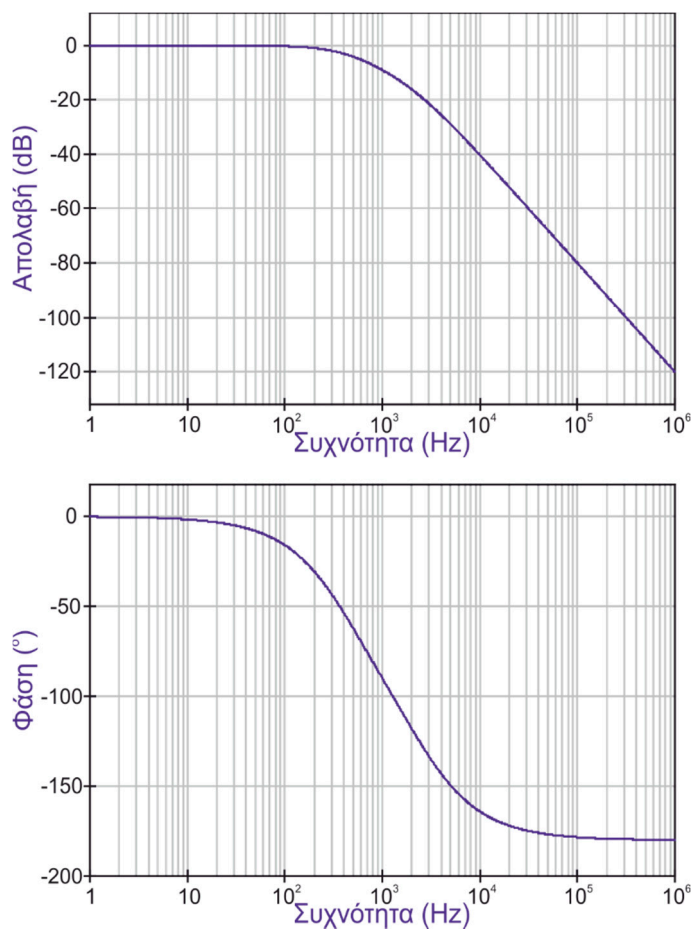
Το **ρεύμα πόλωσης εισόδου** (input bias current) είναι ενδεικτικό μέγεθος της φόρτισης της προηγούμενης μονάδας από τον ΤΕ. Ισοδυναμεί με το ρεύμα εισόδου i_a και εξαρτάται από τον τύπο των τρανζίστορ εισόδου του ΤΕ. Ο ιδανικός ΤΕ παρουσιάζει μηδενικό ρεύμα πόλωσης. Για τους περισσότερους ΤΕ το ρεύμα πόλωσης βρίσκεται στην περιοχή 10^{-13} – 10^{-6} A και για ΤΕ ειδικής χρήσης φθάνει τα 10^{-15} A.

Λόγω κατασκευαστικών ασυμμετριών ενός πραγματικού ΤΕ, μεταξύ των εισόδων του υφίσταται διαφορά δυναμικού, που προστίθεται στο σήμα εισόδου με αποτέλεσμα την εμφάνιση ενός όρου σφάλματος (error term) στο σήμα εξόδου. Για να μηδενισθεί ο όρος σφάλματος είναι απαραίτητη η εισαγωγή μιας **αντισταθμιστικής τάσης** (offset voltage) στη μη αναστρέφουσα είσοδο. Στα ολοκληρωμένα κυκλώματα ΤΕ συνήθως υπάρχουν

δύο ανεξάρτητοι ακροδέκτες για τη σύνδεση του αντισταθμιστικού ποτενσιομέτρου (nulling potentiometer).

Πολλές φορές στα κυκλώματα ΤΕ παρατηρείται μια πολύ μικρή, αναπιολόγητη μονοκατευθυνόμενη μεταβολή στο σήμα εξόδου, που ονομάζεται **ολίσθηση** (drift). Η ολίσθηση είναι μια μορφή θορύβου (θόρυβος $1/f$) και μπορεί να οφείλεται σε πολλούς λόγους, όπως στην αύξηση της θερμοκρασίας, στη γήρανση των εξαρτημάτων, σε συσσώρευση υγρασίας, αλλαγή της αντισταθμιστικής τάσης κ.λπ.

Η απολαβή ενός ΤΕ εξαρτάται από τη συχνότητα του προς ενίσχυση σήματος. Το γεγονός αυτό οφείλεται στις παράσιτες χωρητικότητες, που υπάρχουν στα κυκλώματα των ΤΕ. Έτσι, σε περίπτωση πραγματικών σημάτων, που αποτελούνται από πολλές ημιτονικές συνιστώσες, είναι πιθανόν να παρουσιασθεί παραμόρφωση στο σήμα εξόδου, λόγω διαφορετικής ενίσχυσης κάθε συνιστώσας συχνότητας. Η εξάρτηση της απολαβής από τη συχνότητα παρουσιάζεται με το διάγραμμα Bode (Σχήμα 3.3).



Σχήμα 3.3: Διάγραμμα Bode και μεταβολής φάσης συναρτήσει της συχνότητας.

Αριθμητικά, η **απόκριση συχνότητας** (frequency response) ενός ΤΕ, συνήθως εκφράζεται ως το εύρος ζώνης συχνοτήτων μοναδιαίας απολαβής (unity gain bandwidth, UGBW).

Η **ταχύτητα απόκρισης** (ή ανύψωσης) (slew rate) είναι το μέτρο της ικανότητας ενός ΤΕ να αποκρίνεται σε ταχύτερες μεταβολές του σήματος εισόδου. Εκφράζεται ως η ταχύτητα μεταβολής της τάσης εξόδου κατά τη διάρκεια μιας βηματικής (ακαριαίας) μεταβολής του σήματος εισόδου. Για τον ιδανικό ΤΕ η ταχύτητα απόκρισης είναι άπειρη. Για τους πραγματικούς ΤΕ, η ταχύτητα απόκρισης βρίσκεται στην περιοχή 0,1 έως 100 V/μs. Ωστόσο, όσο μεγαλύτερη είναι η ταχύτητα απόκρισης ενός ΤΕ, τόσο εντονότερα αναμένονται τα επίπεδα θορύβου στο σήμα του.

Ως γραμμικά (linear) κυκλώματα τελεστικών ενισχυτών χαρακτηρίζονται τα κυκλώματα εκείνα στα οποία το σήμα εξόδου είναι γραμμική συνάρτηση του σήματος ή των σημάτων εισόδου. Στα κυκλώματα ανατροφοδότησης χρησιμοποιούνται γραμμικά στοιχεία (π.χ. αντιστάσεις, πυκνωτές) και η ανάλυση των κυκλωμάτων για την εξαγωγή της συνάρτησης μεταφοράς είναι απλή. Οι υπολογιζόμενες συναρτήσεις μεταφοράς συμπίπτουν με τις πραγματικές στα πλαίσια πάντοτε των ανοχών των γραμμικών στοιχείων.

Τυπικά γραμμικά κυκλώματα ΤΕ γενικής χρησιμότητας στη χημική οργανολογία αποτελούν ο ακολουθητής ενισχυτής, ο αντιστροφέας ενισχυτής, ο αθροιστής ενισχυτής, ο μετατροπέας ρεύματος σε τάση, ο ενισχυτής οργανολογίας (instrumentation amplifier), ο διαφοριστής και ο ολοκληρωτής.

Από τα μη γραμμικά κυκλώματα τελεστικών ενισχυτών, ο λογαριθμικός και ο αντιλογαριθμικός ενισχυτής είναι εκείνα που έχουν χρησιμοποιηθεί στη χημική οργανολογία. Στα μη γραμμικά κυκλώματα περιλαμβάνεται και ο συγκριτής, ο οποίος χρησιμοποιείται ευρύτατα στους εργαστηριακούς αυτοματισμούς.

Με συνδυασμό λογαριθμικών και αντιλογαριθμικών ενισχυτών και γραμμικών κυκλωμάτων ΤΕ κατασκευάζονται κυκλώματα με συνθετότερες συναρτήσεις μεταφοράς (πολλαπλασιασμού, διαίρεσης, ύψωσης σε εκθέτη κ.λπ.). Τα σήματα εισόδου υφίστανται λογαριθμικό μετασχηματισμό και ακολουθούν οι απαιτούμενοι γραμμικοί μετασχηματισμοί (π.χ. προσθέσεις, αφαιρέσεις) και στα λογαριθμικά σήματα. Στη συνέχεια ακολουθεί αντιλογαρίθμιση για να προκύψει η επιθυμητή συνάρτηση μεταφοράς.

3.2 Ψηφιακά Ηλεκτρονικά

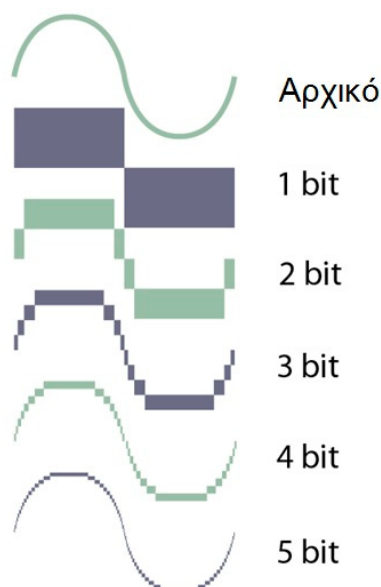
3.2.1 Γενικά

Τα ψηφιακά ηλεκτρονικά κατακλύζουν στις μέρες μας ένα χημικό εργαστήριο διότι πολλά από τα αναλογικά όργανα μετρήσεων έχουν αντικατασταθεί από τα αντίστοιχα ψηφιακά. Μάλιστα τα ψηφιακά ηλεκτρονικά έχουν δώσει τη δυνατότητα κατασκευής πολύπλοκων οργάνων που αυτοματοποιούν μια ανάλυση και διευκολύνουν έτσι τη ζωή του χημικού, όμως η λογική τους δεν είναι καθόλου ίδια με αυτήν των αναλογικών κυκλωμάτων, τα οποία γίνονται ευκολότερα κατανοητά από τον άνθρωπο.

3.2.2 Δυαδικός χαρακτήρας των ψηφιακών κυκλωμάτων [46]

Στα αναλογικά κυκλώματα οι μετρούμενες ποσότητες (π.χ. τάση, ρεύμα, αντίσταση) μπορούν να μεταβάλλονται κατά συνεχή τρόπο. Στα ψηφιακά κυκλώματα οι μετρήσεις στηρίζονται στη διαπίστωση της λογικής κατάστασης (logic state) ενός ή περισσότερων σημείων του κυκλώματος. Η λογική κατάσταση σε μία δεδομένη χρονική στιγμή, μπορεί να είναι μία και μόνο μία από δύο δυνατές καταστάσεις. Οι δύο καταστάσεις μπορεί να προσδιορίζονται ως: ΝΑΙ–ΟΧΙ ή ΑΛΗΘΕΙΑ–ΨΕΜΑ ή ΑΝΟΙΚΤΟ–ΚΛΕΙΣΤΟ ή “1”–“0” και πρέπει να διακρίνονται μεταξύ τους χωρίς καμία αμφιβολία. Η χρησιμοποίηση των συμβόλων “0” και “1” εξυπηρετεί στη δυαδική παρουσίαση (binary presentation) και στον υπολογισμό των ψηφιακών μεγεθών κι επομένως το δυαδικό (binary) σύστημα αρίθμησης (με μόνα σύμβολα το “0” και “1”) είναι το φυσικό αριθμητικό σύστημα των ψηφιακών ηλεκτρονικών. Οι αντίστοιχες “δεκάδες”, “εκατοντάδες” κ.λπ. του συστήματος αυτού θα είναι πλέον οι δυάδες, τετράδες, οκτάδες, δεκαεξάδες κ.λπ.

Το σήμα μιας εξόδου ψηφιακού κυκλώματος δεν μπορεί να αντιπροσωπεύσει με ακρίβεια μια ποσότητα αναλογικού χαρακτήρα, αφού εξ ορισμού διαθέτει μόνο δύο δυνατές καταστάσεις. Αντίθετα, το σήμα μιας εξόδου αναλογικού κυκλώματος μπορεί να αποκτήσει απειρία τιμών και συνεπώς έχει απεριόριστη ικανότητα ακριβούς απεικόνισης. Με αύξηση των ψηφιακών εξόδων (ή bit) βελτιώνεται η ικανότητα ακριβέστερης απεικόνισης της αναλογικής ποσότητας, αφού γίνεται δυνατή η κατάτμηση ή ψηφιοποίησή της σε ενδιάμεσες τιμές δυαδικού (και επομένως αριθμητικού) χαρακτήρα (Σχήμα 3.4).



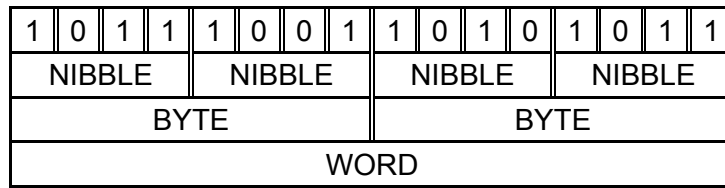
Σχήμα 3.4: Απεικόνιση ενός ψηφιοποιημένου σήματος με ως και 5 ψηφιακές εξόδους.

3.2.3 Bit, byte και “λέξεις” υπολογιστών

Το κατανοητό “αλφάβητο” επικοινωνίας των επιμέρους μονάδων των υπολογιστών περιλαμβάνει δύο μόνο χαρακτήρες, που αντιστοιχούν στις καταστάσεις “0” και “1” της λογικής οικογένειας των χρησιμοποιούμενων ψηφιακών κυκλωμάτων. Κάθε γραμμή ενός διαδρόμου διαβιβάζει πληροφορία ενός ψηφίου (“0” ή “1”), που ονομάζεται bit (binary digit: δυαδικό ψηφίο). Το bit αποτελεί την ελάχιστη δυνατή ποσότητα (quantum) πληροφορίας.

Τα bit κατά ομάδες, συνήθως των 8, 16, 32 ή ακόμη μεγαλύτερων σχηματίζουν τις λέξεις (words). Οι εντολές μηχανής, τα αριθμητικά και οποιασδήποτε φύσης δεδομένα διακινούνται από μονάδα σε μονάδα και καταχωρίζονται παράλληλα στη μνήμη των υπολογιστών μέσω των διαδρόμων δεδομένων με τη μορφή λέξεων. Τα πρώτα συστήματα μικροϋπολογιστών διέθεταν μέγεθος λέξης 8 bit.

Η λέξη των 8 bit ονομάζεται byte και αποτελεί τη μονάδα μεγέθους (ή χωρητικότητας) μνήμης των υπολογιστών. Συνήθως μετρείται σε πολλαπλάσιά του (2). Οι λέξεις των υπολογιστών έχουν μέγεθος ακέραιο πολλαπλάσιο του byte (8, 16, 32, 64 bit). Είναι προφανές ότι όσο μεγαλύτερη είναι η λέξη ενός υπολογιστή, τόσο περισσότερη πληροφορία μπορεί να διαβιβασθεί σε έναν “κύκλο μεταφοράς”, αφού μπορούν να μεταφερθούν παράλληλα περισσότεροι χαρακτήρες, αριθμοί και εντολές μηχανής και επομένως τόσο ταχύτερη είναι η λειτουργία του υπολογιστή. Στο Σχήμα 3.5 δείχνεται παραστατικά η έννοια του bit, του byte και της λέξης των ψηφιακών υπολογιστών.



Σχήμα 3.5: Παραδείγματα bit (μονά ψηφία), byte (8 ψηφία) και λέξεων (16 ψηφία) ενός υπολογιστή.

3.2.4 Μικροηλεκτρονική

Η ταχύτατη εξέλιξη της τεχνολογίας των μικροηλεκτρονικών, ιδιαίτερα κατά τα τελευταία 20–30 χρόνια είχε ως αποτέλεσμα τη δραματική μείωση του κόστους των ψηφιακών υπολογιστών. Σήμερα, κάθε μέτρια εξοπλισμένο εργαστήριο διαθέτει υπολογιστική ισχύ ίση ή και μεγαλύτερη από εκείνη που παλαιότερα διέθεταν μόνο μεγάλα ερευνητικά ιδρύματα, βιομηχανίες και δημόσιοι οργανισμοί.

Οι εξελίξεις στη μικροηλεκτρονική τεχνολογία κατά κύριο λόγο οφείλονται στη δυνατότητα συγκέντρωσης εκατομμυρίων ηλεκτρονικών εξαρτημάτων σε μια μικρή επιφάνεια ημιαγωγού υλικού, τα γνωστά ολοκληρωμένα κυκλώματα πολύ μεγάλης κλίμακας ολοκλήρωσης (very large scale integration, VLSI), και έχουν εκθετικό χαρακτήρα.

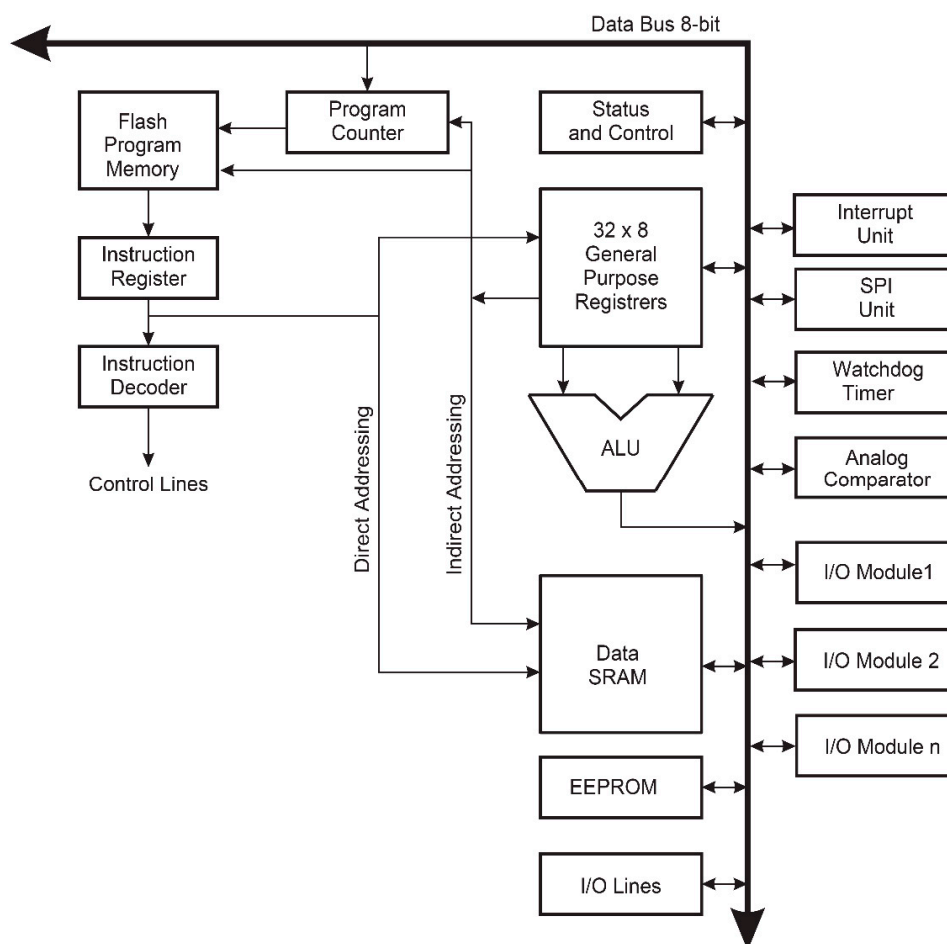
Οι ηλεκτρονικοί υπολογιστές που διατίθενται σήμερα στο εμπόριο είναι πάρα πολύ ισχυροί σε σχέση με το παρελθόν. Θα μπορούσε κανείς να τους διακρίνει σε τρεις κύριες κατηγορίες. Στους πάρα πολύ ισχυρούς αλλά και τεράστιους (γемίζουν ακόμη και δωμάτια) που είναι γνωστοί με τον αγγλικό όρο ‘mainframes’, στους ‘minicomputers’, οι οποίοι είναι στην ουσία μικρότερης κλίμακας ‘mainframes’ και στους ‘microcomputers’ ή μικροϋπολογιστές.

Ένας μικροεπεξεργαστής (μP) είναι μια μονάδα κεντρικής επεξεργασίας (Central Processing Unit – CPU) υλοποιημένη σε ένα ολοκληρωμένο κύκλωμα (chip).

Οι μικροϋπολογιστές αποτελούνται από το μP και επιπλέον από τη μνήμη μόνο ανάγνωσης (Read Only Memory – ROM), τη μνήμη τυχαίας προσπέλασης (Random Access Memory – RAM) και από διάφορες θύρες (ports). Όλα αυτά σχηματίζουν έναν στοιχειώδη υπολογιστή.

Το 1976 η γνωστή σε όλους Intel ανακοίνωσε το ολοκληρωμένο 8048 που περιλάμβανε μια 8 bit CPU, RAM, ROM και μερικές θύρες εισόδου/εξόδου (I/O ports). Όλα αυτά συμπεριλαμβάνονταν σε ένα πακέτο 40 ακροδεκτών. Ήταν δηλαδή ένας μικροϋπολογιστής υλοποιημένος σε ένα μοναδικό ολοκληρωμένο chip. Το ολοκληρωμένο 8048 ήταν ο πρώτος μικροελεγκτής. Σήμερα και άλλες εταιρείες αναπτύσσουν μικροελεγκτές όπως η Microchip με τους πασίγνωστους PIC και η Atmel με τους AVR.

Οι μικροελεγκτές που ανήκουν στην οικογένεια AVR διαθέτουν μια CPU 8 bit, και τους προσκολλάται το προσωπύμιο RISC (Reduced Instruction Set Computer), διότι διαθέτουν μειωμένο σετ εντολών, χωρίς να στερούνται δυνατοτήτων (Σχήμα 3.6). Άλλες τεχνολογίες που σχετίζονται με το σετ εντολών είναι οι MISC (Minimum Instruction Set Computer) και CISC (Complex Instruction Set Computer).



Σχήμα 3.6: Αρχιτεκτονική μικροελεγκτών AVR [47].

Τα διάφορα συστατικά ενός μικροελεγκτή AVR είναι τα επόμενα:

Μονάδα κεντρικής επεξεργασίας: Η μονάδα κεντρικής επεξεργασίας ή Central Processing Unit (CPU), αποτελεί την "καρδιά" ενός μικροελεγκτή. Εκτελεί ανάκληση δεδομένων (fetch) από τη μνήμη προγράμματος υπό μορφή εντολών, αποκωδικοποιεί τις εντολές αυτές και στη συνέχεια τις εκτελεί. Η μονάδα CPU αποτελείται από καταχωρητές (Registers), την αριθμητική λογική μονάδα (Arithmetic Logic Unit ή ALU), τον αποκωδικοποιητή εντολών (instruction decoder) και διάφορα κυκλώματα ελέγχου.

Μνήμη προγράμματος: Στη μνήμη Προγράμματος αποθηκεύονται οι εντολές που σχηματίζουν τον κορμό του προγράμματος. Για τη χρήση μεγαλύτερων σε μήκος προγραμμάτων, το είδος της μνήμης αυτής μπορεί να χωριστεί σε εσωτερική μνήμη προγράμματος και εξωτερική μνήμη προγράμματος, όπως συμβαίνει σε μερικούς τύπους ελεγκτών. Η μνήμη προγράμματος είναι μια μη πτητική μνήμη (non-volatile memory) και μπορούμε να τη συναντήσουμε σε διάφορους τύπους όπως αυτόν της EEPROM (Ηλεκτρικά Επαναπρογραμματιζόμενη Μνήμη Ανάγνωσης Μόνο ή Electrically Erasable Read Only Memory), την EPROM (Επαναπρογραμματιζόμενη Μνήμη Ανάγνωσης Μόνο ή Erasable Read Only Memory), τη μνήμη Ταχείας Αποθήκευσης (Flash Memory), τη μνήμη ROM τύπου Μάσκας (Mask ROM) και τη μνήμη Μη Αναστρέψιμου Προγραμματισμού (One Time Programmable ή OTP).

Μνήμη RAM: Η Μνήμη Τυχαίας Προσπέλασης (Random Access Memory ή RAM), αποτελεί τη μνήμη δεδομένων του ελεγκτή, δηλαδή χρησιμοποιείται από τον ελεγκτή για την αποθήκευση δεδομένων. Η CPU χρησιμοποιεί τη μνήμη RAM για την αποθήκευση μεταβλητών καθώς επίσης και τη λεγόμενη Στοιβά (ή Stack). Η στοιβά χρησιμοποιείται από την CPU για την προσωρινή αποθήκευση των διευθύνσεων επιστροφής, με σκοπό να συνεχίσει την εκτέλεση του προγράμματος που είχε διακοπεί για την εξυπηρέτηση κάποιας υπορουτίνας (Subroutine) ή κάποιας ρουτίνας διακοπής (Interrupt Routine).

Ταλαντωτής Χρονισμού: Ο μικροελεγκτής εκτελεί ένα πρόγραμμα όπως αυτό εμφανίζεται μέσα στη μνήμη προγράμματος, με έναν καθορισμένο ρυθμό. Ο ρυθμός αυτός καθορίζεται από τη συχνότητα λειτουργίας του ταλαντωτή χρονισμού. Ο Ταλαντωτής Χρονισμού (Clock Oscillator) μπορεί να είναι ένας εσωτερικός ταλαντωτής τύπου RC, ή ένας ταλαντωτής που υλοποιείται με κάποιο εξωτερικό στοιχείο χρονισμού, όπως για παράδειγμα ένας κρύσταλλος χαλαζία (quartz), ένα κύκλωμα συντονισμού LC ή ακόμη και ένα

απλό κύκλωμα RC. Η λειτουργία του ταλαντωτή ξεκινά σχεδόν αμέσως μετά την εφαρμογή της τάσης τροφοδοσίας.

Σύστημα επανεκκίνησης και Κύκλωμα ανίχνευσης βυθίσεων τάσης: Το Κύκλωμα Επανατοποθέτησης ή μηδενισμού ή απλά Reset, που διαθέτει ένας μικροελεγκτής, εξασφαλίζει το γεγονός ότι όλες οι εσωτερικές μονάδες και τα κυκλώματα ελέγχου του μικροελεγκτή θα ξεκινήσουν να λειτουργούν κατά την εφαρμογή της τροφοδοσίας, από κάποια προκαθορισμένη αρχική κατάσταση ενώ όλοι οι καταχωρητές του συστήματος βρίσκονται σε κατάλληλες αρχικές τιμές. Από την άλλη πλευρά, το κύκλωμα ανίχνευσης βύθισης της τάσης τροφοδοσίας (brownout detector), είναι ένα επίσης εσωτερικό κύκλωμα ελέγχου το οποίο παρακολουθεί συνεχώς το επίπεδο της τάσης τροφοδοσίας και εφόσον ανιχνευτεί κάποια στιγμιαία βύθιση στην τάση αυτή, τότε αυτόματα θέτει τον μικροελεγκτή σε λειτουργία επανεκκίνησης έτσι, ώστε να προστατευτούν τα περιεχόμενα των καταχωρητών και της μνήμης από πιθανή καταστροφή ή αλλοίωση, πράγμα που θα οδηγούσε τον μικροελεγκτή σε εσφαλμένη λειτουργία.

Σειριακή θύρα επικοινωνίας: Ένα από τα πλέον εύχρηστα συστατικά ενός μικροελεγκτή, αποτελεί η σειριακή θύρα επικοινωνίας. Η θύρα αυτή χρησιμοποιείται για την επικοινωνία του ελεγκτή με διάφορες εξωτερικές διατάξεις υπό τη μορφή σειριακής μετάδοσης δεδομένων. Αυτή η θύρα μπορεί να λειτουργήσει σε οποιαδήποτε ταχύτητα μετάδοσης δεδομένων τυχόν απαιτηθεί. Η λειτουργία της βασίζεται στο ότι λαμβάνει δεδομένα από τον μικροελεγκτή, τα οποία ολισθαίνει προς την έξοδο υπό μορφή ενός δυαδικού ψηφίου (bit) τη φορά. Εντελώς παρόμοια, λαμβάνει δεδομένα από την αντίστοιχη είσοδο της και πάλι με τη μορφή ενός bit τη φορά, σχηματίζοντας έτσι με 8 τέτοια bit, μια λέξη του 1 byte, την οποία και αντιγράφει στο εσωτερικό του ελεγκτή. Οι σειριακές θύρες απαντώνται σε δύο τύπους, την ασύγχρονη σειριακή θύρα και τη σύγχρονη σειριακή θύρα. Για τη λειτουργία μιας σύγχρονης σειριακής θύρας απαιτείται και η παρουσία ενός πρόσθετου σήματος συγχρονισμού (clock), αντίθετα με την ασύγχρονη σειριακή θύρα στην οποία δεν απαιτείται η ύπαρξη ενός τέτοιου σήματος, διότι οι απαραίτητες πληροφορίες συγχρονισμού και χρονισμού γενικότερα, ενσωματώνονται στο σύνολο των δεδομένων που μεταδίδονται σειριακά με τη μορφή της διάρκειας εμφάνισης των εκάστοτε bits που αποτελούν την πληροφορία, καθώς επίσης και με τη χρήση πρόσθετων bits με τα

οποία σηματοδοτείται η έναρξη και η παύση μιας συγκεκριμένης μετάδοσης (start bit και stop bit, αντίστοιχα).

Ψηφιακή θύρα εισόδου/εξόδου: Ο μικροελεγκτής χρησιμοποιεί τις ψηφιακές θύρες εισόδου/εξόδου με σκοπό την ανταλλαγή δεδομένων από και προς το εξωτερικό περιβάλλον. Σε σύγκριση με μια σειριακή θύρα, με την οποία τα δεδομένα ανταλλάσσονται υπό μορφή συρμού με εκπομπή ενός bit τη φορά, η ψηφιακή θύρα εισόδου/εξόδου ανταλλάσσει δεδομένα υπό τη μορφή ομάδων των 8 bits, ή διαφορετικά, του 1 byte.

Αναλογική θύρα εισόδου/εξόδου: Γενικά, μπορούμε να έχουμε αναλογικές εισόδους χρησιμοποιώντας Μετατροπείς Αναλογικού Σήματος σε Ψηφιακό (Analog to Digital Converter ή ADC). Ένας τυπικός μικροελεγκτής μπορεί να διαθέτει μια ενσωματωμένη μονάδα μετατροπής ADC ή ακόμη και σε μερικές περιπτώσεις, έναν απλό ενσωματωμένο αναλογικό συγκριτή, ο οποίος χρησιμοποιείται μαζί με κατάλληλο λογισμικό έτσι, ώστε να μπορεί να εκτελεί μετατροπές αναλογικού σε ψηφιακό. Οι μετατροπείς αναλογικού σήματος σε ψηφιακό χρησιμοποιούνται για την ανάγνωση δεδομένων από αισθητήρες όπως για παράδειγμα, αισθητήρες πίεσης και θερμοκρασίας. Οι αισθητήρες αυτοί συνήθως παράγουν μια τάση η οποία είναι ανάλογη της μετρούμενης φυσικής παραμέτρου. Επίσης, μπορούμε να έχουμε και αναλογικές εξόδους, χρησιμοποιώντας κάποιες μονάδες οι οποίες καλούνται, Μετατροπείς Ψηφιακού Σήματος σε Αναλογικό (Digital to Analog Converter ή DAC). Ακόμη, οι περισσότεροι μικροελεγκτές είναι εφοδιασμένοι με Διαμορφωτές Εύρους Παλμών (Pulse Width Modulators ή PWM), με τη βοήθεια των οποίων μπορούμε να λάβουμε αναλογικές τάσεις μέσα από κατάλληλα φίλτρα τύπου RC. Οι μετατροπείς ψηφιακού σήματος σε αναλογικό χρησιμοποιούνται για την οδήγηση κινητήρων, ειδικών μονάδων απεικόνισης (όπως οι παλαιότερες οθόνες με μπάρα από LED, γνωστές και με την ονομασία VU-meter για την αναπαραγωγή σημάτων ήχου ή μουσικής γενικότερα, κ.λπ.

Χρονιστής: Ένας Χρονιστής (Timer) χρησιμοποιείται από τον μικροελεγκτή για το χρονισμό ή και τη σηματοδότηση διαφόρων γεγονότων, για παράδειγμα, είναι πιθανό να επιθυμούμε να αποστείλουμε δεδομένα σε μια εξωτερική οθόνη με έναν συγκεκριμένο ρυθμό. Ο χρονιστής χρησιμοποιείται από τον μικροελεγκτή για να παράγει αυτόν το ζη-

τούμενο ρυθμό. Ένας χρονιστής μπορεί να χρησιμοποιηθεί επίσης και για την καταμέτρηση γεγονότων, τα οποία μπορούν να είναι είτε εσωτερικά είτε εξωτερικά. Σε μια τέτοια περίπτωση, ο χρονιστής καλείται και απλά, απαριθμητής (counter).

Χρονιστής επιτήρησης: Ένας χρονιστής ειδικού σκοπού, τον οποίον συναντούμε συχνά στους σύγχρονους μικροελεγκτές, είναι και ο Χρονιστής Επιτήρησης (WatchDog Timer ή WDT). Ο χρονιστής αυτός χρησιμοποιείται συνήθως για την αποφυγή της πιθανής κατάρρευσης του συστήματος (Crash). Η λειτουργία του χρονιστή επιτήρησης έχει ως εξής. Από τη στιγμή που θα ενεργοποιηθεί (ή όπως λέγεται, «θα σπλιστεί»), λειτουργεί αυξανόμενα ένας εσωτερικός απαριθμητής σε κάποιον συγκεκριμένο ρυθμό. Αν το πρόγραμμα χρήσης δεν μηδενίσει (ή επαναθέσει) τον απαριθμητή αυτόν, τότε κάποια στιγμή θα επέλθει η λεγόμενη υπερχείλιση (Overflow) του παραπάνω απαριθμητή και θα επανατοποθετηθεί ο μικροελεγκτής (λειτουργία reset). Έτσι, όταν χρησιμοποιείται ο χρονιστής επιτήρησης, το πρόγραμμα χρήσης θα πρέπει να είναι εφοδιασμένο με κατάλληλες εντολές έτσι, ώστε σε τακτά χρονικά διαστήματα να μπορεί να μηδενίζει το χρονιστή WDT, πληροφορώντας τον έτσι ότι το σύστημα εργάζεται και δεν έχει καταρρεύσει. Η λογική αυτής της τεχνικής ελέγχου στηρίζεται στην υπόθεση, ότι αν το πρόγραμμα χρήσης δεν μηδενίσει τον χρονιστή WDT, αυτό πιθανότατα σημαίνει ότι το πρόγραμμα έχει αποτύχει σε κάποια προσπάθεια του είτε εξαιτίας πιθανής κατάρρευσης, ή γενικότερα κάποιας απρόβλεπτης συμπεριφοράς, οπότε είναι προτιμότερο να εκκινήσει διαδικασία επανατοποθέτησης.

Ρολόι πραγματικού χρόνου: Ένας ακόμη ειδικού σκοπού χρονιστής είναι και το λεγόμενο Ρολόι Πραγματικού Χρόνου (Real Time Clock ή RTC), του οποίου σκοπός είναι η μέτρηση και η διατήρηση της τρέχουσας ώρας της ημέρας, της ημερομηνίας, κ.λπ. Λειτουργεί με χωριστή μονάδα τροφοδοσίας και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη σηματοδότηση συγκεκριμένων γεγονότων με γνώμονα την τρέχουσα ώρα.

3.2.5 Γλώσσα μηχανής [48]

Η γλώσσα μηχανής (machine language) δεν είναι μια διαφορετική γλώσσα προγραμματισμού. Είναι η γλώσσα που “τρέχει” (στο υπόβαθρο) σε κάθε μικροεπεξεργαστή ανεξάρτητα της εφαρμογής που εκτελείται και της γλώσσας “ανώτερου επιπέδου” που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση της εφαρμογής. Στην ουσία είναι η μόνη γλώσσα που “καταλαβαίνει” άμεσα η CPU.

Κάθε μικροεπεξεργαστής διαθέτει ένα “ρεπερτόριο” εντολών μηχανής (machine instructions), που μπορεί να εκτελέσει. Η γλώσσα μηχανής χρησιμοποιεί απευθείας τις εντολές αυτές και τα προγράμματα στη γλώσσα αυτήν καθορίζουν επακριβώς το τι είδους δράσεις και με ποια σειρά θα πρέπει να τις εκτελέσει ο μικροεπεξεργαστής. Η μορφή των εντολών μηχανής αυτών είναι αριθμητική. Ο δυαδικός κώδικας κάθε εντολής καταλαμβάνει ένα ή δύο συνεχόμενα byte. Οι αριθμοί αυτοί μεταφέρονται από τη μνήμη μέσω του αποκωδικοποιητή εντολών, εκτελούνται βήμα προς βήμα τα προβλεπόμενα από την κάθε εντολή.

Ο απευθείας προγραμματισμός σε γλώσσα μηχανής είναι δύσκολος, επειδή αφενός τα προγραμματιστικά βήματα είναι απολύτως στοιχειώδη, αφετέρου η εισαγωγή των εντολών μηχανής στην αριθμητική τους μορφή είναι εξαιρετικά κοπιαστική διαδικασία με μεγάλη πιθανότητα λαθών.

Ο προγραμματισμός σε γλώσσα μηχανής διευκολύνεται σημαντικά με ορισμένα προγράμματα “εργαλεία”, γνωστά ως assemblers. Η προγραμματιστική γλώσσα των assemblers, γνωστή ως συμβολική γλώσσα (assembly language), δεν είναι μια τυποποιημένη γλώσσα, όπως οι γλώσσες ανωτέρου επιπέδου, αλλά εξαρτάται από τον τύπο του μικροεπεξεργαστή, του οποίου διαχειρίζεται το ρεπερτόριο εντολών μηχανής και δρα ως “ενδιάμεσος” μεταξύ προγραμματιστή και γλώσσας μηχανής. Το νόημα, ο στοιχειώδης χαρακτήρας, ο τρόπος χειρισμού και οι ενδεικνυόμενες αλληλουχίες των εντολών μηχανής παραμένουν τα ίδια. Απλά, διευκολύνεται η σύνθεση των προγραμμάτων για τους εξής λόγους:

1. Αντί των αριθμητικών κωδικών, χρησιμοποιούνται συμβολικές συντμήσεις λίγων γραμμάτων της αγγλικής λέξης ή φράσεις, που σε κάποιο βαθμό αποδίδουν συνοπτικά το είδος δράσης της εντολής. Οι συντμήσεις αυτές είναι γνωστές ως μνημονικά (mnemonics).
2. Απαιτείται ο ορισμός της αρχικής μόνο διεύθυνσης (από όπου ξεκινά το πρόγραμμα) και στη συνέχεια ο assembler αναλαμβάνει να προσδιορίσει τις διευθύνσεις των επόμενων εντολών. Αυτό επιτρέπει την “επανατοποθέτηση” του προγράμματος σε άλλη θέση της μνήμης, αφού όλες οι αναφορές σε διευθύνσεις μέσα στον κώδικα επαναπροσδιορίζονται αυτόματα.

3. Σταθερές, μεταβλητές και διευθύνσεις υπορουτινών και κόμβων του προγράμματος μπορούν να ορισθούν με σύμβολα λέξεις της επιλογής του προγραμματιστή και στη συνέχεια να αναφέρονται με αυτά παρά ως αριθμοί.

Σήμερα, χάρις στους κατά τάξεις μεγέθους ταχύτερους μικροεπεξεργαστές, τα προγράμματα συντάσσονται πολύ ευκολότερα και απευθείας σε γλώσσα ανώτερου επιπέδου (BASIC, C, C++, Java). Η πλέον διαδεδομένη γλώσσα προγραμματισμού των μικροελεγκτών είναι η C, η C++ και οι παραλλαγές τους. Ωστόσο, οι μεγαλύτερες απαιτήσεις σε λειτουργικότητα και η ευκολία προγραμματισμού της C έναντι της assembly, σε συνδυασμό με την επάρκεια μνήμης των σύγχρονων μικροελεγκτών, έχουν γενικά εκτοπίσει την assembly από τις περισσότερες εφαρμογές.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι μία εντολή σε γλώσσα ανώτερου επιπέδου μπορεί να αντιστοιχεί σε κώδικα δεκάδων έως και χιλιάδων εντολών μηχανής. Επιπλέον, σε πολλές γλώσσες ανώτερου επιπέδου είναι δυνατή, εάν χρειασθεί, η παρεμβολή τμημάτων κώδικα σε συμβολική γλώσσα κυρίως για λόγους ταχύτητας ή εξοικονόμησης μνήμης.

Ο προγραμματισμός σε γλώσσα μηχανής χρησιμοποιείται σχεδόν αποκλειστικά από τους κατασκευαστές προγραμματιστικών γλωσσών και λειτουργικών συστημάτων και προϋποθέτει σε βάθος γνώση της λειτουργίας του μικροϋπολογιστή και κυρίως του ρεπερτορίου εντολών του μικροεπεξεργαστή.

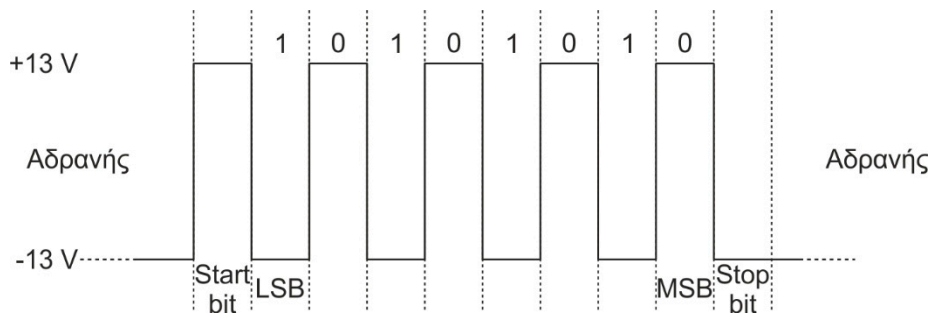
3.3 Πρωτόκολλα επικοινωνίας

3.3.1 Γενικά

Η επικοινωνία του μικροελεγκτή με εξωτερικά συστήματα επιτυγχάνεται βάσει κάποιων πρωτοκόλλων επικοινωνίας. Άλλοτε χρειάζεται η επικοινωνία με ένα άλλο σύστημα (π.χ. Η/Υ, μικροελεγκτή) άλλοτε με κάποιο εξωτερικό περιφερειακό που παρέχει έξτρα δυνατότητες από τις υπάρχουσες και άλλοτε με κάποιον ιδιαίτερο αισθητήρα που μεταφέρει δεδομένα προς επεξεργασία από τον μικροελεγκτή. Στη συνέχεια παρουσιάζονται μερικές βασικές έννοιες τριών πρωτοκόλλων επικοινωνίας που αξιοποιούνται στην παρούσα διατριβή.

3.3.2 RS232

Το RS232 (Recommended Standard 232) είναι ένα πρότυπο για σειριακή μετάδοση δυαδικών σημάτων δεδομένων (ένα bit τη φορά) μεταξύ ενός DTE (Data Terminal Equipment) και ενός DCE (Data Circuit Terminating Equipment). Συχνότερα χρησιμοποιείται στις σειριακές θύρες των ηλεκτρονικών υπολογιστών. Τα χαρακτηριστικά του RS232, όπως η τάση λειτουργίας, ο αριθμός των ακροδεκτών κ.λπ., έχουν καθοριστεί από το Electronics Industry Association (EIA) και είναι ίδια για όλες τις εφαρμογές. Βέβαια, υπάρχουν και κάποια χαρακτηριστικά, όπως η μορφή κρυπτογράφησης των χαρακτήρων, ο ρυθμός μετάδοσης των δεδομένων κ.ά., τα οποία καθορίζονται από τον εκάστοτε χρήστη. Με το RS232, τα δεδομένα μεταδίδονται σειριακά, σε μορφή ψηφίων (bits). Υποστηρίζει τη σύγχρονη επικοινωνία καθώς και την ασύγχρονη. Αυτό συμβαίνει επειδή τα κυκλώματα που χρησιμοποιούνται για την αποστολή και τη λήψη δεδομένων, είναι διαφορετικά. Έτσι, μπορεί να γίνει και ταυτόχρονη ανταλλαγή δεδομένων (full duplex). Τα επίπεδα τάσης που διαχειρίζεται το πρωτόκολλο, τα διαχωρίζει σε λογικό "1" και λογικό "0". Έγκυρα σήματα, θεωρεί σήματα αρνητικά ή θετικά από +3 έως +5 V, όμως συχνότερα χρησιμοποιούνται τα +12 V και -12 V. Τα σήματα που είναι πολύ κοντά στο μηδέν, τα λαμβάνει ως λανθασμένα. Ως λογικό "1", αντιλαμβάνεται τις αρνητικές τάσεις, ενώ ως λογικό "0" αντιλαμβάνεται τις θετικές.



Σχήμα 3.7: Αλληλουχία bit σε ένα πακέτο μετάδοσης (frame) με το πρωτόκολλο RS232.

Τα δεδομένα μεταδίδονται σειριακά (Σχήμα 3.7) προς τη μία κατεύθυνση μέσω ενός ζεύγους καλωδίων. Ο ακροδέκτης που χρησιμοποιείται για την αποστολή, ονομάζεται Tx (Transmit) και ο ακροδέκτης της λήψης ονομάζεται Rx (Receive). Για αμφίδρομη μετάδοση, απαιτούνται το λιγότερο τρία καλώδια, ένα για την αποστολή, ένα για τη λήψη και ένα για το κοινό του κυκλώματος. Η σύνδεση με την άλλη συσκευή πρέπει να γίνει

σταυρωτά, δηλαδή ο ακροδέκτης Tx της πρώτης συσκευής να συνδεθεί με το Rx της δεύτερης και αντίστοιχα το Rx της πρώτης με το Tx της δεύτερης.

Η σειριακή επικοινωνία είναι μια διαδικασία αποστολής πολλαπλών bit δεδομένων μέσω ενός απλού καλωδίου. Τα bits μιας σειριακής αποστολής χωρίζονται μεταξύ τους από προκαθορισμένα χρονικά όρια. Το USART (Universal Synchronous Asynchronous Receiver Transmitter) χρησιμοποιείται για να επικοινωνήσει ένας μικροελεγκτής με διάφορες άλλες συσκευές. Μια από αυτές οι συσκευές είναι και ο υπολογιστής όπου μέσω της σειριακής θύρας μπορεί να έχει αμφίδρομη επικοινωνία με τον μικροελεγκτή.

Η συνήθης μορφή επικοινωνίας είναι η ασύγχρονη σειριακή επικοινωνία (asynchronous serial communication). Είναι ασύγχρονη με την έννοια πως δεν χρειάζεται κοινό ρολόι η μονάδα αποστολής των δεδομένων με τη μονάδα λήψης αυτών. Η ασύγχρονη μετάδοση ξεκινάει με ένα bit εκκίνησης (start bit) και σταματάει με ένα bit περάτωσης λειτουργίας (stop bit).

Στο Σχήμα 3.8 φαίνεται η αλληλουχία των bit δεδομένων σε ένα πακέτο μετάδοσης (frame). Αρχικά το start bit δηλώνει την αρχή της μετάδοσης και ακολουθούν τα bit δεδομένων ξεκινώντας από το ψηφίο ελαχίστης σημαντικότητας του byte και καταλήγοντας στο σημαντικότερο ψηφίο. Στη συνέχεια ακολουθεί το bit ισοτιμίας (parity) και έπειτα έρχεται το stop bit που δηλώνει το τέλος της μετάδοσης. Η πρώτη μετάβαση από λογικό "1" σε "0" μετά το bit εκκίνησης, ενεργοποιεί τη λήψη δεδομένων από το δέκτη. Στη συνέχεια ο δέκτης αφιερώνει μια πλήρη περίοδο για κάθε bit έτσι, ώστε να εξασφαλίσει την ακρίβεια και την αξιοπιστία στη μετάδοση.



Σχήμα 3.8: Σύνοψη πακέτου μετάδοσης (frame).

Όλη η διαδικασία του χρονισμού δεν απασχολεί άμεσα τον προγραμματιστή. Το μόνο που θα απασχολήσει τον προγραμματιστή, είναι να σιγουρευτεί πως οι παράμετροι της σειριακής επικοινωνίας του πομπού και του δέκτη είναι ίδιοι. Έτσι, πρέπει να δηλώσει το σωστό αριθμό των bits (συνήθως 8), να δηλώσει πότε επιθυμεί bit ισοτιμίας και να θέσει τον ρυθμό μετάδοσης (συνήθως από 2400 bps ως 1 Mbps).

Το USART μπορεί να χρησιμοποιηθεί με πολλά μέσα μετάδοσης όπως ραδιοκύματα, με υπέρυθρες ακτίνες, με λέιζερ καθώς και με χάλκινα κανάλια. Ο πλέον διαδεδομένος τρόπος είναι το RS232. Κατασκευάστηκε ειδικά ώστε να είναι σε θέση να μεταφέρει σειριακά σήματα με αξιοπιστία σε σχετικά αρκετά μεγάλες αποστάσεις.

3.3.3 SPI

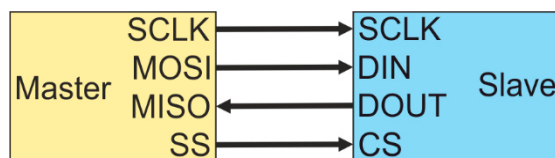
Το πρωτόκολλο SPI (Serial Peripheral Interface) αναπτύχθηκε με σκοπό την εύκολη επικοινωνία μεταξύ ολοκληρωμένων και τον καλύτερο τρόπο διασύνδεσης των περιφερειακών μονάδων και των μικροελεγκτών μεταξύ τους. Το πρωτόκολλο SPI επιτρέπει τη σειριακή σύγχρονη επικοινωνία μεταξύ ολοκληρωμένων σε πλήρη αμφίδρομη επικοινωνία. Ο δίαυλος υλοποιήθηκε για πρώτη φορά από την εταιρεία Motorola. Πολλές φορές το SPI το αποκαλούν "σειριακό δίαυλο 4 καλωδίων" διότι για να επιτευχθεί επικοινωνία το SPI χρησιμοποιεί 4 ακροδέκτες:

1. Τον ακροδέκτη MOSI (Master Output Slave Input – Σειριακά δεδομένα εξόδου)
2. Τον ακροδέκτη MISO (Master Input Slave Output – Σειριακά δεδομένα εισόδου)
3. Το σειριακό ρολόι SCLK (Serial Clock)
4. Τον τέταρτο ακροδέκτη για την επιλογή δευτερεύουσας συσκευής (Slave Select ή Chip Select).

Το πρωτόκολλο SPI είναι μια μορφή σειριακής επικοινωνίας που υποστηρίζεται και από τους μικροελεγκτές. Η μετάδοση των δεδομένων γίνεται με σύγχρονο τρόπο. Αυτό σημαίνει πως ο πομπός και ο δέκτης μοιράζονται το ίδιο ρολόι χρονισμού έτσι, ώστε να ανιχνεύονται τα bit στο δέκτη. Συνήθως το πρωτόκολλο SPI χρησιμοποιείται σε πολύ κοντινές αποστάσεις επικοινωνίας, όπως η επικοινωνία μεταξύ μικροελεγκτών που βρίσκονται στην ίδια πλακέτα. Διαφέρει με το πρωτόκολλο USART το οποίο χρησιμοποιείται σε μακρινότερες επικοινωνίες όπως η σύνδεση ενός μικροελεγκτή με ένα PC. Το πρωτόκολλο SPI είναι κατασκευασμένο έτσι, ώστε να παρέχει σχετικά μεγάλη ταχύτητα επικοινωνίας, επικοινωνία σε μικρή απόσταση χρησιμοποιώντας παράλληλα ελάχιστους ακροδέκτες στον μικροελεγκτή.

Η SPI επικοινωνία επιτυγχάνεται με δύο συσκευές, μια κύρια (master) και μια δευτερεύουσα (slave). Και οι δύο συσκευές στέλνουν και λαμβάνουν δεδομένα ταυτόχρονα, όμως

η master συσκευή είναι υπεύθυνη στην παραγωγή του σήματος χρονισμού για τη μεταφορά των δεδομένων. Έτσι, η master συσκευή έχει τον έλεγχο της ταχύτητας επικοινωνίας της μεταφοράς δεδομένων. Στην επόμενη σελίδα φαίνεται η σύνδεση μεταξύ της master και της slave συσκευής (Σχήμα 3.9).



Σχήμα 3.9: Δίαυλος επικοινωνίας SPI. Με τα βέλη συμβολίζεται η κατεύθυνση των σημάτων.

Η master συσκευή παρέχει το σήμα χρονισμού (SCLK) και τα 8 bit δεδομένων τα οποία ολισθαίνουν μέσω του ακροδέκτη MOSI. Τα bit εισέρχονται στη slave συσκευή, ένα-ένα σε κάθε περίοδο του ρολογιού. Ταυτόχρονα από τη slave συσκευή μέσω του ακροδέκτη MISO ολισθαίνουν 8 διαφορετικά bit δεδομένων με προορισμό την master συσκευή. Υπάρχει δυνατότητα να συνδεθούν πολλές συσκευές μαζί χρησιμοποιώντας τον ίδιο δίαυλο SPI. Κάθε συσκευή που είναι συνδεδεμένη πάνω στον δίαυλο μπορεί να γίνει slave θέτοντας τον ακροδέκτη SS (ή CS) σε λογικό "0". Συνήθως τα σήματα SS συνδέονται στη master ο οποίος ορίζει ποια συσκευή θα είναι slave. Σε όλες τις μεταφορές στο SPI το ψηφίο μεγίστης σημαντικότητας (Most Significant Bit – MSB) στέλνεται πρώτο. Όταν αρχικοποιείται το SPI, πρέπει να καθοριστούν ορισμένα χαρακτηριστικά, όπως η πολικότητα, η φάση και η ταχύτητα επικοινωνίας (από kHz ως και εκατοντάδες MHz).

Το πρωτόκολλο SPI:

1. Επιτρέπει τη σύγχρονη επικοινωνία.
2. Είναι σειριακό.
3. Είναι πλήρως αμφίδρομο (full-duplex).
4. Δεν είναι Plug & Play.
5. Υπάρχει μόνο μία Master συσκευή στον δίαυλο, ενώ μπορεί να υπάρξουν μία ή περισσότερες Slaves.

3.3.4 USB

Ο Ενιαίος Σειριακός Δίαυλος, γνωστός και ως Universal Serial Bus ή απλά USB, είναι ένα τμηματικό πρότυπο δίαυλου για τη διασύνδεση συσκευών. Ο USB είχε ως σκοπό να επιτρέψει στις περιφερειακές μονάδες να συνδέονται με τον υπολογιστή χρησιμοποιώντας μια ενιαία τυποποιημένη υποδοχή διεπαφών και να βελτιώσει τις έτοιμες προς χρήση ικανότητες των συσκευών για σύνδεση ή αποσύνδεσή τους με το σύστημα χωρίς να χρειάζεται επανεκκίνηση (Plug & Play). Επίσης, υπάρχει η δυνατότητα παροχής ηλεκτρικού ρεύματος στις συσκευές χαμηλής κατανάλωσης.

Η σύνδεση USB υποστηρίζει την έτοιμη προς χρήση εγκατάσταση, δηλαδή δεν χρειάζονται κάποιοι ξεχωριστά προγράμματα οδήγησης (drivers) για να λειτουργήσει η θύρα USB, αλλά το λειτουργικό σύστημα περιλαμβάνει οδηγούς για αρκετές κλάσεις (classes) συσκευών USB.

Ο δίαυλος USB λειτουργεί με τις ακόλουθες ταχύτητες: 1,5 Mbit/s (χαμηλή–low ταχύτητα), 12 Mbit/s (πλήρης–full ταχύτητα), 480 Mbit/s (υψηλή–high ταχύτητα), 5 Gbit/s (υπερυψηλή–Super Speed ή SS). Η πλέον πρόσφατη εκδοχή του USB που λειτουργεί με την υπερυψηλή ταχύτητα ονομάζεται USB 3.0.

Ένα σύστημα USB έχει ασύμμετρο σχεδιασμό, που αποτελείται από μια υποδοχή (host), ένα πλήθος θυρών USB και πολλαπλών περιφερειακών συσκευών, που συνδέονται σε μια συσκευή. Πρόσθετοι καταναμητές USB μπορούν να περιληφθούν σε σειρές, επιτρέποντας τη διακλάδωση σε μια σειρά από υποδοχές, υπό τον όρο ότι δεν ξεπερνά το όριο πέντε συνδέσεων. Η υποδοχή USB μπορεί να έχει πολλαπλάσιους ελεγκτές και κάθε ένας από αυτούς μπορεί να παρέχει μία ή περισσότερες θύρες USB. Μέχρι 127 συσκευές, συμπεριλαμβανομένων των συσκευών ελέγχου, μπορούν να συνδεθούν με έναν ενιαίο ελεγκτή θυρών. Οι συσκευές USB συνδέονται μαζικά μέσω των θυρών.

Πάντα υπάρχει ένας καταναμητής (hub) γνωστός ως αρχικός καταναμητής, ο οποίος είναι ενσωματωμένος στον ελεγκτή εισόδων. Υπάρχει και ο «διαμοιραστής» επιτρέποντας σε πολλαπλούς υπολογιστές να έχουν πρόσβαση στην ίδια περιφερειακή συσκευή, είτε μεταξύ των PC αυτόματα είτε χειροκίνητα. Ο διαμοιραστής χρησιμοποιείται περισσότερο σε μικρά γραφεία και εταιρείες. Μια ενιαία φυσική συσκευή USB μπορεί να αποτελείται από διάφορες υποσυσκευές που αναφέρονται ως οι βασικές συσκευές λειτουργίας, επειδή

κάθε μεμονωμένη συσκευή μπορεί να παρέχει διάφορες λειτουργίες, όπως σε μια ιστοκάμερα (τηλεοπτική λειτουργία συσκευών) ή σε ένα ενσωματωμένο μικρόφωνο (ακουστική λειτουργία συσκευών).

Η επικοινωνία των συσκευών USB είναι βασισμένη πάνω σε κανάλια. Τα κανάλια είναι συνδέσεις από την υποδοχή που καταλήγουν στη συσκευή και ονομάζονται «άκρα» (endpoints). Επίσης, το άκρο χρησιμοποιείται περιστασιακά για να αναφερθεί στο "κανάλι".

Μια συσκευή USB μπορεί να έχει μέχρι 32 συνολικά ενεργά κανάλια, 16 στην υποδοχή και 16 από τον ελεγκτή. Κάθε άκρο μπορεί να μεταφέρει δεδομένα σε μια κατεύθυνση μόνο, είτε προς είτε έξω από τη συσκευή, και έτσι κάθε "κανάλι" είναι ομοιοκατευθυνόμενο. Τα άκρα αυτά ομαδοποιούνται στις διεπαφές και κάθε διεπαφή συνδέεται με μια ενιαία λειτουργία συσκευών. Μια εξαίρεση σε αυτό είναι το άκρο μηδέν, το οποίο χρησιμοποιείται για τη διαμόρφωση των συσκευών και δεν συνδέεται με καμία διεπαφή. Όταν μια νέα συσκευή USB συνδέεται με μια υποδοχή, αρχίζει η διαδικασία απαρίθμησης USB. Η απαρίθμηση υφίσταται αρχικά επεξεργασία και μετά στέλνει ένα σήμα αναστοιχειοθέτησης στη συσκευή USB.

Η ταχύτητα της συσκευής USB καθορίζεται κατά τη διάρκεια της σηματοδότησης. Μετά από την αναστοιχειοθέτηση, οι πληροφορίες της κάθε USB διαβάζονται από τη συσκευή μέσω της υποδοχής της και αποδίδεται μία συγκεκριμένη διεύθυνση εύρους επτά bit στον ελεγκτή. Εάν η συσκευή υποστηρίζεται σωστά από την υποδοχή της, τότε οι πληροφορίες φορτώνονται και η συσκευή τίθεται σε κατάσταση διαμόρφωσης. Εάν η υποδοχή USB επανεκκινήσει, η διαδικασία απαρίθμησης επαναλαμβάνεται για όλες τις συνδεδεμένες συσκευές. Ο ελεγκτής υποδοχών καθορίζει τον δίαυλο για την επικοινωνία και έχει, συνήθως, κυκλική μορφή. Έτσι, καμία συσκευή USB δεν μπορεί να μεταφέρει οποιαδήποτε δεδομένα, όσον αφορά στον δίαυλο, χωρίς ένα ρητό αίτημα από την υποδοχή της.

3.4 Σχεδιασμός τυπωμένων κυκλωμάτων

Ειδικά όσον αφορά τον σχεδιασμό τυπωμένων κυκλωμάτων πρόκειται περισσότερο για τέχνη παρά επιστήμη. Ιδιαίτερα όταν τίθεται στόχος για υψηλή ακρίβεια (accuracy) σε συνδυασμό με χαμηλό επίπεδο θορύβου και μηδενική παρεμπόδιση από τα γειτονικά κυκλώματα. Κι αυτό γίνεται ακόμη εντονότερο όταν στο ίδιο τυπωμένο κύκλωμα πρέπει

να υπάρχουν τόσο ψηφιακά και αναλογικά (που είναι και κρισιμότερα) κυκλώματα, καθώς και χαμηλής και υψηλής (μερικές εκατοντάδες kHz έως και GHz) συχνότητας. Ιδιαίτερες πληροφορίες δίνουν οι περισσότεροι κατασκευαστές στα φύλλα τεχνικών προδιαγραφών (datasheets) του κάθε ολοκληρωμένου κυκλώματος καθότι έχουν πραγματοποιήσει αρκετές δοκιμές και κατευθύνουν προς τη σωστή κατεύθυνση ώστε να λειτουργεί το προϊόν τους στις βέλτιστες συνθήκες. Ωστόσο υπάρχουν κάποιοι γενικοί κανόνες που οφείλουν να ακολουθηθούν και λάθη που θα πρέπει να αποφεύγονται ώστε το τελικό αποτέλεσμα να προσεγγίζει τις επιθυμητές προδιαγραφές [49–54].

Σε γενικές γραμμές η ακρίβεια μπορεί να διασφαλισθεί διαμέσου:

- της κατανόησης των «κρυφών» εξαρτημάτων (παράσιτη αντίσταση, χωρητικότητα και επαγωγή)
- της καταπολέμησης του θορύβου (αλληλοπαρεμβολές ψηφιακών και αναλογικών κυκλωμάτων, ηλεκτρομαγνητική παρεμπόδιση, ραδιοσυχνότητες (EMI/RFI))
- του σχεδιασμού καλής «γείωσης» (κοινό του κυκλώματος)
- της θερμικής σταθερότητας
- της ελαχιστοποίησης των ρευμάτων διαρροής και
- της σωστής οργάνωσης των τμημάτων της ηλεκτρονικής πλακέτας.

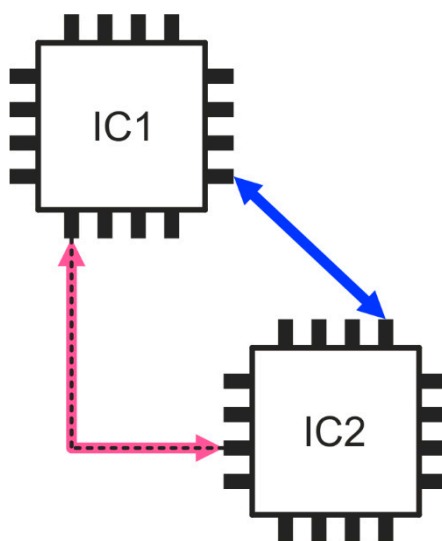
3.4.1 Ακολουθώντας το ρεύμα

Αρχικά πρέπει κανείς να γνωρίζει τη διαφορετική συμπεριφορά των ρευμάτων επιστροφής ανάλογα με το αν προέρχονται από χαμηλής ή υψηλής συχνότητας σήματα (π.χ. ένα σήμα που ανοιγοκλείνει έναν διακόπτη αργά ή γρήγορα). Ωστόσο και στις δύο περιπτώσεις το ρεύμα επιστροφής ακολουθεί την πορεία με τη χαμηλότερη τιμή εμπέδησης.

Ας υποθεθεί ένα ενιαίο επίπεδο χαλκού αφιερωμένο εξ ολοκλήρου στο κοινό του κυκλώματος και ότι κάθε ολοκληρωμένο κυκλώματος (IC) συνδέεται με το κοινό του κυκλώματος κοντά στον ακροδέκτη του εκάστοτε σήματος. Τότε τα ρεύματα επιστροφής πρέπει να πάνε από το κοινό του ενός ολοκληρωμένου (IC1) στο κοινό του άλλου (IC2).

Δεδομένου ότι υπάρχει ένα ενιαίο επίπεδο χαλκού κοινού του κυκλώματος, το μονοπάτι της μικρότερης εμπέδησης, (αντίστασης για το συνεχές ρεύμα), θα είναι μια ευθεία

γραμμή (το μπλε βέλος στο Σχήμα 3.10). Σε σήματα υψηλής συχνότητας η αμοιβαία επαγωγή μεταξύ του ίχνους του σήματος και του επιπέδου του κοινού του κυκλώματος κάτω από αυτό κάνει το μονοπάτι της μικρότερης εμπέδησης να είναι ακριβώς κάτω από το ίχνος (ροζ εστιγμένο βέλος στο Σχήμα 3.10). Έτσι, τα σήματα υψηλής συχνότητας έχουν ρεύμα επιστροφής που ακολουθεί ακριβώς την πορεία του σήματος, ενώ τα χαμηλής συχνότητας επιστρέφουν στο κοινό του κυκλώματος ακολουθώντας τη μικρότερη δυνατή διαδρομή.

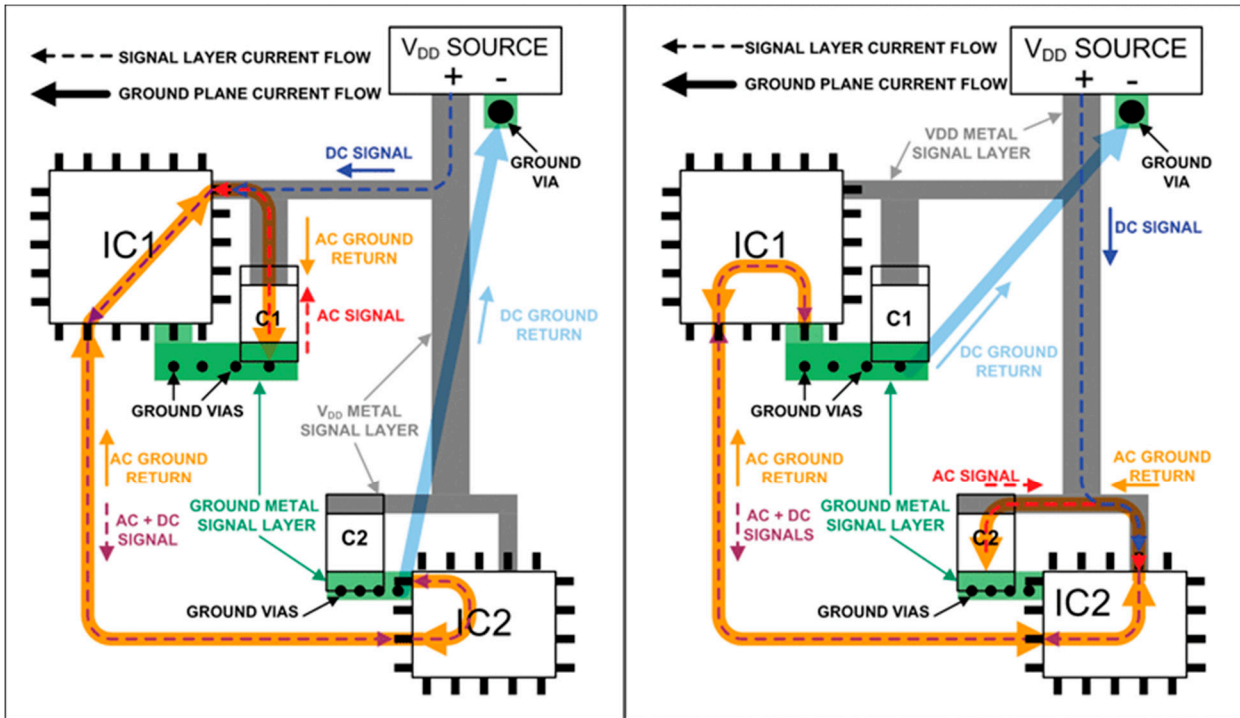


Σχήμα 3.10: Η πορεία της μικρότερης εμπέδησης, ροζ εστιγμένο – υψηλής συχνότητας και μπλε – χαμηλής συχνότητας σήμα [52].

Ακολουθώντας αυτή τη βασική αρχή μπορεί κανείς να αποφύγει τη δημιουργία βρόχων γείωσης και να ελαχιστοποιήσει τα ρεύματα διαρροής που με ευκολία μπορούν να υποβαθμίσουν την ακρίβεια ενός ευαίσθητου αναλογικού τμήματος.

3.4.2 Ελαχιστοποίηση παρεμβολών

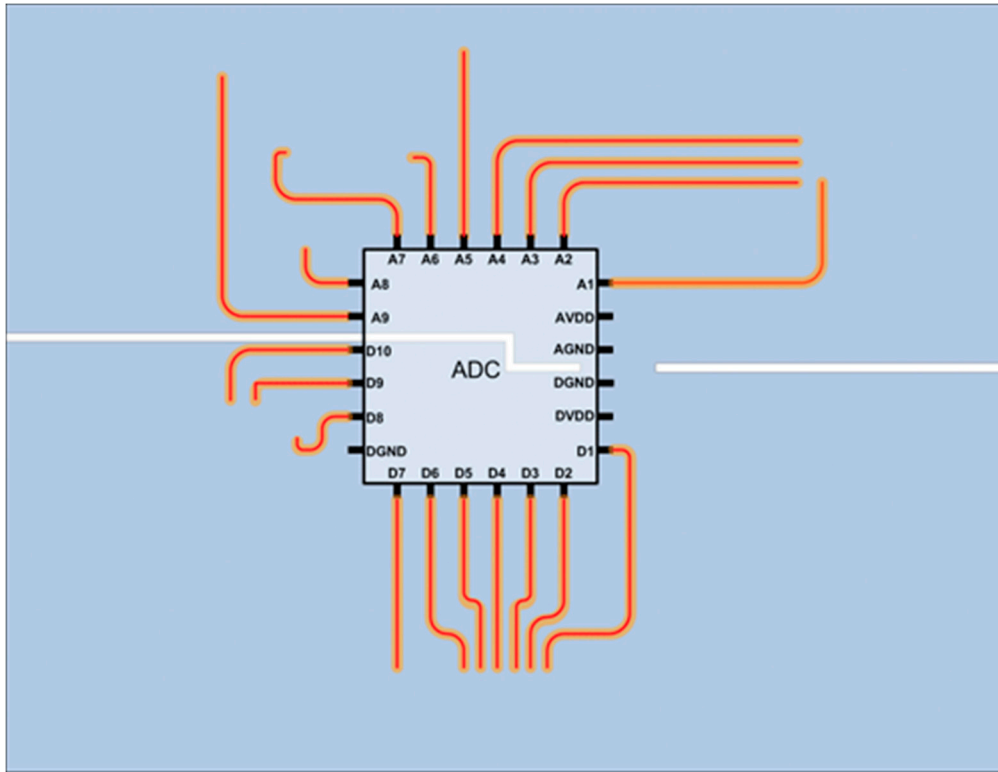
Η ελαχιστοποίηση των παρεμβολών μεταξύ των σημάτων μπορεί να ελαχιστοποιηθεί από τη χρήση πυκνωτών εξομάλυνσης (bypass). Αυτοί οι πυκνωτές ουσιαστικά διατηρούν την τροφοδοσία ενός εξαρτήματος σταθερή, απαλλαγμένη από στιγμιαίες υπερτάσεις ή υποτάσεις (σαν φίλτρα) και στα υψηλής συχνότητας σήματα δρουν ως «δρόμος» επιστροφής των ρευμάτων προς το κοινό του κυκλώματος, ενώ στα δε χαμηλής συχνότητας σήματα δρουν ως «φραγμός» (Σχήμα 3.11).



Σχήμα 3.11: Διαδρομή σημάτων και ρευμάτων επιστροφής με χρήση πυκνωτών εξομάλυνσης [53].

Στο σημείο αυτό πρέπει να γίνει κατανοητό ότι μια περιοχή του κοινού του κυκλώματος (ground plane), δεν είναι ισοδυναμική. Εξαιτίας της (παράσιτης) αντίστασης που διαθέτει, τα ρεύματα επιστροφής από τα αναλογικά και ψηφιακά κυκλώματα θα δημιουργούν διαφορετικές πτώσεις τάσης και θα αλληλεπιδρούν μεταξύ τους δημιουργώντας διαφορετική τάση αναφοράς (το κοινό του κυκλώματος). Μια διαφορά π.χ. 3 mV μπορεί να καταστρέψει την ακρίβεια μέτρησης σε ένα ευαίσθητο αναλογικό κύκλωμα.

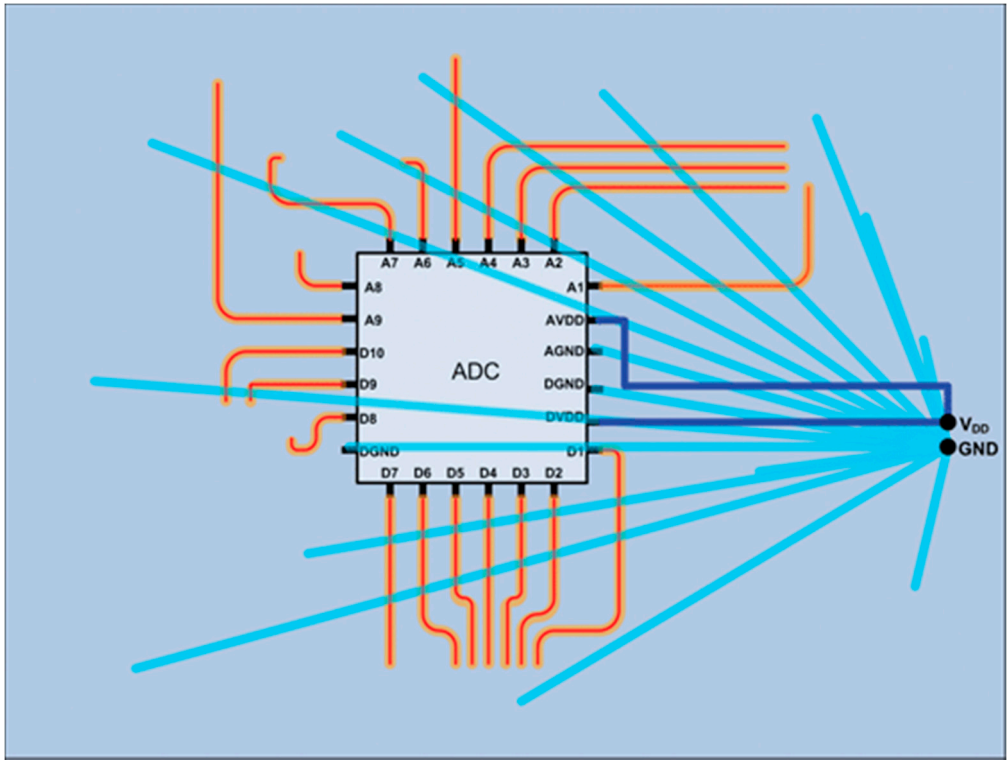
Πολλές φορές σε ολοκληρωμένα κυκλώματα που χειρίζονται τόσο αναλογικά όσο και ψηφιακά σήματα (ιδιαίτερα όταν αυτά λειτουργούν προσδιοριστικά) επιβάλλεται η ύπαρξη μοναδικής σύνδεσης του αναλογικού και ψηφιακού κοινού (“ground”) ακριβώς πάνω στο ίδιο το τσιπ (Σχήμα 3.12), ώστε να εκμηδενίζεται η μεταξύ τους διαφορά δυναμικού.



Σχήμα 3.12 Το αναλογικό τμήμα και το ψηφιακό τμήμα ενός τσιπ δεν μοιράζονται το ίδιο ρεύμα επιστροφής παρά μόνο εσωτερικά στο ίδιο το τσιπ [53].

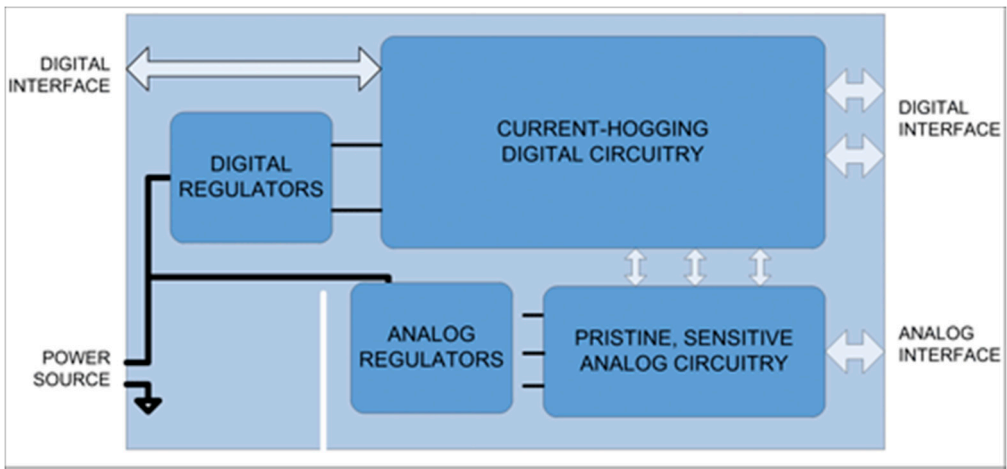
3.4.3 Πολυσύνθετα συστήματα

Ωστόσο σε συστήματα που περιλαμβάνουν πολλά αναλογικά και ψηφιακά μέρη (πολλά τσιπ) υπάρχει συνήθως μια ολόκληρη πλευρά πλακέτας (χαλκός) αφιερωμένη στο κοινό του κυκλώματος (Σχήμα 3.13) και με έξυπνη οργάνωση και διαχωρισμό των διαφόρων τμημάτων του συστήματος επιτυγχάνεται ένα κοινό σημείο αναφοράς για όλα τα συστήματα, χωρίς ωστόσο να επιμολύνονται τα ευαίσθητα αναλογικά τμήματα από τα θορυβώδη σήματα των ψηφιακών τμημάτων.



Σχήμα 3.13: Ενοποιημένο επίπεδο χαλκού για το κοινό του κυκλώματος. Τα ρεύματα επιστροφής ακολουθούν πάντα τη συντομότερη διαδρομή χωρίς πρόβλημα [54].

Για παράδειγμα στο Σχήμα 3.14 υπάρχει ένα κενό στον χαλκό του κοινού κυκλώματος ακριβώς δίπλα στα αναλογικά τροφοδοτικά. Αυτό το κενό «αναγκάζει» τα ψηφιακά ρεύματα να επιστρέψουν προς το κοινό του κυκλώματος αποφεύγοντας την περιοχή των ευαίσθητων αναλογικών κυκλωμάτων, διότι θα επιλέξουν τη συντομότερη διαδρομή (με τη μικρότερη εμπέδηση).



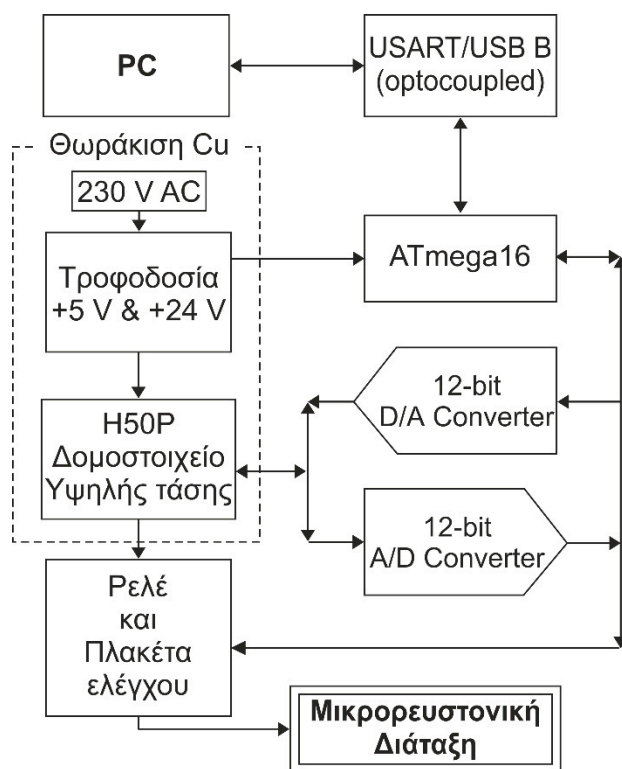
Σχήμα 3.14: Διαχωρισμός και οργάνωση των τμημάτων ενός σύνθετου συστήματος [54].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΓΕΝΝΗΤΡΙΑ ΥΨΗΛΗΣ ΤΑΣΗΣ ΜΕ ΔΙΑΣΥΝΔΕΣΗ USB

4.1 Γενικά για τη γεννήτρια υψηλής τάσης

Για τον έλεγχο της ροής των ουσιών προς τον ανιχνευτή, κατασκευάστηκε μια γεννήτρια υψηλής τάσης. Ενώ θα μπορούσε κανείς να προμηθευτεί μια γεννήτρια υψηλής τάσης από το εμπόριο, προτιμήθηκε η κατασκευή για λόγους κόστους, καλύτερου ελέγχου, ενοποίησης της εφαρμογής ελέγχου τόσο της υψηλής τάσης όσο και του ανιχνευτή, αλλά και εξαιτίας της ανάγκης απομόνωσης του κοινού (common ground) των κυκλωμάτων ώστε να αποφευχθεί ο θόρυβος από το ηλεκτρικό πεδίο. Στο Σχήμα 4.1 που ακολουθεί φαίνεται το σχηματικό διάγραμμα (block diagram) της γεννήτριας υψηλής τάσης.



Σχήμα 4.1: Τμηματικό διάγραμμα της κατασκευασμένης γεννήτριας υψηλής τάσης.

Ο «εγκέφαλος» της γεννήτριας υψηλής τάσης είναι ένας μικροελεγκτής ATmega16 της ATMEL. Ουσιαστικά πρόκειται για ένα ολοκληρωμένο κύκλωμα που διαθέτει επεξεργαστή, μνήμη RAM, Flash και EEPROM, ψηφιακές εισόδους και εξόδους, χρονιστές και ενσωματώνει πρωτόκολλα επικοινωνίας.

Ένα εκ των πρωτοκόλλων επικοινωνίας που χρησιμοποιείται για τη διασύνδεση με άλλα εξωτερικά περιφερειακά είναι το πρωτόκολλο SPI (Serial Peripheral Interface). Ο μικροελεγκτής χρησιμοποιεί το SPI για να επικοινωνήσει με δύο πολύ χρήσιμα εξωτερικά εξαρτήματα, τον αναλογικοψηφιακό μετατροπέα (ADC – Analog to Digital Converter) και τον ψηφιακοαναλογικό μετατροπέα (DAC – Digital to Analog Converter). Αυτά τα ολοκληρωμένα κυκλώματα διασυνδέουν τον κόσμο που αντιλαμβανόμαστε με τα ηλεκτρονικά κυκλώματα του μικροελεγκτή. Ο ADC μετατρέπει μια τάση (π.χ. από κάποιον αισθητήρα) που αισθάνεται στην είσοδό του σε μια ψηφιακή λέξη που στη συνέχεια ο μικροελεγκτής μπορεί να διαχειρισθεί με ευκολία. Αντίστροφα ο DAC μετατρέπει μια ψηφιακή λέξη σε πραγματική τάση στην έξοδό του ώστε να παράγει ένα αναλογικό σήμα (π.χ. ελέγχου).

Ένα άλλο περιφερειακό επικοινωνίας, επίσης σειριακό, που διαθέτει ο μικροελεγκτής και χρησιμοποιείται είναι το USART (Universal Synchronous Asynchronous Receiver Transmitter). Με αυτό το περιφερειακό ο μικροελεγκτής δέχεται τις εντολές από τον ηλεκτρονικό υπολογιστή (μέσω ενός ενδιάμεσου συστήματος) και αποστέλλει προς τα πίσω (τον Η/Υ δηλαδή) τις πληροφορίες που του ζητήθηκαν.

Αυτά τα τέσσερα μέρη της γεννήτριας υψηλής τάσης χρησιμοποιούνται για τον προγραμματισμό και την παρακολούθηση ενός δομοστοιχείου (module) υψηλής τάσης της εταιρείας EMCO. Το μοντέλο H50P είναι η «καρδιά» της γεννήτριας υψηλής τάσης. Δέχεται μια αναλογική τάση ελέγχου από 0 έως +5 V και αποδίδει στην έξοδό του μια θετική τάση από 0 έως 5000 V. Διαθέτει επίσης μια δεύτερη έξοδο για την παρακολούθηση (monitor) της υψηλής τάσης εξόδου που έχει εύρος υποχιλιοπολλαπλάσιο της υψηλής τάσης. Η μέγιστη ισχύς που μπορεί να παρέχει είναι 15 W και επαρκεί για πειράματα ηλεκτροφόρησης. Οι θορυβώδεις τροφοδοσίες (παλμοτροφοδοτικό +24 V) καθώς και το δομοστοιχείο υψηλής τάσης εσωκλείστηκαν σε μια «ασπίδα» από χαλκό για τη θωράκιση των υπολοίπων στοιχείων της γεννήτριας υψηλής τάσης από τον θόρυβο.

Για τη διασύνδεση του Η/Υ ελέγχου με τη γεννήτρια υψηλής τάσης κατασκευάστηκε ένα ενδιάμεσο κύκλωμα που μετατρέπει τη σειριακή επικοινωνία USART σε USB (Universal Serial Bus). Για τη σύνδεση των σημάτων με το ολοκληρωμένο κύκλωμα μετατροπής χρησιμοποιήθηκαν οπτικοί συζεύκτες (optocouplers) που ουσιαστικά απομονώνουν το

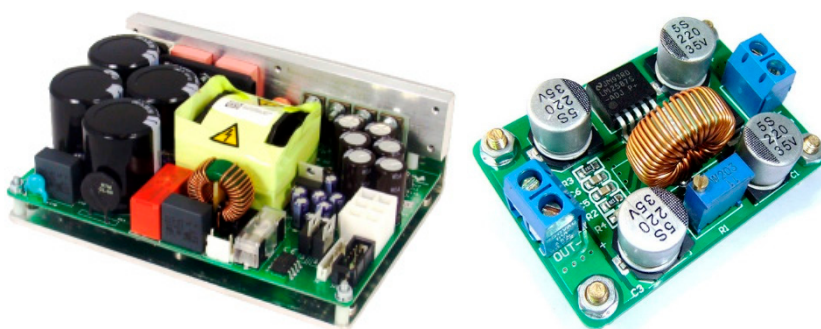
κοινό των διαφορετικών κυκλωμάτων. Δηλαδή δεν μπορούν να κυκλοφορήσουν υψηλές τάσεις προς τα κυκλώματα του Η/Υ.

Στη συνέχεια η παρεχόμενη υψηλή τάση οδηγείται προς τη μικροευστονική διάταξη διαμέσου μιας πλακέτας ελέγχου ηλεκτρονόμων που κατασκευάστηκε προκειμένου να είναι εφικτή η εφαρμογή της υψηλής τάσης ανά δεξαμενή και με αντιστροφή της πολικότητας της τάσης (εφόσον απαιτείται). Έτσι, μόνο με μια γεννήτρια υψηλής τάσης μπορεί κανείς να κάνει εισαγωγή του δείγματος και να το «κινήσει» προς όλες τις κατευθύνσεις.

4.2 Τροφοδοσία

Όλα τα ηλεκτρονικά συστήματα χρειάζονται ενέργεια για να λειτουργήσουν. Έτσι, για τη γεννήτρια υψηλής τάσης αξιοποιήθηκε ένα παλμοτροφοδοτικό +24 V για να τροφοδοτήσει το δομοστοιχείο υψηλής τάσης H50P και ένα σταθεροποιημένο γραμμικό τροφοδοτικό βασισμένο στο γνωστό LM7805 για να τροφοδοτήσει με +5 V τα υπόλοιπα μέρη του συστήματος.

Ένα παλμοτροφοδοτικό (όπως στην Εικόνα 4.1) είναι ένα ηλεκτρονικό τροφοδοτικό που χρησιμοποιεί ένα «διακοπτόμενο» στοιχείο για τη μετατροπή της ηλεκτρικής ισχύος με αποδοτικό τρόπο. Όπως και άλλα τροφοδοτικά, ένα παλμοτροφοδοτικό μεταφέρει ισχύ από μία πηγή (για παράδειγμα την οικιακή πρίζα των 230 V AC) σε ένα φορτίο (όπως ο ηλεκτρονικός υπολογιστής), μετατρέποντας όμως τα χαρακτηριστικά του ρεύματος και της τάσης.

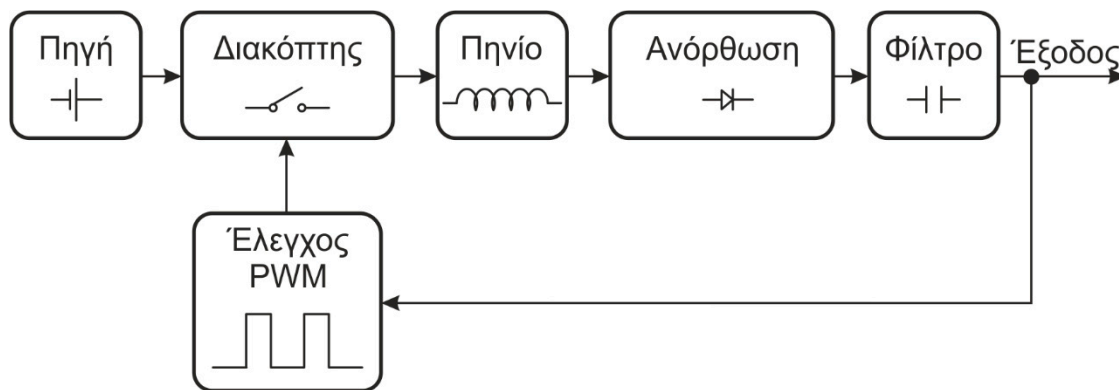


Εικόνα 4.1: Παλμοτροφοδοτικά – το πηνίο παίζει ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο ως αποθήκη ενέργειας [55].

Σε αντίθεση με ένα γραμμικό τροφοδοτικό το τρανζίστορ εξόδου συνεχώς περνά από την κατάσταση κόρου στην κατάσταση αποκοπής. Ο χρόνος ο οποίος περνά στη γραμμική του περιοχή, που είναι και η περιοχή που καταναλώνει την περισσότερη ενέργεια είναι

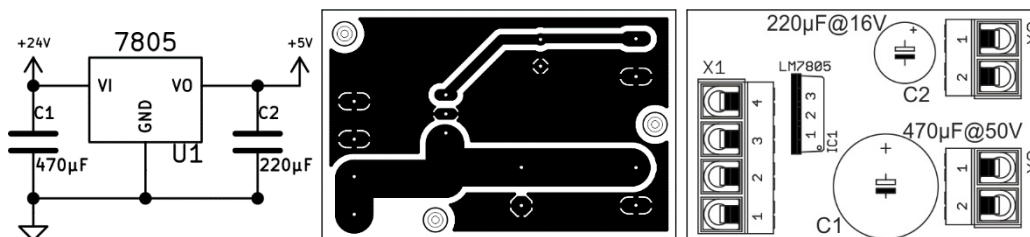
πολύ μικρός. Ιδανικά, ένα παλμοτροφοδοτικό δεν θα καταναλώνει καθόλου ενέργεια σε αντίθεση με ένα γραμμικό τροφοδοτικό που συνεχώς καταναλώνεται ενέργεια πάνω στο στοιχείο εξόδου.

Ο έλεγχος της τάσης στην έξοδο ενός παλμοτροφοδοτικού επιτυγχάνεται με τον χρόνο που είναι ενεργοποιημένο το “διακοπτόμενο” στοιχείο, προς τον χρόνο που παραμένει ανενεργό (Duty Cycle ή Κύκλος Εργασίας). Εάν δηλαδή έχουμε διαμόρφωση εύρους παλμών ή PWM (Pulse Width Modulation), θα επιτυγχάνεται έλεγχος της τάσης εξόδου.



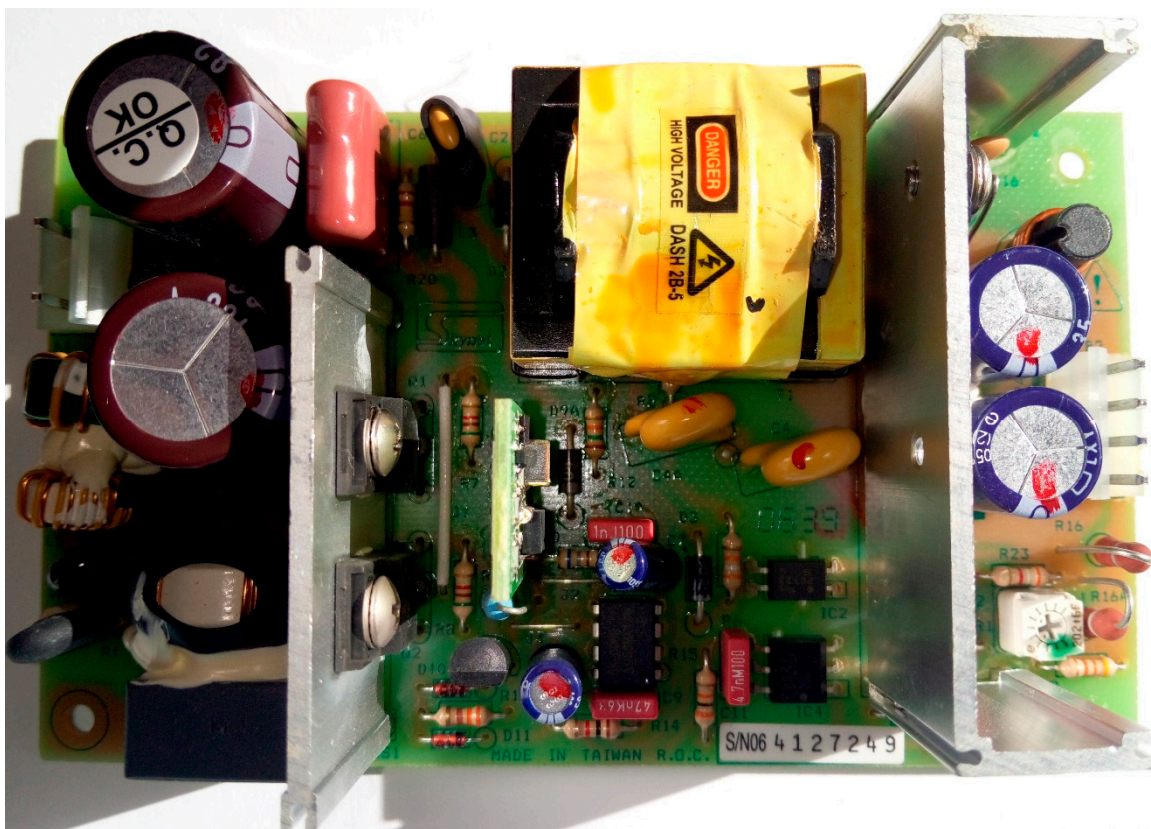
Σχήμα 4.2: Τυπικό τμηματικό διάγραμμα παλμοτροφοδοτικών.

Η τάση εξόδου του παλμοτροφοδοτικού φτάνει στην είσοδο του LM7805 που τη σταθεροποιεί στα +5 V (Σχήμα 4.3). Ο πυκνωτής C1 απλά λειτουργεί σαν αποθήκη ενέργειας για το LM7805, ενώ ο C2 σταθεροποιεί και φιλτράρει την έξοδο των +5 V.

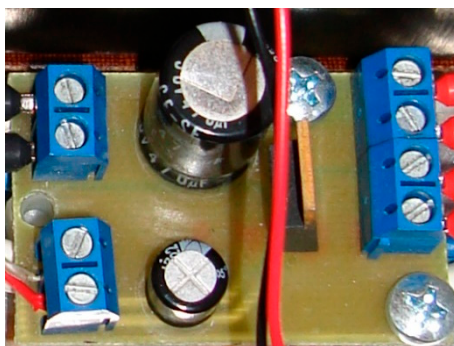


Σχήμα 4.3: Κύκλωμα (αριστερά), τυπωμένο κύκλωμα (κέντρο) και θέση εξαρτημάτων (δεξιά) σταθεροποιημένου γραμμικού τροφοδοτικού με το LM7805 για τάση εξόδου +5 V.

Στις επόμενες εικόνες (Εικόνα 4.2 και Εικόνα 4.3) φαίνονται φωτογραφίες από τα βοηθητικά τροφοδοτικά του συστήματος υψηλής τάσης.



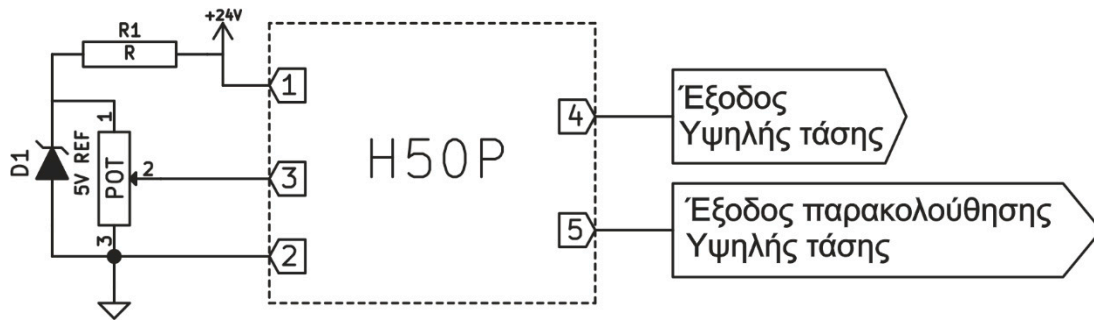
Εικόνα 4.2: Φωτογραφία παλμοτροφοδοτικού με τάση εξόδου +24 V [56].



Εικόνα 4.3: Φωτογραφία γραμμικού σταθεροποιημένου τροφοδοτικού με τάση εξόδου +5 V.

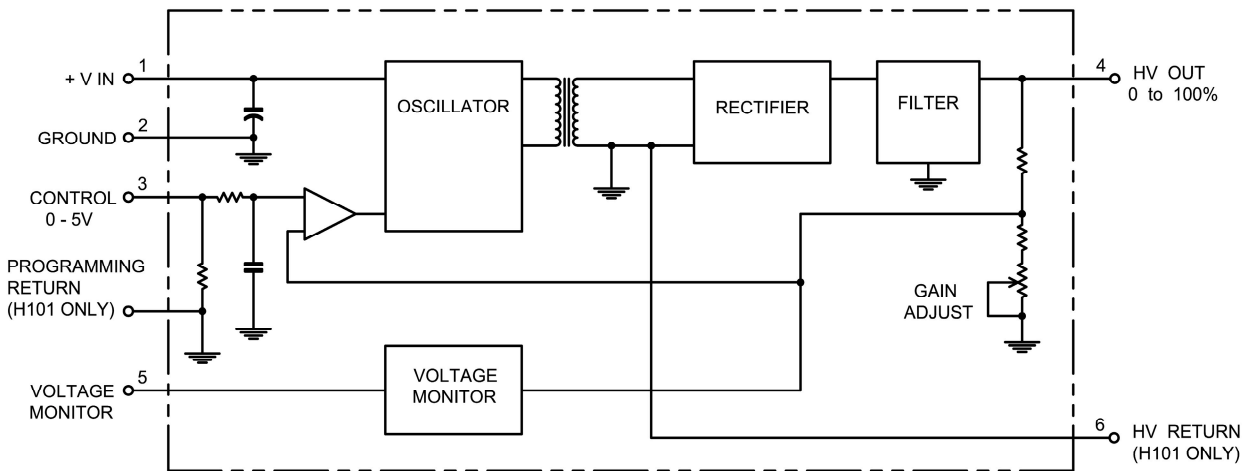
4.3 Δομοστοιχείο υψηλής τάσης H50P

Το δομοστοιχείο (module) H50P της εταιρείας EMCO, διαθέτει πέντε ακροδέκτες και μπορεί να προγραμματιστεί ώστε να προσφέρει τάσεις από 0 έως +5000 V. Στο Σχήμα 4.4 φαίνεται η τυπική εφαρμογή του. Το ποτενσιόμετρο (POT) ορίζει την τάση προγραμματισμού, ώστε να προκύψει στην έξοδό του ανάλογη υψηλή τάση (επί χίλια). Στην παρούσα διατριβή για τον ορισμό της τάσης προγραμματισμού χρησιμοποιήθηκε η τάση εξόδου του DAC MAX5306 (§4.5.1).



Σχήμα 4.4: Τυπική εφαρμογή χρήσης του H50P. Ο ακροδέκτης 3 χρησιμοποιείται για τον προγραμματισμό της υψηλής τάσης.

Πρόκειται για ένα σχετικά μικρού μεγέθους σταθεροποιημένο τροφοδοτικό μέγιστης ισχύος 15 W. Χάρης στην υψηλής εμπέδησης είσοδο προγραμματισμού του, μπορεί να προγραμματιστεί 100% από έναν ψηφιακοαναλογικό μετατροπέα (MAX5306). Επίσης, διαθέτει έξοδο παρακολούθησης της τάσης εξόδου με εύρος 0 έως +5 V κατά αναλογία με τα 0 έως +5000 V υψηλής τάσης. Επίσης, διαθέτει ενσωματωμένες προστασίες που αφορούν βραχυκύκλωμα, σπινθηρισμό και αντιστροφή πολικότητας.



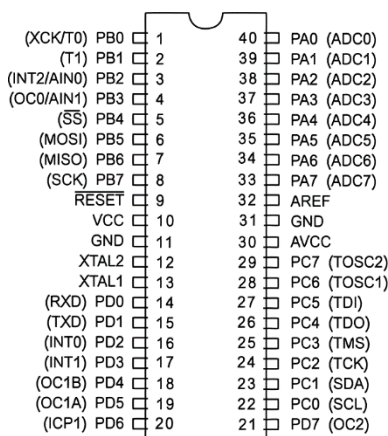
Σχήμα 4.5: Κύκλωμα δομοστοιχείου H50P για την παραγωγή υψηλής τάσης [57].

Αναλύοντας το κύκλωμά του (Σχήμα 4.5) αντιλαμβάνεται κανείς τον τρόπο λειτουργίας του. Πέρα από την τάση τροφοδοσίας που είναι απαραίτητη για τη λειτουργία, υπάρχει ένας ταλαντωτής (oscillator) η συχνότητα του οποίου καθορίζει την τάση εξόδου. Οι ομοιότητες με την αρχή λειτουργίας των παλμοτροφοδοτικών είναι πολλές. Η τάση προγραμματισμού συγκρίνεται συνεχώς με ένα κλάσμα της τάσης εξόδου από τον τελεστικό ενισχυτή ακριβώς πριν την είσοδο του ταλαντωτή. Έτσι, γίνεται η απαιτούμενη διόρθωση στη συχνότητα ταλάντωσης. Η τάση στα άκρα του μετασχηματιστή (πηνίο) ανορθώνεται

και φιλτράρεται ώστε πλέον να είναι συνεχής τάση και απαλλαγμένη από τη συχνότητα ταλάντωσης και τις αρμονικές αυτής. Επίσης, το ίδιο κλάσμα της τάσης εξόδου παρέχεται ως έξοδος για τον έλεγχο και παρακολούθηση της τάσης εξόδου.

4.4 Μικροελεγκτής ATmega16

Ο μικροελεγκτής ATmega16 της ATMEL αποτελεί τον «εγκέφαλο» που ελέγχει τη λειτουργία του τροφοδοτικού υψηλής τάσης. Στο Σχήμα 4.6, φαίνεται η διάταξη των ακροδεκτών του (pinout).



Σχήμα 4.6: Διάταξη ακροδεκτών του μικροελεγκτή ATmega16 [47].

Ο μικροελεγκτής διαθέτει 4 θύρες επικοινωνίας (PORTA, PORTB, PORTC, PORTD) που αποτελούνται από 8 ακροδέκτες η καθεμία (PX0 – PX7) και άρα 8 εξόδους ή εισόδους. Η θύρα PORTA έχει προγραμματιστεί ως θύρα ψηφιακών εξόδων και τα λογικά σήματα χρησιμοποιούνται αποκλειστικά για τον έλεγχο των ηλεκτρονόμων που δρομολογούν την υψηλή τάση στη μικροευστονική διάταξη. Αν και όπως θα φανεί στη συνέχεια αξιοποιούνται μόνο οι 4 εξοδοί υπάρχουν άλλες 4 διαθέσιμες για να οδηγήσουν επιπλέον 4 ηλεκτρονόμους. Η θύρα PORTB χρησιμοποιείται αποκλειστικά για την επικοινωνία με τα εξωτερικά περιφερειακά που χρησιμοποιούν το πρωτόκολλο SPI.

Αυτά τα εξωτερικά περιφερειακά είναι ο ψηφιακοαναλογικός μετατροπέας (DAC) MAX5306 και αναλογικοψηφιακός μετατροπέας (ADC) MAX1272. Προτιμήθηκαν από τα αντίστοιχα εσωτερικά περιφερειακά του μικροελεγκτή λόγω της ταχύτητας αλλά κυρίως εξαιτίας της υψηλότερης ανάλυσης (resolution) (10-bit μέγιστη ανάλυση του ATmega16 έναντι 12-bit των εξωτερικών περιφερειακών). Έτσι, η τάση προγραμματισμού για το H50P που είναι από 0 – +5 V με τα 12-bit μπορεί να αναλυθεί σε $(2^{12} - 1) = 4095$ βήματα.

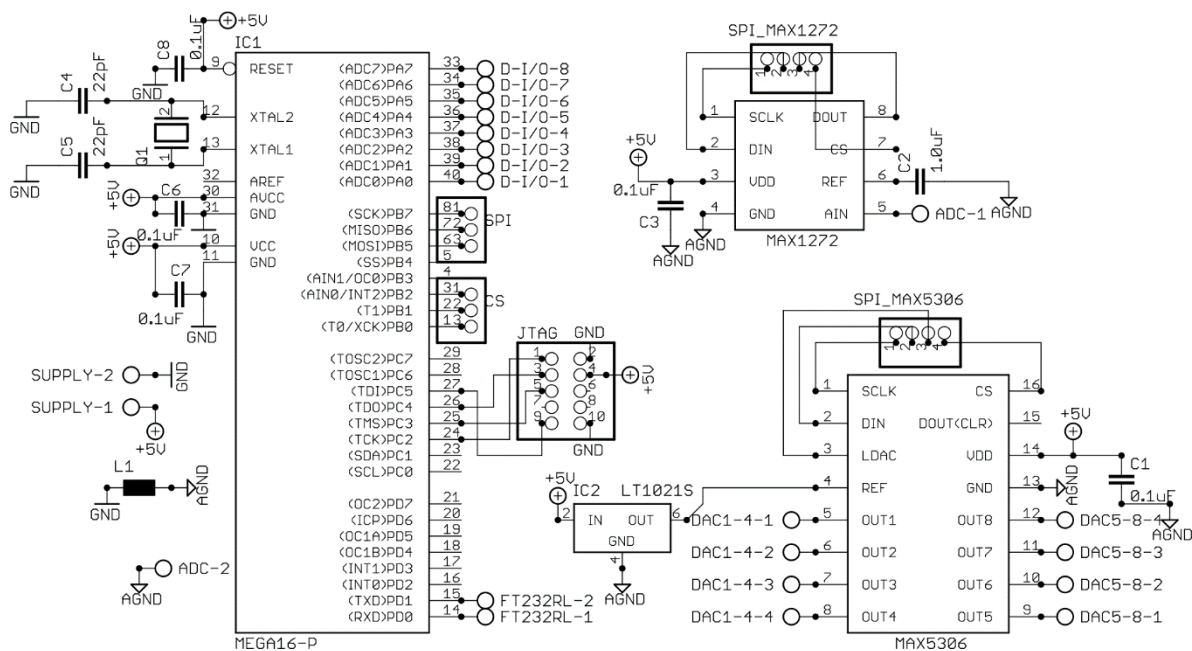
Στον ακροδέκτη με όνομα REF ο MAX5306 μπορεί να δεχθεί μια τάση αναφοράς που ουσιαστικά ορίζει την πλήρη κλίμακά του. Συνάμα για να προστατευθεί το δομοστοιχείο H50P από ακραίες καταστάσεις, προτιμήθηκε να χρησιμοποιηθεί ως τάση αναφοράς το ολοκληρωμένο MAX6164, με τάση εξόδου τα +4,096 V. Έτσι, το βήμα μεταβολής του δυναμικού υψηλής τάσης είναι 1 V και η μέγιστη τάση είναι +4095 V.

Το ολοκληρωμένο MAX6164 είναι τάση αναφοράς, χαμηλής διαρροής, ακριβείας και μικροϊσχύος. Διαθέτει ένα ιδιαίτερο κύκλωμα διόρθωσης και αντιστάσεις λεπτής μεμβράνης (thin film) ρυθμισμένες με λέιζερ (laser trimmed) με αποτέλεσμα έναν πολύ χαμηλό θερμικό συντελεστή 5 ppm/°C (max) και αρχική ακρίβεια ±2 mV (max).

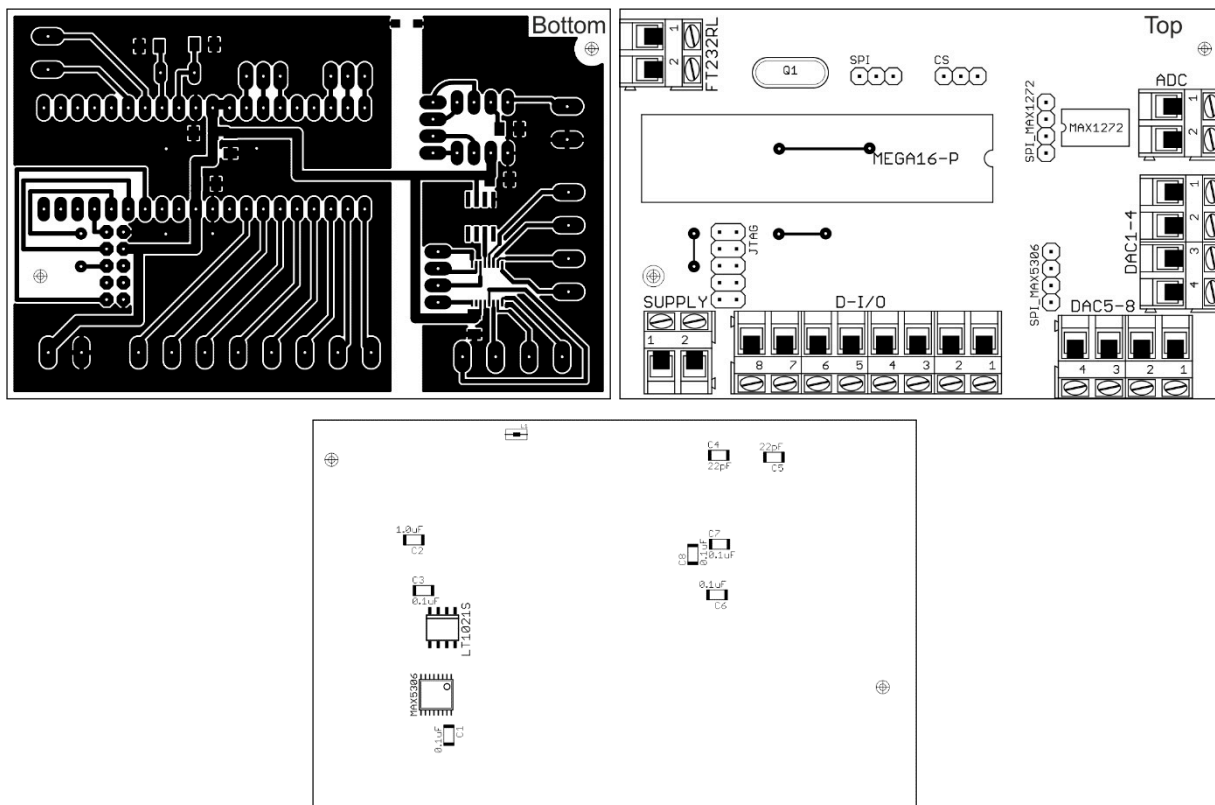
Επίσης, ο MAX5306 διαθέτει 8 εξόδους που σημαίνει ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προγραμματισμό επιπλέον 7 πηγών υψηλής τάσης.

Η θύρα PORTC έχει 4 ακροδέκτες που χρησιμοποιούνται για τον προγραμματισμό του μικροελεγκτή χωρίς να απαιτείται η απομάκρυνσή του από το τυπωμένο κύκλωμα ενώ από τη θύρα PORTD χρησιμοποιούνται μόνο 2 ακροδέκτες για το πρωτόκολλο επικοινωνίας USART που χρησιμοποιεί ο μικροελεγκτής για την επικοινωνία με τον H/Y.

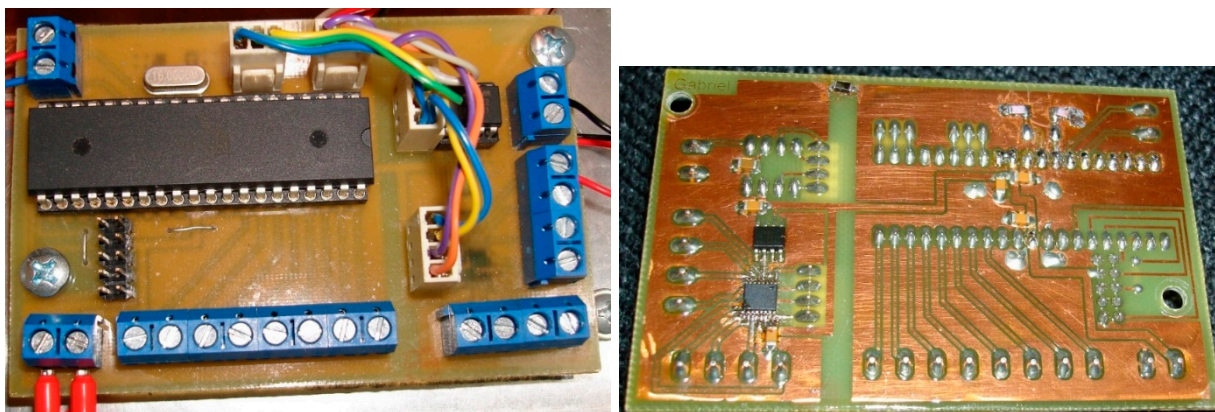
Στα επόμενα σχήματα και εικόνες φαίνονται το κύκλωμα ελέγχου του δομοστοιχείου H50P (Σχήμα 4.7) και το αντίστοιχο τυπωμένο κύκλωμα (Σχήμα 4.8), καθώς και οι φωτογραφίες (Εικόνα 4.4) της τελικής ιδιοκατασκευασμένης (in-house) ηλεκτρονικής πλακέτας.



Σχήμα 4.7: Κύκλωμα ελέγχου της γεννήτριας υψηλής τάσης.



Σχήμα 4.8: Τυπωμένο κύκλωμα ελέγχου γεννήτριας υψηλής τάσης. Πάνω αριστερά: χαλκός κάτω όψης, πάνω δεξιά: χαλκός και θέσεις εξαρτημάτων άνω όψης. Κάτω: αντεστραμμένες οι θέσεις εξαρτημάτων κάτω όψης.



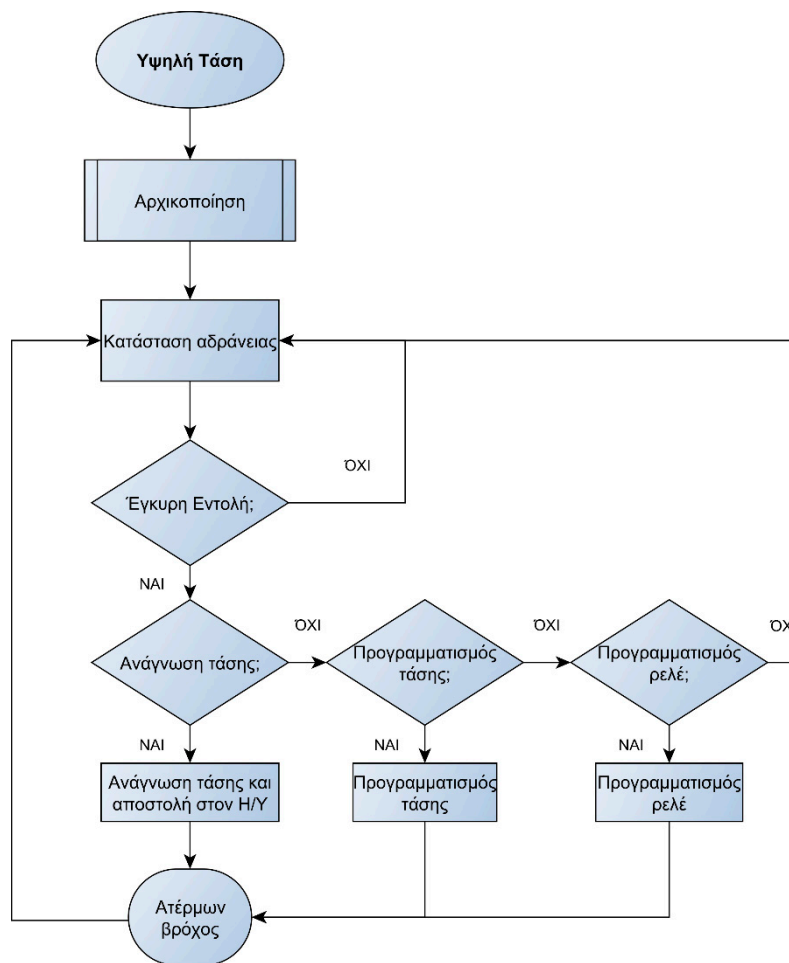
Εικόνα 4.4: Αριστερά η φωτογραφία άνω όψης του κατασκευασμένου τυπωμένου κυκλώματος για τον έλεγχο της γεννήτριας υψηλής τάσης. Δεξιά η φωτογραφία κάτω όψης του κατασκευασμένου τυπωμένου κυκλώματος, όπου υπάρχουν επίσης και τα ολοκληρωμένα (μαύρου χρώματος) MAX5306 (ADC) και MAX6164 (τάση αναφοράς +4,096 V).

4.4.1 Πηγαίος κώδικας μικροελεγκτή

Ο πηγαίος κώδικας παρατίθεται στο παράρτημα (§I). Εκεί μπορεί κανείς να εξετάσει λεπτομερώς τον πηγαίο κώδικα που εκτελείται από τον μικροελεγκτή ώστε να δημιουργηθούν οι κατάλληλες τάσεις, να δρομολογηθούν σωστά και να καταγραφεί η παρακολουθούμενη έξοδος του δομοστοιχείου υψηλής τάσης. Στη παράγραφο §4.4.1.1 παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής του πηγαίου κώδικα.

4.4.1.1 Διάγραμμα ροής πηγαίου κώδικα

Στο διάγραμμα ροής (flowchart – Σχήμα 4.9) αναπαρίσταται ο αλγόριθμος ή η λογική πάνω στην οποία είναι «χτισμένος» ο πηγαίος κώδικας. Έτσι, φαίνονται τα βήματα που ακολουθούνται ως κουτιά που συνδέονται μεταξύ τους με βέλη, τα οποία δείχνουν τη ροή των δεδομένων. Τα διαγράμματα ροής χρησιμοποιούνται στην ανάλυση, τον σχεδιασμό, την τεκμηρίωση ή τον έλεγχο μιας διαδικασίας ή ενός προγράμματος σε διάφορα πεδία.



Σχήμα 4.9: Διάγραμμα ροής του πηγαίου κώδικα που εκτελείται από τον μικροελεγκτή της γεννήτριας υψηλής τάσης.

4.5 Προγραμματισμός υψηλής τάσης

Ο προγραμματισμός της εξόδου της υψηλής τάσης γίνεται με τη βοήθεια του ψηφιακοαναλογικού μετατροπέα MAX5306 που παράγει μια συγκεκριμένη τάση στην είσοδο του δομοστοιχείου H50P ώστε να παραχθεί η χιλιοπολλαπλάσια τάση.

4.5.1 Ψηφιακοαναλογικός μετατροπέας – MAX5306

Το ολοκληρωμένο τσιπ MAX5306 είναι ένας ψηφιακοαναλογικός μετατροπέας (DAC) ανάλυσης (resolution) 12-bit, οκτώ καναλιών, χαμηλής ισχύος, σε πακέτο 16-ακροδεκτών (σε μορφή TSSOP για εξοικονόμηση χώρου).

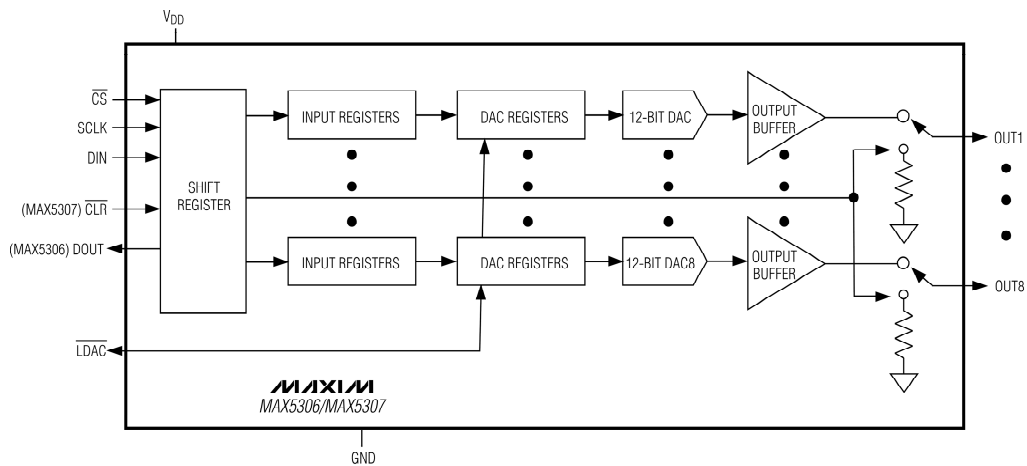
Η ευρεία περιοχή λειτουργίας από +2,7 V έως +5,5 V και κατανάλωση μικρότερη από 215 μA (max) το καθιστούν εξαιρετική επιλογή για χαμηλής ισχύος και χαμηλής τάσης εφαρμογές. Η χαμηλή ενέργεια (2 nV/s) μετάβασης από τη μια τάση σε άλλη το καθιστά ιδανικό για τον ψηφιακό έλεγχο γρήγορης απόκρισης σε συστήματα κλειστού βρόχου. Το σφάλμα κατά τη μετάβαση σε διαφορετική τάση δεν ξεπερνά το μισό ψηφίο ελαχίστης σημαντικότητας (Least Significant Bit – LSB).

Το MAX5306 έχει μία ψηφιακή έξοδο (DOUT) που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αλυσιδωτή σύνδεση πολλαπλών συσκευών. Το MAX5306 έχει μια κατάσταση αναμονής (προγραμματιζόμενη), που μειώνει την κατανάλωση ρεύματος στο 1 μA . Επίσης, διαθέτει λειτουργία άμεσης ενημέρωσης και των οκτώ DACs ταυτόχρονα (με παλμό λογικού «0» στον ακροδέκτη LDAC).

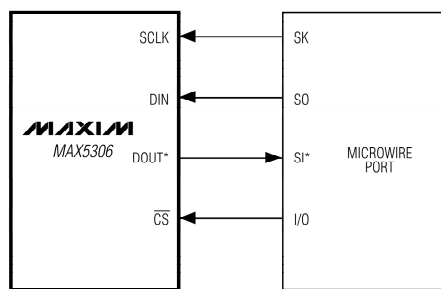
Είναι συμβατό με τα πρωτόκολλα επικοινωνίας SPI™, QSPI™, MICROWIRE™ και έτσι η είσοδος των καταχωρητών (registers) ενημερώνεται ανεξάρτητα ή ταυτόχρονα με μία μόνο εντολή λογισμικού. Ενσωματώνει έναν σχεδιασμό διπλής καταχώρησης για την ελαχιστοποίηση του ψηφιακού θορύβου από τις ψηφιακές εισόδους προς τις εξόδους. Στην έξοδο DOUT εξάγονται τα δεδομένα της προηγούμενης μέτρησης.

Και σε αυτήν την περίπτωση απαιτείται ρολόι χρονισμού (SCLK), η μετάδοση των εντολών από τον μικροελεγκτή γίνεται προς το DIN του ψηφιακοαναλογικού μετατροπέα, ενώ το DOUT χρησιμεύει για την αλυσιδωτή σύνδεση (daisy chain) σε σειρά πολλών περιφερειακών. Λογικό “0” στους ακροδέκτες CS, CLR και LDAC ενεργοποιεί την επιλογή του τσιπ ως παραλήπτη εντολών, το μηδενισμό (καθαρισμό) των εξόδων και τη φόρτωση των τιμών των καταχωρητών στις εξόδους αντίστοιχα.

Στο Σχήμα 4.10 φαίνονται στο τμηματικό διάγραμμα τα διάφορα τμήματα του MAX5306, ενώ στο Σχήμα 4.11 η τυπική του συνδεσμολογία.

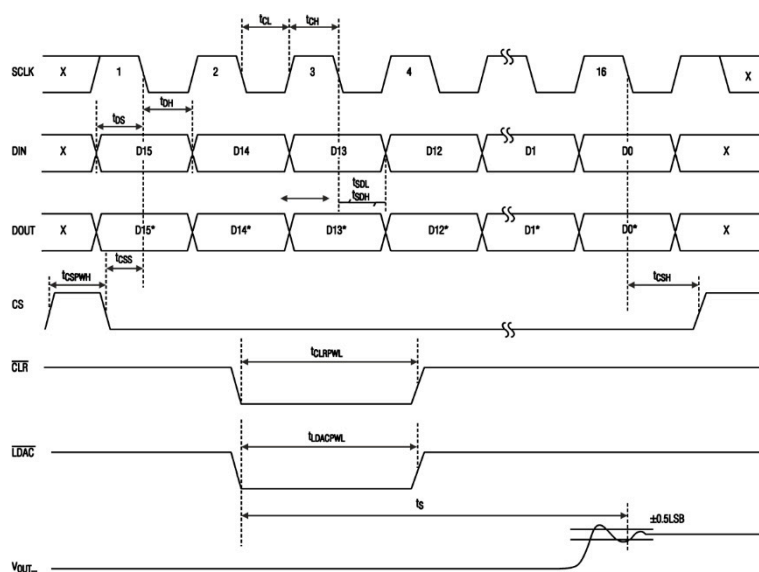


Σχήμα 4.10: Τμηματικό διάγραμμα ψηφιακοαναλογικού μετατροπέα MAX5306 [58].



Σχήμα 4.11: Τυπική συνδεσμολογία του MAX5306 με έναν μικροελεγκτή [58].

Στο επόμενο Σχήμα 4.12 φαίνεται ο χρονισμός των σημάτων.



Σχήμα 4.12: Χρονισμός σημάτων πρωτοκόλλου επικοινωνίας [58].

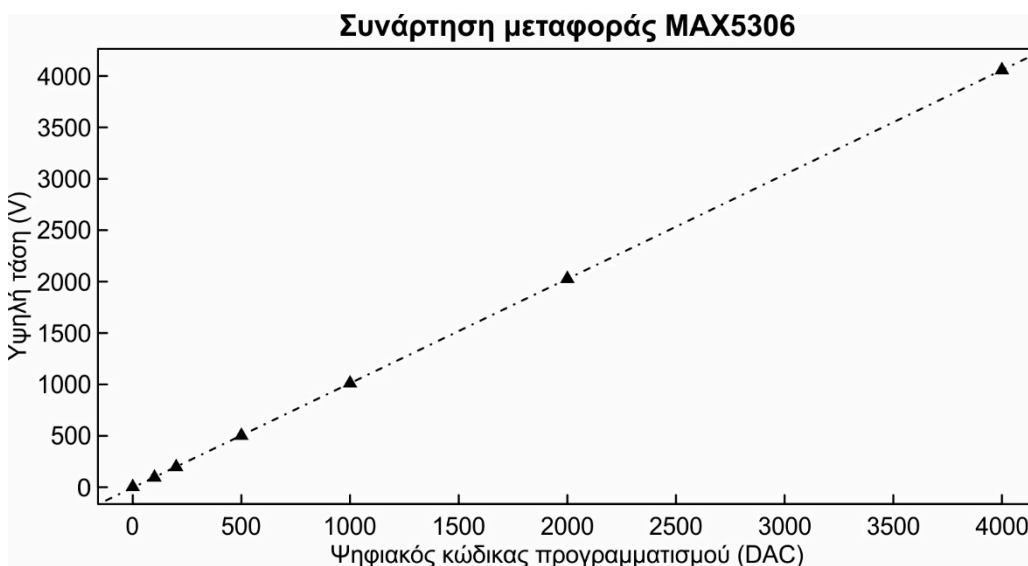
Στον επόμενο πίνακα (Πίνακας 4.1) φαίνεται η θεωρητική συνάρτηση μεταφοράς του DAC MAX5306, δηλαδή η θεωρητικά αναμενόμενη τιμή της αναλογικής εξόδου για δεδομένες τιμές ψηφιακού κώδικα.

Πίνακας 4.1: Θεωρητική συνάρτηση μεταφοράς του DAC MAX5306.

Ψηφιακός Κώδικας	Αναλογική έξοδος
1111 1111 1111	$+V_{REF}(4095/4096)$
1000 0000 0001	$+V_{REF}(4095/4096)$
1000 0000 0000	$+V_{REF}(2048/4096) = +V_{REF}/2$
0111 1111 1111	$+V_{REF}(2047/4096)$
0000 0000 0001	$+V_{REF}(1/4096)$
0000 0000 0000	0 V

Ωστόσο έπειτα από τη σχετική βαθμονόμηση, ισχύει η παρακάτω εξίσωση:

$V_{OUT} (V) = 1,01521 (\pm 0,00099) (\text{Κώδικας DAC}) - 3,8 (\pm 1,7)$ με συντελεστή προσδιορισμού $R^2 = 0,999995$.



Σχήμα 4.13: Πραγματική συνάρτηση μεταφοράς ψηφιακοαναλογικού μετατροπέα.

4.6 Παρακολούθηση υψηλής τάσης

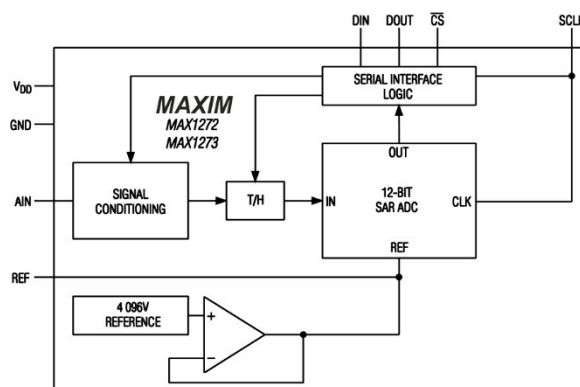
Η παρακολούθηση της εξόδου της υψηλής τάσης γίνεται με τη βοήθεια του αναλογικοψηφιακού μετατροπέα MAX1272 που διαβάζει την έξοδο του ακροδέκτη παρακολούθησης του δομοστοιχείου H50P.

4.6.1 Αναλογικοψηφιακός μετατροπέας – MAX1272

Το ολοκληρωμένο MAX1272 είναι ένα σύστημα απόκτησης δεδομένων (Data Acquisition System – DAS) με ανάλυση (resolution) 12-bit και λειτουργεί με τροφοδοσία +5 V. Διαθέτει μία προγραμματιζόμενου εύρους αναλογική είσοδο και έτσι δέχεται μια ποικιλία εύρους τιμών της μετρούμενης τάσης: ± 10 V, ± 5 V, 0 έως +10 V, 0 έως +5 V.

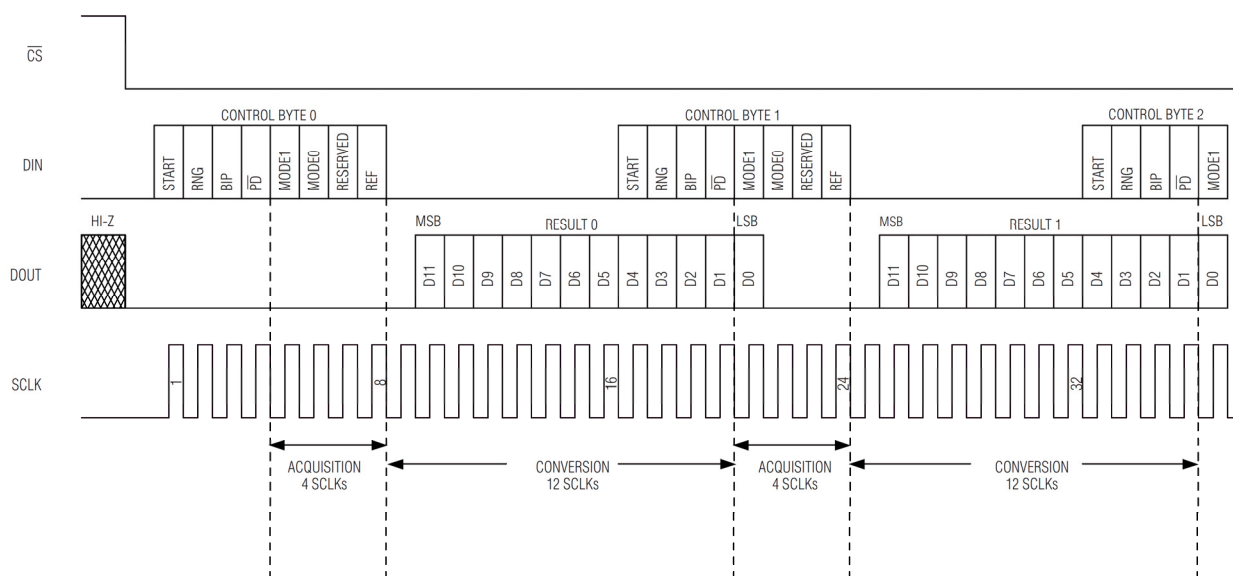
Η δυνατότητα προγραμματισμού του εύρους εισόδου αυξάνει το αποτελεσματικό δυναμικό εύρος (effective dynamic range) στα 14 bits. Επιπλέον, το MAX1272 παρέχει προστασία εισόδου για μέχρι ± 12 V. Άλλα χαρακτηριστικά περιλαμβάνουν ένα σύστημα παρακολούθησης και δειγματοληψίας (track and hold) μέγιστου εύρους ζώνης 5 MHz, μέγιστο ρυθμό δειγματοληψίας 87 χιλιάδες δείγματα το δευτερόλεπτο (ksps) και +4,096 V εσωτερική τάση αναφοράς.

Η σειριακή διασύνδεση του MAX1272 του επιτρέπει να συνδεθεί άμεσα με SPI, QSPI™, MICROWIRE® συμβατές συσκευές χωρίς οποιαδήποτε εξωτερικά εξαρτήματα. Επίσης, διαθέτει τέσσερις προγραμματιζόμενες καταστάσεις αναμονής μεταξύ των μετατροπών για μείωση της κατανάλωσης ρεύματος. Σε κατάσταση αναμονής, η εσωτερική τάση αναφοράς παραμένει ενεργή, εξαλείφοντας έτσι τυχόν καθυστέρηση κατά την έναρξη μετατροπής. Στο Σχήμα 4.14, φαίνεται το τμηματικό διάγραμμα του αναλογικοψηφιακού μετατροπέα.



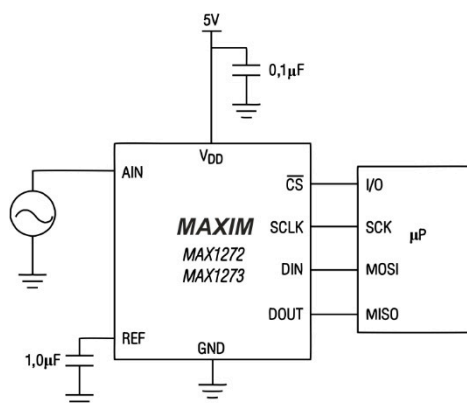
Σχήμα 4.14: Τμηματικό διάγραμμα του αναλογικοψηφιακού μετατροπέα MAX1272 [59].

Πρόκειται για μετατροπέα αρχιτεκτονικής «καταχωρητών διαδοχικής προσέγγισης» (Successive Approximation Register – SAR), ενώ στο Σχήμα 4.15, φαίνεται ο χρονισμός του πρωτοκόλλου επικοινωνίας SPI. Στον ακροδέκτη DIN ο μικροελεγκτής στέλνει την επιθυμητή εντολή στον μετατροπέα και παρέχοντάς του μια αλληλουχία παλμών συγκεκριμένης συχνότητας (το ρολόι χρονισμού – SCLK) ο μετατροπέας κάνει τη δειγματοληψία και αποστέλλει τα δεδομένα διαμέσου του ακροδέκτη DOUT. Μια πλήρης μετατροπή πραγματοποιείται εντός 16 περιόδων του SCLK, ενώ η πλήρης μετάδοση των δεδομένων πίσω στον μικροελεγκτή διαρκεί 24 περιόδους.

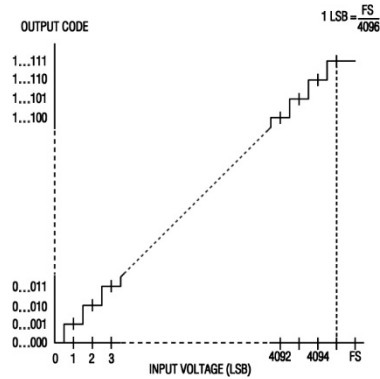


Σχήμα 4.15: Διάγραμμα χρονισμού πρωτοκόλλου επικοινωνίας SPI για τη μετατροπή αναλογικού σήματος σε ψηφιακό από τον αναλογικοψηφιακό μετατροπέα MAX1272 [59].

Στο Σχήμα 4.16 φαίνεται το κύκλωμα τυπικής εφαρμογής ενώ στο Σχήμα 4.17 η γραφική απεικόνιση της συνάρτησης μεταφοράς του μετατροπέα.



Σχήμα 4.16: Κύκλωμα τυπικής εφαρμογής του αναλογικοψηφιακού μετατροπέα MAX1272 [59].

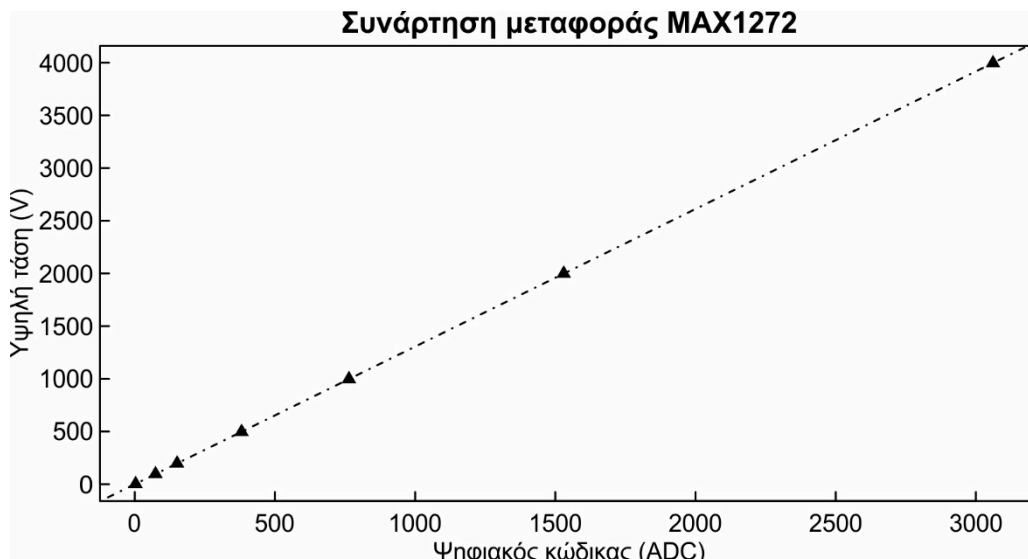


Σχήμα 4.17: Γραφική απεικόνιση της θεωρητικής συνάρτησης μεταφοράς του αναλογικοψηφιακού μετατροπέα MAX1272 [59].

Με τη βοήθεια του πολυμέτρου U1252A της Agilent και με χρήση των αντίστοιχων διεπαφών υψηλής τάσης του πολυμέτρου (Εικόνα 4.5) έγινε βαθμονόμηση (Σχήμα 4.18).



Εικόνα 4.5: Πολύμετρο U1252A και συμβατή διεπαφή υψηλής τάσης (ουσιαστικά πρόκειται για έναν διαιρέτη τάσης ακριβείας).



Σχήμα 4.18: Πραγματική συνάρτηση μεταφοράς MAX1272.

και η πραγματική συνάρτηση μεταφοράς δίνεται από την Εξίσωση:

(Κώδικας ADC) = $1,30568 (\pm 0,00038) V_{IN} (V) + 0,48 (\pm 0,51)$ με συντελεστή προσδιορισμού $R^2 = 0,9999996$.

4.7 Αποστολή δεδομένων

Η αποστολή των δεδομένων αμφίδρομα μεταξύ Η/Υ και γεννήτριας υψηλής τάσης πραγματοποιείται μέσω του διαύλου USB. Ωστόσο ο μικροελεγκτής διαθέτει μόνο USART το οποίο όμως μπορεί με ένα απλό ηλεκτρονικό κύκλωμα να μετατραπεί σε USB και συγχρόνως να επιτευχθεί απομόνωση του κοινού των κυκλωμάτων.

4.7.1 Μετατροπή USART σε USB

4.7.1.1 Γενικά

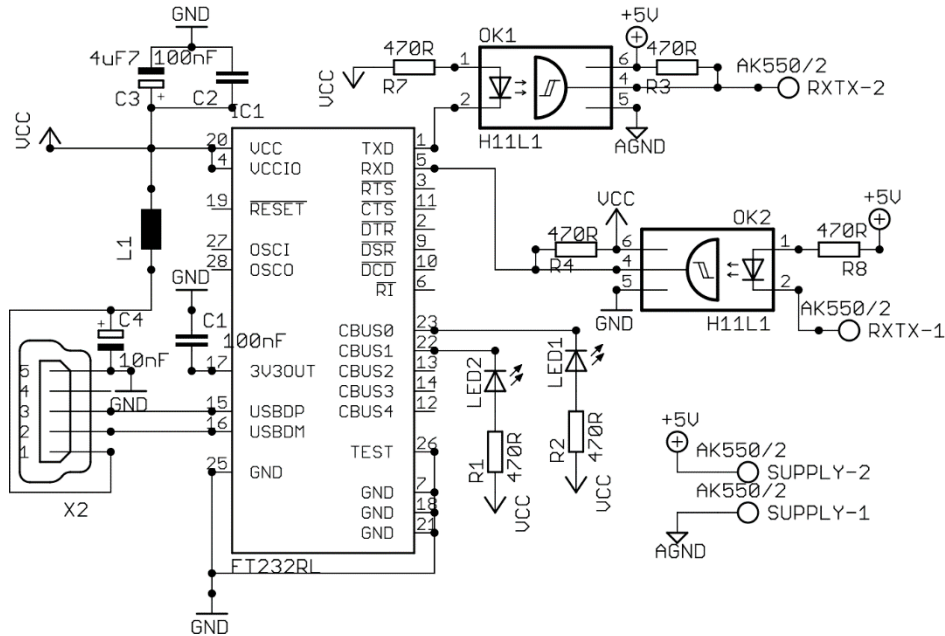
Η χρήση ενός κυκλώματος μετατροπής της τυπικής σειριακής διασύνδεσης ενός μικροελεγκτή εξυπηρετεί τα ακόλουθα:

1. Σε πρώτη φάση ο εκμοντερνισμός της υψηλής τάσης, αφού όλοι πλέον οι Η/Υ διαθέτουν θύρα USB, η οποία έχει πλέον αντικαταστήσει τη σειριακή θύρα USART.
2. Ο προγραμματισμός της υψηλής τάσης διευκολύνεται διαμέσου προγράμματος ελέγχου από Η/Υ. Έτσι, γίνεται εφικτό να διερευνηθεί κατά πόσο η μεταβολή του δυναμικού αντιστοιχεί με τη βαθμιδωτή έκλυση στην υδροχρωματογραφία ή τα θερμοκρασιακά προγράμματα στην αεριοχρωματογραφία.
3. Σε δεύτερη φάση η οπτική σύζευξη προσδίδει δύο πλεονεκτήματα, αφενός προστασία του Η/Υ ελέγχου από τυχόν υψηλές τάσεις που θα μπορούσε να διαρρεύσουν και
4. Αφετέρου απομόνωση του κοινού των κυκλωμάτων ακόμη και με τον ανιχνευτή. Έτσι, ο θόρυβος του ηλεκτρικού πεδίου που επηρεάζει τη μέτρηση των σημάτων από τον ανιχνευτή εκμηδενίζεται, δεν απαιτείται αποπολωτής όπως σε άλλες περιπτώσεις και η ανίχνευση μπορεί να γίνει ακόμη και σε in-channel διαμόρφωση.

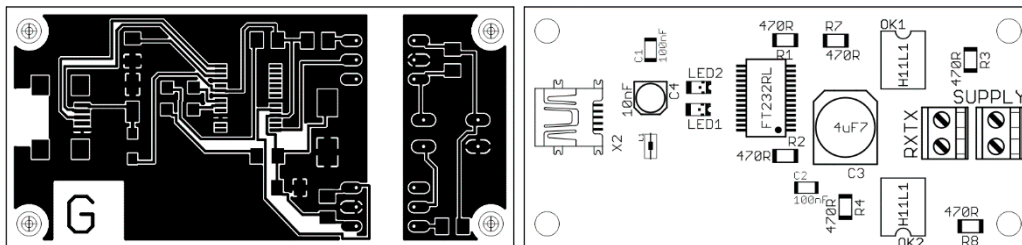
4.7.1.2 Ηλεκτρονικό κύκλωμα

Το κύκλωμα βασίζεται στο ολοκληρωμένο κύκλωμα της FTDI FT232RL [60], με χρήση οπτικών συζευκτών (optocoupler) όπως τα H11L1 που έχουν ικανότητα απομόνωσης

περί τα +7500 V AC. Το τσιπ FT232RL αποτελεί έναν μετατροπέα του σειριακού πρωτοκόλλου RS232 σε USB. Το ηλεκτρονικό κύκλωμα (Σχήμα 4.19) αλλά και το τυπωμένο κύκλωμα (Σχήμα 4.20) παρατίθενται παρακάτω.

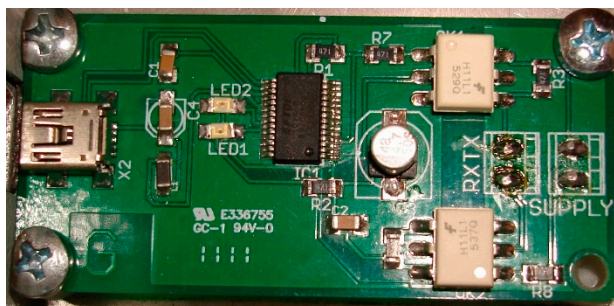


Σχήμα 4.19: Κύκλωμα μετατροπής USART σε USB με χρήση του FT232RL.



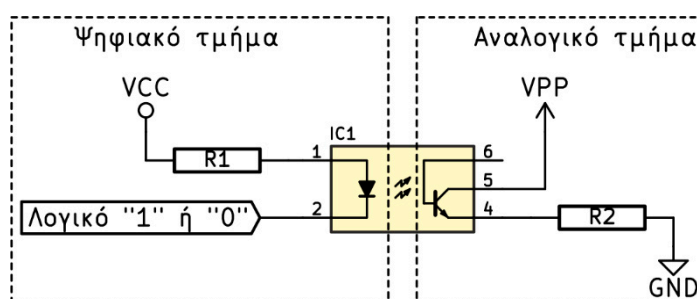
Σχήμα 4.20: Τυπωμένο κύκλωμα μετατροπής USART σε USB. Αριστερά ο χαλκός της άνω όψης και δεξιά οι θέσεις των εξαρτημάτων.

Αξιοσημείωτο αποτελεί το γεγονός ότι τα βιομηχανικών προδιαγραφών ολοκληρωμένα κυκλώματα H11L1 δεν μπορούν να επιτύχουν μεγαλύτερη ταχύτητα επικοινωνίας από 83,3 kbps. Οι έξοδοι του μικροελεγκτή που αφορούν τη σειριακή επικοινωνία (USART) συνδέονται η καθεμιά με το αντίστοιχο optocoupler και αυτά μεταφέρουν το σήμα στο ολοκληρωμένο FT232RL που το μετατρέπει σε μορφή κατάλληλη για τον δίαυλο επικοινωνίας USB. Τα LED1 και LED2 συνδέονται σε 2 εξόδους του FT232RL ώστε να υπάρχει οπτική επιβεβαίωση της αμφίδρομης μετάδοσης δεδομένων στον δίαυλο επικοινωνίας. Παρακάτω φαίνεται η φωτογραφία της ολοκληρωμένης κατασκευής (Εικόνα 4.6).



Εικόνα 4.6: Φωτογραφία κατασκευής κυκλώματος μετατροπής USART σε USB για τη γεννήτρια υψηλής τάσης.

Το απλοποιημένο κύκλωμα (Σχήμα 4.21) ενός οπτικού συζεύκτη (optocoupler) (IC1) δείχνει ότι η σύνδεση των δύο μερών (ψηφιακό και αναλογικό) γίνεται μέσω φωτός.



Σχήμα 4.21: Κύκλωμα σύνδεσης ενός optocoupler για την απομόνωση του κοινού των αναλογικών και ψηφιακών κυκλωμάτων.

Αν το σήμα στον ακροδέκτη 2, είναι λογικό "1" και άρα ίσο με VCC που είναι και η τροφοδοσία των ψηφιακών κυκλωμάτων (π.χ. μικροελεγκτή) τότε δεν υπάρχει διαφορά τάσης στα άκρα της διόδου φωτός (Light Emitting Diode – LED) και έτσι δεν εκπέμπεται φως. Ωστόσο, αν το σήμα στον ακροδέκτη 2, είναι λογικό "0" και άρα ίσο με το κοινό των ψηφιακών κυκλωμάτων, τότε ρεύμα από το σήμα πηγής διαρρέει μέσω της διόδου LED που εκπέμπει υπέρυθρο φως του οποίου η ένταση είναι ανάλογη προς το ηλεκτρικό σήμα. Αυτό το εκπεμπόμενο φως πέφτει πάνω στη βάση του φωτοτρανζίστορ, προκαλώντας την ενεργοποίηση και τη ροή ρεύματος, αφού η τάση VPP (τροφοδοσία αναλογικών κυκλωμάτων) περνά από τον ακροδέκτη 5 προς τον 4 και διαμέσου της αντίστασης R2 προς το κοινό των αναλογικών κυκλωμάτων. Όταν το ρεύμα που ρέει μέσω του LED διακόπτεται, το υπέρυθρο φως δεν εκπέμπεται πλέον, το φωτοτρανζίστορ δεν άγει πλέον το ρεύμα. Έτσι, δεν υπάρχει άμεση ηλεκτρική σύνδεση μεταξύ της εισόδου και της εξόδου ενός οπτικού συζεύκτη (optocoupler), άρα και ηλεκτρική απομόνωση μεταξύ των κοινών

των κυκλωμάτων και η απομόνωση που επιτυγχάνεται φτάνει μέχρι και τα +10 kV (ειδικά για τα optocoupler H11L1).

4.8 Έλεγχος και οδήγηση ηλεκτρονόμενων

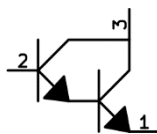
4.8.1 Γενικά

Η υψηλή τάση δρομολογείται στις δεξαμενές της μικρορευστονικής διάταξης έτσι, ώστε να μπορεί να επιτύχει ηλεκτροκινητική μεταφορά του δείγματος δια μέσου των καναλιών προς τον ανιχνευτή και στη δεξαμενή των αποβλήτων. Η τάση εξόδου της γεννήτριας υψηλής τάσης περνά μέσα από ηλεκτρονόμους που ελέγχονται από τον μικροελεγκτή. Έτσι, μπορεί να επιτευχθεί αντιστροφή πολικότητας αλλά και δρομολόγηση προς οποιαδήποτε κατεύθυνση.

4.8.2 Ηλεκτρονικά κυκλώματα

Η χρήση optocoupler και τρανζίστορ για την οδήγηση ηλεκτρονόμενων είναι ο πλέον ενδεδειγμένος τρόπος. Κατ' αυτόν τον τρόπο προστατεύονται τα ευαίσθητα κυκλώματα ελέγχου (μικροελεγκτής) από ισχυρά ρεύματα επιστροφής από το πηνίο του ηλεκτρονόμου. Επίσης, με την ηλεκτρική απομόνωση δεν εισάγεται θόρυβος (με τη μορφή καρφιών "spikes") στο κοινό των κυκλωμάτων που θα επηρέαζε τη μέτρηση της τάσης παρακολούθησης της υψηλής τάσης.

Το ολοκληρωμένο ULN2803 είναι ένα υψηλής τάσης υψηλού ρεύματος τρανζίστορ με διάταξη Darlington (Σχήμα 4.22). Η διάταξη Darlington χρησιμοποιείται για περαιτέρω ενίσχυση του ρεύματος.

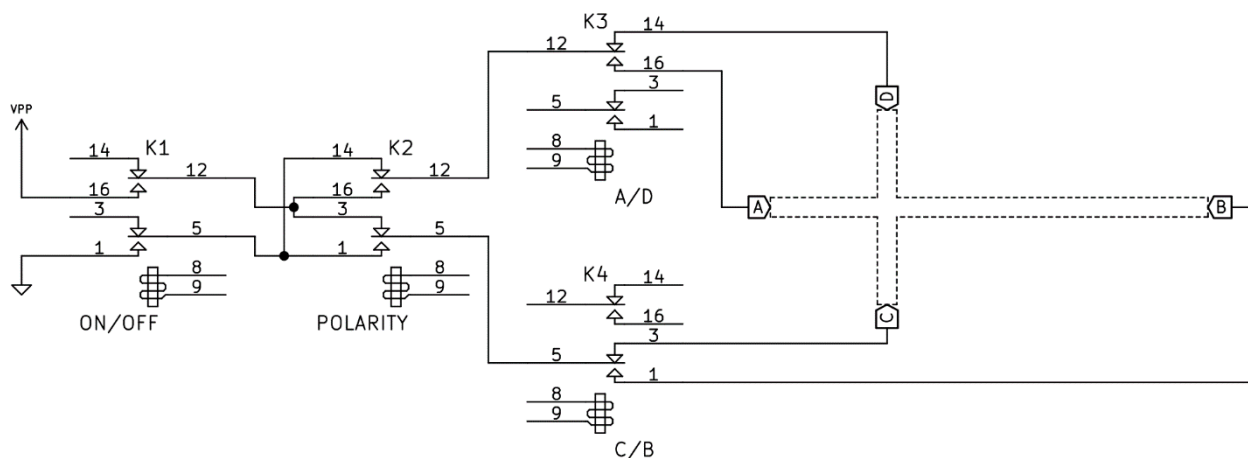


Σχήμα 4.22: Διάταξη τρανζίστορ Darlington.

Το τσιπ αποτελείται από οκτώ NPN ζεύγη Darlington που διαθέτουν υψηλής τάσης (+50 V) εξόδους με διόδους κοινής καθόδου (clamping) για μεταγωγή επαγωγικών φορτίων (πηνία). Μέγιστο ρεύμα συλλέκτη του κάθε ζεύγους Darlington είναι τα 500 mA, ενώ τα

ζεύγη μπορούν να συνδεθούν παράλληλα για μεγαλύτερη ικανότητα ρεύματος (οδήγησης). Επίσης, το ULN2803 έχει αντίσταση 2,7 kΩ σε σειρά με τη βάση για κάθε ζεύγος Darlington για λειτουργία απευθείας με TTL ή +5 V CMOS συσκευές.

Στο Σχήμα 4.23 φαίνονται τέσσερις ηλεκτρονόμοι, K1 έως K4. Ο K1 (ON/OFF) ενεργοποιεί ή απενεργοποιεί την παρουσία υψηλής τάσης (VPP) στη μικρορευστονική διάταξη. Ο K2 αντιστρέφει την πολικότητα της υψηλής τάσης όταν ενεργοποιείται. Ο K3 μεταφέρει την τάση (ανάλογα με την πολικότητα) στη δεξαμενή A ή στη δεξαμενή D. Αντίστοιχα ο K4 μεταφέρει την τάση στη δεξαμενή C ή στη δεξαμενή B.



Σχήμα 4.23: Κύκλωμα ηλεκτρονόμων για τη δρομολόγηση της υψηλής τάσης και τον ηλεκτροκινητικό έλεγχο των διαλυμάτων εντός της μικρορευστονικής διάταξης.

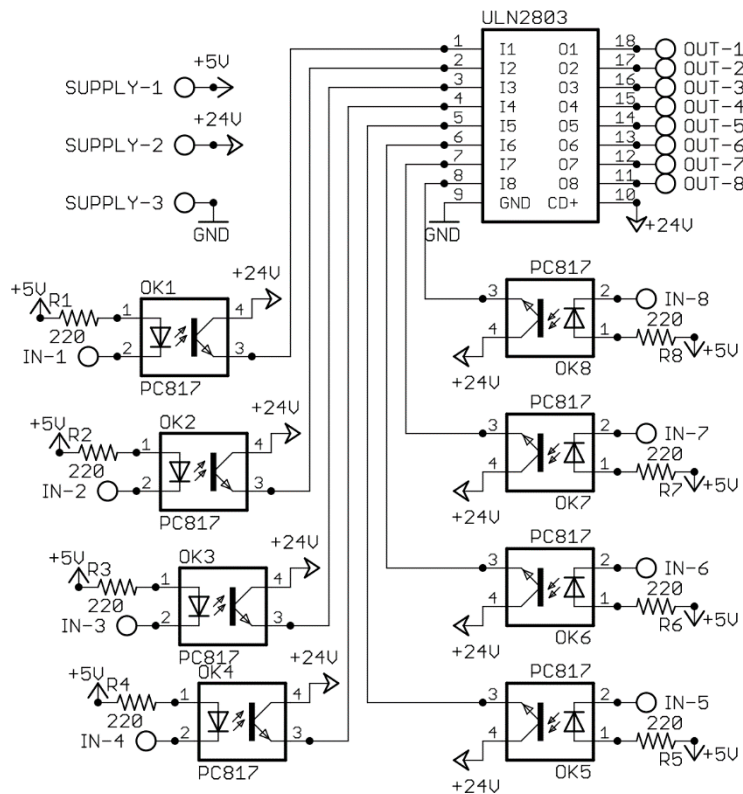
Έτσι, με τον K2 απενεργοποιημένο (χωρίς αντιστροφή πολικότητας) και τους K3, K4 επίσης απενεργοποιημένους, όταν ενεργοποιηθεί ο K1, η υψηλή τάση εφαρμόζεται μεταξύ των δεξαμενών D και C (το C στο κοινό του κυκλώματος). Ο K1 είναι ο κεντρικός ηλεκτρονόμος και χωρίς αυτόν ενεργοποιημένο δεν υπάρχει υψηλή τάση σε καμιά δεξαμενή. Αν ενεργοποιηθεί ο K3 η υψηλή τάση εφαρμόζεται μεταξύ των δεξαμενών A και C (το C στο κοινό του κυκλώματος). Αν ενεργοποιηθεί ο K4 (με απενεργοποιημένο τον K3) η υψηλή τάση εφαρμόζεται μεταξύ των δεξαμενών D και B (το B στο κοινό του κυκλώματος). Αν ενεργοποιηθεί ο K3 και ο K4 η υψηλή τάση εφαρμόζεται μεταξύ των δεξαμενών A και B (το B στο κοινό του κυκλώματος).

Ενεργοποιώντας τον K2 ισχύουν τα ακριβώς αντίθετα. Οι διαθέσιμες διευθετήσεις των ηλεκτρονόμων φαίνονται συνοπτικά στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 4.2: Διαθέσιμες διευθετήσεις των ηλεκτρονόμων.

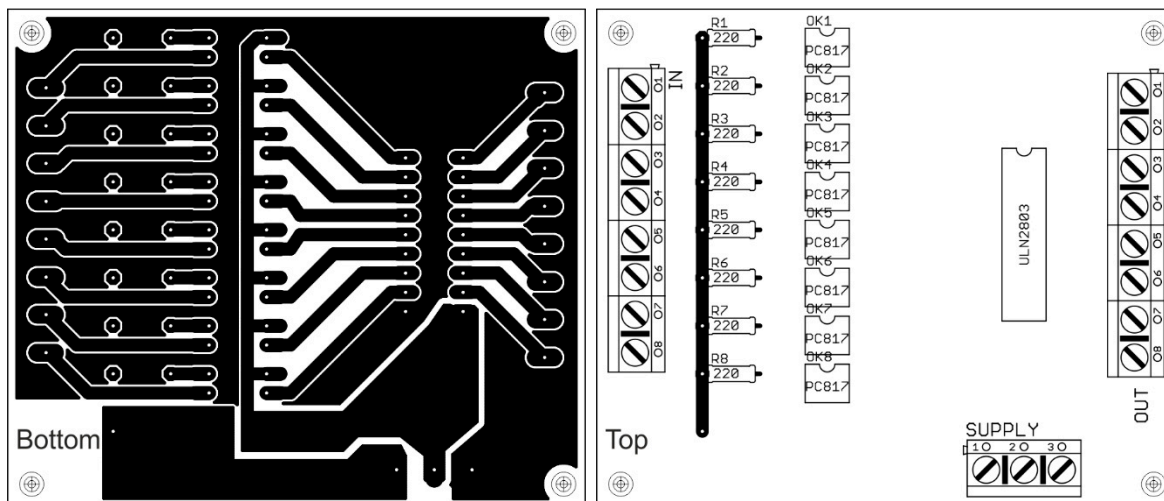
K1	K2	K3	K4	A	B	C	D
ON	OFF	OFF	OFF	Στον αέρα	Στον αέρα	0V	HV
ON	OFF	ON	OFF	HV	Στον αέρα	0V	Στον αέρα
ON	OFF	OFF	ON	Στον αέρα	0V	Στον αέρα	HV
ON	OFF	ON	ON	HV	0V	Στον αέρα	Στον αέρα
ON	ON	OFF	OFF	Στον αέρα	Στον αέρα	HV	0V
ON	ON	ON	OFF	0V	Στον αέρα	HV	Στον αέρα
ON	ON	OFF	ON	Στον αέρα	HV	Στον αέρα	0V
ON	ON	ON	ON	0V	HV	Στον αέρα	Στον αέρα

Στο Σχήμα 4.24 φαίνεται το κύκλωμα οδήγησης των ηλεκτρονόμων και στο Σχήμα 4.25 το τυπωμένο κύκλωμα.



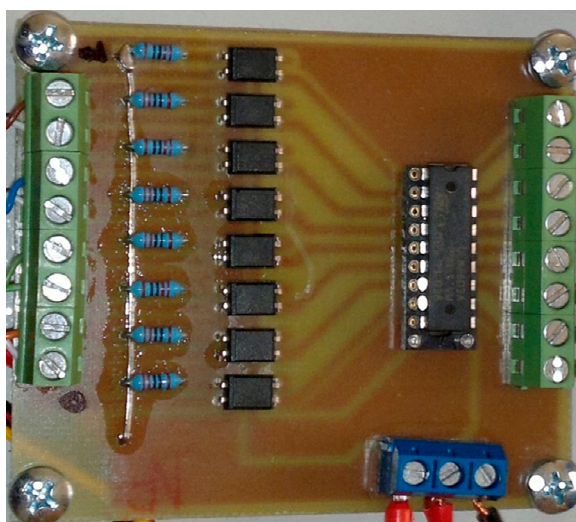
Σχήμα 4.24: Κύκλωμα οδήγησης ηλεκτρονόμων.

Υπάρχουν 8 πανομοιότυπα μπλοκ με optocoupler (PC817). Το κάθε μπλοκ έχει μία είσοδο (IN-X, όπου X = 1 – 8) και μία έξοδο που δρομολογείται στην αντίστοιχη είσοδο του ULN2803. Το ULN2803 διαθέτει αντίστοιχα 8 εξόδους (OUT-X, όπου X = 1 – 8). Το σήμα που εισάγεται στην είσοδο IN-1 προέρχεται από τον μικροελεγκτή, είναι ψηφιακό και όταν είναι λογικό “0” ενεργοποιεί την έξοδο OUT-1 του ULN2803 που ενεργοποιεί τον πρώτο ηλεκτρονόμο (K1).



Σχήμα 4.25: Τυπωμένο κύκλωμα οδήγησης ηλεκτρονόμων. Αριστερά: χαλκός κάτω όψης, Δεξιά: χαλκός άνω όψης και θέσεις εξαρτημάτων.

Ουσιαστικά η ενεργοποίηση της εξόδου του ULN2803 σημαίνει ότι +24 V διαρρέουν το πηνίο του ηλεκτρονόμου και το μαγνητικό πεδίο που δημιουργείται, μετάγει την κεντρική επαφή αλλάζοντας την κατάσταση του ενσωματωμένου διακόπτη. Παρατίθεται εικόνα της κατασκευής (Εικόνα 4.7).



Εικόνα 4.7: Κατασκευή κυκλώματος οδήγησης ηλεκτρονόμων.

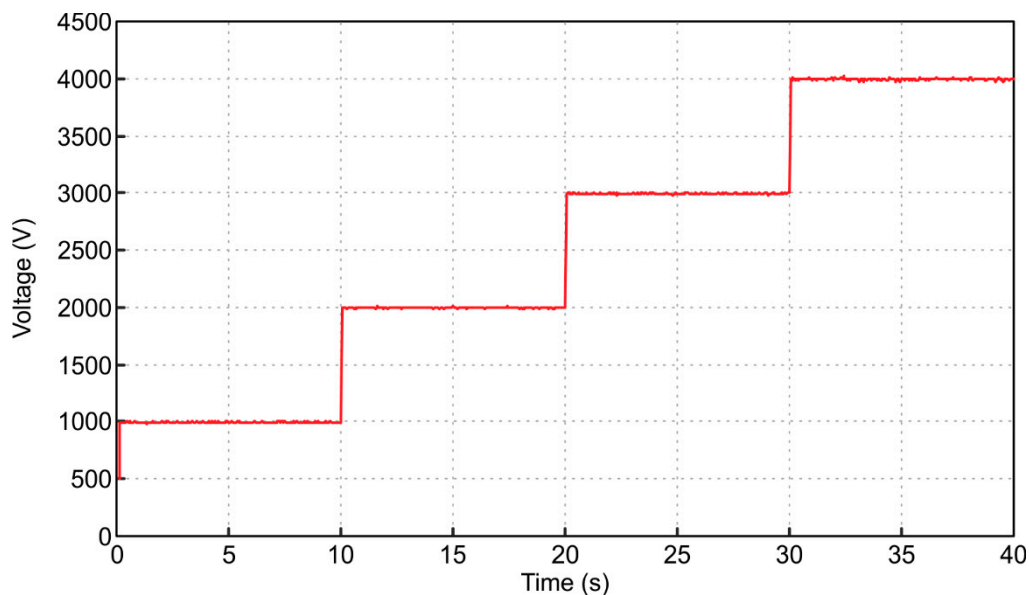
4.9 Πρόγραμμα ελέγχου και προγραμματισμού της γεννήτριας υψηλής τάσης

Το πρόγραμμα διαχείρισης της γεννήτριας υψηλής τάσης αναπτύχθηκε εξ ολοκλήρου στο εργαστήριο. Η γλώσσα προγραμματισμού που χρησιμοποιήθηκε είναι η Delphi® σε ένα ολοκληρωμένο περιβάλλον ταχείας ανάπτυξης (Rapid Application Development – RAD

Studio XE3 της εταιρείας Embarcadero®). Εν ολίγοις ο χρήστης με αυτό το πρόγραμμα μπορεί να ορίσει:

1. την ακολουθία (πρόγραμμα) των δυναμικών υψηλής τάσης
2. τη δρομολόγηση των δυναμικών ανά δεξαμενή
3. τη φορά των δυναμικών υψηλής τάσης
4. τα χαρακτηριστικά (δυναμικό, κλίση και διάρκεια) ομαλής ράμπας ή απότομου βήματος για κάθε δυναμικό υψηλής τάσης.

Στο Σχήμα 4.26 φαίνεται η καταγραφή της ακολουθίας υψηλής τάσης από το λογισμικό έπειτα από τον προγραμματισμό για σταδιακές βηματικές μεταβολές. Μάλιστα έχει καταγραφεί η ανεπεξέργαστη («ωμή») πληροφορία χωρίς ειδικά φίλτρα ή επεξεργασίες. Έτσι, ελέγχθηκε η ορθή λειτουργία τόσο της εξόδου καταγραφής όσο και της εξόδου υψηλής τάσης.

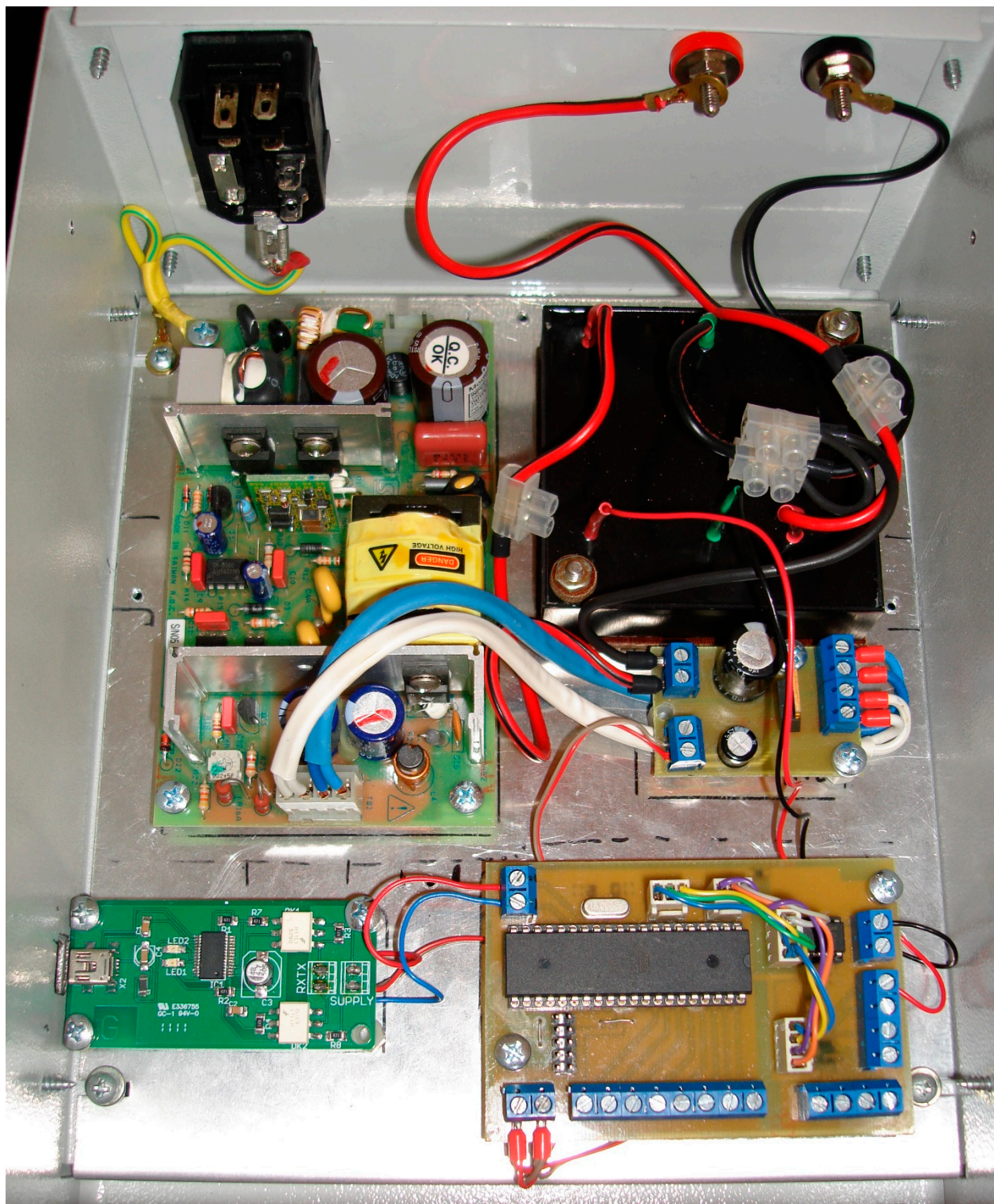


Σχήμα 4.26: Καταγραφή ακολουθίας υψηλής τάσης από το πρόγραμμα ελέγχου στον ηλεκτρονικό υπολογιστή.

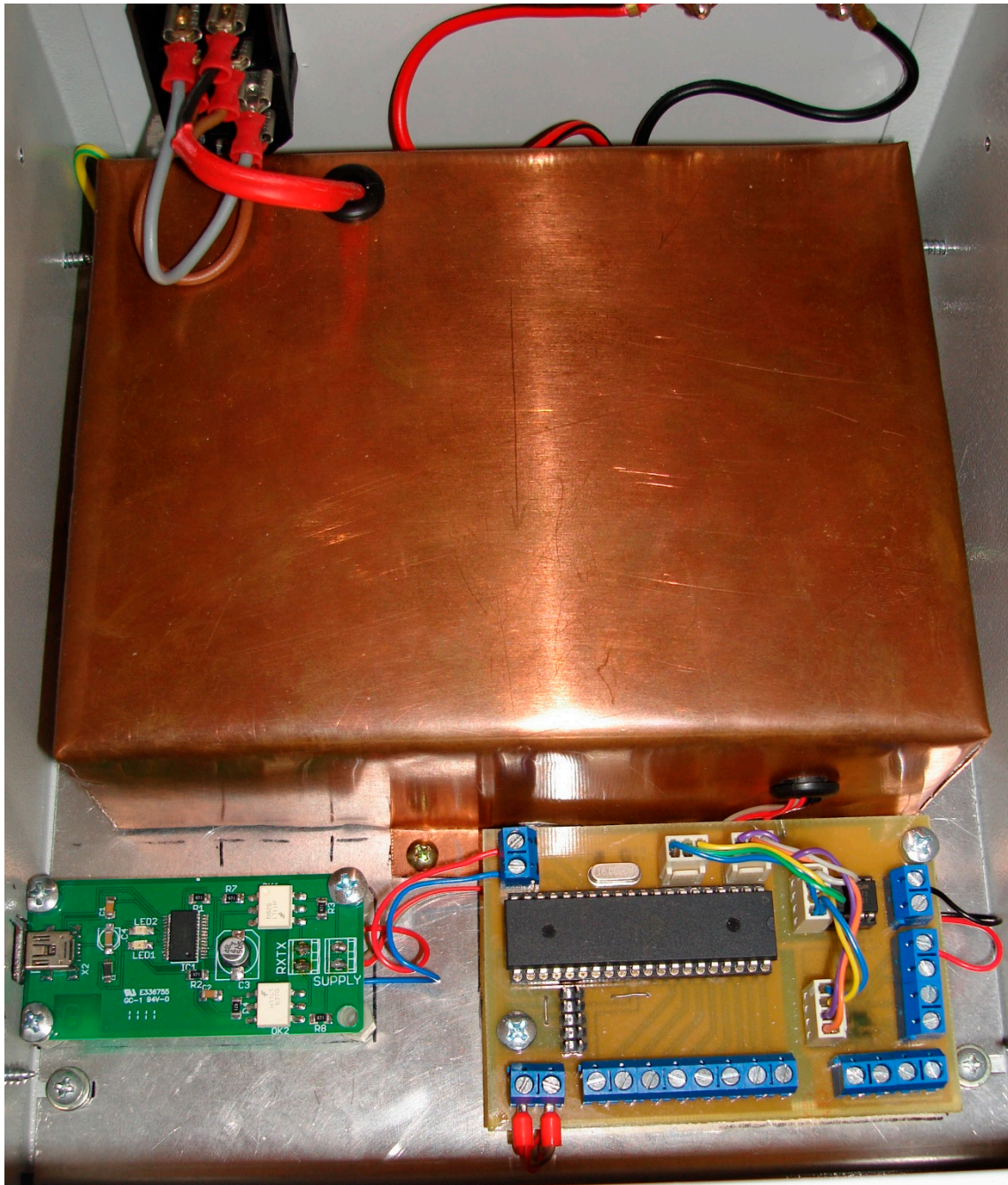
Το πλήρες πρόγραμμα παρατίθεται στο ηλεκτρονικό παράρτημα.

4.10 Φωτογραφίες ολοκληρωμένης κατασκευής

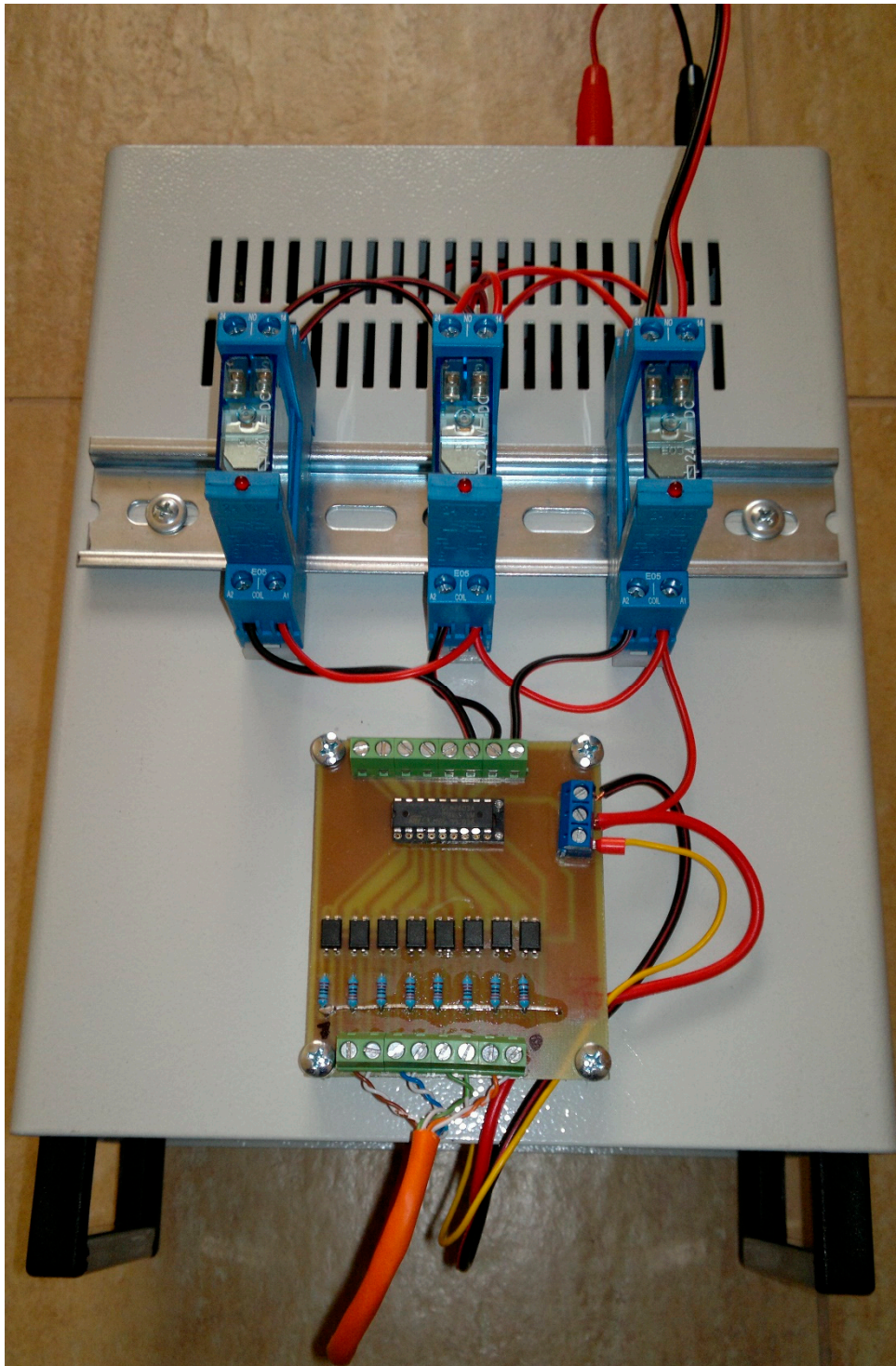
Στη συνέχεια παρατίθενται φωτογραφίες της ολοκληρωμένης κατασκευής της γεννήτριας υψηλής τάσης.



Εικόνα 4.8: Ολοκληρωμένη συνδεσμολογία όλων των μερών της γεννήτριας υψηλής τάσης. Πάνω αριστερά είναι το κύριο παλμοτροφοδοτικό των +24 V, δίπλα του το δομοστοιχείο H50P (μαύρο), ακριβώς κάτω από αυτό το τροφοδοτικό των +5 V και κάτω δεξιά το κύκλωμα ελέγχου με τον μικροελεγκτή. Κάτω αριστερά το κύκλωμα μετατροπής της σειριακής επικοινωνίας RS232 σε USB.



Εικόνα 4.9: Στη φωτογραφία αυτή φαίνεται τοποθετημένη η χάλκινη θωράκιση των θορυβώδων κυκλωμάτων (παλμοτροφοδοτικό και δομοστοιχείο).



Εικόνα 4.10: Η ολοκληρωμένη κατασκευή εντός του μεταλλικού κτιρίου και στο επάνω κάλυμα τοποθετημένα το κύκλωμα οδήγησης των ηλεκτρονόμων και οι ηλεκτρονόμοι πάνω σε βιομηχανικού τύπου ράγα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΠΟΤΕΝΣΙΟΣΤΑΤΗΣ ΜΕ ΔΙΑΣΥΝΔΕΣΗ USB

5.1 Γενικά για τον ποτενσιοστάτη

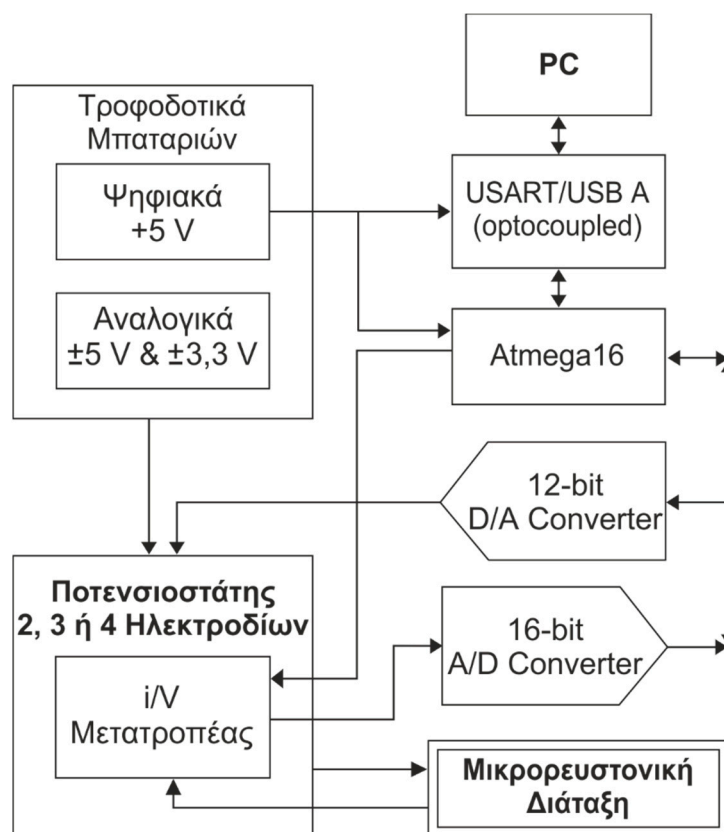
Για την ηλεκτροχημική ανίχνευση των ουσιών, κατασκευάστηκε ένας ποτενσιοστάτης με βασικό στόχο την υψηλή ευαισθησία ώστε να μπορεί να μετρήσει ρεύματα της τάξης των nA και χαμηλότερα, αλλά ταυτόχρονα με μεγάλη ανοχή στον θόρυβο. Αρχικά σχεδιάστηκε ώστε να υποστηρίζει μόνο δύο ηλεκτρόδια (ηλεκτρόδιο αναφοράς και εργασίας) λόγω των πολύ μικρών ρευμάτων που θα μετρούνταν και μάλιστα το αρχικό σύστημα (έκδοση 1.00) διέθετε πληκτρολόγιο και οθόνη LCD δύο σειρών (Εικόνα 5.1).



Εικόνα 5.1: Φωτογραφία πρώτης έκδοσης ποτενσιοστάτη.

Στην έκδοση που παρουσιάζεται (έκδοση 5.00) έχουν γίνει αρκετές τροποποιήσεις ώστε να πληρούνται οι τιθέμενες προδιαγραφές και οι νέες ανάγκες που προέκυψαν. Αρχικά, καταργήθηκαν το πληκτρολόγιο και η οθόνη και υλοποιήθηκε η κατάλληλη διεπαφή για τη διασύνδεση του ποτενσιοστάτη με Η/Υ. Έτσι, ο προγραμματισμός του ποτενσιοστάτη και η καταγραφή του σήματος γίνονται από τον Η/Υ. Ο ποτενσιοστάτης λειτουργεί σε πραγματικό χρόνο αφότου πάρει τις εντολές από τον Η/Υ και στη συνέχεια ο Η/Υ δρα σαν απλός ψηφιακός καταγραφέας απεικονίζοντας τα δεδομένα που λαμβάνει.

Στο Σχήμα 5.1 που ακολουθεί φαίνεται το τμηματικό διάγραμμα (block diagram) του ποτενσιοστάτη που κατασκευάστηκε.



Σχήμα 5.1: Τμηματικό διάγραμμα ποτενσιοστάτη.

Πλέον ο ποτενσιοστάτης μπορεί να υποστηρίξει συστήματα με δύο, τρία ή ακόμη και τέσσερα ηλεκτρόδια. Επίσης, το πληκτρολόγιο και η οθόνη καταργήθηκαν αφού πλέον υπάρχει σύνδεση (για τον προγραμματισμό και την καταγραφή) με ηλεκτρονικό υπολογιστή. Διαθέτει 13 κλίμακες ρεύματος από τα $\pm 5 \mu\text{A}$ ως τα $\pm 5 \text{ nA}$ και δυνατότητα αυτόματης προσαρμογής της κλίμακας. Η ανάλυση (resolution) είναι $\sim 76 \text{ pA}$ ως $\sim 0,076 \text{ pA}$, αντίστοιχα. Οι τεχνικές που έχουν ενσωματωθεί στον κώδικα του μικροελεγκτή είναι η αμπερομετρία σταθερού δυναμικού, η παλμική αμπερομετρία, η κυκλική βολταμμετρία και η βολταμμετρία τετραγωνικού παλμού.

Αν και στην πραγματικότητα ο ποτενσιοστάτης είναι το κύκλωμα που αφορά τη διασύνδεση με τα ηλεκτρόδια της ηλεκτροχημικής κυψελίδας, δεν γίνεται διαχωρισμός από τα υπόλοιπα κυκλώματα (ψηφιακά και αναλογικά) καθώς είναι απαραίτητα στη λειτουργία του.

Ο «εγκέφαλος» του ποτενσιοστάτη είναι ο μικροελεγκτής ATmega16 της ATMEL. Είναι «δίδυμος» με τον μικροελεγκτή της γεννήτριας υψηλής τάσης (§4.4) απλά έχει προγραμ-

ματιστεί με διαφορετικό κώδικα. Πάλι χρησιμοποιούνται τα πρωτόκολλα SPI για την επικοινωνία με τα περιφερειακά (ADC και DAC) και το RS232 (μέσω του USART του μικροελεγκτή) ώστε ο μικροελεγκτής να δέχεται τις εντολές από τον ηλεκτρονικό υπολογιστή (μέσω ενός ενδιάμεσου συστήματος) και να αποστέλλει προς τα πίσω (στον Η/Υ δηλαδή) τις πληροφορίες που του ζητήθηκαν.

Εξελίχθηκε το κύκλωμα μετατροπής της σειριακής επικοινωνίας USART σε USB επανασχεδιάζοντας το τυπωμένο κύκλωμα με περισσότερη συμμετρία (αναφέρεται στο τεχνικό φύλλο προδιαγραφών ως λύση προβλημάτων ταχύτητας) και εμπειρία για την επίτευξη μεγαλύτερων ρυθμών διαμεταγωγής δεδομένων εφόσον χρησιμοποιήθηκαν άλλοι ταχύτεροι οπτικοί συζεύκτες (6N137).

Στην περίπτωση του ποτενσιοστάτη κατασκευάστηκε ένα τροφοδοτικό με ολοκληρωμένα χαμηλής πτώσης τάσης (low dropout regulator – LDO), τα οποία μπορούν να σταθεροποιήσουν την τάση εξόδου ακόμη και όταν η τάση τροφοδοσίας είναι πολύ κοντά στην τάση εξόδου και τα οποία έχουν εξαιρετικά χαμηλή συνεισφορά στον θόρυβο του συστήματος.

Επίσης, το πρόγραμμα ελέγχου (software) το οποίο αναπτύχθηκε εξ ολοκλήρου στο εργαστήριο ενοποιήθηκε με το αντίστοιχο για τη γεννήτρια υψηλής τάσης, οδηγώντας έτσι σε ένα κεντρικό λογισμικό, ελέγχου και καταγραφής, που πραγματικά μπορεί να ανταπεξέλθει στις απαιτήσεις του κάθε αναλυτή.

Το σύνολο των κυκλωμάτων προτιμήθηκε να διατηρήσουν μια σχετική «ανεξαρτησία» το ένα από το άλλο, έχοντας έτσι πολλά τυπωμένα κυκλώματα (ηλεκτρονικές πλακέτες), αφού συνεχώς γίνονταν τροποποιήσεις προς βελτίωση των χαρακτηριστικών ποιότητας, παρόλο που αυτό έχει μια μικρή αρνητική επίδραση στην αντιμετώπιση του θορύβου.

Επίσης, χρησιμοποιήθηκαν, ως επί το πλείστον, εξαρτήματα επιφανειακής στήριξης. Αν και απαιτούν ειδικές τεχνικές και εργαλεία για τον χειρισμό, την επικόλληση – αποκόλληση και την αποσφαλμάτωση, πλεονεκτούν λόγω των χαμηλότερων επιπέδων θορύβου ακριβώς εξαιτίας των μικρότερων παράσιτων χωρητικοτήτων και επαγωγών, την κατανάλωση ενέργειας και με τον μικρότερο χώρο και όγκο που καταλαμβάνουν οδηγούν σε μικρότερες κατασκευές.

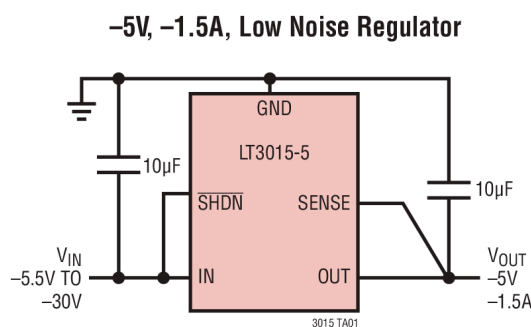
5.2 Τροφοδοσία

Για τον σχεδιασμό του τροφοδοτικού του ποτενσιοστάτη έπρεπε να ληφθεί υπόψη ο θόρυβος των κυκλωμάτων, η φορητότητα και το κόστος. Όσο λιγότερα εξαρτήματα τόσο μειώνεται η πολυπλοκότητα και το συνολικό κόστος. Τα ολοκληρωμένα κυκλώματα με «παλμική» αρχή λειτουργίας δεν είναι τα ενδεδειγμένα για σχεδιασμό χαμηλού θορύβου παρόλο που μπορούν να υποστηρίξουν φορητότητα μέσω της χαμηλής κατανάλωσης της ισχύος μιας μπαταρίας. Η πλέον σύγχρονη και συμφέρουσα λύση σε αυτήν την περίπτωση, αποτελούν τα ολοκληρωμένα που καλούνται σταθεροποιητές χαμηλής πτώσης τάσης. Λόγω της αρχιτεκτονικής τους έχουν πολύ χαμηλή πτώση τάσης (μερικές φορές μικρότερη των 100 mV εν αντιθέσει με το 1 V των απλών σταθεροποιητών), χαμηλή κατανάλωση ισχύος και εξαιρετικά χαμηλά επίπεδα θορύβου. Το τροφοδοτικό απαιτεί διπολική τάση εισόδου ± 12 V που μπορούν να προέλθουν από άλλο σταθεροποιημένο χαμηλού θορύβου τροφοδοτικό συνεχούς ρεύματος είτε από δύο μπαταρίες των 12 V.

Τα ολοκληρωμένα που επιλέχθηκαν είναι τα LT3015 και LT3060 της Linear Technologies σταθεροποιημένα σε διάφορες τάσεις.

5.2.1 LT3015

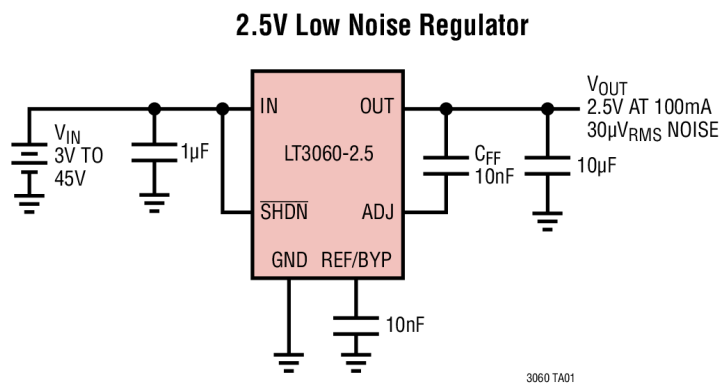
Χρησιμοποιήθηκαν δύο LT3015, ένα για τα $-3,3$ V και ένα για τα -5 V. Μπορούν να δεχθούν τάση εισόδου από $-1,8$ V ως -30 V, έχουν πτώση τάσης μόνο 310 mV και μπορούν να παρέχουν ρεύμα μέχρι 1,5 A. Τα LT3015 έχουν πολύ χαμηλό επίπεδο θορύβου (60 μ V RMS) και έχουν σταθερή λειτουργία με έναν μόνο πυκνωτή εξόδου στα 10 μ F. Στο Σχήμα 5.2 φαίνεται μια τυπική εφαρμογή του LT3015-5, που είναι σταθεροποιημένο στα -5 V.



Σχήμα 5.2: Τυπική εφαρμογή LT3015 σταθεροποιημένου στα -5 V [61].

5.2.2 LT3060

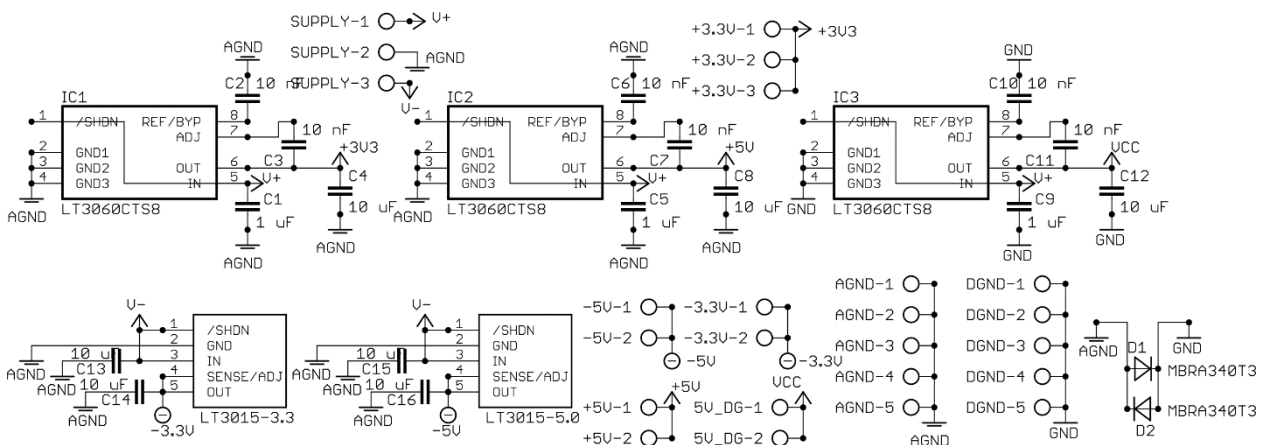
Χρησιμοποιήθηκαν τρία LT3060, ένα για τα +3,3 V και δύο για τα +5 V (ένα εκ των οποίων για τα ψηφιακά ηλεκτρονικά). Μπορούν να δεχθούν τάση εισόδου από +1,6 V ως +45 V, έχουν πτώση τάσης μόνο 300 mV και μπορούν να παρέχουν ρεύμα μέχρι 100 mA. Τα LT3015 έχουν πολύ χαμηλό επίπεδο θορύβου (30 μ V RMS). Στο Σχήμα 5.3 φαίνεται μια τυπική εφαρμογή του LT3060–2.5, που είναι σταθεροποιημένο στα +2,5 V.



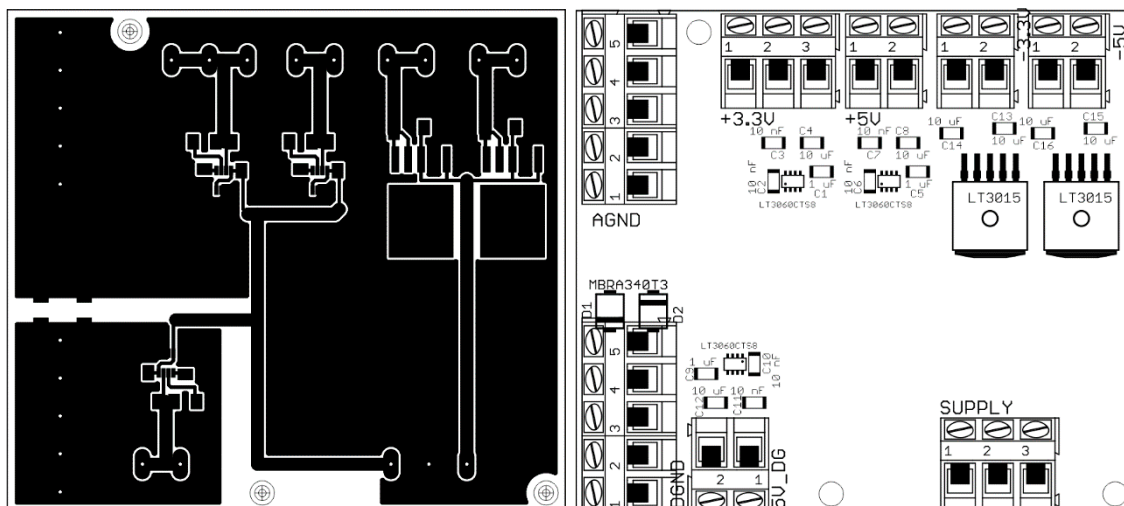
Σχήμα 5.3 Τυπική εφαρμογή LT3060 σταθεροποιημένου στα +2,5 V [62].

5.2.3 Ηλεκτρονικό κύκλωμα

Το ηλεκτρονικό κύκλωμα για την τροφοδοσία παρατίθεται στο Σχήμα 5.4 και το τυπωμένο κύκλωμα στο Σχήμα 5.5. Τα μόνα εξωτερικά εξαρτήματα είναι πυκνωτές που δεν απαιτείται ακρίβεια στην τιμή τους.



Σχήμα 5.4: Κύκλωμα τροφοδοτικού ποτενσιοστάτη.



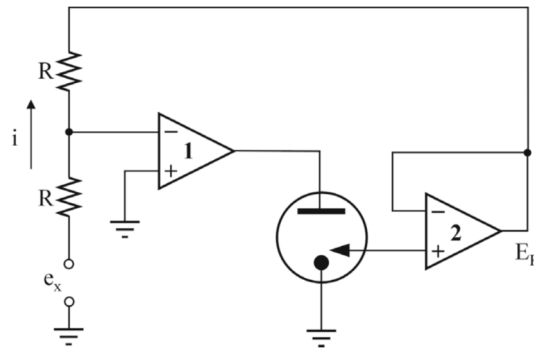
Σχήμα 5.5: Αριστερά το τυπωμένο κύκλωμα (χαλκός κάτω όψης πλακέτας) του τροφοδοτικού του ποτενσιοστάτη. Δεξιά οι θέσεις των εξαρτημάτων επιφανειακής στήριξης και οι κλέμες σύνδεσεις που όμως τοποθετούνται στην πάνω πλευρά της πλακέτας.

Αξίζει να σημειωθεί ότι για την αποφυγή βρόχων γείωσης η σύνδεση του ψηφιακού και του αναλογικού κοινού των κυκλωμάτων έγινε με 2 διόδους (back to back) αντί της χρήσης πηνίου (για αποφυγή «επαγωγικών» βρόχων γείωσης), και το λεγόμενο “star ground” καταλήγει σε ένα μόνο σημείο και αυτό είναι στο τροφοδοτικό.

5.3 Ποτενσιοστάτης δύο, τριών ή τεσσάρων ηλεκτροδίων

Η ανάγκη ελέγχου του δυναμικού ενός ηλεκτροδίου σε ένα ηλεκτρολυτικό στοιχείο είναι απαραίτητη, ώστε να επιτευχθεί μια επιλεκτική οξειδωση ή αναγωγή μιας χημικής ουσίας. Όταν απαιτείται μεταβολή του δυναμικού ενός ηλεκτροδίου με έναν αυστηρά επαναλαμβανόμενο τρόπο, όπως στην πολαρογραφία, τις παλμικές παραλλαγές της και σε άλλες βολταμετρικές τεχνικές (κυκλική βολταμετρία), ο έλεγχος του δυναμικού του ηλεκτρολυτικού στοιχείου πραγματοποιείται με τους ποτενσιοστάτες (potentiostats). Χαρακτηριστικό γνώρισμα του κυκλώματος είναι ότι το ηλεκτρολυτικό στοιχείο εισέρχεται στο κύκλωμα ανατροφοδότησης τελεστικού ενισχυτή.

Η ποτενσιοστάτηση μέσω χειριστή δεν επαρκεί επουδένι σε περιπτώσεις που επιζητείται ρύθμιση του δυναμικού σε μια συγκεκριμένη τιμή ή όταν επιζητείται μεταβολή του με προκαθορισμένο και αυστηρά επαναλήψιμο τρόπο. Τα περισσότερα κυκλώματα ποτενσιοστάτη βασίζονται στον αθροιστή ποτενσιοστάτη (adder potentiostat). Συνήθως χρησιμοποιούνται δύο ΤΕ όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.6.



Σχήμα 5.6: Κύκλωμα αθροιστή ποτενσιοστάτη.

Το ηλεκτρόδιο αναφοράς αναπτύσσει δυναμικό E_R ως προς το κοινό του κυκλώματος και το ίδιο δυναμικό αναπτύσσεται στην έξοδο του TE 2, που δρα ως ακολουθητής ενισχυτής. Εάν i είναι το ρεύμα που διαρρέει τις αντιστάσεις R στις εισόδους του TE 1, εφόσον δεν εισέρχεται ρεύμα στις εισόδους του τελεστικού ενισχυτή, θα είναι

$$i = \frac{(e_x - 0)}{R} = \frac{(0 - E_R)}{R} \quad (5.1)$$

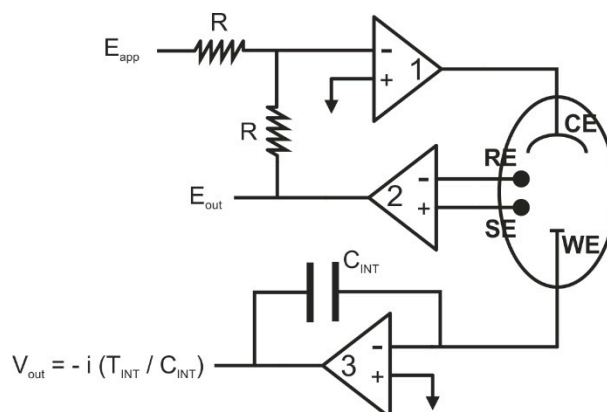
από την οποία προκύπτει ότι

$$E_R = -e_x \quad (5.2)$$

Το ηλεκτρόδιο αναφοράς βρίσκεται σε δυναμικό $-e_x$ ως προς το κοινό. Το ηλεκτρόδιο εργασίας είναι συνδεδεμένο με το κοινό και επομένως το δυναμικό του σταθεροποιείται σε τιμή e_x ως προς το δυναμικό του ηλεκτροδίου αναφοράς.

Αν ο TE 2 (ακολουθητής) αντικατασταθεί με έναν ενισχυτή διαφοράς (Σχήμα 5.7) τότε μπορεί να εισαχθεί στην ηλεκτροχημική κυψελίδα ένα τέταρτο ηλεκτρόδιο που χρησιμεύει για να «αισθάνεται» ο ποτενσιοστάτης τη διαφορά δυναμικού από το ηλεκτρόδιο αναφοράς και για αυτό το λένε «αισθητήριο» ηλεκτρόδιο (Sense Electrode – SE). Ο TE 3 είναι ο μετατροπέας ρεύματος σε τάση, δηλαδή παρατηρεί το ρεύμα που αναπτύσσεται στην κυψελίδα και το μετατρέπει σε τάση ώστε να γίνει ευκολότερα η καταγραφή της τιμής του.

Στο Σχήμα 5.7 φαίνεται το απλοποιημένο κύκλωμα ποτενσιοστάτη που με διάφορους συνδυασμούς μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε ηλεκτροχημικές κυψελίδες δύο, τριών ή τεσσάρων ηλεκτροδίων.

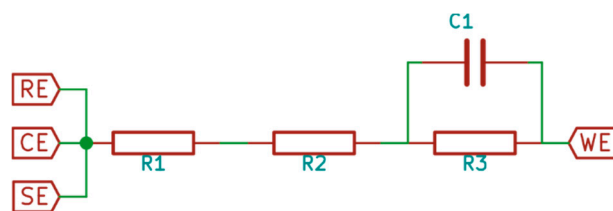


Σχήμα 5.7: Βασικό κύκλωμα ποτενσιοστάτη 2, 3 ή 4 ηλεκτροδίων. CE: Αντιηλεκτρόδιο, SE: Ηλεκτρόδιο αίσθησης, RE: Ηλεκτρόδιο αναφοράς, WE: Ηλεκτρόδιο εργασίας.

Έτσι, ελέγχεται με ακρίβεια το δυναμικό του αντιηλεκτροδίου (CE) έναντι του ηλεκτροδίου εργασίας (WE) έτσι, ώστε η διαφορά δυναμικού μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας (WE) και του ηλεκτροδίου αναφοράς (RE) να είναι σαφώς καθορισμένη και να αντιστοιχεί στην τιμή που καθορίζεται από τον χρήστη. Αναλύοντας το προηγούμενο κύκλωμα μπορεί κανείς να εντοπίσει τις τρεις διαφορετικές συνδεσμολογίες και άρα διαμορφώσεις των ηλεκτροδίων. Για μεγαλύτερη ευκολία στην ανάλυση προστίθεται ένα τυπικό μοντέλο (dummy cell) ηλεκτροχημικής κυψελίδας που αναπαρίσταται με αντιστάσεις και πυκνωτές.

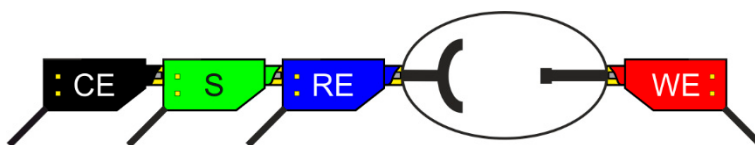
5.3.1 Διαμόρφωση δύο ηλεκτροδίων

Σε μια κυψελίδα δύο ηλεκτροδίων (Σχήμα 5.8 και Σχήμα 5.9), οι συνδέσεις CE, SE και RE βραχυκυκλώνονται σε ένα από τα ηλεκτρόδια, ενώ η σύνδεση WE βραχυκυκλώνεται στο απέναντι ηλεκτρόδιο (εργασίας). Μετρείται το δυναμικό κατά μήκος ολόκληρης της κυψελίδας. Αυτό περιλαμβάνει συνεισφορές από το αντιηλεκτρόδιο (CE) και τον ίδιο τον ηλεκτρολύτη. Η διαμόρφωση των δύο ηλεκτροδίων μπορεί συνεπώς να χρησιμοποιηθεί όταν ο ακριβής έλεγχος της διεπιφανειακής τάσης δεν είναι κρίσιμη και η συμπεριφορά ολόκληρης της κυψελίδας είναι υπό διερεύνηση. Αυτή η διαμόρφωση χρησιμοποιείται συνήθως στις μετρήσεις ταχύτατων διεργασιών που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων ή ηλεκτροχημικές μετρήσεις σύνθετης αντίστασης σε υψηλές συχνότητες (> 100 kHz).



Σχήμα 5.8: Ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα ηλεκτροχημικής κυψελίδας (Randles circuit) με δύο ηλεκτρόδια.

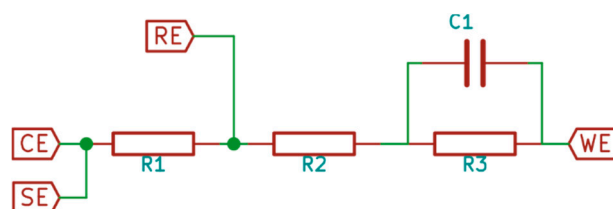
Λόγω των πολύ μικρών ρευμάτων η πτώση τάσης λόγω των αντιστάσεων R_1 , R_2 και R_3 είναι πολύ μικρή για να επηρεάσει το μετρούμενο ρεύμα. Εφόσον οι επαφές RE και SE είναι βραχυκυκλωμένες η μεταξύ τους διαφορά δυναμικού είναι μηδέν. Έτσι, στην κυψελίδα εφαρμόζεται η τάση που έχει ορίσει ο χρήστης και εφαρμόζεται στο CE.



Σχήμα 5.9: Διαμόρφωση συνδέσεων του ποτενσιοστάτη για κυψελίδες 2 ηλεκτροδίων.

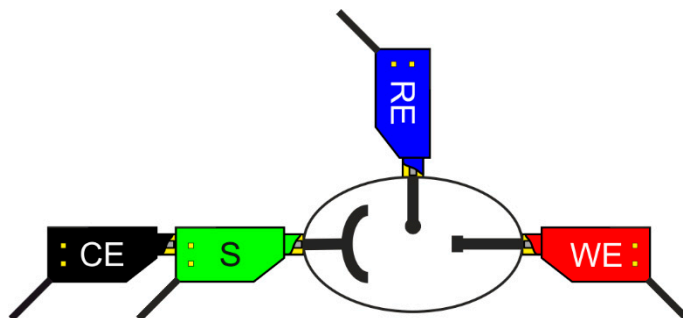
5.3.2 Διαμόρφωση 3 ηλεκτροδίων

Η διαμόρφωση τριών ηλεκτροδίων είναι η συνηθέστερη ηλεκτροχημική κυψελίδα που χρησιμοποιείται στην ηλεκτροχημεία (Σχήμα 5.10 και Σχήμα 5.11). Σε αυτήν την περίπτωση, το ρεύμα ρέει μεταξύ του αντιηλεκτροδίου (CE) και του ηλεκτροδίου εργασίας (WE). Η διαφορά δυναμικού ελέγχεται μεταξύ του WE και του CE και μετρείται μεταξύ του ηλεκτροδίου αναφοράς (RE) (διατηρείται σε κοντινή απόσταση από το WE) και του WE. Επειδή το WE διατηρείται σε «ψευδογείωση» (κοινό του κυκλώματος), ελέγχοντας την πόλωση στο CE, η διαφορά δυναμικού μεταξύ RE και WE ελέγχεται συνεχώς. Έτσι, υπάρχει συνεχής ρύθμιση ώστε η διαφορά δυναμικού μεταξύ του WE και RE να είναι ίση προς τη διαφορά δυναμικού που καθορίζεται από τον χρήστη.



Σχήμα 5.10: Ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα ηλεκτροχημικής κυψελίδας (Randles circuit) με τρία ηλεκτρόδια.

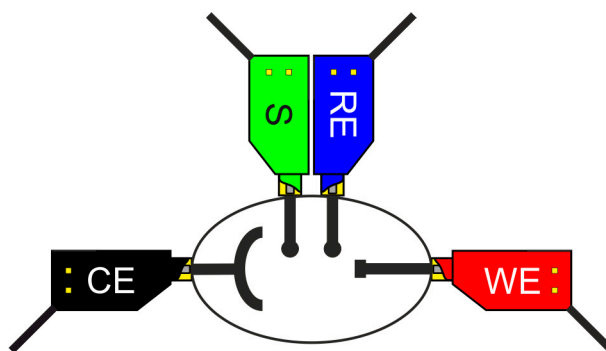
Λόγω της αντίστασης R_1 , δημιουργείται μια πτώση τάσης. Η διαφορά δυναμικού μεταξύ του RE και του SE είναι ουσιαστικά αυτή η πτώση τάσης που παρατηρείται λόγω της R_1 και προστίθεται στο δυναμικό του αντιηλεκτροδίου (CE) ώστε να αντισταθμιστεί. Έτσι, η διαφορά δυναμικού μεταξύ του WE και RE είναι ίση με αυτήν που έχει ορίσει ο χρήστης.



Σχήμα 5.11 Διαμόρφωση συνδέσεων του ποτενσιοστάτη για κυψελίδες 3 ηλεκτροδίων.

5.3.3 Διαμόρφωση 4 ηλεκτροδίων [63]

Η διαμόρφωση των τεσσάρων ηλεκτροδίων (Σχήμα 5.12) χρησιμοποιείται για εφαρμογές, όπου μετρείται η διαφορά δυναμικού (μεταξύ RE και SE), η οποία εμφανίζεται ως αποτέλεσμα της ροής του ρεύματος κατά μήκος μιας σαφώς καθορισμένης διεπαφής (μεταξύ WE και CE).



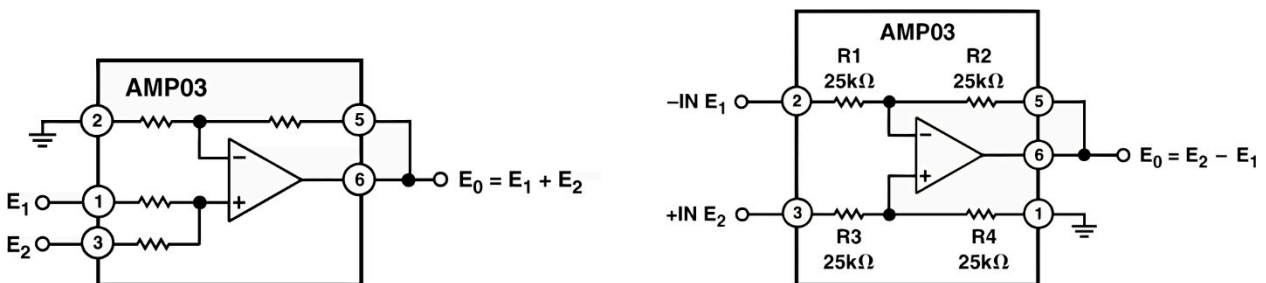
Σχήμα 5.12 Διαμόρφωση συνδέσεων του ποτενσιοστάτη για κυψελίδες 4 ηλεκτροδίων.

Αυτό το είδος της πειραματικής διαμόρφωσης δεν είναι πολύ κοινή στην ηλεκτροχημεία και συνήθως χρησιμοποιείται για τις μετρήσεις των δυναμικών διεπαφής μεταξύ δύο μη αναμίξιμων φάσεων ή σε μια μεμβράνη, δίνοντας τη δυνατότητα να υπολογίσει κανείς την αντίσταση της διεπαφής ή την αγωγιμότητα της μεμβράνης.

5.3.4 Ηλεκτρονικό κύκλωμα

Ξεκινώντας να σχεδιάσει κανείς το κύκλωμα του «καθαρού» ποτενσιοστάτη πρέπει να επιλέξει εξαρτήματα με εξαιρετικά χαρακτηριστικά ποιότητας. Σημαντικότερο ρόλο παίζει ο ενισχυτής διαφοράς καθώς αυτός καθορίζει την ακρίβεια μέτρησης της πτώσης τάσης. Επίσης, ο αθροιστής ενισχυτής πρέπει να μην προσθέτει σφάλμα κατά την τέλεση της διόρθωσης της εφαρμοζόμενης τάσης, καθώς έτσι θα επηρεάζεται η ακρίβεια της εφαρμοζόμενης τάσης.

Για να επιτελέσουν το ρόλο αυτό ήταν κατάλληλα δυο ολοκληρωμένα κυκλώματα, οι τελεστικοί ενισχυτές ακριβείας με μοναδιαία ενίσχυση διαφοράς INA105 της Texas Instruments και AMP03 της Analog Devices. Και τα δύο ολοκληρωμένα κυκλώματα ενσωματώνουν εσωτερικές «ταιριασμένες» αντιστάσεις ακριβείας και με διάφορες συνδεσμολογίες μπορούν να επιτελέσουν πληθώρα πράξεων. Επιπλέον, έχουν χαμηλό κόστος (10 – 12 δολάρια) και μπορούν να σχηματίσουν κυκλώματα αθροιστή ενισχυτή και ενισχυτή διαφοράς. Οι συνδεσμολογίες του αθροιστή ενισχυτή και του ενισχυτή διαφοράς φαίνονται στα επόμενα σχήματα και χρησιμοποιήθηκαν για τον σχεδιασμό του ποτενσιοστάτη.



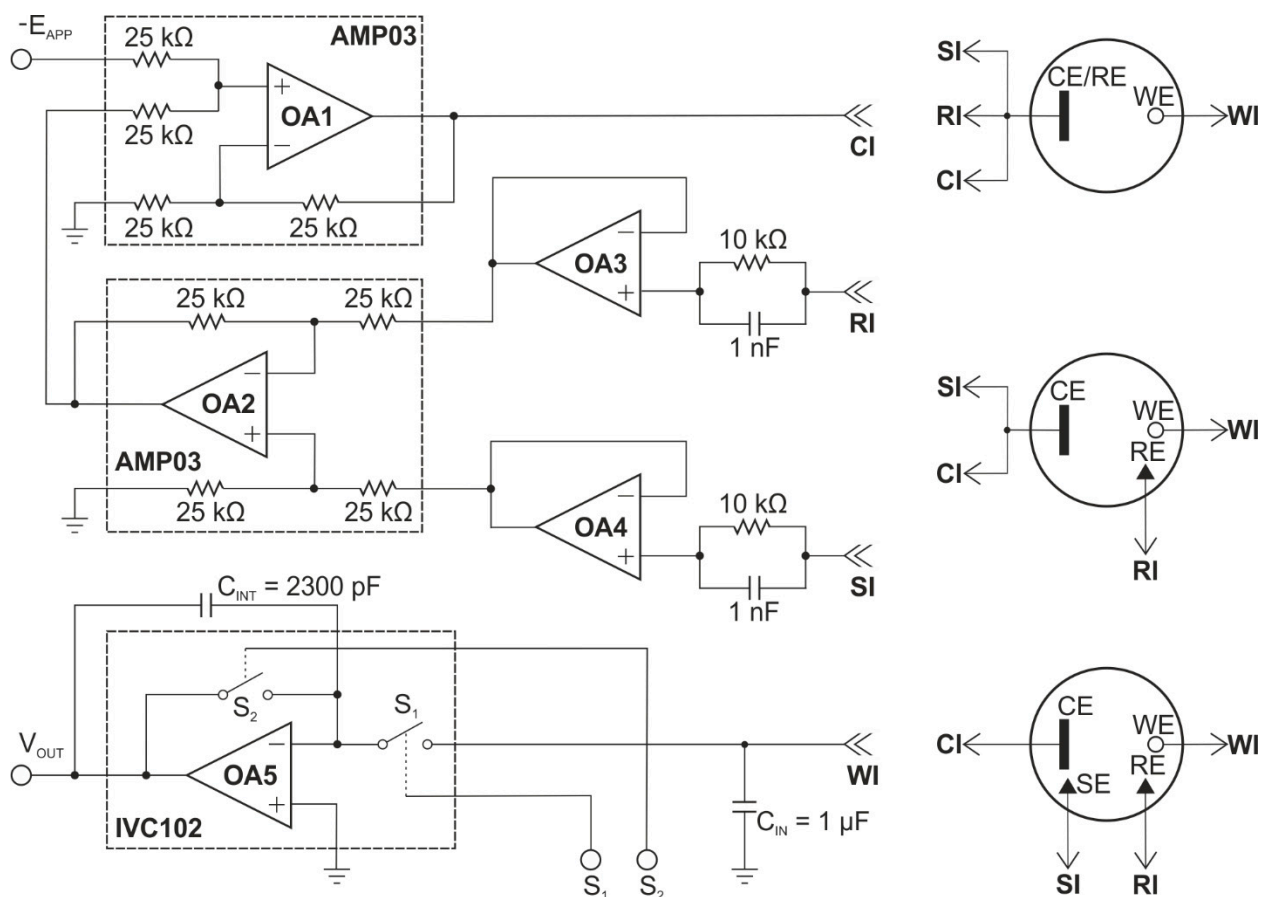
Σχήμα 5.13: Κύκλωμα αθροιστή ενισχυτή (αριστερά), κύκλωμα ενισχυτή διαφοράς (δεξιά) με διαφορετικές συνδεσμολογίες του AMP03 [64].

Ωστόσο ο AMP03 έχει καλύτερα χαρακτηριστικά ποιότητας από τον INA105, καθώς είναι και πιο σύγχρονο τσιπ, έχει λόγο απόρριψης CMRR 100 db έναντι 86 db, μεγαλύτερο εύρος σήματος 3 MHz έναντι 1 MHz και επιλέχθηκε για την κατασκευή του ποτενσιοστάτη.

Ενσωματώνοντας αντιστάσεις ακριβείας και επακριβώς «ταιριασμένες», ο AMP03 διαθέτει σταθερή λειτουργία ανεξάρτητη της θερμοκρασίας χωρίς να απαιτούνται εξωτερικά δαπανηρά συστήματα. Ο μεγάλος λόγος απόρριψης CMRR είναι εφικτός με το «ταίριασμα» των εσωτερικών αντιστάσεων με καλύτερη ακρίβεια από 0,002% και τη διατήρηση

μιας θερμικά συμμετρικής διάταξης. Επιπλέον, λόγω της υψηλής CMR επί συχνότητας, ο AMP03 είναι μια ιδανική επιλογή για μετάδοση σημάτων σε θορυβώδες περιβάλλον προς συστήματα συλλογής δεδομένων. Επίσης, διαθέτει μέγιστη παραμόρφωση του σήματος εισόδου 0,001% και μέγιστη απόκλιση από τη γραμμικότητα 0,001%.

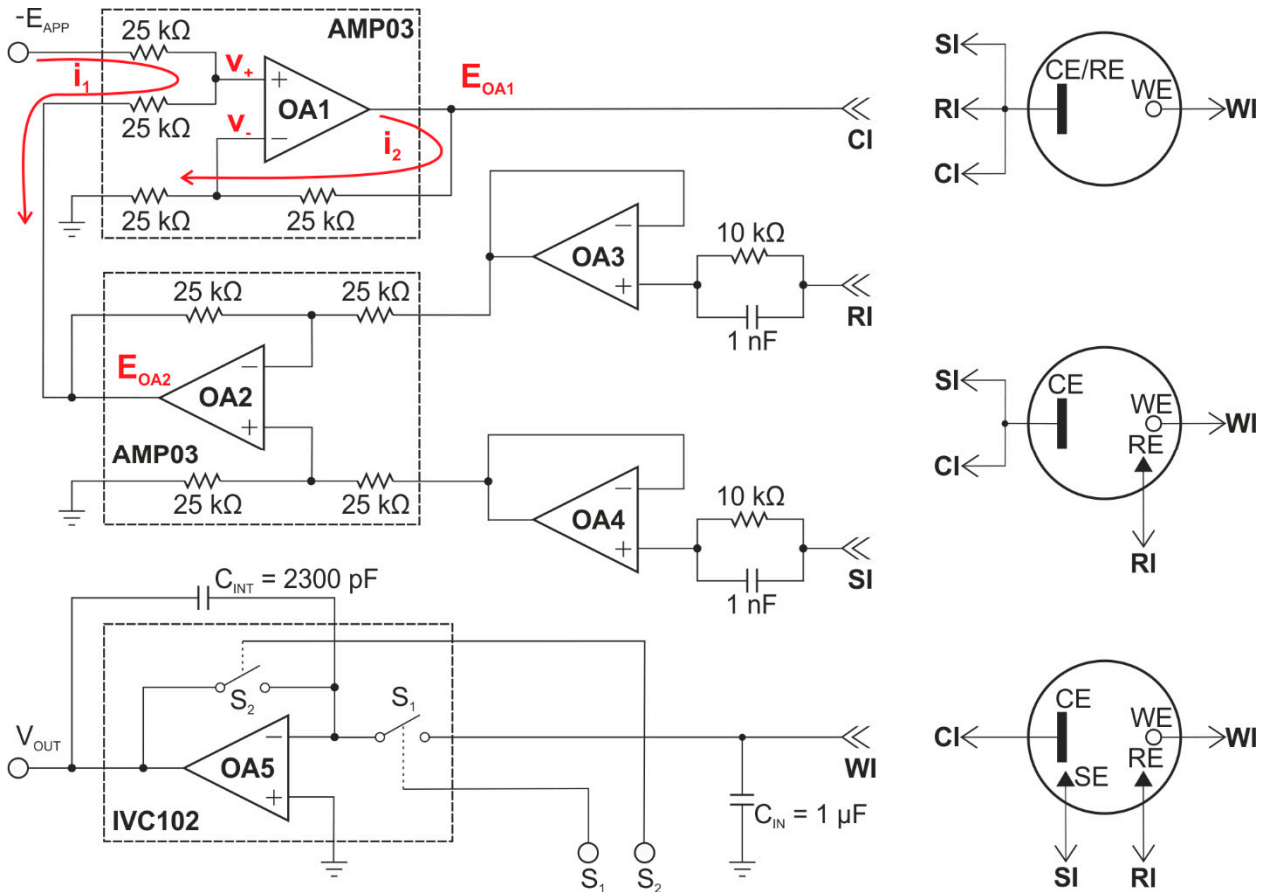
Στο Σχήμα 5.14 παρουσιάζεται ολόκληρο το κύκλωμα του ποτενσιοστάτη. Οπότε χρησιμοποιώντας τα ανωτέρω κυκλώματα (Σχήμα 5.13) συνδυαστικά, έχουμε τον μη αντιστροφέα αθροιστή ενισχυτή που εφαρμόζει το δυναμικό στο αντιηλεκτρόδιο (CE), αθροίζοντας την εφαρμοζόμενη τάση (από τον DAC – §5.4) και τη διαφορά δυναμικού που αναπτύσσεται μεταξύ του ηλεκτροδίου αναφοράς και αίσθησης (RE και SE) και την οποία ο ενισχυτής διαφοράς ενισχύει, χωρίς εξωτερικά εξαρτήματα, κατά επακριβώς «1».



Σχήμα 5.14: Κύκλωμα του χρησιμοποιούμενου ποτενσιοστάτη.

5.3.4.1 Ανάλυση κυκλώματος

Στο σημείο αυτό θα γίνει η ανάλυση του κυκλώματος βάσει των θεμελιωδών κανόνων λειτουργίας των τελεστικών ενισχυτών και των κανόνων Kirchhoff, ώστε να αποδειχθεί η αναμενόμενη συνάρτηση μεταφοράς του ποτενσιοστάτη.



Σχήμα 5.15: Κύκλωμα του ποτενσιοστάτη με σημειωμένες τις αυθαίρετες φορές των ρευμάτων για την εξυπηρέτηση της ανάλυσης του κυκλώματος.

Με βάση τον πρώτο θεμελιώδη κανόνα των ΤΕ ($i_1 = i_2 = 0$) και τις αυθαίρετες φορές των ρευμάτων i_1 και i_2 προκύπτει ότι:

$$i_1 = \frac{-E_{APP} - v_+}{25 \text{ k}\Omega} = \frac{v_+ - E_{OA2}}{25 \text{ k}\Omega} \Rightarrow v_+ = \frac{E_{OA2} - E_{APP}}{2} \quad (5.3)$$

$$i_2 = \frac{E_{OA1} - v_-}{25 \text{ k}\Omega} = \frac{v_- - 0}{25 \text{ k}\Omega} \Rightarrow v_- = \frac{E_{OA1}}{2} \quad (5.4)$$

Σύμφωνα με τον δεύτερο θεμελιώδη κανόνα των ΤΕ ($v_+ = v_-$) και αντικαθιστώντας τις Εξισώσεις 5.3 και 5.4 προκύπτει ότι:

$$E_{OA1} = -E_{APP} + E_{OA2} \quad (5.5)$$

Συγχρόνως
$$E_{OA2} = E_{SE} - E_{RE} \quad (5.6)$$

Συνδέοντας λοιπόν μεταξύ τους τις επαφές του ποτενσιοστάτη στα ηλεκτρόδια CE και SE θα ισχύει ότι
$$E_{OA1} = E_{CE} = E_{SE} \quad (5.7)$$

Και συνδυάζοντας τις Εξισώσεις 5.5 έως και 5.7 προκύπτει ότι

$$E_{RE} = -E_{APP} \quad (5.8)$$

Άρα
$$E_{WE} = E_{APP} \quad (5.9)$$

ως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς RE (αφού το WE βρίσκεται σε «φαινομενική γείωση» (virtual ground)).

Ωστόσο, στη βιβλιογραφία συναντά κανείς να συνδέονται οι επαφές SE και WE. Αυτό συμβαίνει διότι στη θέση του OA1 συνήθως χρησιμοποιούν αντιστροφή αθροιστή ενισχυτή. Αν στην περίπτωση του ποτενσιοστάτη που κατασκευάστηκε συνδέονταν οι επαφές SE και WE, τότε $E_{SE} = 0$ και άρα

$$E_{OA2} = 0 - E_{RE} \quad (5.10)$$

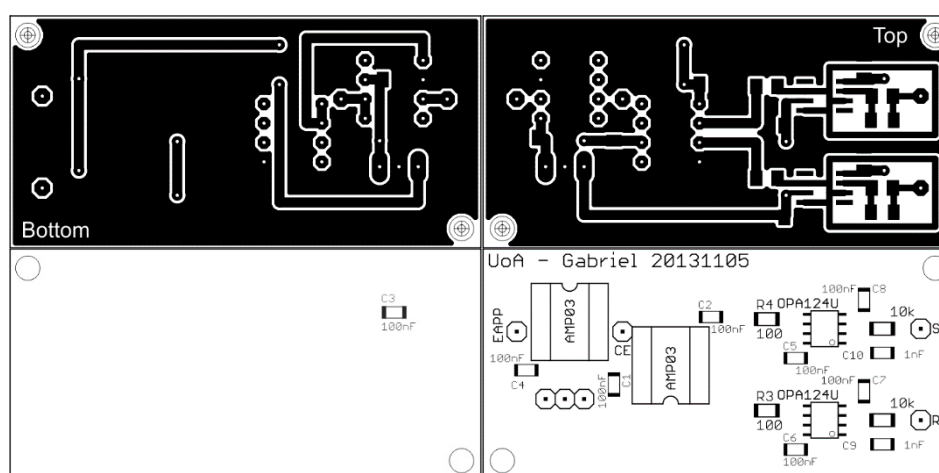
Οπότε από τις Εξισώσεις 5.5 και 5.10 προκύπτει ότι:

$$E_{OA1} = -E_{APP} + 0 - E_{RE} \Rightarrow$$

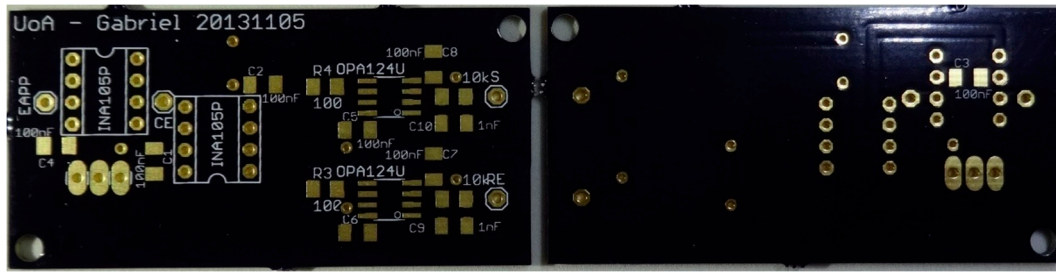
$$E_{RE} = -E_{APP} - E_{OA1} \quad (5.11)$$

Η Εξίσωση 5.11 καταδεικνύει ότι σε αυτήν την περίπτωση δεν θα υπήρχε ποτενσιοστατικός έλεγχος, γιατί το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας (E_{WE} ως προς το RE) δεν είναι η εφαρμοζόμενη τάση αλλά συνυπάρχει μια απροσδιόριστη τάση από την έξοδο του OA1.

Στο Σχήμα 5.16 φαίνονται τα τυπωμένα κυκλώματα του ποτενσιοστάτη και στην Εικόνα 5.2 φωτογραφίες της πλακέτας.



Σχήμα 5.16: Τυπωμένα κύκλωμα ποτενσιοστάτη. Πάνω αριστερά ο χαλκός της κάτω όψης και πάνω δεξιά ο χαλκός της άνω όψης. Κάτω αριστερά αντεστραμμένα οι θέσεις των εξαρτημάτων της κάτω πλευράς και κάτω δεξιά οι θέσεις των εξαρτημάτων της άνω πλευράς της πλακέτας.

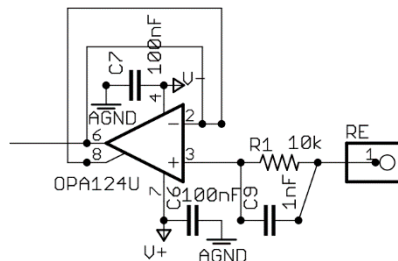


Εικόνα 5.2: Φωτογραφίες κατασκευασμένων πλακετών ποτενσιοστάτη.

Στις εισόδους του AMP03 που έχει το ρόλο του ενισχυτή διαφοράς (OA2) υπάρχουν δυο πανομοιότυπες ομάδες εξαρτημάτων. Πρέπει να είναι επακριβώς ίδιες για να μην υποβαθμιστεί ο λόγος απόρριψης CMRR του ενισχυτή. Αυτές οι ομάδες είναι απλά ένα κύκλωμα ακολουθητή ενισχυτή (§5.3.4.2) για να συνδεθούν τα ηλεκτρόδια αναφοράς (RE) και αίσθησης (SE) χωρίς να πολώνονται και να αλλοιώνεται έτσι το δυναμικό τους.

5.3.4.2 Κύκλωμα ακολουθητή ενισχυτή για τα ηλεκτρόδια αναφοράς και αίσθησης

Για τον ακολουθητή ενισχυτή χρησιμοποιήθηκε το ολοκληρωμένο OPA124U [65]. Πρόκειται για τελεστικό ενισχυτή ακριβείας FET (Field Effect Transistor) χρησιμοποιώντας Difet (διηλεκτρικής απομόνωσης) διαδικασία κατασκευής. Το κύκλωμα (τμήμα από το Σχήμα 5.14) παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.17.



Σχήμα 5.17: Κύκλωμα ακολουθητή ενισχυτή για τη σύνδεση των ηλεκτροδίων αναφοράς και αίσθησης.

Έχει προδιαγραφές χαμηλού θορύβου $6 \text{ nV (Hz)}^{-1/2}$ (10kHz), μέγιστο ρεύμα πόλωσης εισόδου 1 pA (bias current), λόγο απόρριψης CMRR 100 db και τυπική τιμή εμπέδησης εισόδου $10^{14} \Omega \parallel 3 \text{ pF}$. Η υψηλή εμπέδηση συντελεί στη μη πόλωση των ηλεκτροδίων αφού το ρεύμα που ρέει είναι απειροελάχιστο. Η αντίσταση εισόδου (R1) προστατεύει τον ακολουθητή ενισχυτή από στατικά φορτία ενώ ο πυκνωτής (C9) μειώνει τον εγγενή θό-

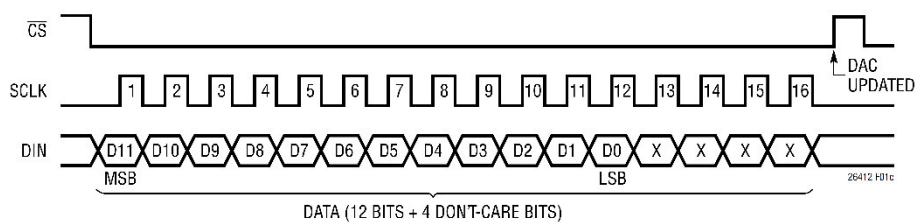
ρυβο της αντίστασης [66]. Μάλιστα το σήμα χαλκού από την ακίδα 2 προστατεύει τα ευαίσθητα σημεία εισόδου σχηματίζοντας ένα πλαίσιο «φύλακα» (guard ring) και εσωκλείει την R1, τον C9 και τη σύνδεση με το RE.

5.4 Ψηφιακοαναλογικός μετατροπέας – LTC2642–12

Για την παραγωγή της εφαρμοζόμενης τάσης που εισάγεται στον αθροιστή ποτενσιοστάτη, ο μικροελεγκτής προγραμματίζει μέσω πρωτοκόλλου SPI τον ψηφιακοαναλογικό μετατροπέα LTC2642–12.

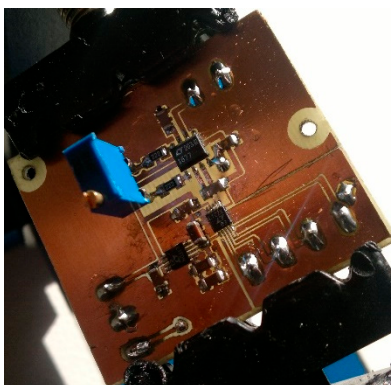
Ο ψηφιακοαναλογικός μετατροπέας LTC2642–12 έχει ανάλυση 12–bit και λειτουργεί με μονοπολική τροφοδοσία από +2,7 V ως +5,5 V και είναι εγγυημένα μονοτονικός σε σχέση με τη θερμοκρασία. Η κατανάλωση είναι χαμηλή (120 μ A) και έχει χαμηλό σταθερό σφάλμα ± 1 LSB.

Απαιτείται η σύνδεση με τάση αναφοράς (LTC6655 – αρχική ακρίβεια 0,025% και μέγιστη μεταβολή λόγω θερμοκρασίας 2 ppm/ $^{\circ}$ C) και έτσι η τάση εξόδου κυμαίνεται από 0 V ως την τάση αναφοράς V_{REF} . Για διπολική λειτουργία, όπως και απαιτείται στην ηλεκτροχημεία, ενσωματώνει ακριβείς και «ταιριασμένες» αντιστάσεις για τη χρήση με εξωτερικό τελεστικό ενισχυτή (LT1677), παράγοντας έτσι $\pm V_{REF}$ στην ακίδα RFB. Διαθέτει σειριακό πρωτόκολλο επικοινωνίας συμβατό με SPI/MICROWIRE που μπορεί να λειτουργήσει με ταχύτητα ως 50 MHz και στο Σχήμα 5.18 φαίνεται ο χρονοισμός των σημάτων.



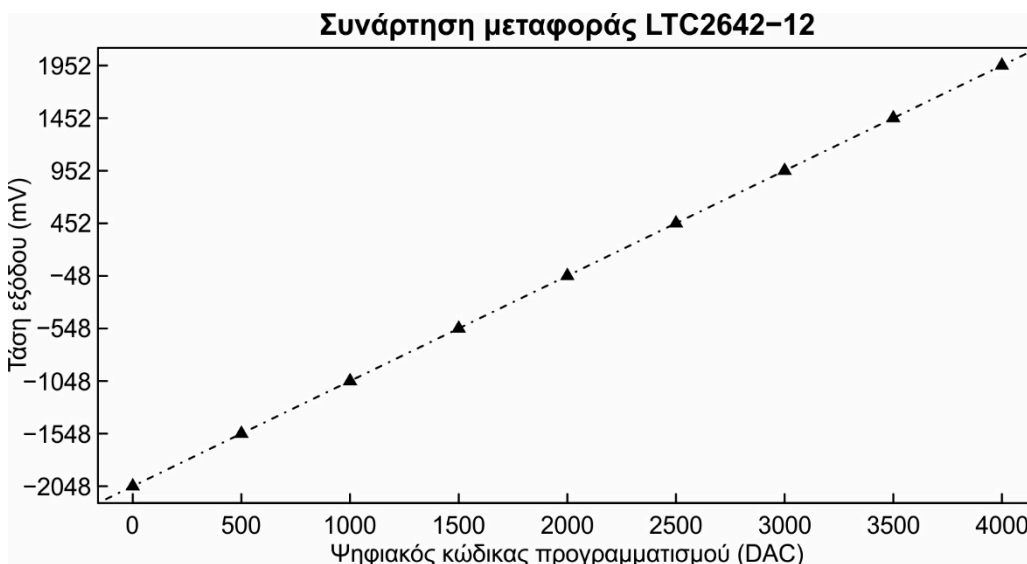
Σχήμα 5.18: Χρονοισμός σημάτων πρωτοκόλλου επικοινωνίας [67].

Η τυπική του ακρίβεια είναι ένα ψηφίο ελαχίστης σημαντικότητας (1 LSB). Έτσι, ο ψηφιακοαναλογικός μετατροπέας LTC2642–12 σύμφωνα με το ηλεκτρονικό κύκλωμα που φαίνεται στο Σχήμα 5.19 παρέχει διπολική τάση εύρους ± 2048 mV ανάλογα με τον ψηφιακό κώδικα προγραμματισμού.



Εικόνα 5.3: Η φωτογραφία της ολοκληρωμένης ιδιοκατασκευής του ψηφιακοαναλογικού μετατροπέα.

Έπειτα από καμπύλη αναφοράς (Σχήμα 5.21) με επακριβώς γνωστές τάσεις



Σχήμα 5.21: Πραγματική συνάρτηση μεταφοράς LTC2642-12.

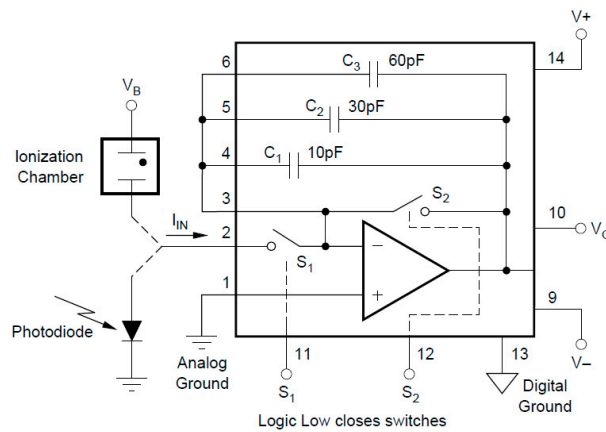
η συνάρτηση μεταφοράς του LTC2642-12 δίδεται από τη σχέση:

$V_{OUT} \text{ (mV)} = 0,9999567 (\pm 0,0000080) (\text{Κώδικας DAC}) - 2047,482 (\pm 0,019)$ με συντελεστή προσδιορισμού $R^2 = 0,9999999996$.

5.5 Μετατροπέας ρεύματος σε τάση

Αν και αποτελεί αναπόσπαστο τμήμα του ποτενσιοστάτη το κύκλωμα μετατροπής ρεύματος σε τάση παρουσιάζεται ξεχωριστά λόγω της σημαντικότητάς του. Η ακρίβεια και η ευελιξία του κυκλώματος καθορίζουν τις δυνατότητες μέτρησης.

Το ρεύμα που αναπτύσσεται στο ηλεκτρόδιο εργασίας (WE) μετατρέπεται σε τάση από κύκλωμα μετατροπής ρεύματος σε τάση γνωστό ως i/V μετατροπέας. Σαν i/V μετατροπέας [68] μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε ένας οποιοσδήποτε τελεστικός ενισχυτής με αντίσταση ενίσχυσης (TE3 στο Σχήμα 5.7), είτε το κύκλωμα με τον ολοκληρωτή ενισχυτή IVC102 (Σχήμα 5.22).



Σχήμα 5.22: Τυπική εφαρμογή του ολοκληρωμένου IVC102 ως μετατροπέας ρεύματος σε τάση σε εφαρμογές με φωτοδιόδους ή θαλάμους ιοντισμού [69].

5.5.1 IVC102

Το ολοκληρωμένο κύκλωμα IVC102 της Texas Instruments είναι ένας ολοκληρωτής ενισχυτής ακριβείας που περιλαμβάνει τελεστικό ενισχυτή FET (Field Effect Transistor), πυκνωτές ολοκλήρωσης και χαμηλής διαρροής διακόπτες FET. Έτσι, ολοκληρώνει πολύ χαμηλά ρεύματα για προκαθορισμένη από τον χρήστη περίοδο, αποθηκεύοντας το αποτέλεσμα ως τάση στον πυκνωτή ολοκλήρωσης. Η τάση εξόδου διατηρείται σταθερή για ακριβή μέτρηση.

Πρόκειται για μια μεγαλύτερης ακρίβειας και χαμηλότερου θορύβου εναλλακτική στα απλά κυκλώματα που απαιτούν πολύ υψηλή τιμή αντίστασης ανατροφοδότησης (που είναι πολύ ακριβές και ασταθείς/θορυβώδεις λόγω της θερμοκρασίας). Είναι ιδανικό τσιπ για την ενίσχυση πολύ χαμηλών ρευμάτων από αισθητήρες όπως οι φωτοδιόδοι και οι θάλαμοι ιοντισμού.

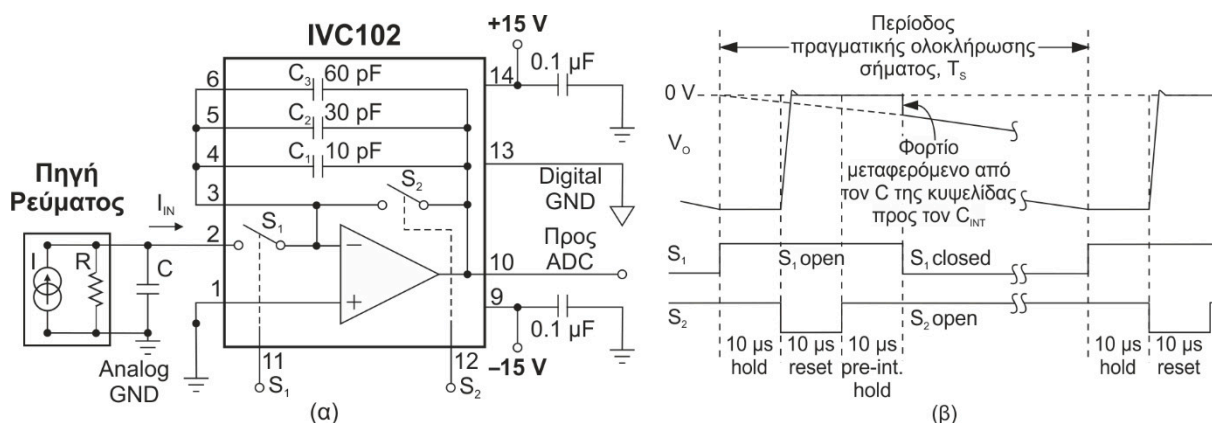
Το ρεύμα μπορεί να είναι είτε θετικό είτε αρνητικό, ενώ οι ψηφιακές εισοδοί για το χρονισμό είναι συμβατοί με όλους τους μικροελεγκτές και καθορίζουν τόσο την ενίσχυση όσο

και την αποφόρτιση του πυκνωτή ολοκλήρωσης. Με την ολοκλήρωση του σήματος επιτυγχάνεται μείωση του θορύβου αφού λαμβάνεται μέσος όρος του θορύβου του αισθητήρα, του ενισχυτή και των εξωτερικών πηγών.

Διαθέτει δύο ψηφιακές εισόδους διαμέσου των οποίων καθορίζεται ο χρονισμός του και η συνάρτηση μεταφοράς του ολοκληρωτή ενισχυτή IVC102 περιγράφεται από την Εξίσωση 5.12.

$$V_o = -\frac{1}{C_{INT}} \int I_{IN}(t)dt \quad (5.12)$$

Το ολοκληρωμένο κύκλωμα (τσιπ) διαθέτει δύο τρόπους λειτουργίας. Στην απλούστερη μορφή γίνεται επαναφορά (μηδενισμός – αποφόρτιση του πυκνωτή) και ολοκλήρωση του σήματος ενώ μετρείται η τάση εξόδου του ολοκληρωτή ενισχυτή. Ωστόσο ο τρόπος λειτουργίας που επιλέχθηκε είναι πολυπλοκότερος αλλά έχει κάποια πλεονεκτήματα. Φαίνεται στο Σχήμα 5.23 (στο τεχνικό φύλλο προδιαγραφών [69] περιγράφεται ως «switched-input measurement»).



Σχήμα 5.23: Συνδεσμολογία για συνεχή ολοκλήρωση του ρεύματος εισόδου με αξιοποίηση της παράσιτης χωρητικότητας του αισθητήρα και τυπικό παράδειγμα χρονισμού.

Με αυτόν τον τρόπο λειτουργίας επιτυγχάνεται συνεχής ολοκλήρωση του σήματος, και μπορεί να διατηρηθεί σταθερή η έξοδος του ολοκληρωτή ενισχυτή, ώστε να μετρηθεί με ακρίβεια και να μετατραπεί από έναν αναλογικοψηφιακό μετατροπέα σε ψηφιακό δεδομένο χωρίς την απαίτηση επιπλέον κυκλώματος τελεστικού ενισχυτή για τη δειγματοληψία. Επίσης, επειδή πρόκειται για μέτρηση δύο σημείων, τυχόν σταθερά σφάλματα εκμηδενίζονται από τη διαφορά.

Από το διάγραμμα χρονισμού (Σχήμα 5.23) φαίνεται ότι ο διακόπτης S_1 κλείνει μόνο όταν ο S_2 είναι ανοιχτός. Κατά τη μικρή χρονική διάρκεια που ο S_1 είναι ανοιχτός (30 μs στο παράδειγμα), οποιοδήποτε ρεύμα παράγεται από τον αισθητήρα θα φορτίσει τη χωρητικότητα του αισθητήρα. Όταν ο S_1 κλείσει τότε αυτό το φορτίο θα μεταφερθεί στον πυκνωτή ολοκλήρωσης $C_{\text{INT}} (=C_1+C_2+C_3)$. Έτσι, το αποτέλεσμα είναι να μην χάνεται καθόλου φορτίο που παράγεται από τον αισθητήρα και το σήμα εισόδου να ολοκληρώνεται συνεχώς. Ακόμη και πολύ γρήγοροι παλμοί ολοκληρώνονται με ακρίβεια.

Η αλληλουχία χρονισμού έχει ως ακολούθως:

Ο ολοκληρωτής επαναφέρεται (RESET) με το κλείσιμο του διακόπτη S_2 κρατώντας τον S_1 ανοιχτό. Συνιστάται 10 μs χρόνος επαναφοράς για να επιτραπεί στον ενισχυτή να φτάσει στα 0 V και να γίνει πλήρης εκφόρτιση του πυκνωτή.

Στη συνέχεια ο S_2 ανοίγει, διατηρώντας σταθερή τάση εξόδου V_o για 10 μs (Pre-Integration HOLD) πριν από την ολοκλήρωση. Αυτή η χρονική περίοδος διασφαλίζει ότι ο S_2 είναι πλήρως ανοιχτός πριν κλείσει ο S_1 έτσι, ώστε να μην χάνεται καθόλου σήμα εισόδου. Τα 10 μs , όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.23 επιτρέπουν να πραγματοποιηθεί μέτρηση από αναλογικοψηφιακό μετατροπέα (ADC) στο σημείο A.

Η ολοκλήρωση του ρεύματος εισόδου στον πυκνωτή ολοκλήρωσης C_{INT} αρχίζει όταν κλείσει ο S_1 . Μια άμεση βηματική αλλαγή τάσης στην έξοδο εμφανίζεται από το φορτίο που είναι αποθηκευμένο στη χωρητικότητα του αισθητήρα εισόδου. Παρά το γεγονός ότι αυτή η περίοδος φόρτισης του πυκνωτή C_{INT} , συμβαίνει μόνο όταν ο S_1 είναι κλειστός, το φορτίο που μεταφέρεται από την οποιαδήποτε (παράσιτη) χωρητικότητα του αισθητήρα στον C_{INT} όταν ο S_1 κλείνει, έχει ως αποτέλεσμα ο πραγματικός χρόνος ολοκλήρωσης να είναι ίσος με ολόκληρη την περίοδο μετατροπής (T_s).

Για ρεύμα ανεξάρτητο του χρόνου η Εξίσωση (5.12) γίνεται:

$$V_o = -\frac{T_s}{C_{\text{INT}}} I_{\text{IN}} \quad (5.13)$$

Το πλεονέκτημα με το ολοκληρωμένο IVC102 είναι ότι κρατώντας σταθερό τον πυκνωτή ολοκλήρωσης και μεταβάλλοντας μόνο τον χρόνο ολοκλήρωσης μπορεί κανείς να έχει πολύ μεγάλη δυναμική περιοχή χωρίς πολύπλοκα δίκτυα αντιστάσεων (ως και της τάξης των G Ω) οι οποίες μάλιστα είναι ακριβές και συνήθως ασταθείς λόγω θερμοκρασίας και υγρασίας.

Η περίοδος ολοκλήρωσης μπορεί να κυμαίνεται από 100 μs ως πολλά λεπτά, ανάλογα με το ρεύμα εισόδου και την τιμή του πυκνωτή ολοκλήρωσης C_{INT} . Ενώ ο S_1 είναι κλειστός, το ρεύμα εισόδου I_{IN} (θετικό) φορτίζει τον C_{INT} , παράγοντας μιας αρνητικής κλίσης ράμπα στην έξοδο του ολοκληρωτή, V_o . Η τάση εξόδου στο τέλος της ολοκλήρωσης είναι ανάλογη με το μέσο ρεύμα εισόδου κατά τον πλήρη κύκλο μετατροπής, συμπεριλαμβανομένου της περιόδου ολοκλήρωσης, επαναφοράς (RESET), και των δύο περιόδων κράτησης (Pre-Integration HOLD και HOLD).

Ανοίγοντας τον S_1 σταματά η ολοκλήρωση στον C_{INT} . Περίπου 5 μs μετά το άνοιγμα του S_1 , η τάση εξόδου είναι σταθερή και είναι μετρήσιμη (σημείο B). Η περίοδος κράτησης είναι 10 μs σε αυτό το παράδειγμα. Ο πυκνωτής ολοκλήρωσης C_{INT} παραμένει φορτισμένος μέχρι να κλείσει και πάλι ο S_2 ώστε να γίνει επαναφορά για τον επόμενο κύκλο μετατροπής.

Ο ολοκληρωτής ενισχυτής πλεονεκτεί έναντι του κλασικού μετατροπέα ρεύματος σε τάση όμως απαιτεί ιδιαίτερη προσοχή ως προς το μέγιστο μετρούμενο ρεύμα. Ο χρονισμός των διακοπών που χρησιμοποιούνται για την ολοκλήρωση είναι καθοριστικός μεν για την ενίσχυση αλλά όσο ο διακόπτης S_1 παραμένει ανοιχτός τόσο περισσότερο φορτίζεται η παράσιτη χωρητικότητα του αισθητήρα.

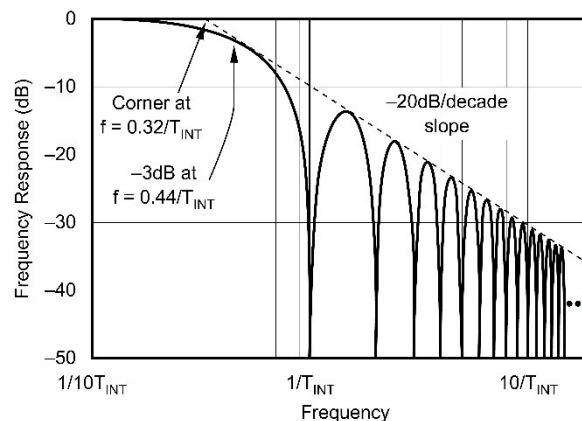
Σε αυτό το παράδειγμα χρονισμού, ο S_1 είναι ανοικτός για το σύνολο των 30 μs . Κατά τη διάρκεια αυτή, το ρεύμα του σήματος από τον αισθητήρα φορτίζει τη χωρητικότητα (παράσιτη) του αισθητήρα. Απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή για να διασφαλισθεί ότι η τάση που αναπτύσσεται στον αισθητήρα δεν υπερβαίνει περίπου τα 200 mV κατά τη διάρκεια αυτού του χρόνου. Κι αυτό διότι η είσοδος του τελεστικού ενισχυτή (ακίδα 2), είναι εσωτερικά προστατευμένη με διόδους, οι οποίες με τάση μεγαλύτερη των 200 mV θα προκαλέσουν (για λόγους προστασίας) διαρροή του ρεύματος προς το κοινό του κυκλώματος και έτσι δεν θα ολοκληρωθεί με ακρίβεια το ρεύμα.

Ένα ανώτατο όριο ρεύματος των 333 nA θα μπορούσε να ολοκληρωθεί με ακρίβεια σε έναν αισθητήρα χωρητικότητας 50 pF για 30 μs πριν αναπτυχθούν 200 mV στον αισθητήρα. Διαμέσου της σχέσης $Q = I t = C V$ προκύπτει ότι:

$$I_{\text{MAX}} = (50 \text{ pF}) (200 \text{ mV}) / (30 \text{ ms}) \cong 333 \text{ nA}$$

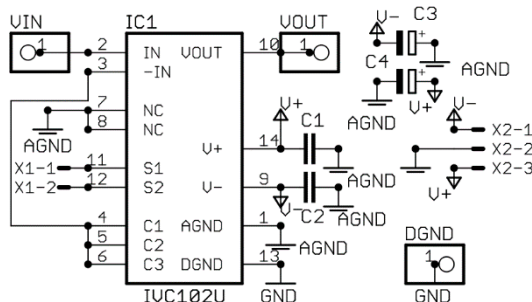
Ως προς τις ψηφιακές εισόδους οφείλει κανείς να προσέξει δύο πράγματα: πρώτα από όλα λογικό «μηδέν» κλείνει τον εκάστοτε διακόπτη και κατά δεύτερον μπορούν να αποτελέσουν πηγές θορύβου διαμέσου χωρητικής σύζευξης. Έτσι, ο σχεδιασμός του τυπωμένου κυκλώματος απαιτεί ιδιαίτερη προσοχή και μέριμνα, ώστε να θωρακίζονται τα ευαίσθητα σημεία από το ψηφιακό κοινό του κυκλώματος. Έτσι, ο ψηφιακός θόρυβος δεν προχωρά προς τα ευαίσθητα σημεία αλλά επιστρέφει στην ψηφιακή πηγή του διαμέσου του ψηφιακού κοινού του κυκλώματος.

Από τον τρόπο λειτουργίας «switched-input measurement» δημιουργείται ένα φίλτρο με συχνότητα αποκοπής ίση με το αντίστροφο της συνολικής περιόδου (T_{INT}) και μηδενική απόκριση στις αρμονικές συχνότητες (Σχήμα 5.24). Ένα εναλλασσόμενο σήμα (ρεύμα) αυτής της συχνότητας θα έχει μηδενική μέση τιμή και άρα δεν συνεισφέρει στην τάση εξόδου. Αυτή η ιδιότητα μπορεί να αξιοποιηθεί για να μηδενιστεί η απόκριση σε κρίσιμες συχνότητες όπως τα 50 Hz (aliasing: ψευδωνυμία, εδώ: φασματική αλλοίωση). Έτσι, επιτυγχάνεται μια βελτίωση στον λόγο σήματος προς θόρυβο (SNR).



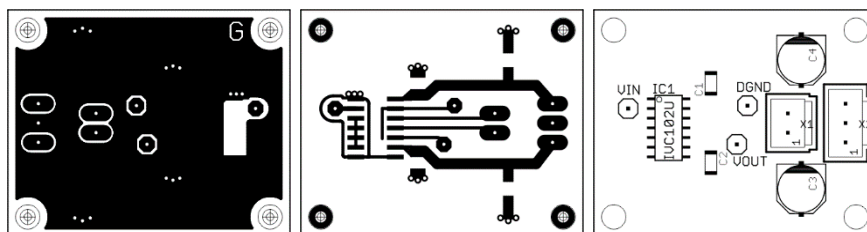
Σχήμα 5.24: Απόκριση συχνοτήτων IVC102 [69].

Το κύκλωμα του IVC102 φαίνεται στο Σχήμα 5.25 το οποίο περιλαμβάνει ως εξωτερικά εξαρτήματα μόνο τους πυκνωτές «αποσύζευξης» (decoupling) τροφοδοσίας.

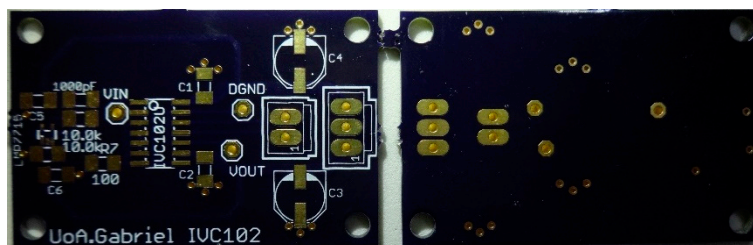


Σχήμα 5.25: Κύκλωμα μετατροπέα ρεύματος σε τάση βασισμένο στον ολοκληρωτή ενισχυτή IVC102.

Στο Σχήμα 5.26 και την Εικόνα 5.4 φαίνονται τα τυπωμένα κυκλώματα και φωτογραφίες της κατασκευής, αντίστοιχα.



Σχήμα 5.26: Αριστερά ο χαλκός της κάτω όψης (ενιαίο κοινό “ground”), στο κέντρο ο χαλκός της άνω όψης της πλακέτας και δεξιά οι θέσεις των εξαρτημάτων της πάνω πλευράς της πλακέτας.



Εικόνα 5.4: Φωτογραφίες κατασκευασμένων πλακετών μετατροπέα ρεύματος σε τάση με το IVC102.

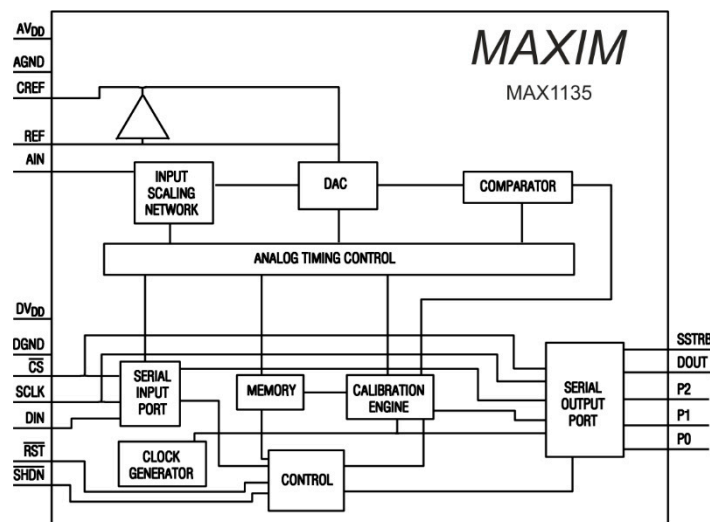
Θα πρέπει να τονιστεί η απουσία χαλκού στην κάτω όψη ακριβώς κάτω από τα ευαίσθητα σημεία εισόδου του IVC102 και η ύπαρξη ενός σήματος «δακτυλίου – φύλακα» (guard ring) γύρω από αυτά στην άνω όψη που συνδέεται με το αναλογικό κοινό του κυκλώματος. Επίσης, όλη η κάτω όψη χρησιμοποιείται αποκλειστικά για το αναλογικό κοινό του κυκλώματος. Αυτός είναι ο βέλτιστος σχεδιασμός για θωράκιση από τον θόρυβο. Για τη μετατροπή της εξόδου του IVC102 (αναλογικό σήμα) σε ψηφιακό σήμα και τη μετέπειτα καταγραφή του από ηλεκτρονικό υπολογιστή, χρησιμοποιήθηκε ο ADC MAX1135 με ανάλυση 16-bit.

5.6 Αναλογικοψηφιακός μετατροπέας – MAX1135

Το ολοκληρωμένο κύκλωμα MAX1135 είναι ένας αναλογικοψηφιακός μετατροπέας ανάλυσης 16-bit και ταχύτητας δειγματοληψίας ως 150 χιλιάδες δείγματα το δευτερόλεπτο (ksps). Διαθέτει σειριακό πρωτόκολλο επικοινωνίας συμβατό με SPI™, QSPI™, και MICROWIRE™.

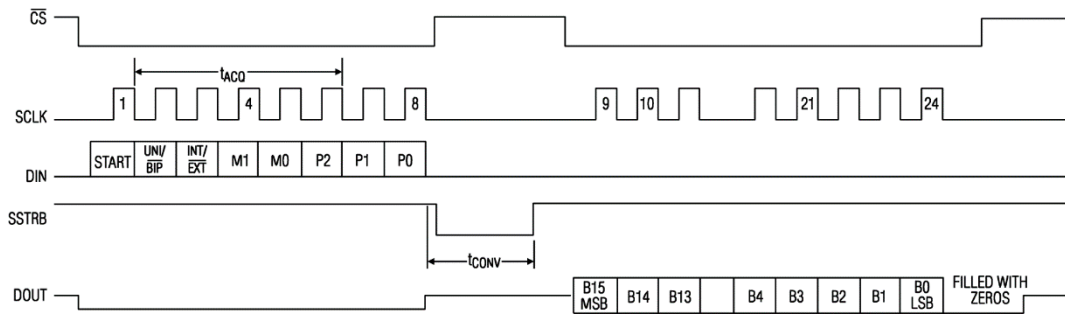
Σε ένα πακέτο επιφανειακής στήριξης (surface mount device – smd) 20 ακροδεκτών συνδυάζει δίκτυο κλιμάκωσης της εισόδου, εσωτερική μονάδα track/hold (T/H), ρολόι χρονισμού και τρεις γενικής χρήσης ψηφιακές εξόδους (για εξωτερικό πολυπλέκτη ή για προγραμματιζόμενο έλεγχο ενίσχυσης).

Έχει εξαιρετική δυναμική απόδοση (THD>90dB), διπολική λειτουργία, χαμηλή κατανάλωση (8,0 mA) και έτσι είναι ιδανικός για οργανολογία και ιατρικές εφαρμογές. Στο Σχήμα 5.27 φαίνεται το τμηματικό του διάγραμμα.



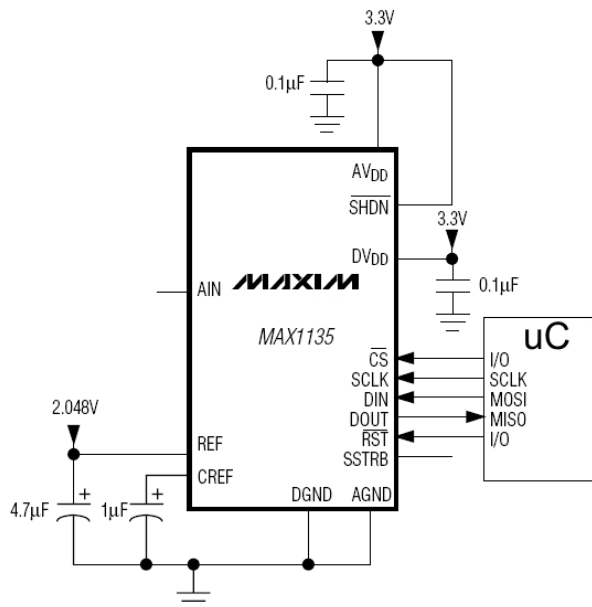
Σχήμα 5.27: Τμηματικό διάγραμμα MAX1135 [70].

Μπορεί να γίνει χρήση του εσωτερικού ρολογιού χρονισμού ή κάποιου εξωτερικού. Ωστόσο το εσωτερικό ρολόι έχει καλύτερη απόδοση από άποψη θορύβου και η συχνότητα του μπορεί να φτάσει ως τα 4 MHz. Σύμφωνα με το Σχήμα 5.28 μια πλήρης μετατροπή διαρκεί 24 περιόδους του ρολογιού.

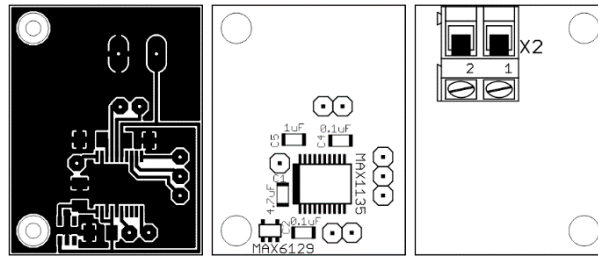


Σχήμα 5.28: Χρονισμός σημάτων πρωτοκόλλου επικοινωνίας με το εσωτερικό ρολόι του MAX1135 [70].

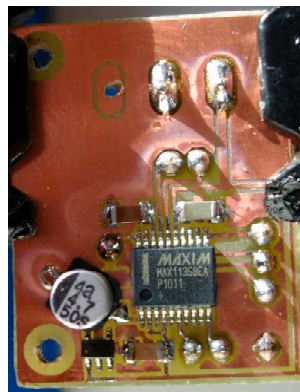
Επίσης, ο MAX1135 διαθέτει εσωτερικό κύκλωμα βαθμονόμησης για τη διόρθωση σφαλμάτων γραμμικότητας και αντιστάθμισης. Η τυπική του ακρίβεια είναι ένα ψηφίο ελαχίστης σημαντικότητας (Least Significant Bit). Το ολοκληρωμένο MAX1135 σύμφωνα με το κύκλωμα (Σχήμα 5.29) μπορεί να ψηφιοποιήσει τάσεις εύρους $\pm 2048\text{ mV}$ και να αποδώσει τον κατάλληλο ψηφιακό κώδικα εύρους -32768 ως $+32767$. Ετσι είναι απαραίτητη η σύνδεση τάσης αναφοράς ακριβείας $+2048\text{ mV}$ (χρησιμοποιήθηκε το ολοκληρωμένο MAX6129 – αρχική ακρίβεια 0,4% και μέγιστη μεταβολή λόγω θερμοκρασίας $40\text{ ppm}/^\circ\text{C}$). Το ηλεκτρονικό και το τυπωμένο κύκλωμα φαίνονται στο Σχήμα 5.29 και Σχήμα 5.30, αντίστοιχα. Η Εικόνα 5.5 δείχνει την ολοκληρωμένη κατασκευή του αναλογικοψηφιακού μετατροπέα.



Σχήμα 5.29: Κύκλωμα αναλογικοψηφιακού μετατροπέα [70].

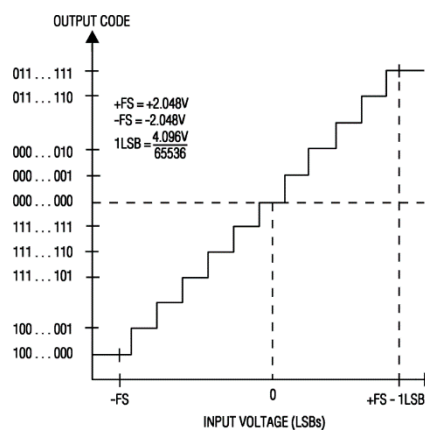


Σχήμα 5.30: Αριστερά ο χαλκός της κάτω όψης, στο κέντρο αντεστραμμένες οι θέσεις των εξαρτημάτων της κάτω όψης και δεξιά η θέση του μοναδικού εξαρτήματος (κλέμα τροφοδοσίας) της πάνω πλευράς της πλακέτας.



Εικόνα 5.5: Φωτογραφία της ολοκληρωμένης ιδιοκατασκευασμένης πλακέτας του αναλογικοψηφιακού μετατροπέα.

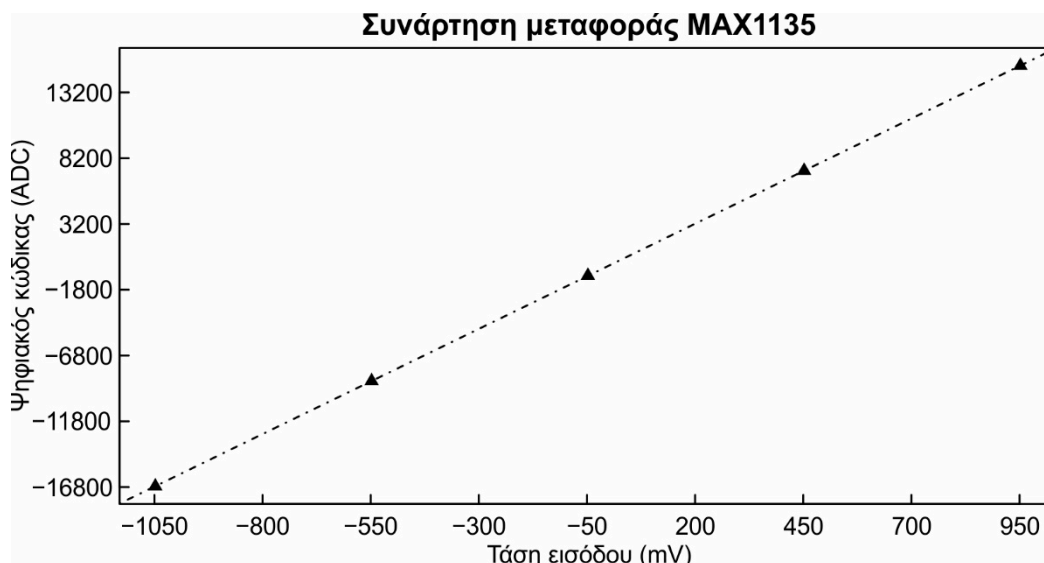
Η θεωρητική συνάρτηση μεταφοράς του MAX1135 φαίνεται στο Σχήμα 5.31.



Σχήμα 5.31: Θεωρητική συνάρτηση μεταφοράς του MAX1135 [70].

όμως έπειτα από καμπύλη αναφοράς (Σχήμα 5.32) με επακριβώς γνωστές τάσεις η συνάρτηση μεταφοράς του βρέθηκε:

$$(ADC \text{ Κώδικας}) = 15987,3 (\pm 7,4) V_{IN} + 22,5 (\pm 5,2) \text{ με συντελεστή προσδιορισμού } R^2 = 0,9999994.$$



Σχήμα 5.32: Πραγματική συνάρτηση μεταφοράς MAX1135.

Το εύρος του σήματος εισόδου μπορεί να κυμαίνεται από 0 ως +2,048 V (μονοπολική λειτουργία) ή $\pm 2,048$ V (διπολική λειτουργία). Η τάση τροφοδοσίας αρκεί να είναι μονοπολική από +3,135 V ως +3,465 V, ενώ οι χαμηλής κατανάλωσης καταστάσεις αδρανείας μειώνουν την κατανάλωση ρεύματος στα 0,15 mA στα 10 ksps ή και ακόμη χαμηλότερα (ως και τα 20 μ A) σε αργότερους ρυθμούς δειγματοληψίας.

Η ψηφιοποίηση ενός σήματος εύρους ± 2048 mV σε ένα εύρος ψηφιακών λέξεων 16 ψηφίων από -32768 ως +32767 σημαίνει ότι κάθε ψηφίο (LSB) είναι ένα «κβάντο» $\frac{+2048 - (-2048) \text{ mV}}{2^{16}} = 0,0625 \text{ mV} = 62,5 \mu\text{V}$. Αυτό συνεπάγεται ότι για να μετρήσει με ακρίβεια ο αναλογικοψηφιακός μετατροπέας θα πρέπει ο θόρυβος να είναι σαφώς μικρότερος των 62,5 μ V.

Οπότε συνήθως απαιτείται η προετοιμασία του σήματος εισόδου ώστε η δειγματοληψία από τον αναλογικοψηφιακό μετατροπέα να είναι επιτυχής και ακριβής. Αφενός πρέπει να πληρούνται οι προδιαγραφές σχετικά με το θόρυβο οπότε συνήθως χρησιμοποιείται ένα φίλτρο αποκοπής των συχνοτήτων θορύβου, αφετέρου εσωτερικά του αναλογικοψηφιακού μετατροπέα υπάρχει μια μονάδα δειγματοληψίας που περιλαμβάνει έναν πυκνωτή και ο οποίος θα πρέπει να «υποδεχθεί» το προς μετατροπή σήμα με το βέλτιστο δυνατό τρόπο. Ουσιαστικά πρέπει αυτός ο πυκνωτής να προλάβει να φορτιστεί από το σήμα εισόδου σύμφωνα με την ακρίβεια μέτρησης. Για τα 16-bit ακρίβειας ο χρόνος αυτός είναι 11,09 σταθερές χρόνου όπως φαίνεται παρακάτω (Πίνακας 5.2).

Πίνακας 5.2: Σταθερά χρόνου για δειγματοληψία ανάλογα με την ανάλυση.

Ανάλυση (bits) n	LSB (% Κλίμακας)	Αριθμός σταθερών χρό- νου για σφάλμα 1 LSB $N_{TC} = \ln(2^n)$
6	1,6	4,16
8	0,39	5,55
10	0,098	6,93
12	0,024	8,32
14	0,0061	9,70
16	0,0015	11,09
18	0,00038	12,48
20	0,000095	13,86
22	0,000024	15,25

Η σταθερά χρόνου για τον αναλογικοψηφιακό μετατροπέα εξαρτάται από τον χρόνο μετατροπής και δίδεται από την εξίσωση:

$$\tau = \frac{t_{ACQ}}{N_{TC}} \quad (5.14)$$

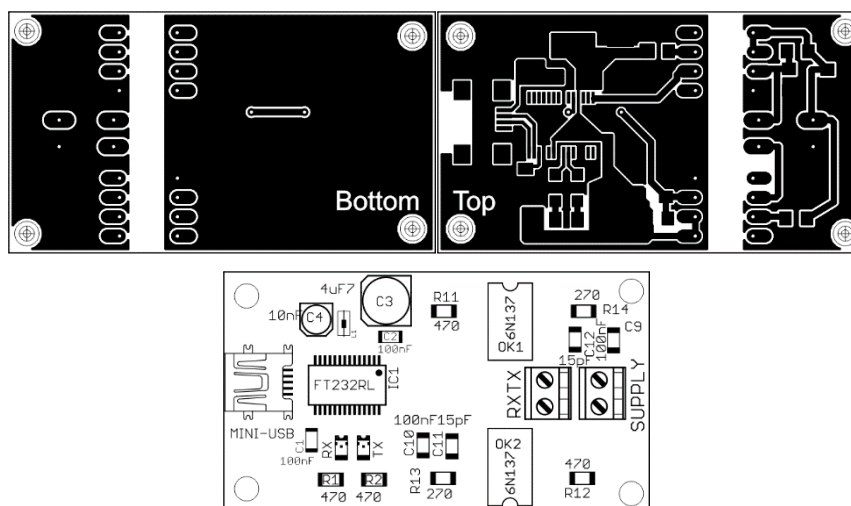
Στην περίπτωση του MAX1135 ο χρόνος δειγματοληψίας πρέπει να είναι τουλάχιστον $t_{ACQ} = 1,39 \mu s$ και ισούται με 5 πλήρεις κύκλους του ρολογιού (SCLK) [70]. Για την επιλεγμένη συχνότητα 2 MHz συνεπάγεται ότι $t_{ACQ} = 2,5 \mu s$ και αφού $N_{TC} = 11,09$ τότε η $\tau = 225,4 ns$. Λόγω όμως της λειτουργίας του IVC102 (HOLD) που διατηρεί σταθερή τη τάση εξόδου του τελικά δεν απαιτείται ένα εξωτερικό φίλτρο RC που να οδηγείται από έναν ακολουθητή ενισχυτή.

5.7 Μετατροπή USART σε USB

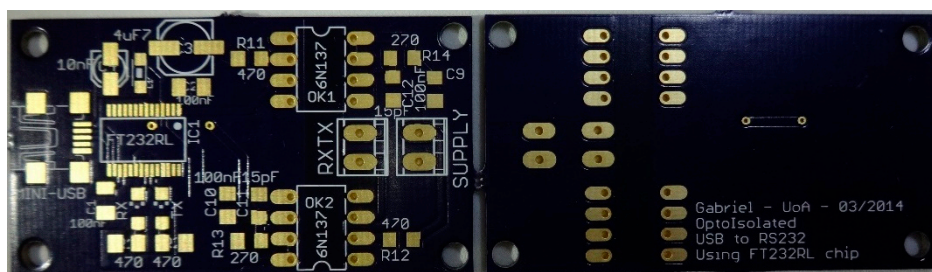
Σε αυτήν την παράγραφο παρατίθεται η βελτιωμένη έκδοση του κυκλώματος που σχεδιάστηκε και κατασκευάστηκε για τη διασύνδεση της γεννήτριας υψηλής τάσης. Οι διαφοροποιήσεις σχετίζονται με την αντικατάσταση των οπτικών συζευκτών H11L1 με τους αντίστοιχους αλλά ταχύτερους 6N137 και τον επανασχεδιασμό του τυπωμένου κυκλώματος με περισσότερη εμπειρία και βέλτιστες τεχνικές για την επίτευξη μεγαλύτερων ρυθμών διαμεταγωγής δεδομένων και μεγαλύτερη αξιοπιστία στη μετάδοση αυτών. Τα δεδομένα που μεταφέρονται αποτελούνται από την κλίμακα ενίσχυσης και δύο μετρήσεις ρεύματος, συνολικά μαζί με γράμματα, σύμβολα και πρόσημα είναι 18 χαρακτήρες. Πριν μεταφερθούν από τον ποτενσιοστάτη στον Η/Υ κωδικοποιούνται και μετατρέπονται σε δεκαεξα-

δικό σύστημα καταλήγοντας 14 χαρακτήρες. Η μείωση αυτή σε συνδυασμό με τη μεγαλύτερη ταχύτητα διαμεταγωγής (1 Mbps έναντι 83,3 kbps) βελτιώνει την ταχύτητα επικοινωνίας και καταγραφής σημαντικά (15,4 φορές).

Παρακάτω παρατίθενται το τυπωμένο κύκλωμα και φωτογραφίες της τελικής κατασκευής (Σχήμα 5.33 και Εικόνα 5.6).



Σχήμα 5.33: Τυπωμένο κύκλωμα μετατροπής USART σε USB με χρήση των 6N137 optocouplers. Αριστερά πάνω ο χαλκός της κάτω όψης (ενιαίο κοινό “ground”), δεξιά πάνω ο χαλκός της άνω όψης και κάτω οι θέσεις των εξαρτημάτων της πάνω πλευράς της πλακέτας.



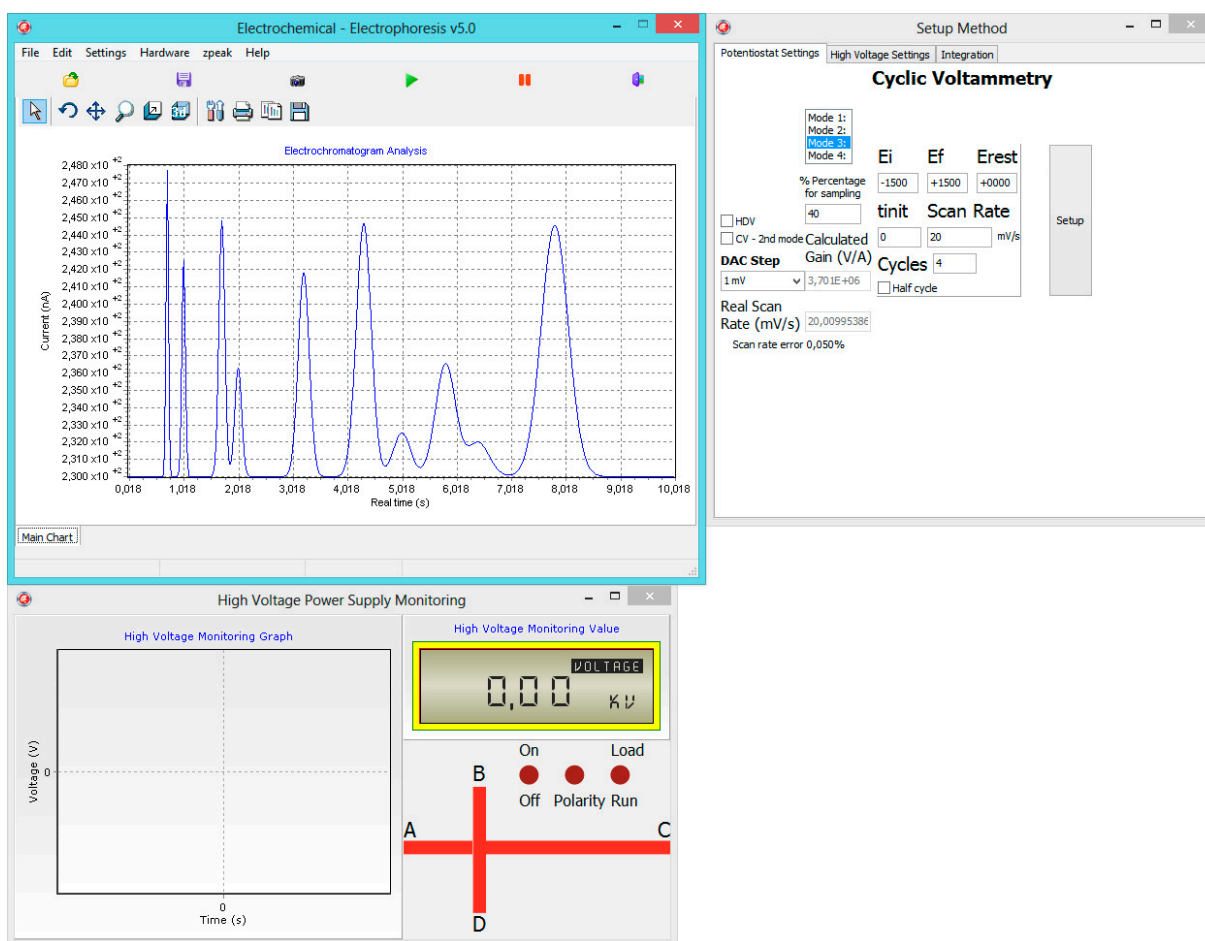
Εικόνα 5.6: Φωτογραφίες κατασκευασμένων πλακετών κυκλώματος μετατροπής USART σε USB με χρήση των 6N137 optocouplers.

5.8 Πρόγραμμα ελέγχου, προγραμματισμού και καταγραφής

Το τελικό ολοκληρωμένο πρόγραμμα, ενσωματώνει ρουτίνες τόσο για τον έλεγχο της γεννήτριας υψηλής τάσης (§4.9) όσο και για τον ποτενσιοστάτη. Αναπτύχθηκε εξ ολοκλήρου στο εργαστήριο με τα ίδια προγραμματιστικά εργαλεία. Συνοπτικά ο χρήστης με το πρόγραμμα που αναπτύχθηκε μπορεί να ορίσει πλέον των συνθηκών της γεννήτριας υψηλής τάσης τα ακόλουθα:

1. τη βολταμετρική τεχνική του ποτενσιοστάτη και όλες τις παραμέτρους αυτής
2. την κλίμακα ενίσχυσης (και αυτόματη ρύθμιση)
3. τους χρόνους έκλουσης (για την ολοκλήρωση)
4. τις παραμέτρους ολοκλήρωσης των χρωματογραφικών κορυφών και
5. το ρυθμό δειγματοληψίας

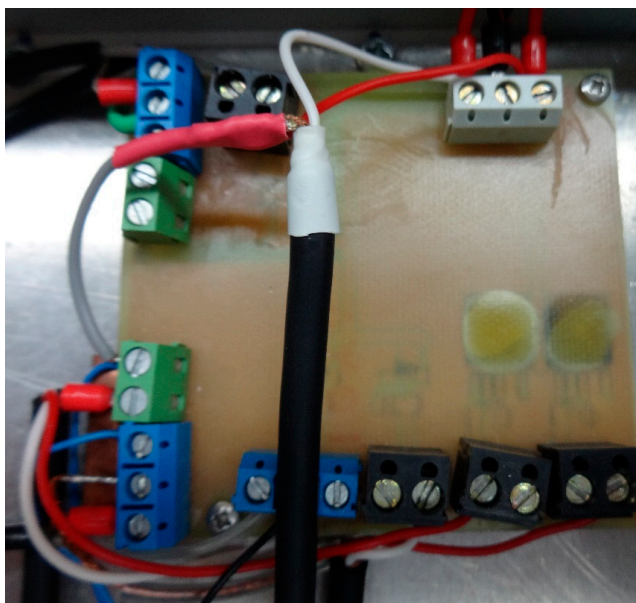
Επίσης, δίνονται βασικές δυνατότητες αποθήκευσης, εκτύπωσης, απεικόνισης πειραμάτων και επεξεργασίας των σημάτων (φίλτρο εξομάλυνσης, υπολογισμός επιφανείας και μέγιστου ύψους κορυφής) ώστε ο εκάστοτε χρήστης να μπορεί σε ένα ενοποιημένο περιβάλλον να ολοκληρώσει εύκολα μια χημική ανάλυση. Στην Εικόνα 5.7 φαίνεται η κύρια οθόνη του λογισμικού. Στο ηλεκτρονικό παράρτημα παρατίθεται ο πηγαίος κώδικας στο σύνολό του.



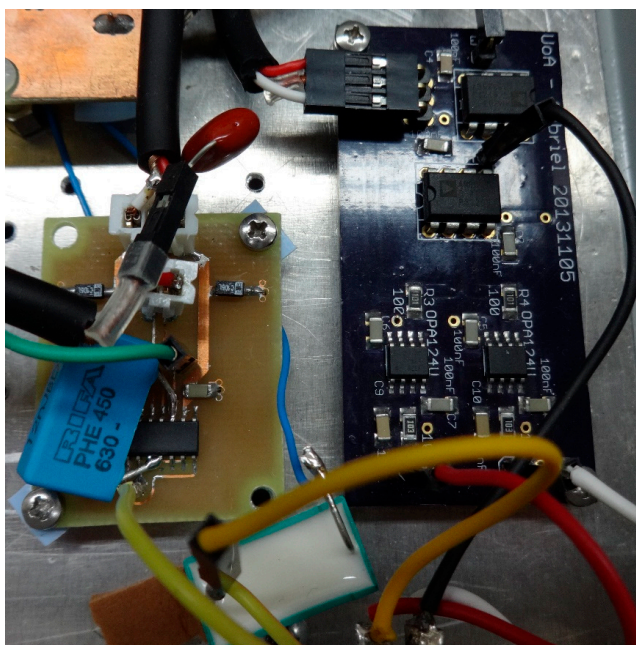
Εικόνα 5.7: Ενοποιημένο πρόγραμμα ελέγχου, προγραμματισμού, καταγραφής και επεξεργασίας σημάτων για τον ποτενσιοστάτη και τη γεννήτρια υψηλής τάσης.

5.9 Φωτογραφίες ολοκληρωμένης κατασκευής

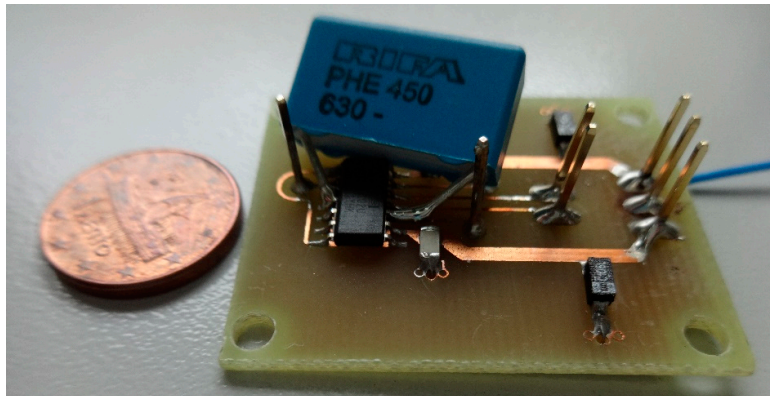
Παρακάτω παρατίθενται μερικές αντιπροσωπευτικές φωτογραφίες της ολοκληρωμένης κατασκευής του ποτενσιοστάτη (Εικόνα 5.8 ως Εικόνα 5.15). Στο εργαστήριο σχεδιάστηκαν όλες οι πλακέτες και οι περισσότερες εξ αυτών κατασκευάστηκαν στο εργαστήριο.



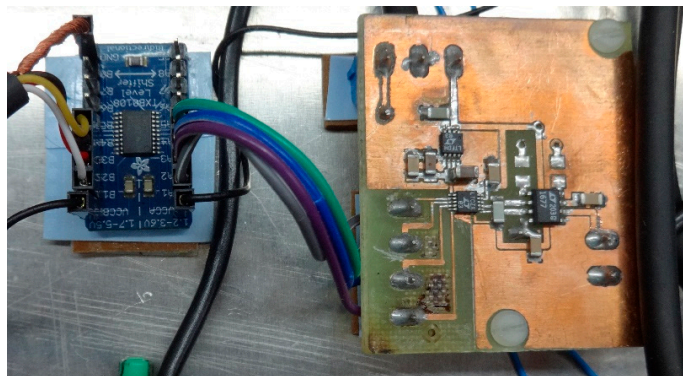
Εικόνα 5.8: Το τροφοδοτικό. Στην άνω όψη φαίνονται μόνο οι κλέμες καθότι τα ηλεκτρονικά εξαρτήματα είναι επιφανειακής στήριξης και έχουν τοποθετηθεί στην κάτω πλευρά.



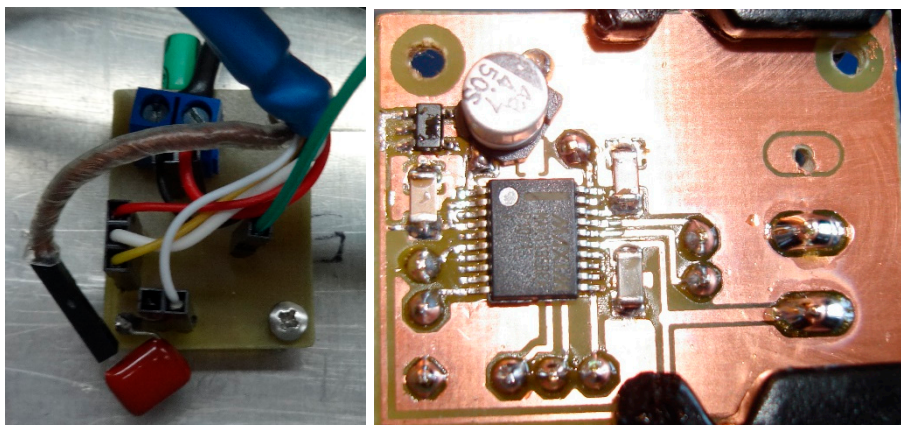
Εικόνα 5.9: Οι ηλεκτρονικές πλακέτες του ποτενσιοστάτη και του ολοκληρωτή ενιχυτή.



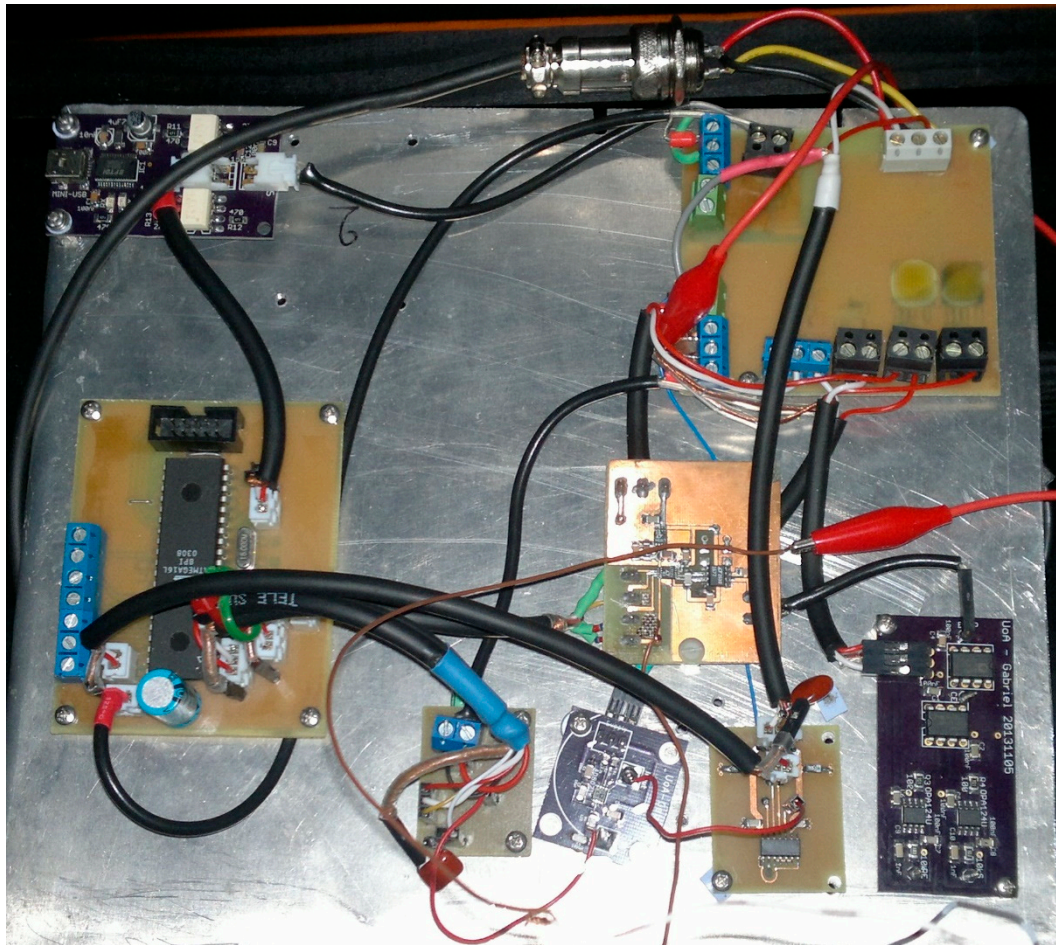
Εικόνα 5.10: Ο ολοκληρωτής ενισχυτής και ο πυκνωτής ολοκλήρωσης (μπλε).



Εικόνα 5.11: Δεξιά η πλακέτα του ψηφιακοαναλογικού μετατροπέα και αριστερά (η μοναδική πλακέτα που αγοράστηκε από το εμπόριο) ένας μετατροπέας ψηφιακών TTL σημάτων από +5 V σε +3,3 V.



Εικόνα 5.12: Ο αναλογικοψηφιακός μετατροπέας. Ο βυσσινί πυκνωτής απομονώνει τη θωράκιση του καλωδίου των ψηφιακών σημάτων (ψηφιακό κοινό κυκλώματος) με το αναλογικό κοινό του κυκλώματος. Δεξιά η κάτω όψη της πλακέτας με τα μικροσκοπικά εξαρτήματα.



Εικόνα 5.15: Η ολοκληρωμένη κατασκευή του ποτενσιοστάτη κατά τις δοκιμές και πριν την τοποθέτηση της σε κουτί.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

6.1 Γενικά

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από όλα τα πειράματα, τόσο της επιβεβαίωσης της ορθής λειτουργίας από οργανολογικής πλευράς όσο και από χημική άποψη. Επιπλέον, παρουσιάζονται και κάποιες τροποποιήσεις της οργανολογίας που προέκυψαν έπειτα από την αξιολόγηση του κάθε τμήματος ξεχωριστά.

6.2 Ολοκληρωτής ενισχυτής

6.2.1 Πυκνωτής ολοκλήρωσης και κλίμακες ενίσχυσης

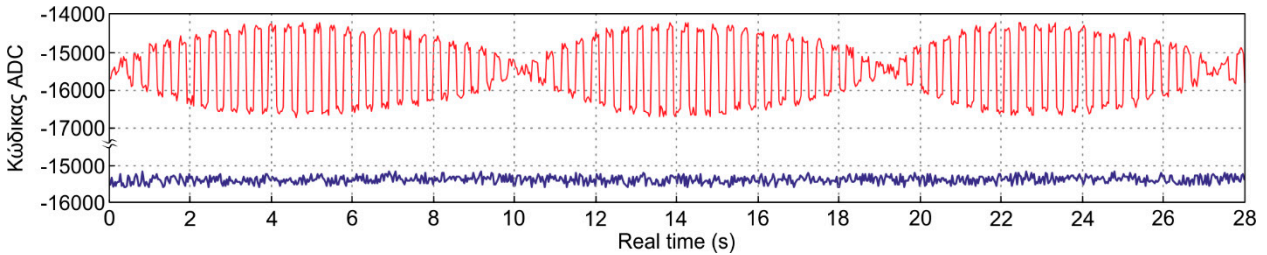
Ο εσωτερικός πυκνωτής που ενσωματώνει το ολοκληρωμένο IVC102 έχει ονομαστική τιμή 100 pF. Από τη συνάρτηση μεταφοράς του, η τάση εξόδου εξαρτάται από τον πυκνωτή και τον χρόνο ολοκλήρωσης. Ο χρόνος ολοκλήρωσης καθορίζει την περίοδο δειγματοληψίας. Το εύρος της τάσης εισόδου του ADC είναι ± 2048 mV. Οπότε θα πρέπει η ολοκλήρωση του ρεύματος για χρόνο T_s να μην οδηγεί σε μεγαλύτερες τιμές και άρα σε κορεσμό του ADC.

Μικρότερος πυκνωτής οδηγεί σε μεγαλύτερη ενίσχυση και μεγαλύτερη τάση εξόδου για δεδομένο χρόνο. Σε πειράματα με μικρορευστονικές διατάξεις συνήθως τα ρεύματα είναι μικρά και δεν υπάρχει πρόβλημα. Όμως στις πλέον συνηθισμένες εφαρμογές ή σε προκαταρκτικά πειράματα ακόμη και ένα ρεύμα που θεωρείται μικρό (π.χ. 0,2 μ A) θα μπορούσε να οδηγήσει σε κόρο τον ADC.

Οι πολύ μικροί χρόνοι ολοκλήρωσης και μεν επιτρέπουν τη μέτρηση μεγάλων ρευμάτων, αλλά σύμφωνα με το θεώρημα Nyquist, συγχρόνως επιτρέπουν σήματα από το εξωτερικό περιβάλλον να εισέλθουν στο φάσμα συχνοτήτων δειγματοληψίας. Έτσι, ο θόρυβος από τα 50 Hz του δικτύου (Σχήμα 6.1), όπως και ο θόρυβος από το ρολόι χρονισμού του πρωτοκόλλου SPI, θα μπορούσαν να υπεισέλθουν στο μετρούμενο σήμα και να μειώσουν την ακρίβεια μέτρησης.

Επιλέγοντας έναν μεγαλύτερο πυκνωτή ολοκλήρωσης για την ολοκλήρωση του ίδιου ρεύματος απαιτείται μεγαλύτερος χρόνος. Έτσι, η δειγματοληψία παραμένει κατάλληλη για

το εύρος του ADC (± 2048 mV) αποκόπτοντας συγχρόνως συνιστώσες θορύβου (EMI – Electro–Magnetic Interference) ιδιαίτερα αν η συχνότητα δειγματοληψίας είναι ακέραιο πολλαπλάσιο της συχνότητας που θέλει κανείς να απορρίψει (Σχήμα 5.24).



Σχήμα 6.1: Το φαινόμενο του aliasing με τα 50 Hz του δικτύου (παλμικά ταλαντευόμενο κόκκινο σήμα) σε σχέση με το μη επηρεαζόμενο σήμα (μπλε σήμα).

Αξιολογήθηκαν 3 διαφορετικοί πυκνωτές ολοκλήρωσης (100, 2300 και 12300 pF). Έτσι, επιτυγχάνονται διαφορετικές κλίμακες ενίσχυσης ανάλογα με τον χρόνο ολοκλήρωσης (Πίνακας 6.1).

Πίνακας 6.1: Κλίμακες ενίσχυσης.

T_s (ms)	Πυκνωτής ολοκλήρωσης – C_{INT}					
	100 pF		2300 pF		12300 pF	
	Κλίμακα $\pm(nA)$	Ανάλυση (pA)	Κλίμακα $\pm(nA)$	Ανάλυση (nA)	Κλίμακα $\pm(nA)$	Ανάλυση (nA)
1	204,8	6,3	4710,40	0,14	25190,40	0,77
2	102,4	3,1	2355,200	0,072	12595,20	0,38
4	51,2	1,6	1177,600	0,036	6297,60	0,19
8	25,60	0,78	588,800	0,018	3148,800	0,096
10	20,48	0,63	471,040	0,014	2519,040	0,077
20	10,24	0,31	235,5200	0,0072	1259,520	0,038
40	5,12	0,16	117,7600	0,0036	629,760	0,019
80	2,560	0,078	58,8800	0,0018	314,880	0,010
100	2,048	0,063	47,1040	0,0014	251,9040	0,0077
200	1,024	0,031	23,55200	0,00072	125,9520	0,0038
400	0,512	0,016	11,77600	0,00036	62,9760	0,0019
800	0,2560	0,0078	5,88800	0,00018	31,4880	0,0010
1000	0,2048	0,0063	4,71040	0,00014	25,19040	0,00077

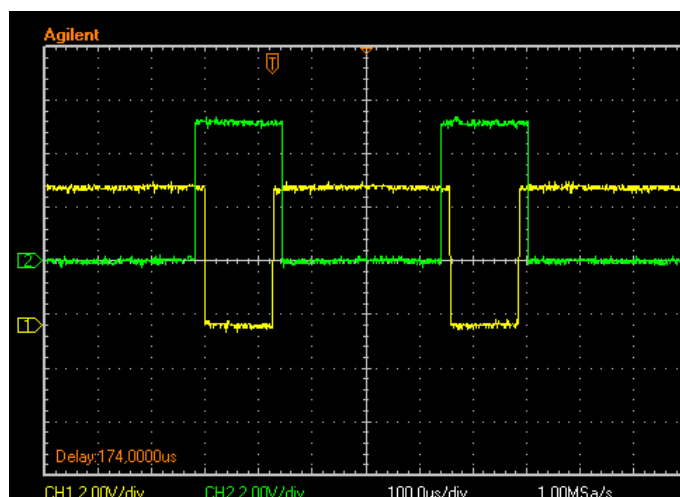
Η χρήση πυκνωτή μεγαλύτερης χωρητικότητας, λόγω της δράσης του ως βαθυπερατό φίλτρο συντελεί στη μείωση του θορύβου. Ωστόσο, εξαιτίας των πεπερασμένων χρόνων ολοκλήρωσης ο πυκνωτής των 12,3 nF αξιοποιήθηκε στα πειράματα βαθμονόμησης.

Αντίθετα ο πυκνωτής των 100 pF χρησιμοποιήθηκε περισσότερο κατά τον σχεδιασμό και ανάπτυξη των ηλεκτρονικών συστημάτων με χαμηλά ρεύματα (50 pA) με κύριο στόχο την εξεύρεση των αδύνατων σημείων και τη μείωση του θορύβου. Ο πυκνωτής ολοκλήρωσης των 2,3 nF χρησιμοποιήθηκε για την πραγματοποίηση των χημικών πειραμάτων καθότι σε μέσους χρόνους ολοκλήρωσης (20 – 400 ms) έχει την ιδανική ενίσχυση για τη μέτρηση ασθενέστατων ρευμάτων (< 1 nA) που αναπτύσσονται σε μικροηλεκτρόδια, ενώ παράλληλα προσεγγίζει πολύ την απόδοση του μεγαλύτερου πυκνωτή (12,3 nF) ως προς τον θόρυβο.

Ο πυκνωτής ολοκλήρωσης τροποποιήθηκε μέσω παράλληλης σύνδεσης του εκάστοτε πυκνωτή (2,2 και 12,2 nF 1%) με τους εσωτερικούς πυκνωτές του IVC102. Οι πυκνωτές ήταν υψηλής ποιότητας, χαμηλής διαρροής (leakage current) με διηλεκτρικό πολυπροπυλένιο.

6.2.2 Επιβεβαίωση λειτουργίας

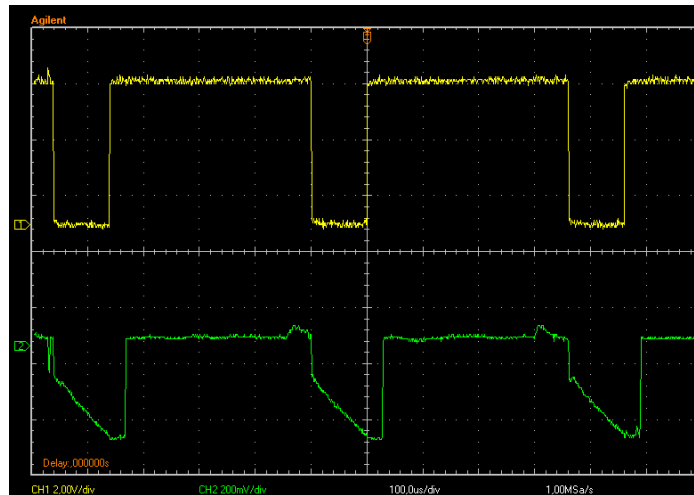
Για την επιβεβαίωση της λειτουργίας του ολοκληρωτή ενισχυτή χρησιμοποιήθηκε ένας παλμογράφος (Agilent DSO 3000A). Οι δύο είσοδοί του συνδέθηκαν στα ψηφιακά σήματα που ελέγχουν τους διακόπτες S_1 και S_2 του ολοκληρωτή ενισχυτή. Έτσι, αρχικά επιβεβαιώθηκε, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 6.1, ότι ο μικροελεγκτής ελέγχει σωστά τη χρονική αλληλουχία ολοκλήρωσης.



Εικόνα 6.1: Πράσινο ίχνος: σήμα ελέγχου διακόπτη S_1 , κίτρινο ίχνος: σήμα ελέγχου διακόπτη S_2 .

Στη συνέχεια καταγράφηκε το σήμα ελέγχου του διακόπτη S_2 (γιατί ήταν ορισμένο ως σήμα πρόκλησης για τον παλμογράφο) παράλληλα με την τάση εξόδου του ολοκληρωτή

ενισχυτή (πράσινο ίχνος στην Εικόνα 6.2). Έτσι, καταγράφηκε η ράμπα ολοκλήρωσης (αρνητική για θετικό ρεύμα) κατά τη διάρκεια ολοκλήρωσης (100 μ s εδώ).



Εικόνα 6.2: Πράσινο ίχνος: σήμα τάσης εξόδου ολοκληρωτή ενισχυτή, κίτρινο ίχνος: σήμα ελέγχου διακόπτη S_2 . Χρόνος ολοκλήρωσης 100 μ s.

6.2.3 Παράσιτη χωρητικότητα

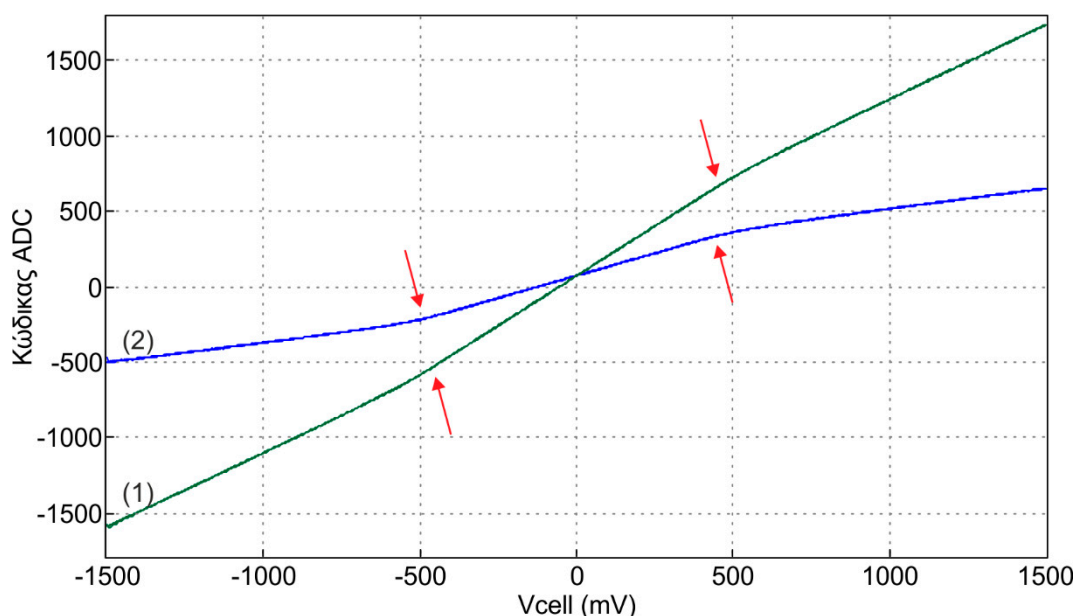
Τα εσωτερικά κυκλώματα προστασίας του ολοκληρωτή ενισχυτή (κύκλωμα διόδων) αποτρέπουν τυχόν καταστροφή του ολοκληρωμένου κυκλώματος διοχετεύοντας το ρεύμα προς το κοινό του κυκλώματος όταν η τάση που έχει αναπτυχθεί στα άκρα της παράσιτης χωρητικότητας φτάσει τα 200 mV (§5.5.1).

Στην περίπτωση του κατασκευασμένου ποτενσιοστάτη, ο διακόπτης S_1 παραμένει ανοιχτός για περίπου 620 μ s και αν η παράσιτη χωρητικότητα ήταν 50 pF τα 200 mV αναπτύσσονται για ρεύμα (μέγιστο) ~ 16 nA.

Αυτός ο τεχνικός περιορισμός καθιστά πολύ δύσκολη τη λειτουργία και χρήση του IVC102, διότι χάνεται η ακρίβεια του μετρούμενου ρεύματος.

Στο Σχήμα 6.2 παρουσιάζονται τα μετρούμενα ρεύματα για σάρωση από -1500 mV έως $+1500$ mV με ταχύτητα σάρωσης 200 mV/s και βήμα ΔE ίσο με 4 mV χρησιμοποιώντας μια αντίσταση 10,055 M Ω για την εξομοίωση πηγής ρεύματος. Στις καμπύλες «1» και «2» αλλάζει μόνο ο χρόνος που ο διακόπτης S_1 παραμένει ανοικτός και φαίνεται ότι υπάρχει μια στρέβλωση του σήματος (κόκκινα βέλη), ενώ θα έπρεπε να είναι ευθεία, ακριβώς λόγω του μηχανισμού ασφαλείας των διόδων του IVC102. Ο χρόνος που ο διακόπτης S_1

παραμένει κλειστός είναι το 40% και 95% του συνολικού χρόνου μέτρησης ανά σημείο, κατά τις καμπύλες «1» και «2» αντίστοιχα.

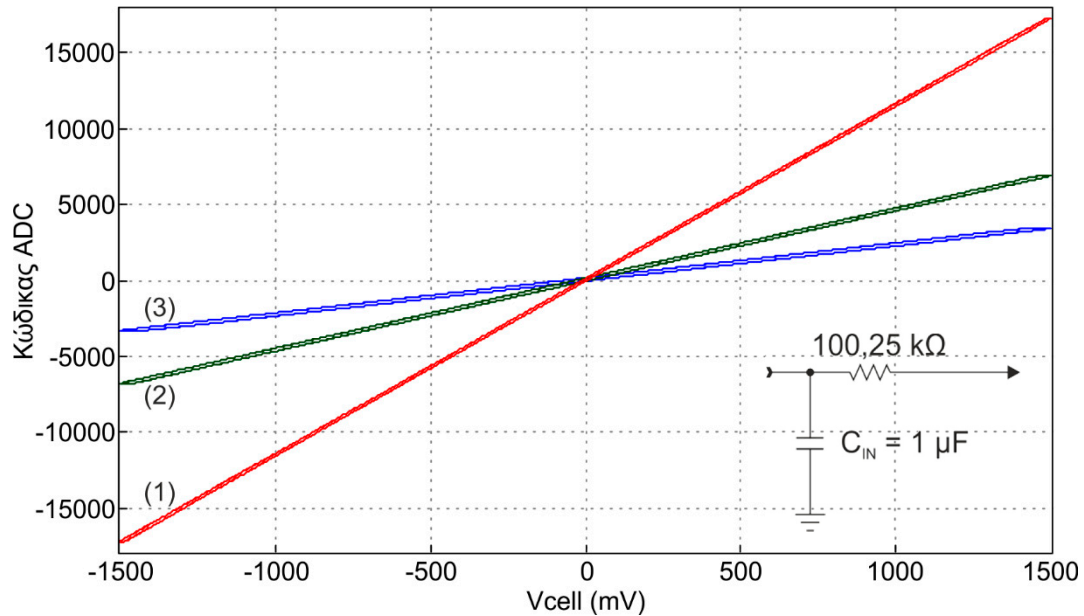


Σχήμα 6.2: Σάρωση τάσης από -1500 mV έως $+1500$ mV στα άκρα μιας αντίστασης $10,055$ MΩ και καταγραφή του παραγόμενου ρεύματος. Με κόκκινα βέλη δείχνονται τα σημεία στρέβλωσης (μη γραμμικότητας) στο καταγεγραμμένο σήμα.

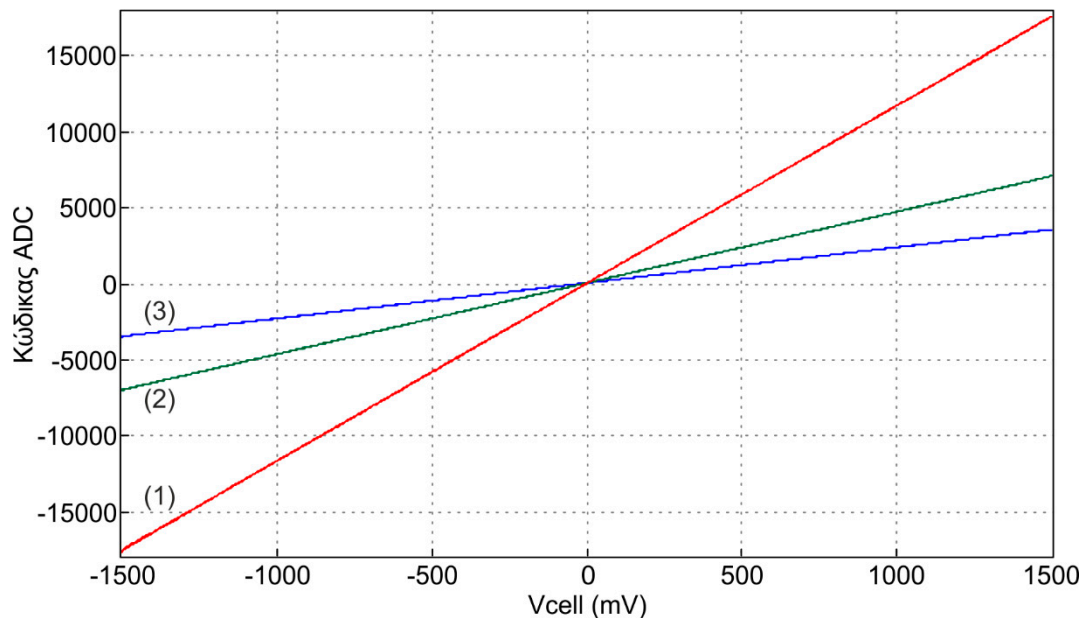
Επειδή ο χρόνος που ο διακόπτης S_1 παραμένει ανοιχτός καθορίζει τον χρόνο εκφόρτισης του πυκνωτή ολοκλήρωσης είναι σχετικά καθορισμένος. Σε μια ηλεκτροχημική κυψελίδα πρέπει κανείς να μπορέσει να μετρήσει την παράσιτη χωρητικότητά της. Ωστόσο η παράσιτη χωρητικότητα μεταβάλλεται με το προς μέτρηση διάλυμα, με τα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιούνται και με τα καλώδια, τη θερμοκρασία, την υγρασία, τα τριβοηλεκτρικά φαινόμενα, την περιβάλλουσα ατμόσφαιρα κ.ά. και επομένως δεν μπορεί να προσδιορισθεί πάντα με ακρίβεια. Για να αντιμετωπιστεί το πρόβλημα αυτό προστέθηκε παράλληλα με την «οποιαδήποτε» παράσιτη χωρητικότητα ένας πυκνωτής αρκετά μεγάλης τιμής και ιδιαίτερα καλής ποιότητας ως προς το ρεύμα διαρροής (διηλεκτρικό πολυπροπυλένιο – το Teflon θεωρείται καλύτερο αλλά οδηγεί σε πυκνωτές ογκώδεις και πολύ δαπανηρότερους), ώστε να θεωρείται κυρίαρχη της παράσιτης.

Επιλέχθηκε η τιμή του 1 μF που είναι κατά πολύ μεγαλύτερη των μερικών pF που θεωρητικά θα είναι η παράσιτη χωρητικότητα. Στα σχήματα (Σχήμα 6.3 και Σχήμα 6.4) είναι φανερό η αντιμετώπιση του προβλήματος για τις ίδιες πειραματικές συνθήκες.

Οπότε πλέον το μέγιστο ρεύμα που μπορεί να ολοκληρωθεί με ακρίβεια ανέρχεται στα ~320 μA χωρίς να ενεργοποιηθεί ο μηχανισμός ασφαλείας των διόδων (ψαλιδισμός ρεύματος).



Σχήμα 6.3: Σάρωση τάσης στα άκρα αντίστασης 10,055 MΩ και καταγραφή του παραγόμενου ρεύματος. Χρήση πυκνωτή και αντίστασης πριν την είσοδο του IVC102. Ταχύτητα σάρωσης 40 mV/s (καμπύλη «1»), 100 mV/s (καμπύλη «2») και 200 mV/s (καμπύλη «3»).



Σχήμα 6.4: Σάρωση τάσης στα άκρα αντίστασης 10,055 MΩ και καταγραφή του παραγόμενου ρεύματος. Χρήση μόνο πυκνωτή πριν την είσοδο του IVC102. Ταχύτητα σάρωσης 40 mV/s (καμπύλη «1»), 100 mV/s (καμπύλη «2») και 200 mV/s (καμπύλη «3»)

6.2.4 Αντίσταση εισόδου

Σύμφωνα με τη θεωρία θορύβου μια αντίσταση ακριβώς πριν την αναστρέφουσα είσοδο του ολοκληρωτή ενισχυτή (ένθετο κύκλωμα στο Σχήμα 6.3) αποκόπτει τις υψίσυχνες συνιστώσες θορύβου αφού προσθέτει έναν επιπλέον πόλο στην απόκριση συχνοτήτων του ολοκληρωτή ενισχυτή [71]. Περισσότερες λεπτομέρειες σχετικά με φίλτρα μπορεί κανείς να βρει σε τεχνικό φύλλο οδηγιών της Maxim Integrated [72], όπου γίνεται και μια σχετική ανάλυση για τους πόλους και τα μηδέν της απόκρισης των φίλτρων.

Πραγματοποιήθηκε σάρωση από -1500 mV έως $+1500$ mV με βήμα ΔE ίσο με 4 mV και ταχύτητα σάρωσης 40 , 100 και 200 mV/s χρησιμοποιώντας πάλι μια αντίσταση $10,055$ M Ω για την εξομοίωση πηγής ρεύματος και καταγράφηκε το ρεύμα (Σχήμα 6.3 και Σχήμα 6.4). Ο χρόνος που ο διακόπτης S_1 παραμένει κλειστός είναι το 10% του συνολικού χρόνου μέτρησης ανά σημείο. Έτσι, στην καμπύλη «1», που αντιστοιχεί σε ταχύτητα σάρωσης 40 mV/s, ο συντελεστής ενίσχυσης είναι $7,41$ V/ μ A. Στις καμπύλες «2» και «3» η ταχύτητα σάρωσης είναι 100 mV/s και 200 mV/s, και ο συντελεστής ενίσχυσης είναι $2,97$ V/ μ A και $1,48$ V/ μ A, αντίστοιχα.

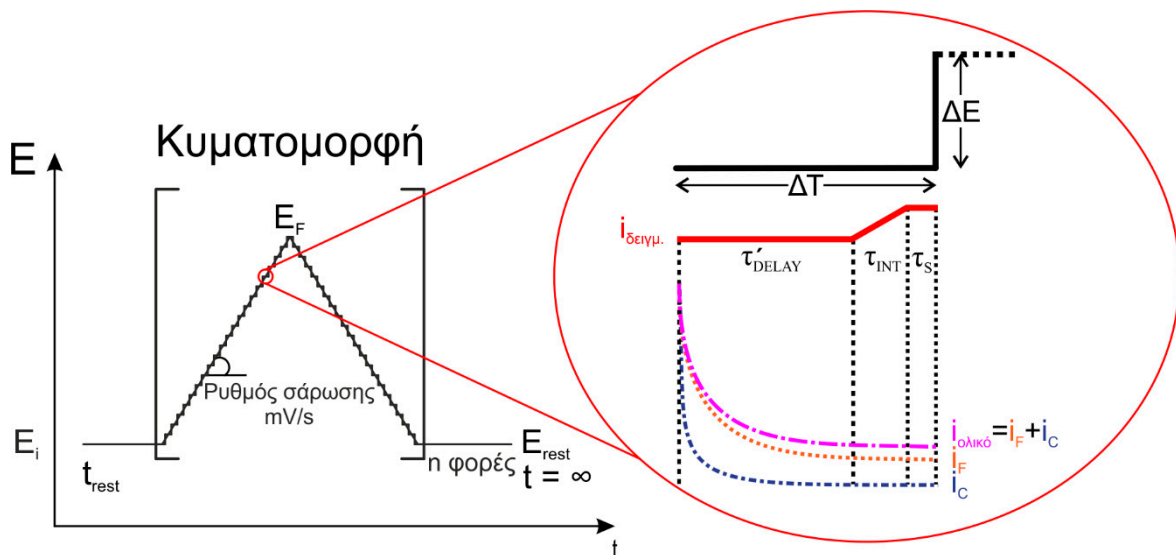
Ωστόσο κατά τη χρήση της αντίστασης εισόδου (Σχήμα 6.3) μπορεί κανείς να διακρίνει μια διαφοροποίηση (απέχουν μεταξύ τους) της ανοδικής σάρωσης από την καθοδική σάρωση, χωρίς ωστόσο να παρατηρείται μείωση του θορύβου. Θεωρητικά αυτές οι δύο σάρωσεις αναμενόταν να δίνουν ακριβώς το ίδιο σήμα, να ταυτίζονται δηλαδή. Αντίθετα αφαιρώντας την αντίσταση εισόδου (Σχήμα 6.4) η ανοδική με την καθοδική σάρωση ταυτίζονται όπως αναμενόταν θεωρητικά. Αφού δεν υπήρχε όφελος από τη χρήση της αντίστασης εισόδου αυτή παραλήφθηκε.

6.3 Ηλεκτροαναλυτικές τεχνικές

Ο ποτενσιοστάτης μπορεί να χρησιμοποιηθεί και έχει δοκιμασθεί στις ακόλουθες ηλεκτροχημικές τεχνικές: Αμπερομετρία (amperometry), παλμική αμπερομετρία (Pulsed Amperometric Detection – PAD), κυκλική βολταμμετρία (Cyclic Voltammetry – CV) και βολταμμετρία τετραγωνικού παλμού (Square Wave Voltammetry – SWV).

Στην αμπερομετρία (απλή και παλμική) ως προς τις ενισχύσεις ισχύει ο Πίνακας 6.1. Όμως η κυκλική βολταμετρία και η βολταμετρία τετραγωνικού παλμού έχουν μια ιδιαίτερη τροποποίηση εξαιτίας της τεχνικής ολοκλήρωσης που προηγουμένως περιγράφηκε ως «switched-input measurement» (§5.5.1) και του αλγόριθμου υλοποίησης.

Στην κυκλική βολταμετρία το εφαρμοζόμενο δυναμικό ακολουθεί μια κυματομορφή γραμμικής ράμπας δυναμικού ως προς τον χρόνο. Οι τεχνικές αυτές υλοποιούνται μέσω ψηφιακών κυκλωμάτων και έχουν βηματικό χαρακτήρα. Δηλαδή αποτελούνται από συνεχόμενα διακριτά βήματα δυναμικού (ΔE) πεπερασμένης διάρκειας (ΔT) και όσο μεγαλύτερη ανάλυση χρησιμοποιείται τόσο προσομοιάζει σε αναλογικό συνεχές σήμα (Σχήμα 6.5).



Σχήμα 6.5: Κυματομορφή κυκλικής βολταμετρίας, όπου απεικονίζεται ο βηματικός χαρακτήρας. Το δειγματοληπτούμενο ρεύμα (δεξιά) καθώς φορτίζει τον πυκνωτή ολοκλήρωσης.

Η ταχύτητα σάρωσης δίνεται από τον λόγο $\Delta E/\Delta T$ και σε κάθε βήμα πραγματοποιείται μια (διαφορική) μέτρηση ρεύματος.

Η τιμή της βηματικής μεταβολής ΔE πρέπει να είναι όσο το δυνατόν πιο μικρή ώστε η κυματομορφή να έχει ιδιότητες «αναλογικού σήματος», ώστε να πραγματοποιηθεί η οξειδοαναγωγική αντίδραση στο αντίστοιχο δυναμικό, να επιτευχθεί υψηλής ανάλυσης απόκριση ρεύματος και να διατηρηθεί όσο το δυνατόν μικρότερη η χωρητική συνιστώσα του ρεύματος. Το ΔE μπορεί να ρυθμιστεί ελεύθερα σε πολλαπλάσια του 1 mV. Το ΔT πρέπει να είναι επαρκές για την πραγματοποίηση ορισμένων λειτουργιών.

Το χρονικό διάστημα ΔT αποτελείται από αρκετές υποπεριόδους, κάθε μια απαιτείται για μια ξεχωριστή λειτουργία του μικροελεγκτή. Κατά σειρά εκτέλεσης, οι υποπεριόδοι είναι οι εξής: (i) έκδοση του κατάλληλου εφαρμοζόμενου δυναμικού E_{APP} (τ_{DAC}), (ii) μεταφορά των προηγούμενων δεδομένων μέτρησης στον υπολογιστή (τ_{DATA}), (iii) μια σύντομη προ-υπολογισμένη χρονοκαυστέρηση (τ_{DELAY}), (iv) δειγματοληψία πριν από την ολοκλήρωση ($\tau_{PRE-INT}$) (ο μέσος όρος δύο του ADC), (v) ολοκλήρωση (τ_{INT}), και (vi) δειγματοληψία μετά την ολοκλήρωση (τ_S) (ο μέσος όρος οχτώ μετατροπών του ADC). Κατά τη διάρκεια της (i), (ii) και (iii), ο πυκνωτής ολοκλήρωσης εκφορτίζεται (ο S_2 παραμένει κλειστός).

Οι ακριβείς τιμές των τ_{DAC} , τ_{DATA} , $\tau_{PRE-INT}$ και τ_S καθορίζονται από τους κύκλους μηχανής που απαιτούνται για την εκτέλεση από τον μικροελεγκτή των συγκεκριμένων ρουτινών και παραμένουν σταθερές σε κάθε περίπτωση. Συνολικά διαρκούν 627,8 μs (προσδιορίστηκαν μέσω ενός ψηφιακού παλμογράφου) και ενσωματώθηκαν στις υπολογιστικές ρουτίνες του κώδικα του μικροελεγκτή.

Έτσι, το ΔT δίνεται από την Εξίσωση 6.1

$$\Delta T = (\tau_{DAC} + \tau_{DATA} + \tau_{PRE-INT} + \tau_S) + \tau_{INT} + \tau_{DELAY} = 627,8 \mu s + \tau_{INT} + \tau_{DELAY} \quad (6.1)$$

Οι υποπεριόδοι της ολοκλήρωσης (τ_{INT}) και της χρονικής καθυστέρησης (τ_{DELAY}), μπορούν να ρυθμιστούν ώστε να επιτευχθεί το επιθυμητό ΔT . Οι τ_{DELAY} και τ_{INT} ορίζονται από έναν ακέραιο αριθμό "μονάδων καθυστέρησης" των 100 μs και προϋπολογίζονται από το λογισμικό για την επίτευξη ενός ΔT όσο το δυνατόν πλησιέστερο στην επιθυμητή τιμή. Αυτές οι χρονικές παράμετροι καθορίζουν την ταχύτητα σάρωσης και οι ελάχιστες τιμές τους αθροίζονται σε 2,4 μs . Ως εκ τούτου, για έναν συντελεστή ενίσχυσης $2,7 \times 10^6$ V/A οι μέγιστες ταχύτητες σάρωσης που μπορούν να επιτευχθούν δίνονται από τη σχέση:

$$1587 (s^{-1}) \Delta E (mV) \quad (6.2)$$

Αυτές λοιπόν οι απαιτήσεις για τα ΔE και ΔT , καθορίζουν κάποιους περιορισμούς στη μέγιστη ταχύτητα σάρωσης. Επιπλέον, δεδομένου ότι χρησιμοποιείται η τεχνική «switched-input measurement», το σύνολο της περιόδου ΔT καθορίζει το συντελεστή ενίσχυσης G (Εξίσωση 6.3)

$$G = \frac{\Delta T}{C_{INT}} \quad (6.3)$$

6.4 Βαθμονόμηση

Αξιοποιώντας την κυματομορφή της κυκλικής βολταμμετρίας σε συνδυασμό με μια αντίσταση 10 MΩ 1% ως dummy cell, πραγματοποιήθηκαν πειράματα βαθμονόμησης. Για αυτά τα πειράματα ένας πυκνωτής 12,2 nF συνδέθηκε παράλληλα με τους εσωτερικούς πυκνωτές του IVC102 και έτσι ο συνολικός πυκνωτής ολοκλήρωσης ήταν 12,3 nF. Ο ποτενσιοστάτης τέθηκε στη λειτουργία 2-ηλεκτροδίων. Πέντε διαφορετικές ταχύτητες σάρωσης επιλέχθηκαν και με προσεκτική επιλογή τιμών του ΔΕ (ώστε το ΔΤ να είναι πολλαπλάσιο των 20 ms) προέκυψαν 8 διαφορετικές ενισχύσεις (Πίνακας 6.2). Τα κυκλικά βολταμογραφήματα καταγράφηκαν με τον άξονα των τεταγμένων να απεικονίζει των ψηφιακό κώδικα ADC αντί του ρεύματος.

Πίνακας 6.2: Επιλεγμένες ταχύτητες σάρωσης με διαφορετικά ΔΕ και οι αντίστοιχοι συντελεστές ενίσχυσης.

Ταχύτητα Σάρωσης (mV/s):	20	50	100	200	500
G (V/A)	ΔΕ (mV)				
$1,6 \times 10^6$	*a	1	2	4	10
$3,3 \times 10^6$	*	2	4	8	20
$4,9 \times 10^6$	*	3	6	12	*
$6,5 \times 10^6$	*	*	8	*	*
$8,1 \times 10^6$	2	5	10	20	*
$1,3 \times 10^7$	*	8	16	*	*
$1,6 \times 10^7$	4	10	20	*	*
$3,3 \times 10^7$	8	*	*	*	*

Αναμένεται τα δεδομένα να ακολουθούν την παρακάτω σχέση:

$$\text{Κώδικας ADC} = a I_{IN}(\text{nA}) + b \quad (6.4)$$

με την κλίση a να είναι συνάρτηση του συντελεστή ενίσχυσης G (V/A).

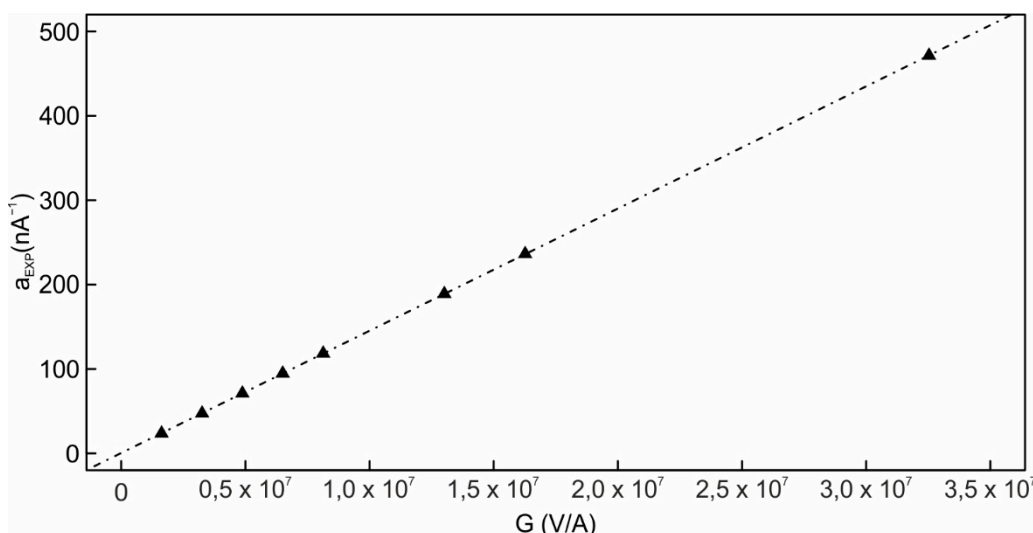
^a Δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί με ΔΤ πολλαπλάσιο των 20 ms, για την καταστολή του aliasing.

Ο σταθερός όρος των καμπυλών βαθμονόμησης (b) βρέθηκε πειραματικά $56,2 \pm 3,1$ (κώδικες ADC), αλλά, δεδομένου ότι γίνεται διπλή δειγματοληψία και λαμβάνεται η διαφορά τους, η διαφορά των δύο κωδικών ADC εξαλείφει τους σταθερούς όρους. Οι πειραματικά προσδιορισμένες κλίσεις (a_{EXP} – Πίνακας 6.3) ακολουθούν την Εξίσωση 6.5 συναρτήσει του συντελεστή ενίσχυσης (G). Η γραφική παράστασή τους (Σχήμα 6.6) παρουσιάζει γραμμικότητα με συντελεστή προσδιορισμού $R^2 = 0,999998$.

$$a_{EXP} = (14484,0 \pm 8,0)(V^{-1}) G \left(\frac{V}{A}\right) (10^{-9}) + (0,41 \pm 0,12) \quad (6.5)$$

Πίνακας 6.3: Θεωρητικές και πειραματικές κλίσεις καμπυλών βαθμονόμησης για διαφορετικούς συντελεστές ενίσχυσης (G).

G (V/A)	a_{TH} (nA ⁻¹)	a_{EXP} (nA ⁻¹)
$1,6 \times 10^6$	26,0	$23,7 \pm (3,2 \times 10^{-3})$
$3,3 \times 10^6$	52,1	$47,4 \pm (8,6 \times 10^{-3})$
$4,9 \times 10^6$	78,0	$71,1 \pm (7,1 \times 10^{-3})$
$6,5 \times 10^6$	104,0	$94,7 \pm (5,3 \times 10^{-3})$
$8,1 \times 10^6$	130,1	$118,4 \pm (1,5 \times 10^{-2})$
$1,3 \times 10^7$	208,0	$189,0 \pm (1,9 \times 10^{-2})$
$1,6 \times 10^7$	260,1	$236,3 \pm (2,6 \times 10^{-2})$
$3,3 \times 10^7$	520,1	$471,4 \pm (2,8 \times 10^{-2})$



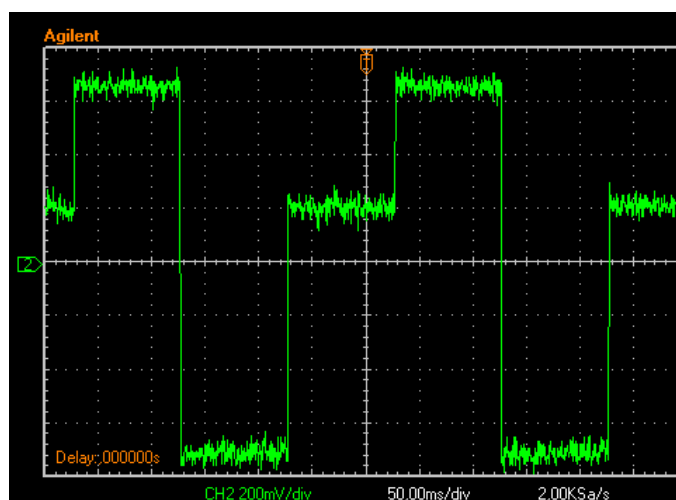
Σχήμα 6.6: Γραφική παράσταση των κλίσεων a_{EXP} συναρτήσει του συντελεστή ενίσχυσης (G).

Από την Εξίσωση 6.5, πηγαίνοντας αντίστροφα (για λόγους διασταύρωσης) ώστε να προσδιορισθεί από τα πειραματικά δεδομένα βαθμονόμησης ο πυκνωτής ολοκλήρωσης (αφού πλέον όλα τα μέρη είναι πλήρως βαθμονομημένα) βρίσκεται ότι η τιμή του πυκνωτή είναι 12313 ± 56 pF. Εφόσον ο πυκνωτής ολοκλήρωσης ήταν 12,3 nF αυτό επιβεβαιώνει ότι πλέον όλοι οι υπολογισμοί λειτουργούν σωστά και ότι δεν υπεισέρχεται κάποια ανεξήγητη συνιστώσα θορύβου στο σύστημα μέτρησης.

Συνδυάζοντας τις Εξισώσεις 6.4 και 6.5 ο κώδικας ADC που παράγεται από τον 16-bit αναλογικοψηφιακό μετατροπέα μπορεί να μεταφραστεί σε ρεύμα (nA) για δεδομένο συντελεστή ενίσχυσης G (V/A). Όλες οι υπολογισθείσες τιμές των παραμέτρων της βαθμονόμησης ενσωματώθηκαν στο λογισμικό.

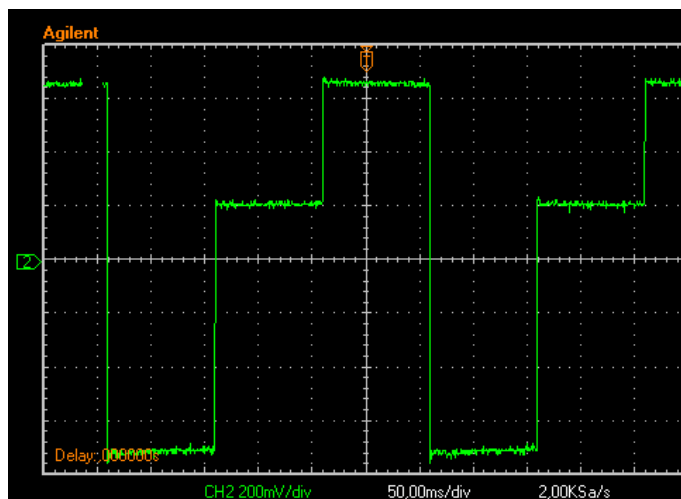
6.5 Αμπερομετρία και παλμική αμπερομετρία

Η αμπερομετρία και η παλμική αμπερομετρία αποτελούν τεχνικές που χρησιμοποιούνται ευρέως κατά την ηλεκτροχημική ανίχνευση σε συστήματα υγροχρωματογραφίας. Έτσι, υλοποιήθηκαν και ενσωματώθηκαν στο πρόγραμμα του ποτενσιοστάτη και με την βοήθεια παλμογράφου επιβεβαιώθηκε η ορθή λειτουργία και η ορθότητα της κυματομορφής. Στην Εικόνα 6.3 φαίνεται μια τυπική κυματομορφή παλμικής αμπερομετρίας όπως καταγράφηκε από παλμογράφο, με δυναμικό ανίχνευσης +200 mV, δυναμικό οξειδωτικής κάθαρσης +650 mV και δυναμικό αναγωγικής ενεργοποίησης -700mV. Η διάρκεια κάθε παλμού είναι 100 ms.



Εικόνα 6.3: Τυπική κυματομορφή παλμικής αμπερομετρίας καταγεγραμμένη από παλμογράφο.

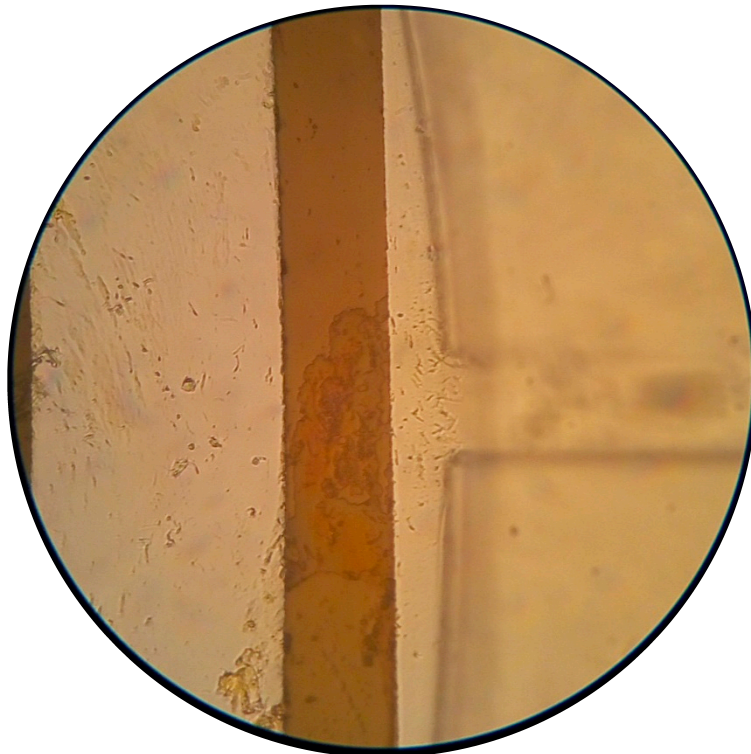
Στην Εικόνα 6.4 φαίνεται η καταγραφή του ίδιου ακριβώς σήματος, αλλά με τη διαφορά ότι πλέον ο ποτενσιοστάτης τροφοδοτείται από μπαταρίες και όχι από τροφοδοτικό που συνδέεται με τα 230 V του δικτύου. Είναι εμφανής η βελτίωση ως προς το θόρυβο. Αυτή η μείωση θορύβου στην εφαρμοζόμενη τάση συνεπάγεται καλύτερη μέτρηση του ρεύματος που θα παραχθεί στην ηλεκτροχημική κυψελίδα κατά την οξειδοαναγωγική αντίδραση.



Εικόνα 6.4: Τυπική κυματομορφή παλμικής αμπερομετρίας με χρήση μπαταριών αντί για τροφοδοτικό.

Η παλμική αμπερομετρία χρησιμοποιείται κυρίως σε συστήματα όπου το ηλεκτρόδιο εργασίας «μπλοκάρεται» κατά την απλή αμπερομετρία από τον προσδιοριζόμενο αναλύτη. Στην περίπτωση της παλμικής αμπερομετρίας το δυναμικό οξειδωτικής κάθαρσης «καίει» τα κατάλοιπα και το δυναμικό αναγωγικής ενεργοποίησης σχηματίζει οξειδία του μετάλλου του ηλεκτροδίου εργασίας, τα οποία κατά τον σχηματισμό τους απομακρύνουν τα «καμένα» κατάλοιπα.

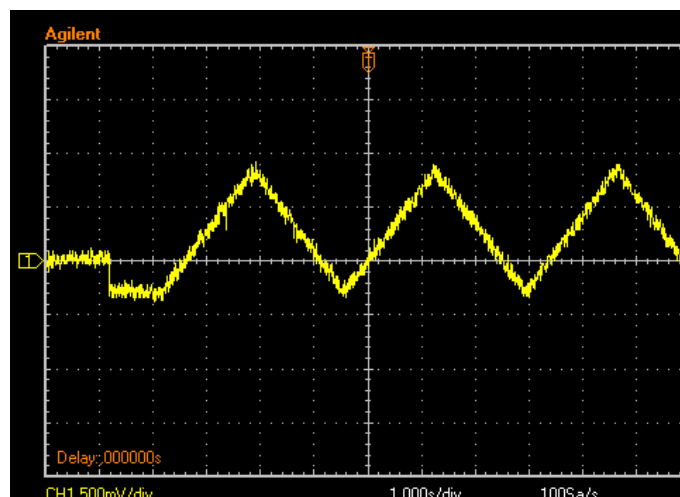
Ωστόσο πολλές φορές απαιτείται ο ιδιαίτερος καθαρισμός των ηλεκτροδίων ανά τακτά διαστήματα (ηλεκτροχημικά με σάρωση σε διάλυμα KOH 0,10 M) [73] διότι προσροφούν ποσότητες των αναλυτών ακόμη και στην περίπτωση της παλμικής αμπερομετρίας. Στην Εικόνα 6.5 φαίνεται η επιφάνεια του μικροηλεκτροδίου εργασίας της μικρορευστονικής διάταξης που έχει προσροφήσει αναλύτη έπειτα από την εκτέλεση πειραμάτων με την τεχνική της παλμικής αμπερομετρίας. Ο ηλεκτροχημικός καθαρισμός, όπως περιγράφεται στη βιβλιογραφία [73], είχε την αναμενόμενη επαναφορά της επιφάνειας του ηλεκτροδίου εργασίας.



Εικόνα 6.5: Ηλεκτρόδιο εργασίας στην έξοδο του καναλιού διαχωρισμού. Φαίνονται ουσίες προσροφημένες στην επιφάνειά του. Μεγέθυνση 40X.

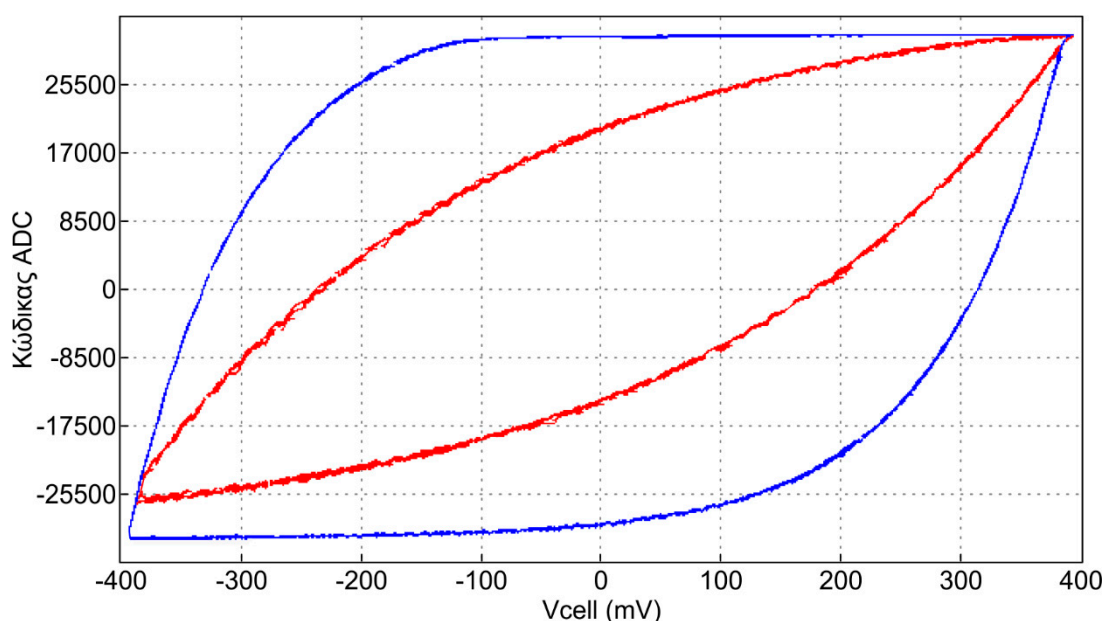
6.6 Κυκλική βολταμμετρία

Αρχικά με τη βοήθεια παλμογράφου επιβεβαιώθηκε η σωστή κυματομορφή της εφαρμοζόμενης τάσης (Εικόνα 6.6).



Εικόνα 6.6: Εικόνα από παλμογράφο όπου φαίνεται η τελική εφαρμοζόμενη τάση για 3 συνεχόμενες σαρώσεις κυκλικής βολταμμετρίας.

Στη συνέχεια εφαρμόστηκε η κυματομορφή σε ένα δίκτυο αντιστάσεων και πυκνωτών γνωστό ως “dummy cell” που εξομοιώνει τη συμπεριφορά μιας τυπικής ηλεκτροχημικής κυψελίδας. Στο Σχήμα 6.7 φαίνονται διαδοχικές σαρώσεις ($n = 3$) με δύο διαφορετικές χωρητικότητες στο μοντέλο του ηλεκτροδίου εργασίας (το κόκκινο σήμα έχει ληφθεί με εξομοιωμένη κυψελίδα μικρότερης χωρητικότητας ηλεκτροδίου εργασίας).

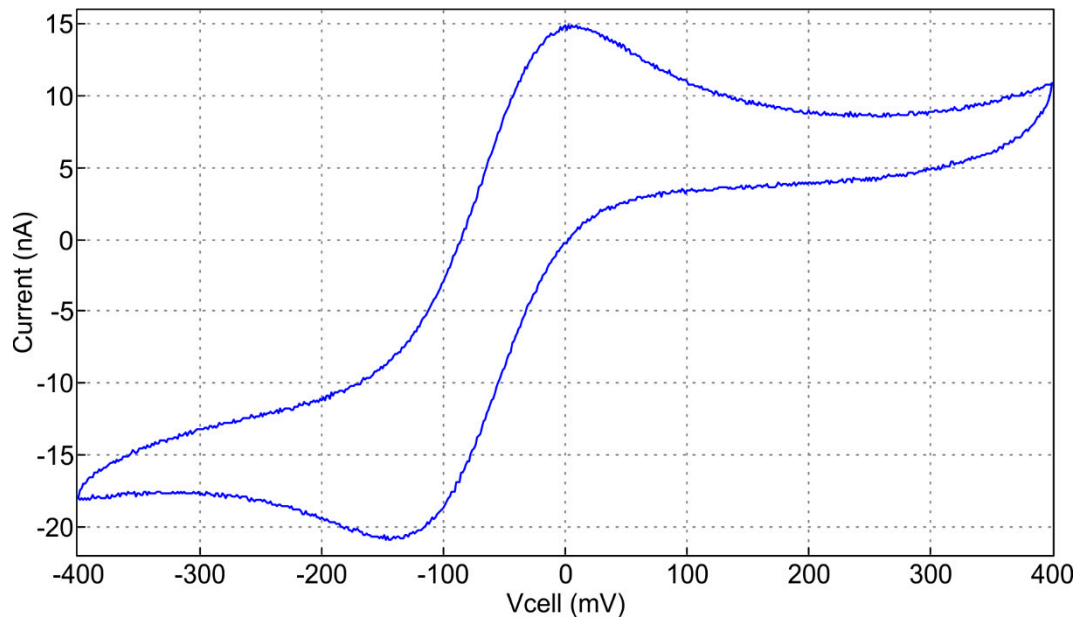


Σχήμα 6.7: Καταγραφή σήματος κατά την κυκλική βολταμμετρία σε “dummy cell”. Το κόκκινο σήμα έχει μικρότερη χωρητικότητα στο τμήμα του ηλεκτροδίου εργασίας.

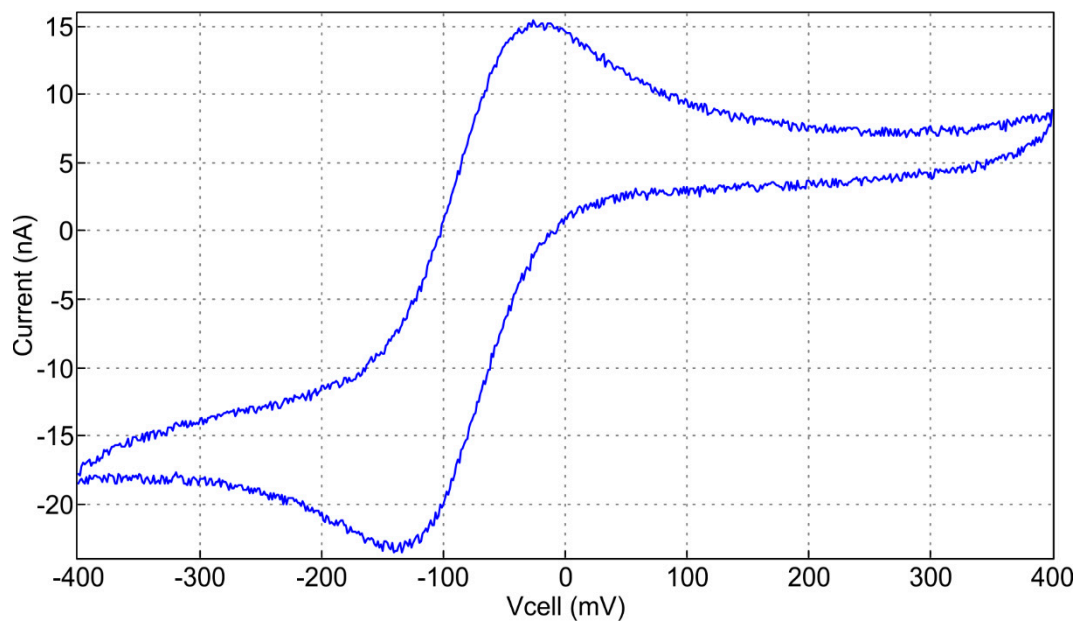
Στη συνέχεια έγιναν δοκιμές με διάλυμα σιδηρικού ανιούχων ιόντων 1 mM σε φέροντα ηλεκτρολύτη KCl 0,10 M, για την επιβεβαίωση των όσων θεωρητικά αναμένονταν σύμφωνα με τις §6.2.2 και §6.2.4.

Η ταχύτητα σάρωσης ήταν 40 mV/s, το βήμα ΔE ήταν 1 mV και ο συντελεστής ενίσχυσης 2,03 V/ μ A. Στο Σχήμα 6.8 δεν χρησιμοποιείται ούτε πυκνωτής ούτε αντίσταση εισόδου για τον ολοκληρωτή. Στο Σχήμα 6.9 χρησιμοποιείται μόνο πυκνωτής εισόδου για τον ολοκληρωτή. Στο Σχήμα 6.10 χρησιμοποιείται και πυκνωτής και αντίσταση εισόδου.

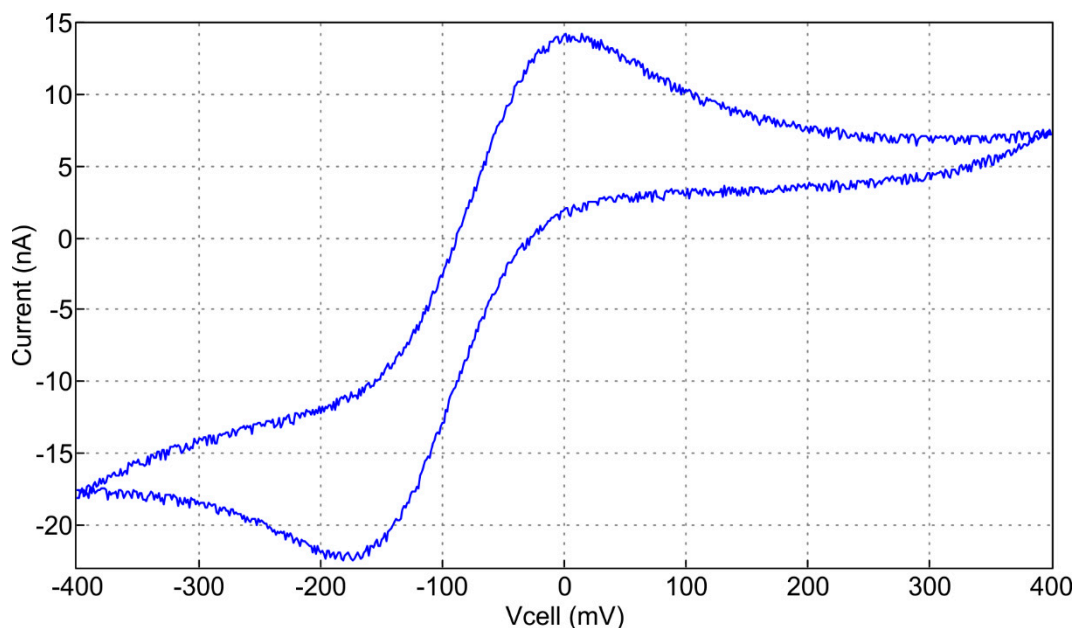
Η μορφή του βολταμμογραφήματος παραμένει ίδια καθόλη τη σειρά πειραμάτων. Ο θόρυβος παραμένει στα ίδια επίπεδα είτε υπάρχει αντίσταση εισόδου είτε όχι. Ωστόσο, κατά τη χρήση της αντίστασης εισόδου φαίνεται μια σαφής επιμήκυνση της απόστασης των οξειδοαναγωγικών κορυφών. Επίσης, με τη χρήση του πυκνωτή εισόδου οι οξειδοαναγωγικές κορυφές λαμβάνουν μεγαλύτερο ύψος, επομένως υπάρχει μεγαλύτερη ευαισθησία ή ορθότερα δεν γίνεται ψαλιδισμός του ρεύματος.



Σχήμα 6.8: Κυκλική βολταμμετρία 1 mM σιδηρικούανιούχου καλίου σε KCl 0,10 M, χωρίς τη χρήση $C_{IN}-R_{IN}$ κυκλώματος πριν την είσοδο του IVC102. Ταχύτητα σάρωσης 40 mV/s.



Σχήμα 6.9: Κυκλική βολταμμετρία 1 mM σιδηρικούανιούχου καλίου σε KCl 0,10 M, με χρήση μόνο C_{IN} πριν την είσοδο του IVC102. Ταχύτητα σάρωσης 40 mV/s.



Σχήμα 6.10: Κυκλική βολταμμετρία 1 mM σιδηρικού ανιούχου καλίου σε KCl 0,10 M, με τη χρήση $C_{IN}-R_{IN}$ κυκλώματος πριν την είσοδο του IVC102. Ταχύτητα σάρωσης 40 mV/s.

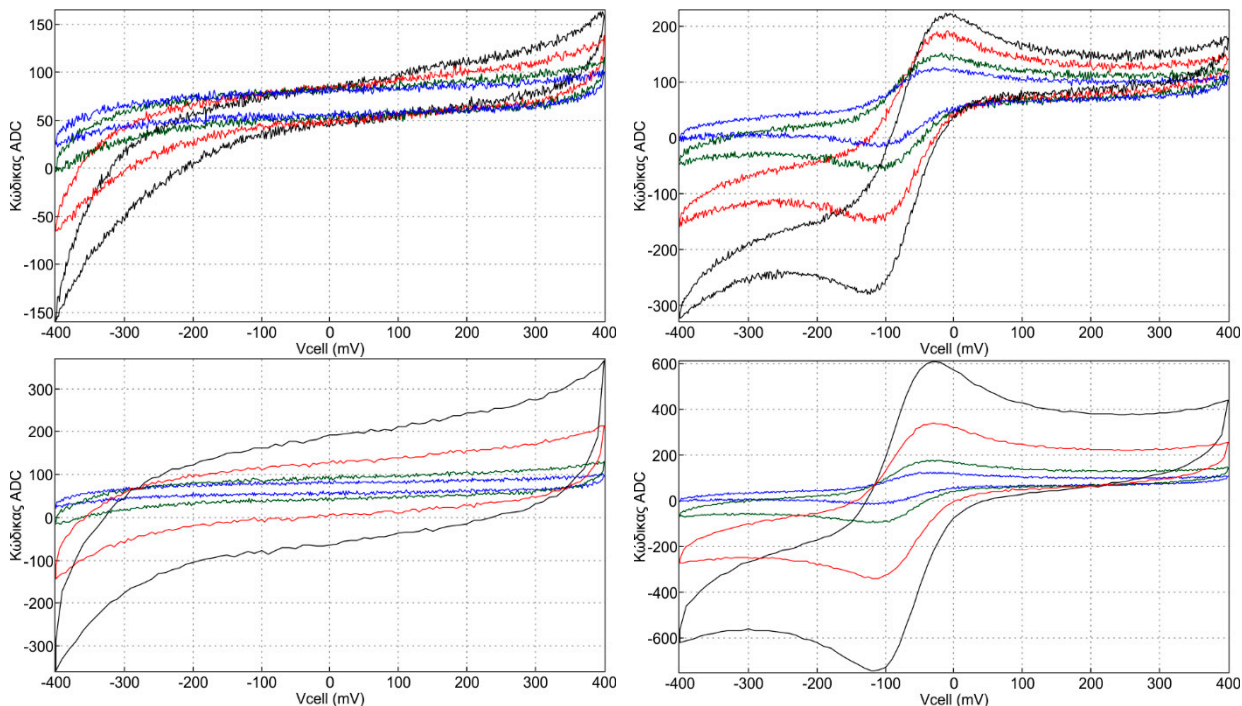
Επομένως ο πυκνωτής στην είσοδο του ολοκληρωτή ενισχυτή επιλέχθηκε να παραμείνει αφού βελτιώνει τον λόγο S/N.

Στη συνέχεια έγιναν μια σειρά πειραμάτων που εξετάζουν τη διαφοροποίηση του σήματος σε σχέση με την ταχύτητα σάρωσης και το βήμα ΔE για δεδομένη ταχύτητα σάρωσης (Σχήμα 6.11).

Προτιμήθηκε να διατηρηθεί ο κώδικας ADC στον άξονα των τεταγμένων ώστε να υπάρχει καλύτερη συγκρισιμότητα μεταξύ των καμπυλών. Η μεταβολή της ταχύτητας σάρωσης επηρεάζει συγχρόνως και τον συντελεστή ενίσχυσης. Διατηρώντας σταθερό το βήμα μεταβολής δυναμικού (ΔE), όσο μικρότερη ταχύτητα σάρωσης επιλέγεται τόσο εντονότερη ενίσχυση και άρα τόσο μικρότερο ρεύμα δύναται να παρατηρηθεί.

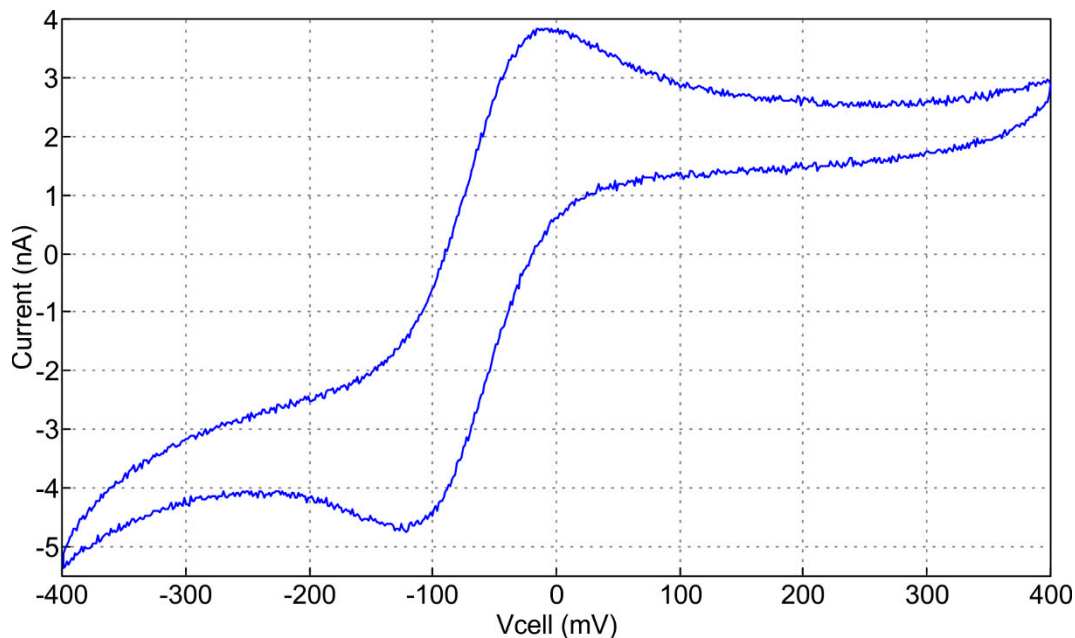
Η μεταβολή του βήματος δυναμικού (ΔE) είναι απευθείας ανάλογη του συντελεστή ενίσχυσης (Εξίσωση 6.2) οπότε, διατηρώντας σταθερή την ταχύτητα σάρωσης, όσο μεγαλύτερο το βήμα μεταβολής του δυναμικού τόσο μεγαλύτερος ο συντελεστής ενίσχυσης και άρα τόσο μικρότερο ρεύμα δύναται να παρατηρηθεί επίσης.

Στο Σχήμα 6.11, η πάνω σειρά δείχνει την επίδραση της ταχύτητας σάρωσης (20, 40, 100 και 200 mV/s) για ΔE 1 mV και η κάτω σειρά την επίδραση του ΔE (1, 2, 5 και 10 mV) για ταχύτητα σάρωσης 20 mV/s.

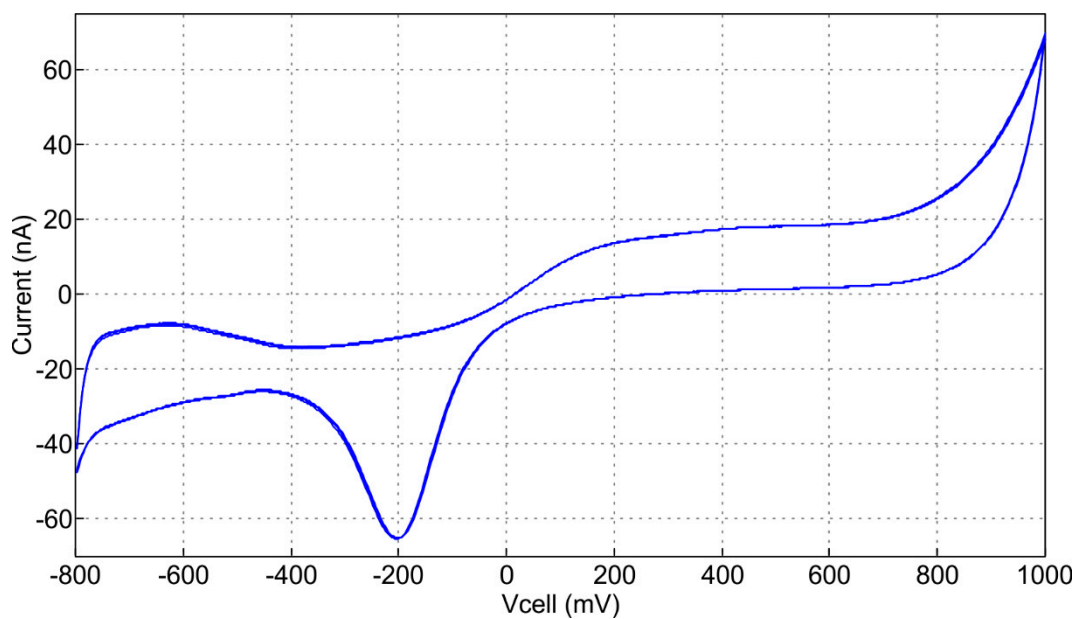


Σχήμα 6.11: Κυκλικά βολταμμογραφήματα KCl 0,10 M (αριστερά) και $K_3[Fe(CN)_6]$ 0,10 mM (δεξιά).

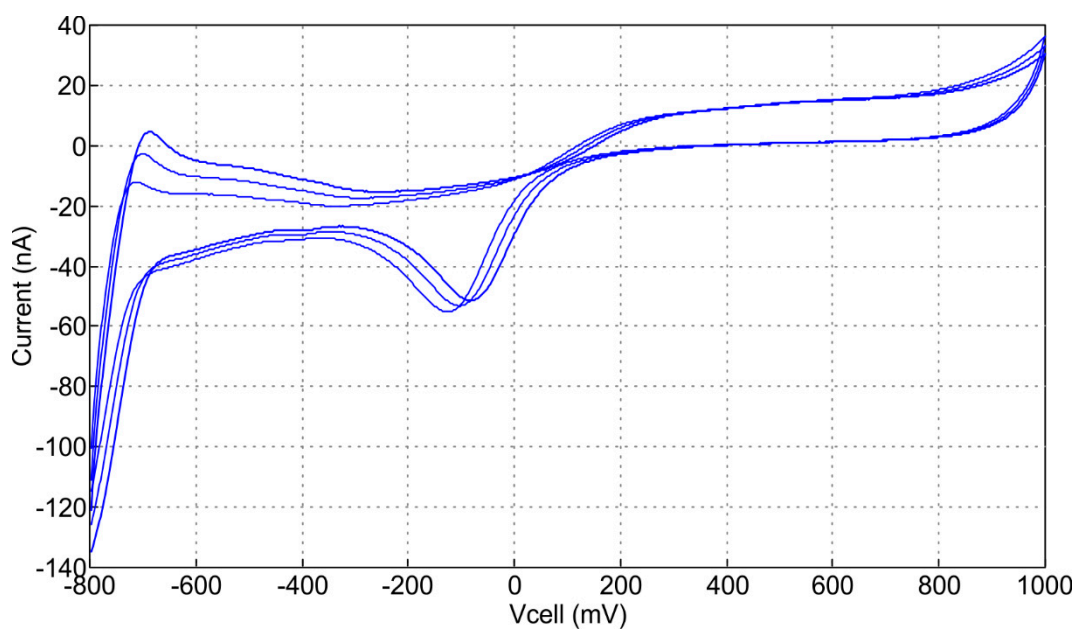
Παρακάτω παρουσιάζονται κυκλικά βολταμμογραφήματα διαφόρων ουσιών με ΔE ίσο με 1 mV (Σχήμα 6.12 έως Σχήμα 6.16).



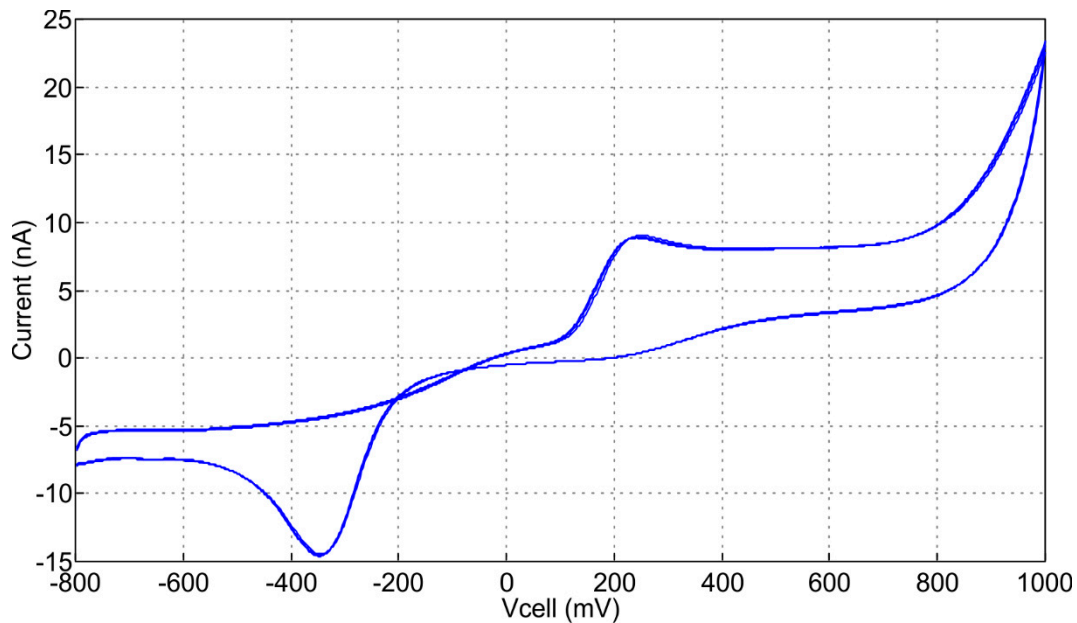
Σχήμα 6.12: Κυκλικό βολταμμογράφημα $K_3[Fe(CN)_6]$ 100 μM σε φέροντα ηλεκτρολύτη KCl 0,10 M χρησιμοποιώντας τη δεξαμενή B της μικρορευστονικής διάταξης σαν κυψελίδα. Όλα τα ηλεκτρόδια (WE, RE και CE) ήταν μικροηλεκτρόδια Au. Η ταχύτητα σάρωσης ήταν 20 mV/s και το ΔE ήταν 1 mV. Κλίμακα ρεύματος ± 95 nA με ανάλυση 2,9 pA και συντελεστή ενίσχυσης $\sim 22 \times 10^6$ V/A.



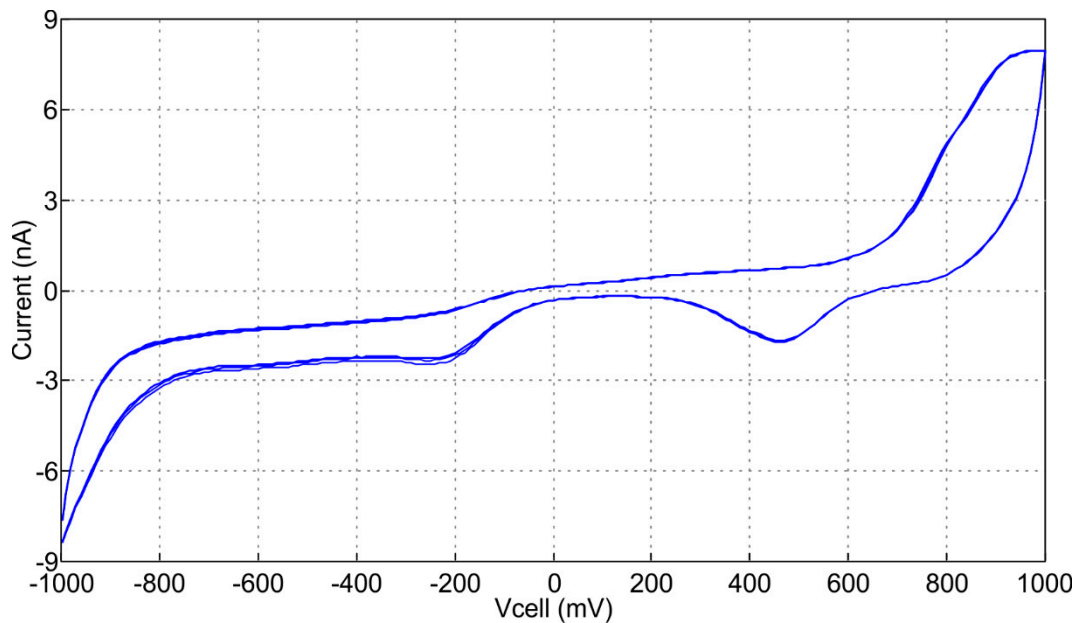
Σχήμα 6.13: Κυκλικό βολταμμογράφημα ($n=3$) ασκορβικού οξέος $100 \mu\text{M}$ σε φέροντα ηλεκτρολύτη MES 20 mM $\text{pH} = 6,0$, ταχύτητα σάρωσης 200 mV/s , $\Delta E = 1 \text{ mV}$.



Σχήμα 6.14: Κυκλικό βολταμμογράφημα ($n=3$) MES 20 mM , $\text{pH} = 6,0$, ταχύτητα σάρωσης 200 mV/s , $\Delta E = 1 \text{ mV}$.



Σχήμα 6.15: Κυκλικό βολταμμογράφημα (n=3) APAP 1 mM σε φέροντα ηλεκτρολύτη MES 20 mM pH = 6,0, ταχύτητα σάρωσης 100 mV/s, ΔE = 2 mV



Σχήμα 6.16: Κυκλικό βολταμμογράφημα (n=3) σε διάλυμα συμπλόκου Fe(III) – 1,10-φαινανθρολίνης 25 mM, σε φέροντα ηλεκτρολύτη MES 20 mM pH = 6,0, ταχύτητα σάρωσης 20 mV/s, ΔE = 1 mV.

6.7 Σύγκριση με τον εμπορικό ποτενσιοστάτη Autolab PGSTAT101

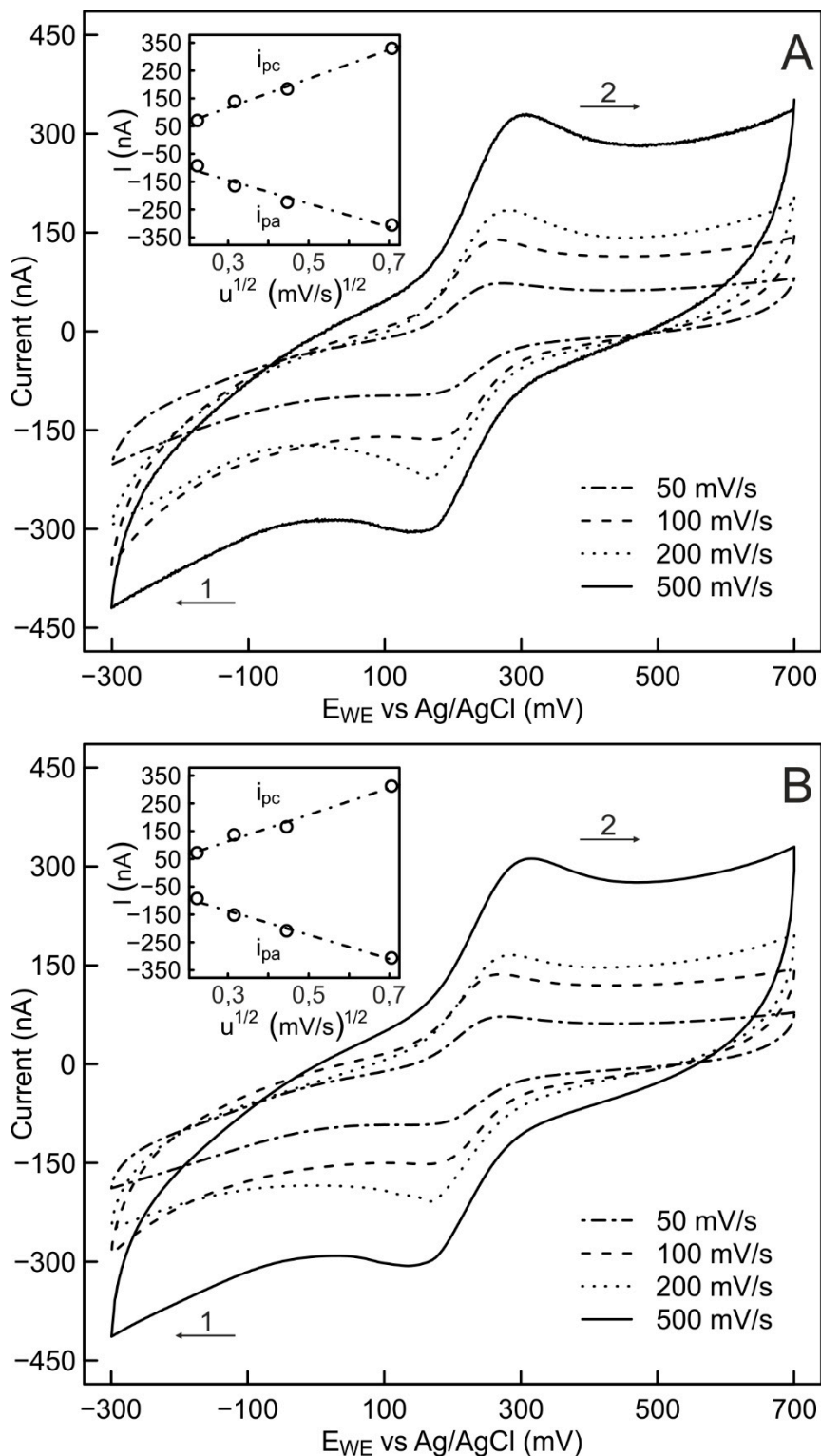
Πραγματοποιήθηκε μια σειρά πειραμάτων κυκλικής βολταμμετρίας προκειμένου να διαπιστωθεί η ορθότητα των αποτελεσμάτων του κατασκευασμένου ποτενσιοστάτη. Το κόστος του κατασκευασμένου ποτενσιοστάτη δεν ξεπερνά τα 180€ όταν ο εμπορικός ποτενσιοστάτης αγγίζει τα 10000€. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε μια ηλεκτροχημική κυψελίδα όπου το αντιηλεκτρόδιο ήταν μια βελόνα σύριγγας, το ηλεκτρόδιο αναφοράς ήταν Ag/AgCl σε κορεσμένο KCl, και το ηλεκτρόδιο εργασίας ήταν δίσκος Pt διαμέτρου 0,127 mm (99,9% Pt-wire, Ventron Alfa) το οποίο κατασκευάσθηκε στο εργαστήριο ως εξής:

Ένα μικρού μήκους ~1,5 cm σύρμα Pt συντήχθηκε με ένα γυάλινο τριχοειδές κατόπιν θέρμανσης με λύχνο Bunsen. Το μέρος που δεν είχε συντηχθεί με το γυαλί συγκολλήθηκε με ένα χάλκινο σύρμα από καλώδιο χρησιμοποιώντας λεπτό καλάι (για να περάσει εντός του τριχοειδούς και να ακουμπήσουν μεταξύ τους τα σύρματα) και θέρμανση με έναν αναπτήρα. Στη συνέχεια η άκρη του συντηγμένου με το γυαλί Pt τρίφθηκε και λειάνθηκε σε ειδικό γυαλόχαρτο (καρβιδίου/πυριτίου 4000) ώστε να αποκαλυφθεί η διατομή του και να καθαρισθεί η επιφάνειά του.

Στη συνέχεια έγιναν σαρώσεις σε διαφορετικές ταχύτητες σάρωσης σε διάλυμα $K_3[Fe(CN)_6]$ 1 mM σε KCl 0,1 M, κατασκευάστηκαν τα διαγράμματα έντασης ρεύματος (I) συναρτήσει της τετραγωνικής ρίζας της ταχύτητας σάρωσης ($u^{1/2}$) και τα οποία τοποθετήθηκαν ως ένθετα στα κυκλικά βολταμμογραφήματα.

Η σάρωση ξεκινά από τα +700 mV προς τα -300 mV και στη συνέχεια επιστρέφει ξανά προς τα +700 mV. Το ΔΕ ορίστηκε στο 1 mV και για τους δύο ποτενσιοστάτες σε όλες τις ταχύτητες σάρωσης, εκτός από τη σάρωση στα 500 mV/s όπου το ΔΕ διαφοροποιήθηκε στα 5 mV μόνο για τον κατασκευασμένο ποτενσιοστάτη.

Η μορφή των κυκλικών βολταμμογραφήματων (σχήμα των κορυφών αναγωγής και οξειδωσης) είναι χαρακτηριστική της συμπεριφοράς μικροηλεκτροδίου δίσκου και αποκαλύπτει τη σημαντική συμβολή της ακτινωτής διάχυσης που εμποδίζει την εξάντληση των ηλεκτροενεργών ειδών στη ζώνη διάχυσης. Τα κυκλικά βολταμμογραφήματα που καταγράφηκαν με τους δύο ποτενσιοστάτες, δεν διαφέρουν σημαντικά στατιστικά από την άποψη των ρευμάτων κορυφής, δυναμικών εμφάνισης των κορυφών, πυκνοτήτων ρεύματος και των χαρακτηριστικών σήματος προς θόρυβο.



Σχήμα 6.17: Κυκλικά βολταμμογραφήματα διαλύματος $K_3[Fe(CN)_6]$ 1 mM σε KCl 0,10 M με μικροηλεκτρόδιο δίσκου Pt (0,127 Ø mm) σε διαφορετικές ταχύτητες σάρωσης: (A) με τον ποτενσιοστάτη Autolab PGSTAT101 και (B) τον κατασκευασμένο. Ένθετα παρουσιάζονται τα διαγράμματα του ρεύματος (I), συναρτήσεως της τετραγωνικής ρίζας της ταχύτητας σάρωσης, ($u^{1/2}$). Όπου i_{pc} : ρεύμα καθοδικής κορυφής και i_{pa} : ρεύμα ανοδικής κορυφής.

Ο Πίνακας 6.4 περιλαμβάνει τα χαρακτηριστικά των καμπυλών που περιγράφουν την απόκριση του ρεύματος, I (nA), σε συνάρτηση με την τετραγωνική ρίζα της ταχύτητας σάρωσης, $u^{1/2}$ ($\text{mV}^{1/2}\text{s}^{-1/2}$).

Πίνακας 6.4: Χαρακτηριστικά καμπυλών για τα καθοδικά και ανοδικά ρεύματα κορυφών.

	Autolab PGSTAT101		Εργαστηριακός ποτενσιοστάτης	
	Ανοδικά	Καθοδικά	Ανοδικά	Καθοδικά
Κλίση "a" ($\text{nA s}^{1/2} \text{mV}^{-1/2}$)	-421 ± 61	520 ± 35	-432 ± 34	480 ± 48
Σταθερός όρος "b" (nA)	-18 ± 28	-7 ± 16	-40 ± 16	-31 ± 22
R^2	0,96	0,991	0,98	0,98
$\sum (x_i - \bar{x})^2$	0,13		0,13	
S_e^2	22,0245	12,7225	12,4524	17,2192

Θεωρώντας τους όρους « S_e^2 » ως προσεγγίσεις των αντίστοιχων διακυμάνσεων « σ^2 » με F-test γίνεται έλεγχος κατά πόσο ανήκουν στον ίδιο πληθυσμό, ώστε να υπολογισθεί η συνδυασμένη διακύμανση « S_{ep}^2 ». Η κρίσιμη τιμή του $F_{0,05,2,2}$ είναι 9,28. Η υπολογιζόμενη τιμή του F δίνεται από το κλάσμα των όρων « S_e^2 » για τα ανοδικά ή καθοδικά ρεύματα των δύο ποτενσιοστατών, αλλά πάντα στον αριθμητή μπαίνει η μεγαλύτερη τιμή. Τελικά και στις δύο περιπτώσεις (ανοδικά και καθοδικά) μπορεί κανείς να υπολογίσει την συνδυασμένη διακύμανση « S_{ep}^2 », αφού $F_{\text{ανοδικά}} = 3,13$, $F_{\text{καθοδικά}} = 1,83$ και είναι μικρότερα της κρίσιμης τιμής, βάσει του τύπου:

$$S_{ep}^2 = \frac{(n_1-2) S_{e1}^2 - (n_2-2) S_{e2}^2}{n_1+n_2-4} \quad (6.6)$$

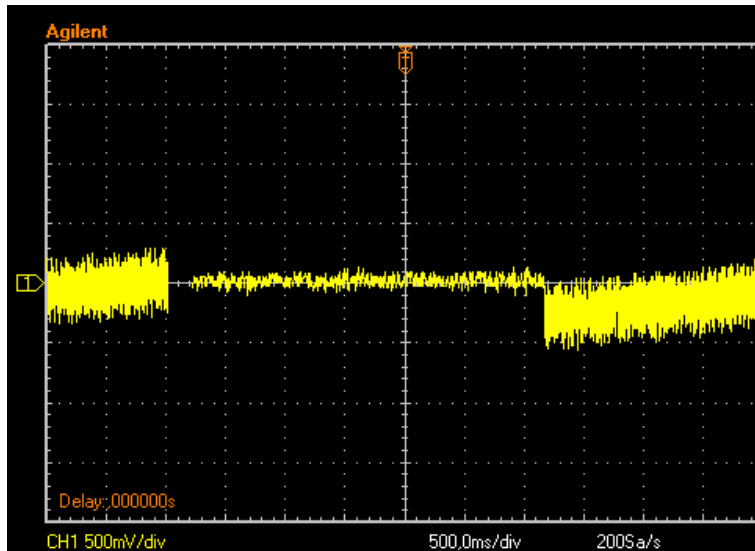
Όπου $n_1 = n_2 = 4$. Στη συνέχεια υπολογίζεται το t και συγκρίνεται με την κρίσιμη τιμή $t_{0,05,4} = 2,78$ (t-test) βάσει του τύπου:

$$t = \frac{a_1 - a_2}{\sqrt{S_{ep}^2 \left(\frac{1}{\sum (x_{i1} - \bar{x}_1)^2} + \frac{1}{\sum (x_{i2} - \bar{x}_2)^2} \right)}} \quad (6.7)$$

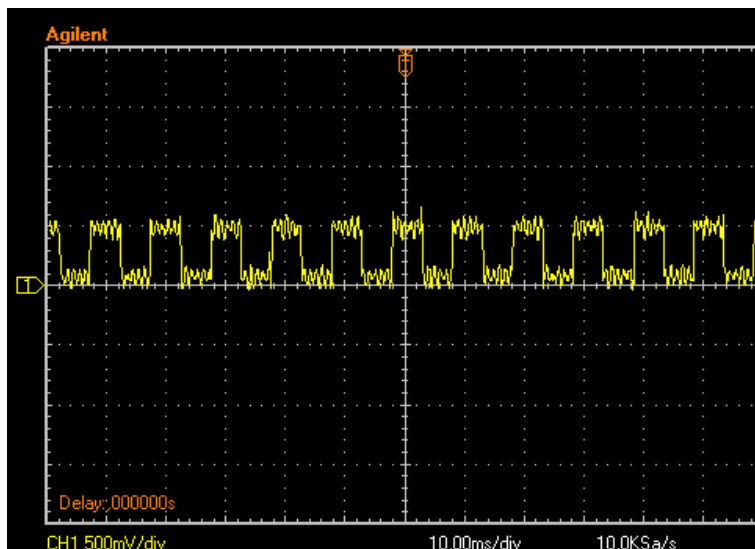
Υπολογίστηκε ότι $t_{\text{ανοδικά}} = 0,16$ και $t_{\text{καθοδικά}} = 0,68$. Επομένως οι κλίσεις δεν διαφέρουν αφού η κρίσιμη τιμή είναι μεγαλύτερη των υπολογισμένων τιμών τόσο για τα ανοδικά όσο και για τα καθοδικά ρεύματα. Στατιστικά λοιπόν η απόκριση του ποτενσιοστάτη που αναπτύχθηκε είναι όμοια με του εμπορικού (Autolab PGSTAT101) και δεν διαφέρει σημαντικά.

6.8 Βολταμμετρία τετραγωνικού παλμού

Στη συνέχεια ακολουθήθηκε η ίδια πορεία και για την τεχνική της βολταμμετρίας τετραγωνικού παλμού. Έτσι, ο παλμογράφος επιβεβαίωσε τη σωστή κυματομορφή (Εικόνα 6.7 και Εικόνα 6.8).



Εικόνα 6.7: Εικόνα από παλμογράφο όπου φαίνεται η τελική εφαρμοζόμενη τάση για σαρώση βολταμμετρίας τετραγωνικού παλμού.



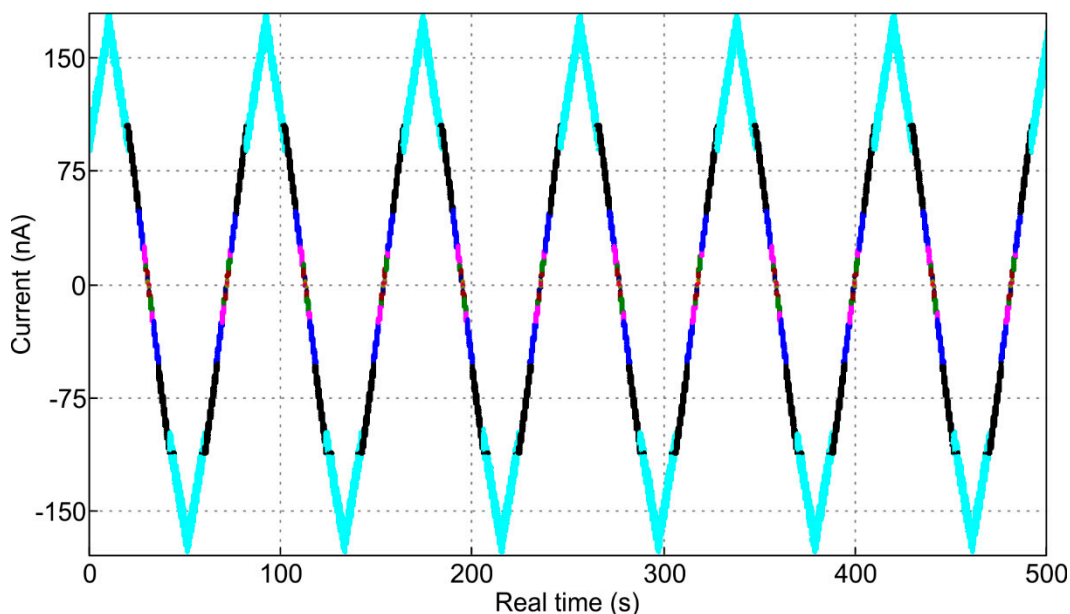
Εικόνα 6.8: Εικόνα από παλμογράφο όπου φαίνεται η τελική εφαρμοζόμενη τάση για την Εικόνα 6.7 αλλά εστιάζοντας σε μικρότερο χρονικό παράθυρο.

Ωστόσο δεν πραγματοποιήθηκαν εκτενή πειράματα με την τεχνική αυτή παρά μόνο κάποια τυπικά που επιβεβαίωσαν την ορθή λειτουργία με διάλυμα σιδηρικού ανιούχων 100 μM σε KCl 0,10 M.

6.9 Λειτουργία αυτόματης προσαρμογής ενίσχυσης

Με τη χρήση μιας επαναλαμβανόμενης αυξομειούμενης τάσης σε σειρά με μια αντίσταση μεγάλης τιμής (1 G Ω) εξομοιώθηκε ένα συνεχές ρεύμα σε μορφή ράμπας. Ο ποτενσιοστάτης τέθηκε σε λειτουργία αυτόματης προσαρμογής της κλίμακας και εξετάστηκε κατά πόσο υπάρχει ομαλή μετάβαση ανάμεσα στις κλίμακες ρεύματος και αν τα καταγεγραμμένα σημεία είναι συνευθειακά.

Στο Σχήμα 6.18 φαίνονται συνεχείς σαρώσεις με τα σημεία χρωματισμένα ανά κλίμακα ρεύματος και υπάρχει σχετικά καλή μεταβατικότητα από κλίμακα σε κλίμακα, ωστόσο προτείνεται η χρήση της αυτόματης προσαρμογής ενίσχυσης σε αρχικά πειράματα που δεν γνωρίζει κανείς τα μέγιστα ρεύματα και στη συνέχεια για καλύτερη ακρίβεια να επιλέγεται η καταλληλότερη για την εκτέλεση των πειραμάτων. Η χρήση της αυτόματης προσαρμογής ενίσχυσης μπορεί να αξιοποιηθεί μόνο στην περίπτωση της αμπερομετρίας σταθερού δυναμικού και συγχρόνως καθιστά αδύνατη την εφαρμογή ψηφιακών φίλτρων εξομάλυνσης (§6.10).

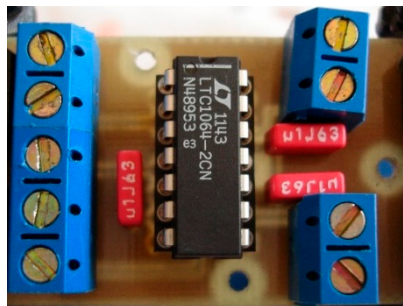


Σχήμα 6.18: Συνεχείς σαρώσεις με ενεργοποιημένη την αυτόματη προσαρμογή κλίμακας. Φαίνονται με διαφορετικό χρώμα τα καταγεγραμμένα σημεία ανά κλίμακα ενίσχυσης.

Οι αρχικές ρυθμίσεις των τιμών του αλγορίθμου μετάβασης στην αμέσως επόμενη κλίμακα ή στην αμέσως προηγούμενη τροποποιήθηκαν και βελτιστοποιήθηκαν ώστε να μην γίνονται άσκοπες μεταβάσεις. Ο στόχος ενός τέτοιου αλγορίθμου είναι να διατηρείται πάντα το σήμα εισόδου του αναλογικοψηφιακού μετατροπέα σε υψηλά επίπεδα, ώστε να αξιοποιείται πλήρως η δυναμική περιοχή του αναλογικοψηφιακού μετατροπέα. Έτσι, τα σχετικά ασθενή σήματα θορύβου επιμολύνουν σε πολύ μικρότερο ποσοστό το ισχυρό σήμα και επιτυγχάνεται μεγαλύτερος SNR.

6.10 Ψηφιακό φίλτρο εξομάλυνσης

Η χρήση ψηφιακών σημάτων όπως τα ρολόγια χρονισμού του SPI και USART ήταν σχεδόν βέβαιο (σύμφωνα με τη θεωρία) πως θα επιμολύναν το σήμα και θα παρεμπόδιζαν την ακρίβεια μέτρησης του ρεύματος. Για τον λόγο αυτό κατασκευάστηκε μια πλακέτα ενός φίλτρου anti-aliasing (Εικόνα 6.9). Δηλαδή αποτροπής της «αναδίπλωσης» των συχνοτήτων αυτών στην περιοχή μέτρησης και δειγματοληψίας (Θεώρημα Nyquist).

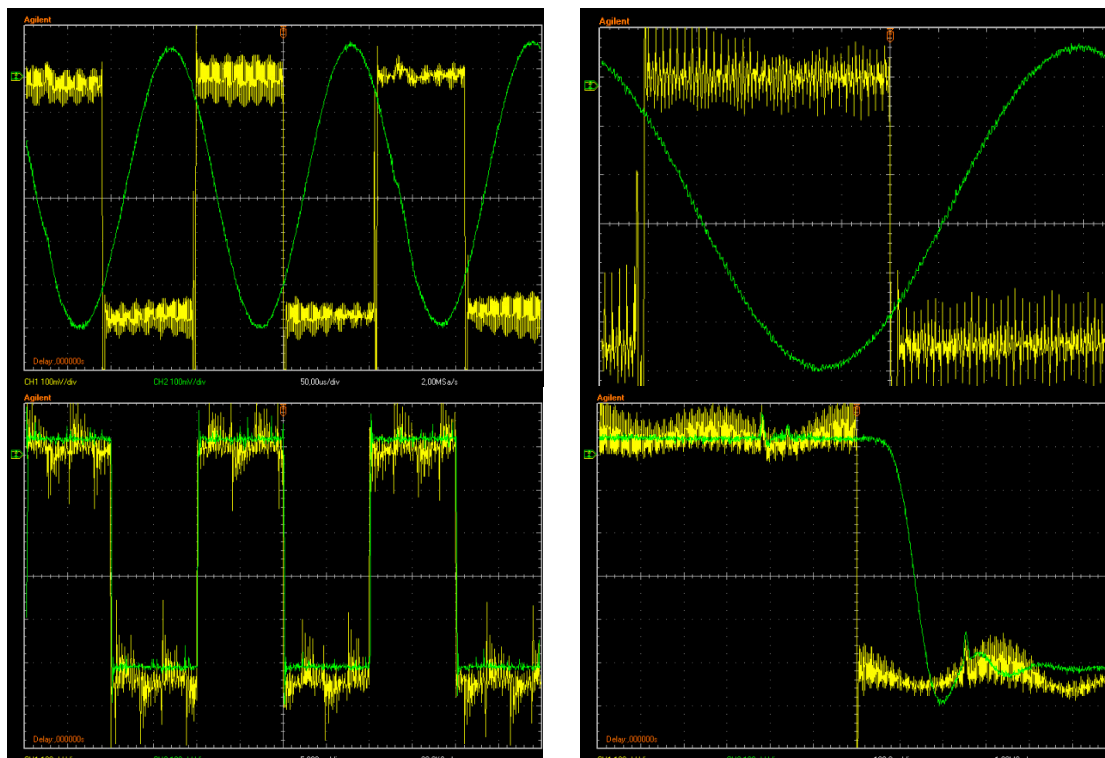


Εικόνα 6.9: Φωτογραφία ιδιοκατασκευασμένης πλακέτας φίλτρου anti-aliasing.

Ωστόσο από την Εικόνα 6.10 φαίνεται ότι η λειτουργία του είναι πολύ «βίαιη» και δημιουργεί δύο παρενέργειες. Πρώτον υπάρχουν κωδωνισμοί και δεύτερον δημιουργείται μια διαφορά φάσης μεταξύ των σημάτων εισόδου και εξόδου με αποτέλεσμα να χάνεται η ακρίβεια και ο απαιτούμενος συγχρονισμός κατά τη δειγματοληψία.

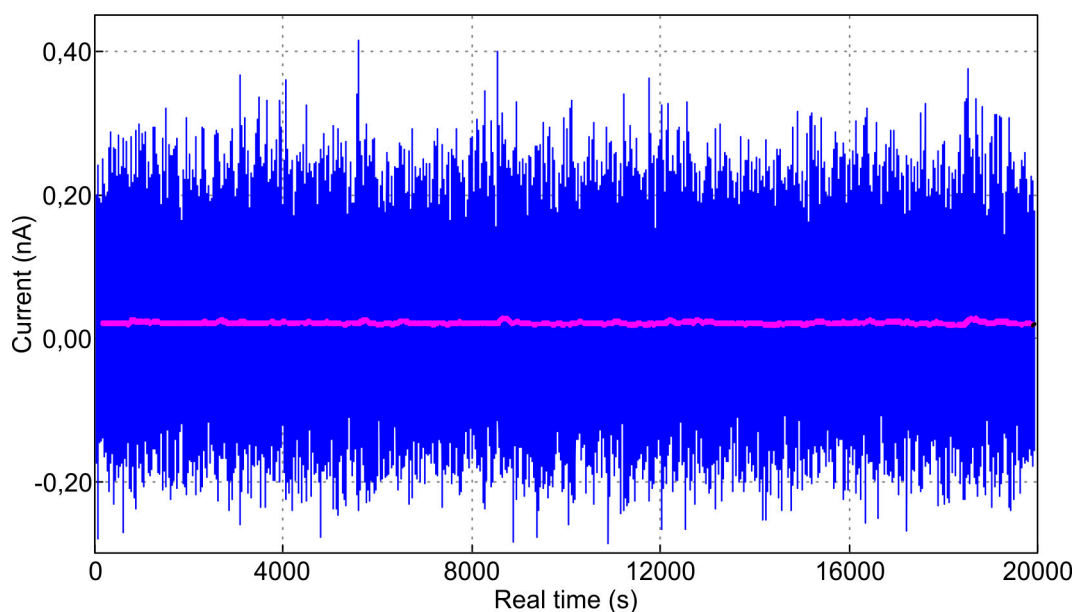
Έτσι, προτιμήθηκε να μην αξιοποιηθεί, να γίνει πλήρης καταγραφή του συνολικού ανεπεξέργαστου σήματος και στη συνέχεια να εφαρμοστεί ένα από τα ψηφιακά φίλτρα που ενσωματώθηκαν στο πρόγραμμα ελέγχου του ποτενσιοστάτη.

Ωστόσο λήφθηκαν περαιτέρω προφυλάξεις χρησιμοποιώντας θωρακισμένα καλώδια (τερματίζοντας τη θωράκιση με πυκνωτή προς το κοινό του κυκλώματος) και προσεκτική δρομολόγηση των καλωδίων ώστε να αποφευχθεί τυχόν επιμόλυνση του σήματος.



Εικόνα 6.10: Εικόνα από παλμογράφο του σήματος εισόδου (κίτρινο) και εξόδου (πράσινο) από το φίλτρο anti-aliasing.

Παράδειγμα ψηφιακού φίλτρου αποτελεί η κυλιόμενη μέση τιμή (moving average) και μπορεί να βελτιώσει τον λόγο σήματος προς θόρυβο (SNR) και να μην αλλοιώσει τη μέση τιμή, όταν υπάρχουν πάρα πολλά δείγματα (Σχήμα 6.19).

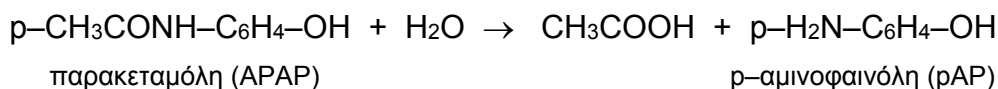


Σχήμα 6.19: Απλό ψηφιακό φίλτρο εξομάλυνσης με κυλιόμενη μέση τιμή. Με μωβ χρώμα το εξομαλυμένο μπλε σήμα (κυλιόμενος μέσος όρος για $n = 200$).

6.11 Τριχοειδής ηλεκτροφόρηση σε μικρορευστονική διάταξη

Ο αρχικός σχεδιασμός του ποτενσιοστάτη στόχευε καθαρά σε εφαρμογές ηλεκτροχρωματογραφίας και σε μικρορευστονικές διατάξεις. Έτσι, η πραγματοποίηση τέτοιου είδους αναλύσεων θα έκρινε και την επιτυχία ή μη αυτού του σχεδιασμού.

Ως μοντέλο δοκιμής διαχωρισμού χρησιμοποιήθηκε το δυαδικό σύστημα παρακεταμόλης / *p*-αμινοφαινόλης. Η παρακεταμόλη (*p*-ακετυλαμινοφαινόλη, APAP) είναι ένα ευρέως χρησιμοποιούμενο αναλγητικό και αντιπυρετικό φάρμακο, που χρησιμοποιείται σε διάφορες μορφές. Χρησιμοποιείται για την ανακούφιση από τον πυρετό, τον πονοκέφαλο και άλλους πόνους. Ο προσδιορισμός τους σε φαρμακευτικά προϊόντα είναι υψίστης σημασίας, δεδομένου ότι μια υπερβολική δόση της APAP μπορεί να προκαλέσει αιφνίδια ηπατική ή νεφρική νέκρωση και άλλες τοξικές αντιδράσεις. Η υδρόλυση της APAP παρέχει κυρίως *p*-αμινοφαινόλη (*p*AP), η οποία θα μπορούσε να είναι παρούσα σε φαρμακευτικά παρασκευάσματα ως προϊόν αποικοδόμησης ή ως συνθετικό ενδιάμεσο:



6.11.1 Αντιδραστήρια και υλικά

Η παρακεταμόλη (*N*-ακετυλο-*p*-αμινοφαινόλη, APAP), *p*-αμινοφαινόλη (*p*AP), και το 2-*N*-μορφολινο-αιθανοσουλφονικό οξύ (MES) αγοράστηκαν από την Sigma-Aldrich. Το ρυθμιστικό διάλυμα (20 mM MES, pH 6,0) παρασκευάζεται σε εβδομαδιαία βάση και αποθηκεύεται στους 5°C. Πυκνά διαλύματα παρακεταμόλης και *p*-αμινοφαινόλης (50 mM) παρασκευάστηκαν σε ρυθμιστικό διάλυμα και προστατεύονταν από την έκθεση στο φως. Όλα τα διαλύματα διηθούνται μέσω φίλτρων σύριγγας PTFE (0,22 μm) για την πρόληψη τυχόν φραγμών των μικροκαναλιών του μικροτσιπ. Το αποσταγμένο νερό προέρχεται από μία συσκευή καθαρισμού MilliQ (Millipore Direct-Q UV, Bedford, MA, USA). Επίσης, για τον καθαρισμό των μικροκαναλιών χρησιμοποιήθηκε NaOH 0,10 M.

Η πλατφόρμα στήριξης και υποδοχής των τσιπ (Εικόνα 6.11) καθώς και τα τσιπ των μικρορευστονικών διατάξεων (Εικόνα 6.12) προμηθεύτηκαν από την Micrux Technologies (τεχνοβλαστός του Πανεπιστημίου του Οβιέδο της Ισπανίας) και είναι κατάλληλα για αμπερομετρική ανίχνευση στο τέλος του καναλιού διαχωρισμού [37].

Τα τσιπ κατασκευάζονται πάνω σε γυαλί με τα κανάλια να σχηματίζονται από ένα λεπτό στρώμα της ρητίνης EPON SU-8, βάσει μιας πολυστρωματικής τεχνολογίας, όπου γίνονται πολλαπλά βήματα σύνδεσης και απελευθέρωσης για την στοιβάξη στρωμάτων SU-8. Τα μικροηλεκτρόδια είναι ενσωματωμένα στο πλακίδιο από γυαλί. Οι εξωτερικές διαστάσεις είναι $38 \text{ mm} \times 13 \text{ mm} \times 0,75 \text{ mm}$, μήκος καναλιού έγχυσης 10 mm , μήκος καναλιού διαχωρισμού 35 mm . Οι οπές των δεξαμενών είναι διαμέτρου 2 mm , το πλάτος των μικροκαναλιών είναι $50 \text{ }\mu\text{m}$ και το βάθος τους είναι $20 \text{ }\mu\text{m}$. Τα μικροηλεκτρόδια είναι ένα λεπτό στρώμα 150 nm Pt (ή Au). Το ηλεκτρόδιο εργασίας είναι πλάτους $50 \text{ }\mu\text{m}$ και το αντιηλεκτρόδιο και ηλεκτρόδιο αναφοράς έχουν πλάτος $250 \text{ }\mu\text{m}$, ενώ ισαπέχουν μεταξύ τους όλα τα ηλεκτρόδια κατά $100 \text{ }\mu\text{m}$ (Εικόνα 6.13).

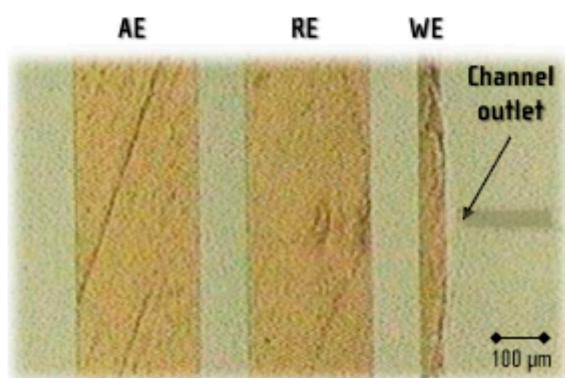
Χρησιμοποιώντας τις διαστάσεις στο σημείο τομής υπολογίζεται ότι ο ενιέμενος όγκος είναι 50 pL .



Εικόνα 6.11: Η πλατφόρμα υποδοχής των μικρορευστονικών διατάξεων που παρέχει συγχρόνως τις απαραίτητες ηλεκτρικές επαφές για τη διασύνδεση με τον ποτενιοστάτη και τη γεννήτρια υψηλής τάσης.



Εικόνα 6.12: Φωτογραφία των μικρορευστονικών διατάξεων.



Εικόνα 6.13: Τα ηλεκτρόδια της ηλεκτροχημικής κυψελίδας των μικρορευστονικών διατάξεων. Πρόκειται για μικροηλεκτρόδια Au.

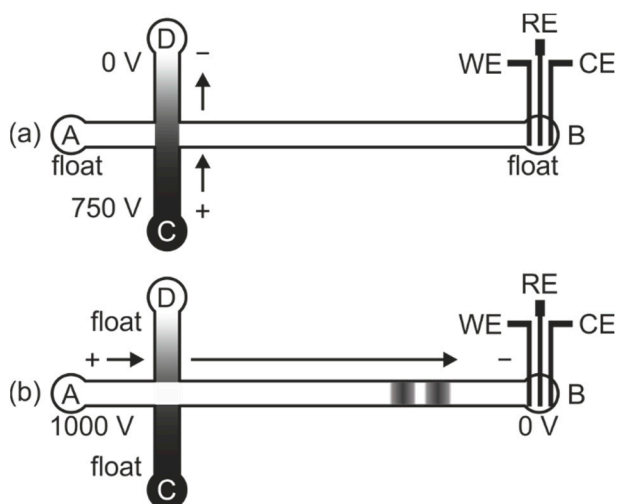
6.11.2 Πρωτόκολλο και ρυθμίσεις

Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με τις ακόλουθες ρυθμίσεις: (i) Κλίμακα ρεύματος: ± 47 nA ή ± 470 nA (για τις συγκεντρώσεις αναλύτη που ήταν υψηλότερες από 1 mM), που αντιστοιχεί σε μια περίοδο ολοκλήρωσης 100 ms και 10 ms, αντίστοιχα, (ii) το δυναμικό που εφαρμόζεται στο ηλεκτρόδιο εργασίας: +0,80 V (ως προς ηλεκτρόδιο αναφοράς Pt), (iii) Τάση έγχυσης δείγματος στο κανάλι CD (D στη γείωση): +750 V, (iv) χρόνος έγχυσης: 3 s, (v) τάση διαχωρισμού σε όλο το κανάλι AB (B στη γείωση): +1000 V.

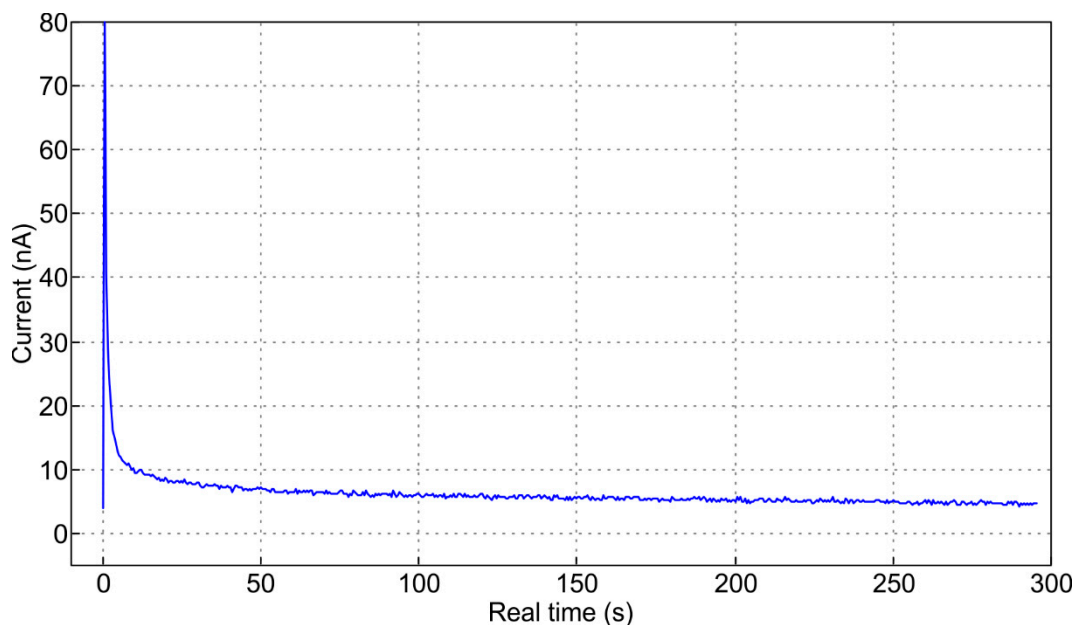
Πριν από κάθε σειρά μετρήσεων, όλα τα κανάλια της μικρορευστονικής διάταξης καθαρίζονται [74, 75] επιμελώς με 0,10 M NaOH, νερό, και το ρυθμιστικό διάλυμα. Τα διαλύματα παραμένουν για 5–10 λεπτά το καθένα. Εφαρμόζεται ελαφρό κενό για την αναρρόφηση και πλήρωση των μικροκαναλιών. Τονίζεται ότι απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή ώστε τα μικροκανάλια να διατηρούνται καθαρά καθώς μπορεί να φραχθούν από τυχόν αδιάλυτες ακαθαρσίες και να καταστούν έτσι άχρηστα.

Πριν την ανάλυση, οι δεξαμενές A, B, και D πληρώνονται με το ρυθμιστικό διάλυμα (50 μ L στα A και B, 25 μ L στο D) και το C με 25 μ L δείγματος, λαμβάνοντας μέριμνα για την αποφυγή του σχηματισμού μικροφουσαλίδων. Οι φουσαλίδες μπορεί να αποφράξουν τη ροή, να εγκλωβιστούν στο ηλεκτρόδιο εργασίας και έτσι να παρεμποδίσουν τη μέτρηση.

Εφόσον το σύστημα διαθέτει μόνο μια γεννήτρια υψηλής τάσης χρησιμοποιήθηκε το πρωτόκολλο της ασυγκράτησης έγχυσης [28, 30, 39] και χρησιμοποιήθηκε η ανίχνευση στο «τέλος του καναλιού» για την οποία είναι κατάλληλες οι συγκεκριμένες μικρορευστονικές διατάξεις. Το Σχήμα 6.20 απεικονίζει γραφικά τα πρωτόκολλα έγχυσης και διαχωρισμού.



Σχήμα 6.20: Πρωτόκολλα έγχυσης (a) και διαχωρισμού (b). A: δεξαμενή ρυθμιστικού δ/τος, B: δεξαμενή αποβλήτων και ανίχνευσης, C: δεξαμενή δείγματος, D: δεξαμενή αποβλήτων δείγματος. Όταν όλα τα μικροκανάλια είναι γεμάτα με ρυθμιστικό διάλυμα εφαρμόζεται η επιθυμητή τάση διαχωρισμού για περίπου 300 s ώστε να εξισορροπήσουν τα ιόντα στα τοιχώματα του καναλιού διαχωρισμού. Δηλαδή δημιουργούνται οι διπλοστοιβάδες των αρνητικών και θετικών ιόντων (σταθεροποιώντας την ηλεκτροσωματική ροή) και υπάρχουν οι ιδανικές συνθήκες για τον διαχωρισμό των ουσιών. Έτσι, με την σταθεροποίηση της γραμμής βάσης (σήμα υποβάθρου) είναι δυνατή η έναρξη των αναλύσεων (Σχήμα 6.21).

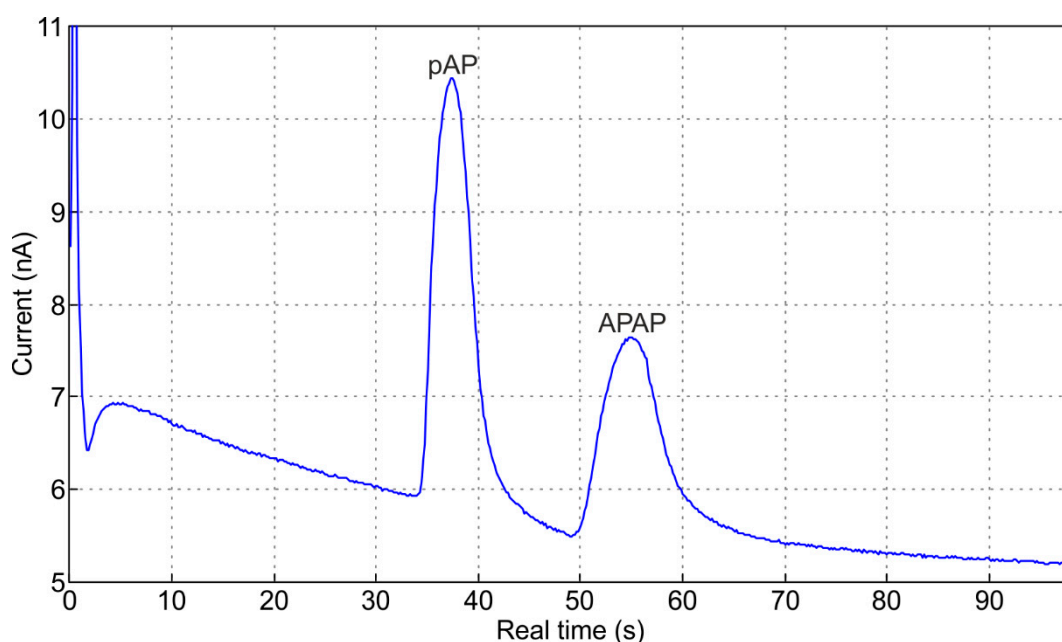


Σχήμα 6.21: Σταθεροποίηση γραμμής βάσης. Το παρατηρούμενο ρεύμα σταθεροποιείται έπειτα από εφαρμογή για 300 s της τάσης διαχωρισμού στο κανάλι διαχωρισμού (A – B).

Κατά το στάδιο της μέτρησης το ηλεκτροφερόγραμμα (ή ηλεκτροχρωματογράφημα) εμφανίζεται στην οθόνη του υπολογιστή μαζί με την καταγραφόμενη τιμή υψηλής τάσης. Το στάδιο διαχωρισμού ολοκληρώνεται εντός 100 s. Διαδοχικές μετρήσεις του ίδιου δείγματος μπορούν να πραγματοποιηθούν χωρίς καμία καθυστέρηση. Ωστόσο, όταν ένα διαφορετικό δείγμα πρόκειται να αναλυθεί, η διαδικασία πλύσης πρέπει να επαναληφθεί.

6.11.3 Πειραματικά αποτελέσματα

Το ηλεκτροφερόγραμμα, με τάση διαχωρισμού τα +1000 V, ενός μίγματος που περιέχει 200 μM APAP και 200 μM pAP παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.22.



Σχήμα 6.22: Ηλεκτροφερόγραμμα μίγματος APAP και pAP που περιέχει 200 μM από κάθε αναλύτη, σε ρυθμιστικό διάλυμα (20 mM MES, pH = 6,0). Όλα τα ηλεκτρόδια (WE, RE and CE) ήταν μικροηλεκτρόδια Pt.

Δύο διακριτές και καλά διαχωρισμένες κορυφές καταγράφηκαν με χαμηλό θόρυβο υποβάθρου (Πίνακας 6.5) που αποδεικνύουν ότι ο προτεινόμενος σχεδιασμός του ποτενσιοστάτη μπορεί να αξιοποιηθεί για ανίχνευση σε μικρορευστονικές διατάξεις τριχοειδούς ηλεκτροφόρησης.

Η αρχική έντονη κορυφή ρεύματος στο ξεκίνημα μπορεί να αποδοθεί στην αρχική επαγωγική φόρτιση του ηλεκτροδίου εργασίας κατά την εφαρμογή της υψηλής τάσης διαχωρισμού.

Πίνακας 6.5: Λόγοι σήματος προς θόρυβο (S/N) για τις pAP και APAP σε διαφορετικές συγκεντρώσεις.

Συγκέντρωση (μM)	S/N (pAP)	S/N (APAP)	Θόρυβος p-p (pA)
100	265	122	17
200	271	209	26
500	709	486	25
1000	654	479	49

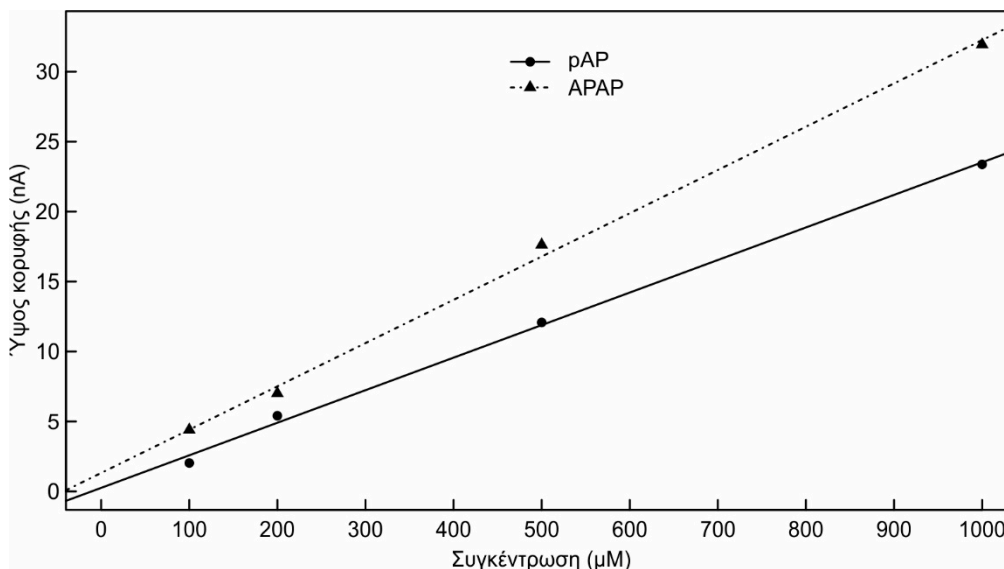
Ανάλυση μιγμάτων με διαφορετικές συγκεντρώσεις αναλυτών (p-AP και APAP) έδειξαν εξαιρετική επαναληψιμότητα για τρεις συνεχόμενους διαχωρισμούς (Πίνακας 6.6). Αν και το λογισμικό που αναπτύχθηκε μπορεί να αξιοποιηθεί για την ολοκλήρωση των χρωματογραφικών κορυφών, χρησιμοποιήθηκε το ύψος των κορυφών λόγω καλύτερης επαναληψιμότητας.

Πίνακας 6.6: Χαρακτηριστικά ύψους κορυφών και χρόνων έκλουσης.

p-AP				
μM	Ύψος κορυφής (nA)	Τυπική απόκλιση ύψους (nA)	Χρόνος έκλουσης (s)	Τυπική απόκλιση χρόνου έκλουσης (s)
100	4,40	0,27	37,324	0,075
200	7,00	0,21	36,45	0,35
500	17,62	0,38	36,31	0,52
1000	31,94	0,34	33,16	0,52

APAP				
μM	Ύψος κορυφής (nA)	Τυπική απόκλιση ύψους (nA)	Χρόνος έκλουσης (s)	Τυπική απόκλιση χρόνου έκλουσης (s)
100	2,03	0,17	54,923	0,071
200	5,40	0,28	54,02	0,51
500	12,07	0,64	55,46	0,37
1000	23,38	0,86	49,97	0,56

Το Σχήμα 6.23 δείχνει τις καμπύλες βαθμονόμησης για τις δύο ουσίες και ο Πίνακας 6.7 παρουσιάζει τις τιμές της κλίσης, τους σταθερούς όρους, τις τυπικές αποκλίσεις τους, τους συντελεστές προσδιορισμού και τα εκτιμώμενα όρια ανίχνευσης (LOD) και ποσοτικού προσδιορισμού (LOQ), με βάση την τυπική απόκλιση του προτύπου της χαμηλότερης συγκεντρώσεως.



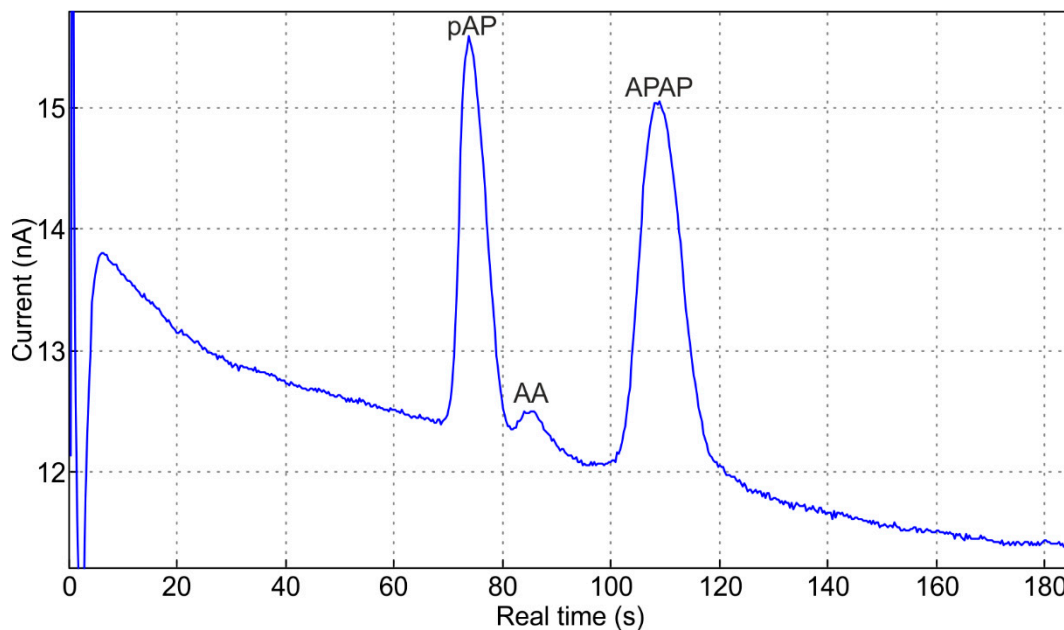
Σχήμα 6.23: Καμπύλες βαθμονόμησης των pAP και APAP (υπό τις ίδιες συνθήκες).

Πίνακας 6.7: Κλίση καμπύλης βαθμονόμησης (a), τυπική απόκλιση της κλίσης s_a , σταθερός όρος (b), τυπική απόκλιση του σταθερού όρου s_b , συντελεστής προσδιορισμού (R^2), όριο ποσοτικοποίησης (LOQ) και όριο ανίχνευσης (LOD).

	$a \pm s_a$ ($\mu\text{M}/\text{nA}$)	$b \pm s_b$ (nA)	R^2	LOQ (μM)	LOD (μM)
pAP	$0,0309 \pm 0,0010$	$1,32 \pm 0,59$	0,998	86	26
APAP	$0,02326 \pm 0,00079$	$0,25 \pm 0,44$	0,998	72	22

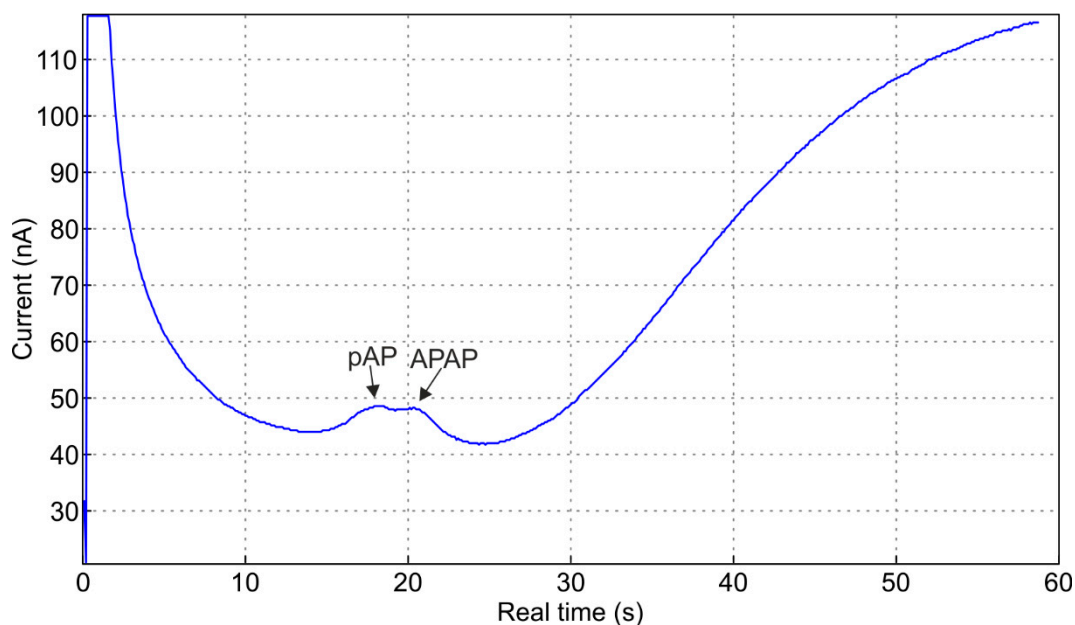
6.11.4 Μεταβολή τάσης διαχωρισμού

Η τάση διαχωρισμού μεταβάλλει την ισχύ του πεδίου και άρα την ηλεκτροωσμωτική ροή. Έπειτα από βελτιστοποίηση, η μεταβολή αυτή μπορεί να προσφέρει τις ιδανικές συνθήκες για καλύτερη διαχωριστικότητα στον ταχύτερο δυνατό χρόνο ανάλυσης. Χρησιμοποιώντας τάση διαχωρισμού τα +500 V αντί για +1000 V, αναμένει κανείς μεγαλύτερο χρόνο ανάλυσης και μεγαλύτερους χρόνους έκλουσης. Έτσι, πρότυπο μίγμα που περιείχε APAP, p-AP και AA (ασκορβικό οξύ) απέδωσε ηλεκτροφερόγραμμα (Σχήμα 6.24), όπου διακρίνονται τρεις κορυφές, με την κορυφή που αποδίδεται στο AA να είναι μεταξύ των κορυφών της p-AP και της APAP. Αντίθετα με τάση διαχωρισμού τα +1000 V και διατηρώντας τις υπόλοιπες συνθήκες επακριβώς ίδιες, το ίδιο πρότυπο μίγμα αποδίδει ηλεκτροφερόγραμμα που περιλαμβάνει μόνο δύο κορυφές. Προφανώς η μεγαλύτερη ηλεκτροωσμωτική ροή επιταχύνει την έκλουση του ασκορβικού οξέος και έτσι τη μεταφέρει «κάτω» από την πρώτη κορυφή (p-AP), με αποτέλεσμα να μην γίνεται διακριτή.



Σχήμα 6.24: Δυναμικό διαχωρισμού +500 V. Η μικρή κορυφή (AA) αντιστοιχεί σε ασκορβικό οξύ.

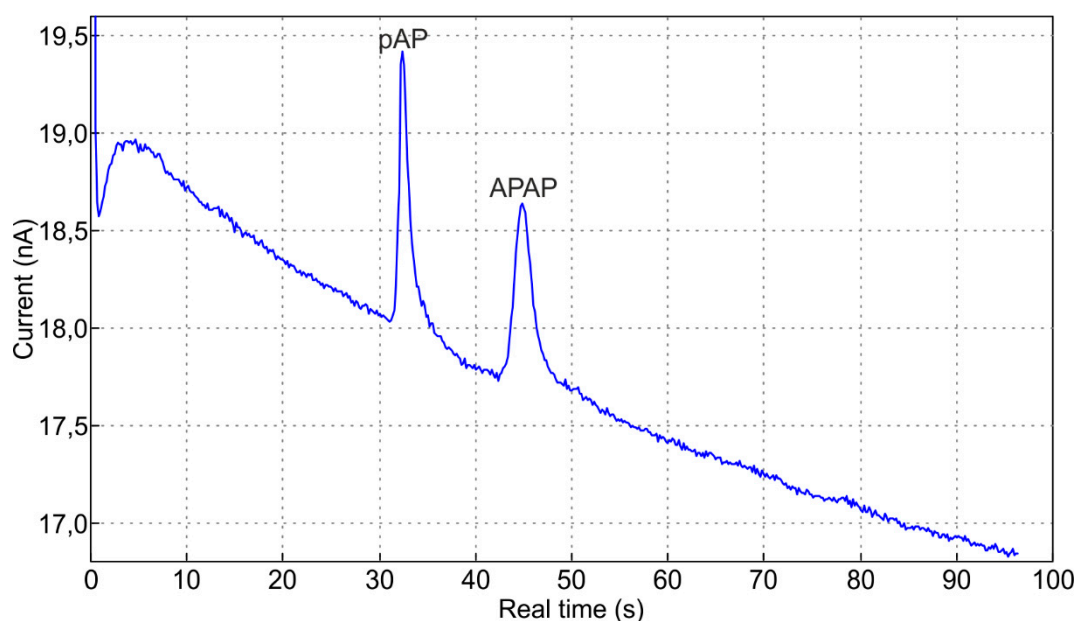
Δεδομένου ότι το σύστημα επιτρέπει τον έλεγχο μέσω λογισμικού της υψηλής τάσης ηλεκτροφόρησης, δοκιμάστηκε η ιδέα «προγραμματισμού της τάσης ηλεκτροφόρησης» σε αναλογία με τα θερμοκρασιακά προγράμματα της αεριοχρωματογραφίας ή της βαθμιδωτής έκλουσης. Έτσι, εφαρμόστηκε ράμπα τάσης διαχωρισμού από τα 0 V στα +2000 V σε 60 s για μίγμα APAP και p-AP (Σχήμα 6.25).



Σχήμα 6.25: Ράμπα δυναμικού διαχωρισμού 0 έως +2000 V σε 60 s.

Διαπιστώθηκε πως η υψηλή τάση διαχωρισμού πέρα από τα +1200 V προκαλεί περισσότερο προβλήματα παρά διευκολύνει, εξαιτίας της μειωμένης ικανότητας διαχωρισμού (λόγω αλληλοεπικάλυψης των εκλουόμενων ουσιών) και της πρόκλησης φυσαλίδων που συσσωρεύονται στο ηλεκτρόδιο εργασίας και αυξάνουν το ρεύμα υποβάθρου.

Παρατηρήθηκε επίσης διαρροή (bleeding) του δείγματος (Σχήμα 6.26) που αποδίδεται στην «ασυγκράτητη» έγχυση. Όταν η δεξαμενή δείγματος είναι γεμάτη και πραγματοποιείται διαχωρισμός χωρίς να έχει προηγηθεί έγχυση δείγματος, λόγω της μη ύπαρξης τάσης οπισθοχώρησης του δείγματος, εμφανίζονται πολύ μικρής έντασης κορυφές των αναλυτών. Πέρα από την επιβεβαίωση της βιβλιογραφίας αυτό είναι και μια επιπλέον επιβεβαίωση των χαμηλών ορίων ανίχνευσης εξαιτίας του πολύ μικρού ενιέμενου όγκου.



Σχήμα 6.26: Διαρροή δείγματος εξαιτίας της ασυγκράτητης έγχυσης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ, ΚΑΙΝΟΤΟΜΙΑ ΚΑΙ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

7.1 Συμπεράσματα

Στη παρούσα διατριβή σχεδιάσθηκε και κατασκευάσθηκε ένα πλήρες σύστημα που μπορεί να αξιοποιηθεί σε πειράματα και αναλύσεις με μικρορευστονικές διατάξεις σε συνδυασμό με ηλεκτροχημική ανίχνευση. Τόσο η γεννήτρια υψηλής τάσης όσο και ο ποτενσιοστάτης μπορούν να λειτουργήσουν αυτόνομα και να διασυνδεθούν ως δευτερεύον τμήμα σε μια ήδη υπάρχουσα διάταξη. Παραδείγματος χάριν ο κατασκευασμένος ποτενσιοστάτης είναι δυνατόν να συνδεθεί στην έξοδο μιας διάταξης υγροχρωματογραφίας. Στην περίπτωση αυτή μπορεί κανείς να χρησιμοποιήσει μεγαλύτερους χρόνους ολοκλήρωσης ώστε να μετρηθούν ρεύματα της τάξης των μA με ανάλυση της τάξης μερικών εκατοντάδων fA .

Η γεννήτρια υψηλής τάσης με τη διασύνδεση USB που διαθέτει μπορεί να προγραμματισθεί με πληθώρα κυματομορφών και η καταγραφή της εξόδου της σε πραγματικό χρόνο διευκολύνει τυχόν διορθώσεις λόγω πτώσης τάσης.

Ο σχεδιασμός του ποτενσιοστάτη εξελίχθηκε πολλές φορές, ώστε στην τελική του μορφή να υποστηρίζει τις ηλεκτροαναλυτικές τεχνικές της αμπερομετρίας, της παλμικής αμπερομετρίας, της κυκλικής βολταμμετρίας και της βολταμμετρίας τετραγωνικού παλμού με τα χαμηλότερα δυνατά επίπεδα θορύβου. Κάθε επιμέρους τμήμα αξιολογήθηκε και λειτουργεί με ακρίβεια. Επιτεύχθηκαν χαμηλά επίπεδα θορύβου κατά τη μέτρηση ρεύματος, ταχύτατη και αξιόπιστη μεταφορά δεδομένων και συγχρονισμένη λειτουργία με τη γεννήτρια υψηλής τάσης. Ο ποτενσιοστάτης λειτουργεί σε πραγματικό χρόνο αποφεύγοντας έτσι τυχόν χρονικές ανακρίβειες λόγω των πολυδιεργασιακών λειτουργικών συστημάτων των προσωπικών υπολογιστών. Ο Η/Υ στέλνει τις ρυθμίσεις της χημικής ανάλυσης που έχει ορίσει ο χρήστης και στη συνέχεια απλά καταγράφει τα δεδομένα που του αποστέλλονται από τον ποτενσιοστάτη.

Η μεγαλύτερη πρόκληση ήταν η μείωση των επιπέδων θορύβου σε ένα ηλεκτρονικό σύστημα που διαθέτει πολλά ψηφιακά και αναλογικά τυπωμένα κυκλώματα που αλληλεπικοινωνούν με καλώδια, τα οποία ως στοιχειώδεις κεραίες δρουν ως δέκτες θορύβου. Η

εξάλειψη των βρόχων γείωσης ήταν καθοριστικής σημασίας και η χρήση του ολοκληρωτή ενισχυτή βελτίωσε την αποβολή του μεγαλύτερου μέρους του θορύβου.

Η οργανολογία δεν έχει να ζηλέψει κάτι από τα εμπορικά συστήματα ενσωματώνοντας συνδεσμολογία USB με τον Η/Υ. Ο σχεδιασμός της διασύνδεσης USB με χρήση οπτικών συζευκτών παρέχει προστασία και γαλβανική απομόνωση. Επίσης, η εφαρμογή διαχείρισης που αναπτύχθηκε διαθέτει σύγχρονα χαρακτηριστικά όπως πολυδιεργασιακό χαρακτήρα (multi-threading), ροή δεδομένων (data streams) και ρουτίνες ολοκλήρωσης, ψηφιακών φίλτρων και εξομάλυνσης.

Η κυκλική βολταμμετρία ως τεχνική αξιοποιήθηκε σε σημαντικό βαθμό για την αποσφαλμάτωση, εξέλιξη και αξιολόγηση του ποτενσιοστάτη. Αν και αποτελεί μειονέκτημα η περιορισμένη ευελιξία στις κλίμακες ενίσχυσης κατά τη κυκλική βολταμμετρία, ωστόσο η μορφή των κυκλικών βολταμμογραφημάτων συμφωνεί με άλλα εμπορικά συστήματα. Ο πολύ μικρός θόρυβός τους επιβεβαιώνει την ορθή λειτουργία του ποτενσιοστάτη.

Είναι φανερό πως η χρήση διαφορετικού δυναμικού διαχωρισμού επηρεάζοντας την ηλεκτροσωματική ροή μεταβάλλει τον χρόνο έκλουσης και έτσι τη διαχωριστικότητα κάποιων ουσιών. Η ιδέα της ράμπας τάσης σε έναν διαχωρισμό δεν μπορεί να θεωρηθεί ανάλογη των θερμοκρασιακών προγραμμάτων στην αεριοχρωματογραφία, αν δεν εξασφαλιστεί η αποφυγή φυσαλίδων στο ηλεκτρόδιο εργασίας και η θερμοκρασιακή μεταβολή εντός των καναλιών λόγω της υψηλής τάσης.

Η συνολική διάταξη αξιολογήθηκε σε αναλύσεις – μοντέλα μικρορευστονικής, όπου επιτεύχθηκε διαχωρισμός τυπικών μιγμάτων ουσιών με υψηλό λόγο σήματος προς θόρυβο (SNR) μετρώντας ρεύματα της τάξης των nA με ανάλυση της τάξης των pA. Ο συνολικός χρόνος ενός διαχωρισμού δεν ξεπερνά τα 100 s. Η διαχωριστικότητα και η επαναληψιμότητα ήταν εξαιρετική, ο χρόνος έκλουσης σταθερός με τυπική απόκλιση όχι μεγαλύτερη των 0,52 s. Στο αραιότερο μίγμα προτύπων ήταν καλύτερη και ίση με 0,071 s. Η τυπική απόκλιση του ύψους κορυφών ήταν της τάξης μερικών εκατοντάδων pA.

7.2 Καινοτομία της διατριβής

Η χρήση του ολοκληρωτή ενισχυτή σε συνδυασμό με τον ποτενσιοστάτη αποτελεί τη βασική καινοτομία της διατριβής, που έχει δημοσιευθεί στο τεύχος 87 του επιστημονικού

περιοδικού Review of Scientific Instruments^b με τίτλο **“A potentiostat featuring an integrator transimpedance amplifier for the measurement of very low currents—Proof-of-principle application in microfluidic separations and voltammetry”**.

Ο ολοκληρωτής ενισχυτής αξιοποιήθηκε με ειδική συνδεσμολογία και ειδικό τρόπο λειτουργίας (διακοπτόμενης εισόδου), προκειμένου να επιτευχθεί συνεχής ολοκλήρωση. Επιτεύχθηκαν χαμηλά επίπεδα θορύβου χάρη στην απόκριση συχνοτήτων του ολοκληρωτή ενισχυτή (δράση φίλτρου με συχνότητα αποκοπής αντίστοιχη της συχνότητας ολοκλήρωσης και των αρμονικών), ενώ χάρη στη μεταβολή του χρόνου ολοκλήρωσης επιτυγχάνεται μεγάλη δυναμική περιοχή χωρίς να επηρεάζεται το σύστημα από μεταβολές ή αλλαγές εξωτερικών εξαρτημάτων. Έτσι είναι εφικτό να μετρηθούν με ακρίβεια πολύ μικρά ρεύματα (της τάξης των pA).

7.3 Προοπτικές – βελτιώσεις

Η συνολική οργανολογία θα μπορούσε να αξιολογηθεί περαιτέρω σε αναλύσεις που απαιτούν υψηλή ευαισθησία, π.χ. για ανάλυση διαλυμάτων που περιέχουν νευροδιαβιβαστές (ντοπαμίνη, επινεφρίνη κ.α.), αμινοξέα, φλαβονοειδή ή ακόμα και νιτροαρωματικές εκρηκτικές ενώσεις, που μπορούν να διαχωρισθούν στη μικρορευστονική διάταξη και να ανιχνευθούν με ακρίβεια και υψηλή ευαισθησία από τον ποτενσιοστάτη. Επίσης η διάταξη θα μπορούσε να αξιοποιηθεί σε συνδυασμό με νανοηλεκτρόδια (nano-electrodes) ή ηλεκτρόδια νανοσωματιδίων (nano-particles) για ανίχνευση DNA.

Μελλοντικά θα μπορούσε να διερευνηθούν κάποιες βελτιώσεις – τροποποιήσεις του συστήματος. Αρχικά η γεννήτρια υψηλής τάσης θα μπορούσε να βελτιωθεί σημαντικά μέσα από τη χρήση ηλεκτρονόμων κατάλληλων για υψηλή τάση, καθώς θα μειωνόταν ο χρόνος απόκρισης και μεταβολής των υψηλών τάσεων.

Επίσης, πιθανόν ένα στοιχείο Peltier (θερμοηλεκτρική ψύξη) θα μπορούσε (προγραμμαστικά εύκολα) να διασφαλίσει επαρκή ψύξη των καναλιών διαχωρισμού ώστε να αξιοποιηθούν μεγαλύτερες τάσεις ή και ράμπες τάσεων (σταθεροποίηση θερμότητας καναλιών). Συγχρόνως, θα ήταν εφικτό να μειωθούν περαιτέρω τα επίπεδα θορύβου

^b Rev. Sci. Instrum. **87**, 034101 (2016), <http://dx.doi.org/10.1063/1.4942915>

χρησιμοποιώντας δύο ολοκληρωτές ενισχυτές παράλληλα. Ο ένας θα μπορούσε να συνδέεται στον «αέρα» για την καταγραφή σήματος υποβάθρου, ώστε μέσω ενός ενισχυτή διαφοράς ή ενός διαφορικού αναλογικοψηφιακού μετατροπέα, να αφαιρείται το σήμα υποβάθρου από το μετρούμενο ρεύμα.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ

Πίνακας ορολογίας με τις αντιστοιχίσεις των ελληνικών και ξενόγλωσσων όρων

Ξενόγλωσσος όρος	Ελληνικός Όρος
Accuracy	Ακρίβεια
Active-low	Αρνητικής λογικής ενεργοποίηση
Adder potentiostat	Αθροιστής ποτενσιοστάτης
Aliasing	Παραποίηση μετρούμενου σήματος λόγω αναδίπλωσης συχνοτήτων – φασματική αλλοίωση
Amperometry	Αμπερομετρία
Amplifier	Ενισχυτής
Anti-aliasing	Τεχνική αντιμετώπισης του aliasing (φασματική αλλοίωση)
APAP	N-ακετυλο-p-αμινοφαινόλη
Assembler	Πρόγραμμα για τη γλώσσα μηχανής
BASIC	Γλώσσα προγραμματισμού BASIC
Bias current	Ρεύμα πόλωσης
Binary	Δυαδικός
Bit	Δυαδικό ψηφίο
Block diagram	Τμηματικό διάγραμμα
bps	Bits ανά δευτερόλεπτο
Brownout detector	Ανιχνευτής βύθισης τάσης τροφοδοσίας
Buffer	Ρυθμιστικό διάλυμα
Bypass capacitor	Πυκνωτής εξομάλυνσης
Byte	Ομάδα 8 bit
C	Γλώσσα προγραμματισμού C
C++	Γλώσσα προγραμματισμού C++
Capillary electrophoresis	Τριχοειδής ηλεκτροφόρηση
Casting	Χύτευση
Charge-to-size	Φορτίο προς μέγεθος
Chip	Τσιπ, ψηφίδα

Clamping diode	Δίοδοι ψαλιδισμού
Closed loop gain	Απολαβή κλειστού βρόχου
CoC	Εμπορικό όνομα συμπολυμερούς κυκλολεφινών
Common ground	Κοινό του κυκλώματος
Convective	Μεταγωγικός
COP	Εμπορικό όνομα ομοπολυμερούς κυκλολεφινών
Crash	Αναπάντεχη διακοπή λειτουργίας
Daisy chain	Αλυσιδωτή σύνδεση
Data stream	Ροή δεδομένων
Datasheet	Τεχνικό φυλλάδιο προδιαγραφών
db	Decibel
Decoupler	Αποζεύκτης
Decoupling	Αποσύζευξη
Delphi	Γλώσσα προγραμματισμού Delphi
Driver	Πρόγραμμα οδήγησης
Dummy cell	Μοντέλο ηλεκτροχημικής κυψελίδας
Duty cycle	Κύκλος λειτουργίας
Effective dynamic range	Αποτελεσματικό δυναμικό εύρος
Electrochemical	Ηλεκτροχημικός
Electrochromatography	Ηλεκτροχρωματογραφία
Electropherogram	Ηλεκτροφερόγραμμα
Electrophoresis	Ηλεκτροφόρηση
Electrophoretic mobility	Ηλεκτροφορητική κινητικότητα
Elution time	Χρόνος έκλουσης
Endpoint	Άκρο
EPON SU-8	Εποξική φωτοευαίσθητη ρητίνη αρνητικής εμφάνισης
Error term	Όρος σφάλματος
Feedback	Ανάδραση
Fetch	Ανάκληση
Flash memory	Μνήμη Ταχείας Αποθήκευσης
Flow by	Ενδιάμεση ροή

Flow onto	Κάθετη ροή
Flow through	Εισροή
Flowchart	Διάγραμμα ροής
Forward–bias	Ορθή πόλωση ρεύματος
Frame	Πακέτο μετάδοσης
Frequency	Συχνότητα
Full–duplex	Πλήρως αμφίδρομη
Gated injection	Έγχυση πύλης
Gel electrophoresis	Ηλεκτροφόρηση πηκτής
Genomics	Γονιδιωματική
Ground plane	Επίπεδο γείωσης/κοινού του κυκλώματος
Guard ring	Προστατευτικός δακτύλιος
Host	Εξυπηρετητής
Hot embossing	Θερμική αποτύπωση
Hub	Κόμβος
I/O port	Θύρα εισόδων/εξόδων
Impedance	Εμπέδηση
Injection molding	Έγχυση ρητίνης σε καλούπι
Input/Output	Είσοδος/Εξοδος
In–situ	Επί τόπου
Instruction decoder	Αποκωδικοποιητής εντολών
Instrumentation amplifier	Ενισχυτής οργανολογίας
Integrated circuit	Ολοκληρωμένο κύκλωμα
Interrupt routine	Ρουτίνας διακοπής
Inverting input	Αναστρέφουσα είσοδος
iR	Πτώση τάσης
Java	Γλώσσα προγραμματισμού Java
kspS	Χιλιάδες δείγματα το δευτερόλεπτο
Laminar flow	Επίπεδη ροή
Laser ablation	Εγχάραξη με λέιζερ
Laser trimmed	Ρυθμισμένο με λέιζερ

Leakage current	Ρεύμα διαρροής
Loop	Βρόχος
Logic state	Λογική κατάσταση
Machine instructions	Εντολές μηχανής
Machine language	Γλώσσα μηχανής
Mainframe	Ισχυρό υπολογιστικό σύστημα
Mask ROM	Μνήμη ROM τύπου μάσκας
Master	Κύρια συσκευή
Master Clock	Κύριο ρολόι
MES	2-N-μορφολινο-αιθανοσουλφονικό οξύ
Microchip	Μικροτσιπ
Microcomputer	Μικρουπολογιστής
Microfluidics	Μικρορευστονική
Migration	Μετανάστευση
Minicomputer	Μίνι υπολογιστές
Mnemonics	Λέξεις κλειδιά που αντιστοιχούν σε εντολές μηχανής
Mold free technique	Τεχνική χωρίς καλούπι
Monitor	Παρακολούθηση
Moving average	Κυλιόμενη μέση τιμή
Multi-threading	Πολυδιεργασιακό
Nanofluidics	Νανορευστονική
Nibble	Ομάδα 4 bit
Non-inverting input	Μη αναστρέφουσα είσοδος
Non-volatile memory	Μη πτητική μνήμη
Nulling potentiometer	Ποτενσιόμετρο αντιστάθμισης
Off-channel	Εκτός του καναλιού
Offset	Διαφορά φάσης
Optocoupler	Οπτικός συζεύκτης
Oscillator	Ταλαντωτής
Overflow	Υπερχείλιση
pAP	P-αμινοφαινόλη

Parity	Ομοτιμία
PDMS	Πολυδιμεθυλοσιλοξάνιο
PET	Πολυτερεφθαλικός αιθυλεστέρας
Pinched injection	Συγκρατημένη έγχυση
Pinout	Διάταξη ακροδεκτών
Plexiglas	Πλέξιγκλας
Plug-and-play	Σύνδεση και λειτουργία
PMMA	Πολυμεθακρυλικός μεθυλεστέρας
PS	Πολυστυρένιο
Quantum	Κβάντο
Quartz	Χαλαζίας
Register	Καταχωρητής
Resolution	Ανάλυση
Serial writing	Σειριακής εγχάραξης
Slab electrophoresis	Ηλεκτροφόρηση πλάκας
Slave	Δευτερεύουσα συσκευή
Slew rate	Ταχύτητα απόκρισης
Soft lithography	"μαλακή" λιθογραφία
Software	Λογισμικό
Speciation	Ειδοταύτιση
Spike	Απότομη κορυφή σήματος
Stack	Στοιβά
Star ground	Γείωση σε μορφή αστέρα
Start bit	Bit εκκίνησης
Summing point	Σημείο άθροισης
Supporting electrolyte	Φέρων ηλεκτρολύτης
Switched-input measurement	Μέτρηση διακοπτόμενης εισόδου
Teflon	Τεφλον
Tg	Θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης
Thin-film	Λεπτού υμενίου
Timer	Χρονιστής

Topas	Εμπορικό όνομα ομοπολυμερούς κυκλολεφινών
Track/hold	Κύκλωμα δειγματοληψίας
Twin-T	Δίδυμη διασταύρωση
Unpinched injection	Ασυγκράτητη έγχυση
Virtual ground	Εικονική γείωση
VU-meter	Μετρητής όγκου μονάδος
Watchdog	Επιτηρητής
Word	Ομάδα 16 bit
Zeonor ή Zeonox	Εμπορικό όνομα συμπολυμερούς νορβορενίου

ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ**Ακρωνύμια και ανάπτυξή τους**

ADC	Analog to Digital Converter	Αναλογικοψηφιακός μετατροπέας
AE	Auxiliary electrode	Βοηθητικό ηλεκτρόδιο
ALU	Arithmetic Logic Unit	Αριθμητική και λογική μονάδα
AVR	AdVanced RISC	Προηγμένη αρχιτεκτονική RISC
CE	Capillary electrophoresis	Τριχοειδής ηλεκτροφόρηση
CE	Counter electrode	Αντιηλεκτρόδιο
CISC	Complex Instruction Set Computer	Υπολογιστής σύνθετου σετ εντολών
CMRR	Common Mode Rejection Ratio	Λόγος απόρριψης κοινών σημάτων
CPU	Central Processing Unit	Κεντρική μονάδα επεξεργασίας
CS	Chip select	Επιλογή τσιπ
CV	Cyclic Voltammetry	Κυκλική βολταμμετρία
DAC	Digital to Analog Converter	Ψηφιακοαναλογικός μετατροπέας
DAQ	Data Acquisition	Συλλογή δεδομένων
DAS	Data Acquisition System	Σύστημα συλλογής δεδομένων
DC	Direct Current	Συνεχές ρεύμα
DCE	Data Circuit Terminating Equipment	Συσκευή τερματισμού κυκλώματος δεδομένων
DTE	Data Terminal equipment	Τερματική συσκευή δεδομένων
EEPROM	Electrical Erasable Programmable Memory	Ηλεκτρικά διαγραφόμενη προγραμματιζόμενη μνήμη
EIA	Electronics Industry Association	Σύνδεσμος Βιομηχανιών Ηλεκτρονικών
EMI	Electromagnetic Interference	Ηλεκτρομαγνητική παρεμπόδιση
EOF	Electroosmotic Flow	Ηλεκτροωσμωτική ροή
FET	Field Effect Transistor	Τρανζίστορ επίδρασης πεδίου
HPLC	High Performance Liquid Chromatography	Υγροχρωματογραφία υψηλής απόδοσης
ICPMS	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry	Φασματομετρία Μάζας Επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος
LDO	Low-DropOut regulator	Σταθεροποιητής χαμηλής πτώσης τάσης
LED	Light Emitting Diode	Δίοδος εκπομπής φωτός

LIF	Laser Induced Fluorescence	Φωταύγεια επαγόμενη από λέιζερ
LIGA	Lithographie, Galvanoformung, Abformung	Λιθογραφία, ηλεκτροεπιμετάλλωση και μορφοποίηση
LoC	Lab on a Chip	Εργαστήριο σε τσιπ
LOD	Limit of Detection	Όριο ανίχνευσης
LOQ	Limit of Quantification	Όριο ποσοτικοποίησης
LSB	Least Significant Bit	Ψηφίο ελαχίστης σημαντικότητας
MALDI	Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization	Ιοντισμός εκρόφησης με λέιζερ υποβοηθούμενος από τη μήτρα
MISC	Minimum Instruction Set Computer	Υπολογιστής ελάχιστου σετ εντολών
MISO	Master Input Slave Output	Είσοδος κύριας συσκευής – έξοδος δευτερεύουσας
MOSI	Master Output Slave Input	Έξοδος κύριας συσκευής – είσοδος δευτερεύουσας
MSB	Most Significant Bit	Ψηφίο μεγίστης σημαντικότητας
OTP	One Time Programmable	Μη Αναστρέψιμου Προγραμματισμού
PAD	Pulsed Amperometric Detection	Παλμική αμπερομετρική ανίχνευση
PC	Personal Computer	Προσωπικός υπολογιστής
PSRR	Power Supply Rejection Ratio	Λόγος απόρριψης τροφοδοσίας
PWM	Pulse Width Modulation	Διαμόρφωση εύρους παλμών
QSPI	Queued Serial Peripheral Interface	Σειριακό πρωτόκολλο επικοινωνίας
RAD	Rapid Application Development	Ταχεία ανάπτυξη εφαρμογών
RAM	Random Access Memory	Μνήμη τυχαίας προσπέλασης
RE	Reference electrode	Ηλεκτρόδιο αναφοράς
RFI	Radio-Frequency Interference	Παρεμπόδιση ραδιοσυχνοτήτων
RISC	Reduced Instruction Set Computer	Υπολογιστής μειωμένου σετ εντολών
ROM	Read Only Memory	Μνήμη μόνο ανάγνωσης
RS232	Recommended Standard 232	Προτεινόμενο πρότυπο 232
RTC	Real Time Clock	Ρολόι πραγματικού χρόνου
SAR	Successive Approximation Register	Καταχωρητών διαδοχικής προσέγγισης
SE	Sense Electrode	Ηλεκτρόδιο «αίσθησης»
SMD	Surface Mount Device	Συσκευή επιφανειακής στήριξης
SNR ή S/N	Signal to Noise Ratio	Λόγος σήματος προς θόρυβο

SPI	Serial Peripheral Interface	Σειριακό πρωτόκολλο επικοινωνίας
SS	Slave select	Επιλογή δευτερεύουσας συσκευής
SWV	Square Wave Voltammetry	Βολταμμετρία τετραγωνικού παλμού
THD	Total Harmonic Distortion	Συνολική αρμονική παραμόρφωση
TTL	Transistor–Transistor Logic	Λογική τρανζίστορ – τρανζίστορ
UGBW	Unity Gain BandWidth	Μοναδιαία απολαβή εύρους ζώνης
USART	Universal Synchronous Asynchronous Receiver Transmitter	Ενιαίος σύγχρονος ασύγχρονος δέκτης εκπομπός
USB	Universal Serial Bus	Ενιαίος σειριακός διάυλος
VLSI	Very Large Scale Integration	Ολοκλήρωση πολύ μεγάλης κλίμακας
WDT	WatchDog Timer	Χρονικός επιτηρητής
WE	Working electrode	Ηλεκτρόδιο εργασίας
Η/Υ	Ηλεκτρονικός Υπολογιστής	
HEΔ	Ηλεκτρεγερτική Δύναμη	
μC	Microcontroller	Μικροελεγκτής
μTAS	micro–Total Analysis System	Μικροολοκληρωμένο σύστημα ανάλυσης
μWire	MICROWIRE	Σειριακό πρωτόκολλο επικοινωνίας
μP	Microprocessor	Μικροεπεξεργαστής
TE	Τελεστικός ενισχυτής	

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. G. M. Whitesides, "The origins and the future of microfluidics", *Nature*, vol. 442, no. 7101, p. 368–373, 2006.
2. Y. Fintschenko and J. P. Kutter, Eds., *Separation Methods In Microanalytical Systems*, CRC Press, 2005.
3. G. T. Roman and R. T. Kennedy, "Fully integrated microfluidic separations systems for biochemical analysis", *J. Chromatogr. A*, vol. 1168, no. 1–2, p. 170–188, Oct 2007.
4. D. B. Weibel, M. Kruithof, S. Potenta, S. K. Sia, A. Lee and G. M. Whitesides, "Torque-Actuated Valves for Microfluidics", *Anal. Chem.*, vol. 77, no. 15, p. 4726–4733, Aug 2005.
5. D. S. Courson and R. S. Rock, "Fast Benchtop Fabrication of Laminar Flow Chambers for Advanced Microscopy Techniques", *PLoS ONE*, vol. 4, no. 8, p. e6479, Aug 2009.
6. H. Becker and C. Gärtner, "Polymer microfabrication methods for microfluidic analytical applications", *Electrophoresis*, vol. 21, no. 1, p. 12–26, Jan 2000.
7. B. Bhushan, Ed., *Handbook of Nanotechnology*, Springer Berlin Heidelberg, 2010.
8. G. Fiorini and D. Chiu, "Disposable microfluidic devices: fabrication, function, and application", *Biotech.*, vol. 38, no. 3, p. 429–446, Mar 2005.
9. J. M. Karlinsey, "Sample introduction techniques for microchip electrophoresis: A review", *Anal. Chim. Acta*, vol. 725, p. 1–13, May 2012.
10. J. M. K. Ng, I. Gitlin, A. D. Stroock and G. M. Whitesides, "Components for integrated poly(dimethylsiloxane) microfluidic systems", *Electrophoresis*, vol. 23, no. 20, p. 3461–3473, Oct 2002.

11. G. M. Whitesides and A. D. Stroock, "Flexible methods for microfluidics", *Phys. Today*, vol. 54, no. 6, p. 42–48, Jun 2001.
12. M. L. Kovarik and S. C. Jacobson, "Nanofluidics in Lab-on-a-Chip Devices", *Anal. Chem.*, vol. 81, no. 17, p. 7133–7140, Sep 2009.
13. J. W. Hong and S. R. Quake, "Integrated nanoliter systems", *Nat. Biotechnol.*, vol. 21, no. 10, p. 1179–1183, Oct 2003.
14. N. Nguyen and Z. Wu, "Micromixers – a review", *J. Micromech. Microeng.*, vol. 15, no. 2, p. R1–R16, Feb 2005.
15. A. Günther, M. Jhunjhunwala, M. Thalmann, M. A. Schmidt and K. F. Jensen, "Micromixing of Miscible Liquids in Segmented Gas–Liquid Flow", *Langmuir*, vol. 21, no. 4, p. 1547–1555, Feb 2005.
16. P. Garstecki, M. A. Fischbach and G. M. Whitesides, "Design for mixing using bubbles in branched microfluidic channels", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, no. 24, 244108, 2005.
17. D. J. Laser and J. G. Santiago, "A review of micropumps", *J. Micromech. Microeng.*, vol. 14, no. 6, p. R35–R64, Apr 2004.
18. M. L. Marina, *Analysis and detection by capillary electrophoresis*, Amsterdam Oxford,: Elsevier, 2005.
19. J. Petersen, *Clinical and forensic applications of capillary electrophoresis*, Totowa, N.J.: Humana Press, 2001.
20. M. Strege, *Capillary electrophoresis of proteins and peptides*, Totowa, N.J.: Humana Press, 2004.
21. R. Weinberger, *Practical capillary electrophoresis*, San diego, CA,: Academic Press, 2000.

22. R. D. Smith, J. A. Olivares, N. T. Nguyen and H. R. Udseth, "Capillary zone electrophoresis–mass spectrometry using an electrospray ionization interface", *Anal. Chem.*, vol. 60, no. 5, p. 436–441, Mar 1988.
23. A. Guttman, A. S. Cohen, D. N. Heiger and B. L. Karger, "Analytical and micropreparative ultrahigh resolution of oligonucleotides by polyacrylamide gel high–performance capillary electrophoresis", *Anal. Chem.*, vol. 62, no. 2, p. 137–141, Jan 1990.
24. J. Tso, J. Thayer, J. Olechno and A. Wainright, *Amer. Lab.*, vol. 22, no. 17, p. 51–59, Jan 1990.
25. A. G. Ewing, R. A. Wallingford and T. M. Olefirowicz, "CAPILLARY ELECTROPHORESIS", *Anal. Chem.*, vol. 61, no. 4, p. 292A–303A, Feb 1989.
26. A. J. Blasco and A. Escarpa, "Electrochemical detection in capillary electrophoresis on microchips", *Comprehensive Analytical Chemistry*, p. 703–758, 2005.
27. N. A. Lacher, K. E. Garrison, R. S. Martin and S. M. Lunte, "Microchip capillary electrophoresis/ electrochemistry", *Electrophoresis*, vol. 22, no. 12, p. 2526–2536, Jul 2001.
28. J. Wang, B. Tian and E. Sahlin, "Integrated Electrophoresis Chips/Amperometric Detection with Sputtered Gold Working Electrodes", *Anal. Chem.*, vol. 71, no. 17, p. 3901–3904, Sep 1999.
29. J. Wang, B. Tian and E. Sahlin, "Micromachined Electrophoresis Chips with Thick–Film Electrochemical Detectors", *Anal. Chem.*, vol. 71, no. 23, p. 5436–5440, Dec 1999.
30. R. S. Martin, A. J. Gawron, S. M. Lunte and C. S. Henry, "Dual–Electrode Electrochemical Detection for Poly(dimethylsiloxane)–Fabricated Capillary Electrophoresis Microchips", *Anal. Chem.*, vol. 72, no. 14, p. 3196–3202, Jul 2000.

31. A. T. Woolley, K. Lao, A. N. Glazer and R. A. Mathies, "Capillary Electrophoresis Chips with Integrated Electrochemical Detection", *Anal. Chem.*, vol. 70, no. 4, p. 684–688, Feb 1998.
32. O. Geschke, *Microsystem engineering of lab-on-a-chip devices*, Weinheim,,: Wiley–VCH, 2004.
33. Y. Liu, J. C. Fanguy, J. M. Bledsoe and C. S. Henry, "Dynamic Coating Using Polyelectrolyte Multilayers for Chemical Control of Electroosmotic Flow in Capillary Electrophoresis Microchips", *Anal. Chem.*, vol. 72, no. 24, p. 5939–5944, Dec 2000.
34. D. A. Skoog, F. J. Holler and T. A. Nieman, *Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης*, 5^η Εκδ., Εκδόσεις Κωσταράκη, 2002.
35. W. R. Vandaveer, S. A. Pasas, R. S. Martin and S. M. Lunte, "Recent developments in amperometric detection for microchip capillary electrophoresis", *Electrophoresis*, vol. 23, no. 21, p. 3667–3677, Nov 2002.
36. J. Wang, "Electrochemical detection for microscale analytical systems: a review", *Talanta*, vol. 56, no. 2, p. 223–231, Feb 2002.
37. S. R. Wallenborg, L. Nyholm and C. E. Lunte, "End–Column Amperometric Detection in Capillary Electrophoresis: B Influence of Separation–Related Parameters on the Observed Half–Wave Potential for Dopamine and Catechol", *Anal. Chem.*, vol. 71, no. 3, p. 544–549, Feb 1999.
38. D. B. Gunasekara, M. K. Hulvey and S. M. Lunte, "In–channel amperometric detection for microchip electrophoresis using a wireless isolated potentiostat", *Electrophoresis*, vol. 32, no. 8, p. 832–837, Apr 2011.
39. R. S. Martin, K. L. Ratzlaff, B. H. Huynh and S. M. Lunte, "In–Channel Electrochemical Detection for Microchip Capillary Electrophoresis Using an

- Electrically Isolated Potentiostat", *Anal. Chem.*, vol. 74, no. 5, p. 1136–1143, Mar 2002.
40. K. H. Ευσταθίου and Θ. Π. Χατζηγιωάννου, *Ενόργανες Τεχνικές Αναλύσεως*, Αθήνα, 1992.
41. A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, Wiley, 2000.
42. F. Cottrell, *Z. Phys. Chem.*, vol. 42, p. 385, 1902.
43. H. A. Laitinen and I. M. Kolthoff, "A Study of Diffusion Processes by Electrolysis with Microelectrodes", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 61, no. 12, p. 3344–3349, Dec 1939.
44. H. A. Laitinen, "An Electrolytic Study of Linear Diffusion of Silver Salts", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 82, no. 1, p. 289, 1942.
45. W. R. LaCourse and D. C. Johnson, "Optimization of waveforms for pulsed amperometric detection of carbohydrates based on pulsed voltammetry", *Anal. Chem.*, vol. 65, no. 1, p. 50–55, Jan 1993.
46. K. H. Ευσταθίου, *Χημική Οργανολογία – Μικρουπολογιστές*, Αθήνα, Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2002.
47. Atmel, "ATmega16 8-bit Microcontroller with 16K Bytes In-System Programmable Flash", 2010, <http://www.atmel.com/Images/doc2466.pdf>
48. D. Hall, *Microprocessors and interfacing : programming and hardware*, Lake Forest, Ill, : Glencoe, 1992.
49. H. W. Ott, *Electromagnetic Compatibility Engineering*, Wiley, 2009.
50. H. Johnson, *High-speed digital design : a handbook of black magic*, Englewood Cliffs, N.J, : Prentice Hall, 1993.

51. M. Stoehr, "Avoid PC–Layout "Gotchas" in ISM–RF Products", 2011.
52. M. Fortunato, *Successful PCB grounding with mixed–signal chips – Part 1*, 2012.
53. M. Fortunato, *Successful PCB grounding with mixed–signal chips – Part 2*, 2012.
54. M. Fortunato, *Successful PCB grounding with mixed–signal chips – Part 3*, 2012.
55. A. Pressman, K. Billings and T. Morey, *Switching Power Supply Design*, 3rd Ed., McGraw–Hill Education, 2009.
56. Skynet Electronics – General Purpose Switch mode Power supplies,
<http://www.skynetpower.com.tw/pdf/SNP–Z07Series.pdf>
57. "EMCO High Voltage H SERIES – Regulated High Voltage DC to DC Converters 300V to 10kV at 15W", <http://www.emcohighvoltage.com/datasheets/hseries.pdf>
58. "MAX5306 Low–Power, Low–Glitch, Octal 12–Bit Voltage–Output DACs with Serial Interface", 2001,
<https://datasheets.maximintegrated.com/en/ds/MAX5306-MAX5307.pdf>
59. "MAX1272 Fault–Protected, 12–Bit ADCs with Software–Selectable Input Range", 2011, <https://datasheets.maximintegrated.com/en/ds/MAX1272-MAX1273.pdf>
60. "FT232R USB UART IC", 2015,
http://www.ftdichip.com/Support/Documents/DataSheets/ICs/DS_FT232R.pdf
61. "LT3015 Series 1.5A, Low Noise, Negative Linear Regulator with Precision Current Limit", 2011, <http://www.linear.com/docs/39918>
62. "LT3060 Series 45V VIN, Micropower, Low Noise, 100mA Low Dropout, Linear Regulator", 2010, <http://www.linear.com/docs/28989>

63. Metrohm, "Basic overview of the working principle of a potentiostat/galvanostat (PGSTAT) – Electrochemical cell setup".
64. "AMP03–High–Speed Differential Amplifier", 2003,
<http://www.analog.com/media/en/technical-documentation/data-sheets/AMP03.pdf>
65. "OPA124–Low Noise Precision Difet Operational Amplifier", 2000,
<http://www.ti.com/lit/gpn/opa124>
66. R. Doelling, "Potentiostats", Bank Elektronik – Intelligent Controls,
<http://www.bank-ic.de/encms/downloads/potstae2.pdf>
67. "LTC2641/LTC2642–16–/14–/12–Bit VOUT DACs in 3mm x 3mm DFN", 2014,
<http://www.linear.com/docs/25284>
68. Low Level Measurements Handbook, 7th ed., Keithley Instruments.
69. "IVC102–Precision Switched Integrator Transimpedance Amplifier", 2000,
<http://www.ti.com/lit/gpn/ivc102>
70. "MAX1135 16–Bit ADCs, 150ksps, 3.3V Single Supply", 2002,
<https://datasheets.maximintegrated.com/en/ds/MAX1134-MAX1135.pdf>
71. B. C. Baker, "IMPROVED NOISE PERFORMANCE OF THE ACF2101 SWITCHED INTEGRATOR", 2000.
72. "A Filter Primer" (APP 733), 2008
<https://www.maximintegrated.com/en/app-notes/index.mvp/id/733>
73. L. M. Fischer, M. Tenje, A. R. Heiskanen, N. Masuda, J. Castillo, A. Bentien, J. Émneus, M. H. Jakobsen and A. Boisen, "Gold cleaning methods for electrochemical detection applications", *Microelectron. Eng.*, vol. 86, no. 4–6, p. 1282–1285, Apr 2009.

74. M. Castaño-Álvarez, M. T. Fernández-Abedul and A. Costa-García, "Analytical Performance of CE Microchips with Amperometric Detection", *Instrumentation Science & Technology*, vol. 34, no. 6, p. 697–710, Dec 2006.
75. A. Fernández-la-Villa, D. Sánchez-Barragán, D. F. Pozo-Ayuso and M. Castaño-Álvarez, "Smart portable electrophoresis instrument based on multipurpose microfluidic chips with electrochemical detection", *Electrophoresis*, vol. 33, no. 17, p. 2733–2742, Sep 2012.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

I. Πηγαίος κώδικας μικροελεγκτή γεννήτριας υψηλής τάσης

```

//*****
// File Name      : 'controller.c'
// Title          : High Voltage Controller
// Author         : Koutiellis Gabriel – PhD UoA
// Created        : 2011–04–22
// Revised        : 2011–04–22
// Version        : 1.0
// Target MCU     : Atmel AVR series
//*****
#include <avr/io.h>
#include <avr/sleep.h>
#include <inttypes.h>
#include <avr/interrupt.h>
#include <util/delay.h>
#include <stdlib.h>
#include <string.h>
#include "globals.h"
#include "spi.h"
#include "usart.h"

#define DDR_RELAY DDRA
#define PORT_RELAY PORTA

volatile unsigned char RxArray[USART_RX_BUFFER_SIZE];
volatile unsigned char TxBuffer[USART_RX_BUFFER_SIZE];

int main(void)
{
    char s[8] = {"\0"};
    char r[8] = {"\0"};
    char f[8] = {"\0"};
    unsigned char i;
    unsigned int dac_channel, dac_value;
    // Program initialization
    Initialization();
    set_sleep_mode(SLEEP_MODE_IDLE);

```

```

i = 0;
for (;;) // Main loop
{
    sleep_mode();
    // uC will wake up if RX interrupt happens
    ch = USART_Receive();
    if (ch != '-')
    {
        RxArray[i++] = ch;
    }
    else
    {
        if (!>0)
        {
            if (RxArray[0] == 'A')
            {
                itoa(spi_ReadA(),(char *) TxBuffer,10);
                USART_SendString((char *) TxBuffer);
                Flush_RxArr();
                Flush_TxBuff();
                i = 0;
            }
            else if (RxArray[0] == 'D')
            {
                s[0] = RxArray[1];
                s[1] = RxArray[2];
                f[0] = RxArray[3];
                f[1] = RxArray[4];
                f[2] = RxArray[5];
                f[3] = RxArray[6];
                dac_channel = atoi(s);
                dac_value = atoi(f);
                spi_WriteAO(dac_channel,dac_value);
                // it is dual buffered
                // so it keeps in registers the next value

```

```

// before loading the DAC channels
Flush_RxArr();
for (unsigned char j=0;j<=8;j++)
    s[j] = '\0';
for (unsigned char j=0;j<=8;j++)
    f[j] = '\0';
i = 0;
ch = '\0';
}
else if (RxArray[0] == 'R')
{
    r[0] = RxArray[1];
    r[1] = RxArray[2];
    r[2] = RxArray[3];
    PORT_RELAY = atoi(r);
    Flush_RxArr();
    for (unsigned char j=0;j<=8;j++)
        r[j] = '\0';
i = 0;
ch = '\0';
}
else
{
    Flush_RxArr();
    i = 0;
}
}
}
return 0;
}

```



```

/*****
* Function name : Initialization
* Returns : None
* Parameters : None
* Purpose : Initialize the different modules
*****/
void Initialization(void)
{
    DDR_RELAY = 0xFF; // Relay port as output
    PORT_RELAY = 0xFF; // Negative logic. Logic one keeps
                    relay unclosed;
}

```

```

spiInit();
USART_Init();
sei();

spi_ADC_Init();
spi_DAC_Init();
}

void Flush_RxArr( void )
{
    for (unsigned char i=0;i<=USART_RX_BUFFER_SIZE;i++)
        RxArray[i] = '0';
}

```

```

}

void Flush_TxBuff( void )
{
    for (unsigned char i=0;i<=USART_RX_BUFFER_SIZE;i++)
        TxBuffer[i] = '0';
}

```

II. Πηγαίος κώδικας μικροελεγκτή ποτενοσιστάτη

```

/*****
// File Name      : 'potentiostat.c'
// Title          : pA potentiostat
// Author         : Koutiellis Gabriel – PhD UoA
// Created        : 2009-03-20
// Revised        : 2014-08-05
// Version        : 5.0
// Target MCU    : Atmel AVR series
*****/
#include <avr/io.h>
#include <avr/pgmspace.h>
#include <avr/eeprom.h>
#include <avr/sleep.h>
#include <inttypes.h>
#include <math.h>
#include <stdint.h>

#include <avr/interrupt.h>
#include <stdlib.h>
#include <stdbool.h>
#include <stdio.h>
#include "globals.h"
#include "spi.h"
#include "usart.h"
void my_delay_us(unsigned int n) {
    while(n--){
        _delay_ms(0.10);
    }
}

```

```

}
}

volatile unsigned char RxArray[USART_RX_BUFFER_SIZE];
volatile unsigned char TxBuffer[USART_TX_BUFFER_SIZE];

unsigned char autogain = FALSE;
uint16_t EEMEM Ea = 200;
uint16_t EEMEM Er = 200;
uint16_t EEMEM t = 0;
uint16_t EEMEM tr = 10;
uint16_t EEMEM delay = 0;
uint16_t EEMEM Period = 0;
uint16_t EEMEM Ei = 600;
uint16_t EEMEM Ef = -700;
uint16_t EEMEM Esw = 50;
uint16_t EEMEM Step = 20;
uint16_t EEMEM tgain = 1;
uint16_t EEMEM half = 0;
uint16_t EEMEM Cycles = 1;

```

```

unsigned char Amperometry = FALSE;
unsigned char PAD = FALSE;
unsigned char CV = FALSE;
unsigned char CV2 = FALSE;
unsigned char SWV = FALSE;
char PowerSave = FALSE;
signed int uplimit = 9000;
signed int downlimit = 32000;
unsigned char gain = 1;

static inline void Flush_RxArr( void )
{
    for (unsigned char i=0;i<=USART_RX_BUFFER_SIZE;i++)
        RxArray[i] = '0';
}

static inline void Flush_TxBuff( void )
{
    for (unsigned char i=0;i<=USART_TX_BUFFER_SIZE;i++)
        TxBuffer[i] = '0';
}

int main(void)
{
    unsigned char i;
    unsigned char ch;
    char temp[5] = {" "};

    // Program initialization
    Initialization();
}

```

```

sei(); //Enable interrupts
internal_spi_AI_CAL();
while(1)
{
    i = 0;
    while(1) // Main loop
    {
        //sleep_mode();
        // UC will wake up if RX interrupt happens
        ch = USART_Receive();
        if (ch != ',')
        {
            RxArray[i++] = ch;
        }
        else
        {
            if (i>0)
            {
                switch (RxArray[0])
                {
                    case 'C':
                        /* Your code here */
                        internal_spi_AI_CAL();
                        //ADC Calibration
                        break;
                    case 'D':
                        /* Your code here */
                        temp[0] = RxArray[1];
                        temp[1] = RxArray[2];
                        temp[2] = RxArray[3];
                        temp[3] = RxArray[4];
                        temp[4] = RxArray[5];
                        eeprom_write_word(&Eapp,atoi(temp));
                        //Set Eapp based on RxBuffer
                        Amperometry = TRUE;
                        PAD = FALSE;
                        CV = FALSE;
                        SWW = FALSE;
                        Flush_RxArr();
                        for (unsigned char j=0;j<=4;j++)
                        temp[j] = '\0';
                        i = 0;
                        ch = '\0';
                        break;
                }
            }
        }
    }
}

```

```

case 'E':
    /* Your code here */
    temp[0] = RxArray[1];
    temp[1] = RxArray[2];
    temp[2] = RxArray[3];
    temp[3] = RxArray[4];
    temp[4] = RxArray[5];
    eeprom_write_word(&Edet,atoi(temp));
    //Set Edet based on RxBuffer
    temp[0] = RxArray[6];
    temp[1] = RxArray[7];
    temp[2] = RxArray[8];
    temp[3] = RxArray[9];
    temp[4] = RxArray[10];
    eeprom_write_word(&Eoxd,atoi(temp));
    //Set Eoxd based on RxBuffer
    temp[0] = RxArray[11];
    temp[1] = RxArray[12];
    temp[2] = RxArray[13];
    temp[3] = RxArray[14];
    temp[4] = RxArray[15];
    eeprom_write_word(&Ered,atoi(temp));
    //Set Ered based on RxBuffer
    Amperometry = FALSE;
    PAD = TRUE;
    CV = FALSE;
    SWW = FALSE;

    Flush_RxArr();
    for (unsigned char j=0;j<=4;j++)
    temp[j] = '\0';
    i = 0;
    ch = '\0';
    break;
case 'T':
    /* Your code here */
    temp[0] = RxArray[1];
    temp[1] = RxArray[2];
    temp[2] = RxArray[3];
    temp[3] = RxArray[4];
    eeprom_write_word(&tdet,atoi(temp));
    //Set tdet based on RxBuffer
    temp[0] = RxArray[5];
    temp[1] = RxArray[6];
    temp[2] = RxArray[7];

```

```

temp[3] = RxArray[8];
eeprom_write_word(&ts,atoi(temp));
//Set ts based on RxBuffer
temp[0] = RxArray[9];
temp[1] = RxArray[10];
temp[2] = RxArray[11];
temp[3] = RxArray[12];
eeprom_write_word(&tox,atoi(temp));
//Set tox based on RxBuffer
temp[0] = RxArray[13];
temp[1] = RxArray[14];
temp[2] = RxArray[15];
temp[3] = RxArray[16];
eeprom_write_word(&tred,atoi(temp));
//Set tred based on RxBuffer
Flush_RxArr();
for (unsigned char j=0;j<=4;j++)
temp[j] = '\0';
i = 0;
ch = '\0';
break;
case 'G':
    /* Your code here */
    temp[0] = RxArray[1];
    temp[1] = RxArray[2];
    gain = atoi(temp);
    if (gain == 0)
    {
        autogain = TRUE;
        gain = 1;
    }
    else
    autogain = FALSE;
    //Set gain accordingly
    //to RxBuffer
    Flush_RxArr();
    for (unsigned char j=0;j<=4;j++)
    temp[j] = '\0';
    i = 0;
    ch = '\0';
    break;
case 'V':
    /* Your code here */
    temp[0] = RxArray[1];
    temp[1] = RxArray[2];

```

```

temp[2] = RxArray[3];
temp[3] = RxArray[4];
temp[4] = RxArray[5];
eeprom_write_word(&Ei,atoi(temp));
//Set Ei based on RxBuffer
temp[0] = RxArray[6];
temp[1] = RxArray[7];
temp[2] = RxArray[8];
temp[3] = RxArray[9];
temp[4] = RxArray[10];
eeprom_write_word(&Ef,atoi(temp));
//Set Ef based on RxBuffer
temp[0] = RxArray[11];
temp[1] = RxArray[12];
temp[2] = RxArray[13];
temp[3] = RxArray[14];
temp[4] = RxArray[15];
eeprom_write_word(&Er,atoi(temp));
//Set Er based on RxBuffer
temp[4] = '0';
//clear last character as now is useless;
temp[0] = RxArray[16];
temp[1] = RxArray[17];
temp[2] = RxArray[18];
temp[3] = RxArray[19];
eeprom_write_word(&t,atoi(temp));
//Set t based on RxBuffer
temp[0] = RxArray[20];
temp[1] = RxArray[21];
temp[2] = RxArray[22];
temp[3] = RxArray[23];
eeprom_write_word(&Step,atoi(temp));
//Set Step based on RxBuffer
temp[0] = RxArray[24];
temp[1] = RxArray[25];
temp[2] = RxArray[26];
temp[3] = RxArray[27];
temp[4] = RxArray[28];
eeprom_write_word(&Cycles,atoi(temp));
//Set Cycles based on RxBuffer
temp[4] = '0';
//clear last character as now is useless;
temp[0] = RxArray[29];
temp[1] = RxArray[30];
temp[2] = RxArray[31];

```

```

temp[3] = RxArray[32];
eeprom_write_word(&Cycles,atoi(temp));
//Set Cycles based on RxBuffer
temp[0] = RxArray[33];
temp[1] = RxArray[34];
temp[2] = RxArray[35];
temp[3] = RxArray[36];
eeprom_write_word(&Tgain,atoi(temp));
//Set Tgain based on RxBuffer
temp[1] = '0';
//clear last characters as now are use-
less;
temp[2] = '0';
temp[3] = '0';
temp[4] = '0';
temp[0] = RxArray[37];
eeprom_write_word(&half,atoi(temp));
//Set half based on RxBuffer
Amperometry = FALSE;
PAD = FALSE;
CV = TRUE;
CV2 = FALSE;
SWW = FALSE;
autogain = FALSE;
Flush_RxArr();
for (unsigned char j=0;j<=4;j++)
temp[j] = '0';
i = 0;
ch = '0';
break;
case 'Z':
/* Your code here */
temp[0] = RxArray[1];
temp[1] = RxArray[2];
temp[2] = RxArray[3];
temp[3] = RxArray[4];
temp[4] = RxArray[5];
eeprom_write_word(&Ei,atoi(temp));
//Set Ei based on RxBuffer
temp[0] = RxArray[6];
temp[1] = RxArray[7];
temp[2] = RxArray[8];
temp[3] = RxArray[9];
temp[4] = RxArray[10];

```

```

eeprom_write_word(&Ef,atoi(temp));
//Set Ef based on RxBuffer
temp[0] = RxArray[11];
temp[1] = RxArray[12];
temp[2] = RxArray[13];
temp[3] = RxArray[14];
temp[4] = RxArray[15];
eeprom_write_word(&Er,atoi(temp));
//Set Er based on RxBuffer
temp[4] = '0';
//clear last character as now is useless;
temp[0] = RxArray[16];
temp[1] = RxArray[17];
temp[2] = RxArray[18];
temp[3] = RxArray[19];
eeprom_write_word(&t,atoi(temp));
//Set t based on RxBuffer
temp[0] = RxArray[20];
temp[1] = RxArray[21];
temp[2] = RxArray[22];
temp[3] = RxArray[23];
eeprom_write_word(&delay,atoi(temp));
//Set delay based on RxBuffer
temp[0] = RxArray[24];
temp[1] = RxArray[25];
temp[2] = RxArray[26];
temp[3] = RxArray[27];
temp[4] = RxArray[28];
eeprom_write_word(&Step,atoi(temp));
//Set Step based on RxBuffer
temp[4] = '0';
//clear last character as now is useless;
temp[0] = RxArray[29];
temp[1] = RxArray[30];
temp[2] = RxArray[31];
temp[3] = RxArray[32];
eeprom_write_word(&Cy-
cles,atoi(temp));
//Set Cycles based on RxBuffer
temp[0] = RxArray[33];
temp[1] = RxArray[34];
temp[2] = RxArray[35];
temp[3] = RxArray[36];
eeprom_write_word(&Tgain,atoi(temp));
//Set Tgain based on RxBuffer

```

```

temp[1] = '0';
//clear last characters as now are use-
less;
temp[2] = '0';
temp[3] = '0';
temp[4] = '0';
temp[0] = RxArray[37];
eeprom_write_word(&half,atoi(temp));
//Set half based on RxBuffer
Amperometry = FALSE;
PAD = FALSE;
CV = FALSE;
CV2 = TRUE;
SWV = FALSE;
autogain = FALSE;
Flush_RxArr();
for (unsigned char j=0;j<=4;j++)
temp[j] = '0';
i = 0;
ch = '0';
break;
case 'W':
/* Your code here */
temp[0] = RxArray[1];
temp[1] = RxArray[2];
temp[2] = RxArray[3];
temp[3] = RxArray[4];
temp[4] = RxArray[5];
eeprom_write_word(&Ea,atoi(temp));
//Set Ea based on RxBuffer
temp[0] = RxArray[6];
temp[1] = RxArray[7];
temp[2] = RxArray[8];
temp[3] = RxArray[9];
temp[4] = RxArray[10];
eeprom_write_word(&Esw,atoi(temp));
//Set Esw based on RxBuffer
temp[0] = RxArray[11];
temp[1] = RxArray[12];
temp[2] = RxArray[13];
temp[3] = RxArray[14];
temp[4] = RxArray[15];
eeprom_write_word(&Ei,atoi(temp));
//Set Ei based on RxBuffer
temp[0] = RxArray[16];

```

```

temp[1] = RxArray[17];
temp[2] = RxArray[18];
temp[3] = RxArray[19];
temp[4] = RxArray[20];
eeprom_write_word(&Ef,atoi(temp));
//Set Ef based on RxBuffer
temp[0] = RxArray[21];
temp[1] = RxArray[22];
temp[2] = RxArray[23];
temp[3] = RxArray[24];
temp[4] = RxArray[25];
eeprom_write_word(&Er,atoi(temp));
//Set Er based on RxBuffer
temp[4] = '0';
//clear last character as now is useless;
temp[0] = RxArray[26];
temp[1] = RxArray[27];
temp[2] = RxArray[28];
temp[3] = RxArray[29];
eeprom_write_word(&t,atoi(temp));
//Set t based on RxBuffer
temp[0] = RxArray[30];
temp[1] = RxArray[31];
temp[2] = RxArray[32];
temp[3] = RxArray[33];
eeprom_write_word(&tr,atoi(temp));
//Set t based on RxBuffer
temp[0] = RxArray[34];
temp[1] = RxArray[35];
temp[2] = RxArray[36];
temp[3] = RxArray[37];
eeprom_write_word(&P-e-
riod,atoi(temp));
//Set Period based on RxBuffer
temp[0] = RxArray[38];
temp[1] = RxArray[39];
temp[2] = RxArray[40];
temp[3] = RxArray[41];
temp[4] = RxArray[42];
eeprom_write_word(&Sstep,atoi(temp));
//Set Step based on RxBuffer
temp[4] = '0';
//clear last character as now is useless;
temp[0] = RxArray[43];
temp[1] = RxArray[44];

```

```

temp[2] = RxArray[45];
temp[3] = RxArray[46];
eeprom_write_word(&Cy-
cles,atoi(temp));
//Set Cycles based on RxBuffer
temp[0] = RxArray[47];
temp[1] = RxArray[48];
temp[2] = RxArray[49];
temp[3] = RxArray[50];
eeprom_write_word(&Igain,atoi(temp));
//Set Igain based on RxBuffer
Amperometry = FALSE;
PAD = FALSE;
CV2 = FALSE;
CV = FALSE;
SWV = TRUE;
Flush_RxArr();
for (unsigned char j=0;j<=4;j++)
temp[j] = '0';
i = 0;
ch = '0';
break;
case 'S':
/* Your code here */
//Now it is time to start
//So call the Running procedure
STOP = FALSE;
Running();
break;
case '#':
/* Your code here */
spi_CLR_AO();//DAC at 0 Volts
//Stop DAC
STOP = TRUE;
break;
default:
/* Your code here */
Flush_RxArr();
i = 0;
break;
}
}
}
return 0;

```

```

}

/*****
* Function name : Initialization
* Returns : None
* Parameters : None
* Purpose : Initialize the different modules
*****/
void Initialization(void)
{
    STOP = FALSE;
    RUNNING = FALSE;
    DDRD |= (1<<DDR_OC1A); //leave switches open of iV
    DDRA |= (1<<S1)|(1<<S2); //leave switches open of iV
    PORTA |= (1<<S1)|(1<<S2)|(1<<SSTRB_ADC);
    //SSTRB_ADC pull-up enable

    spinit();
    spi_CLR_AO();
    internal_spi_AI_CAL();
    spi_ADC_PowerDown();
    /* Init USART */
    USART_Init();
    autogain = FALSE;
    internal_spi_AI_CAL();
    sleep_enable();
    set_sleep_mode(SLEEP_MODE_IDLE);
}

void Running(void)
{
    RUNNING = TRUE;

    internal_spi_AI_CAL();

    if (Amperometry)
    {
        unsigned int DAC=0;
        signed long ADC1=0;
        signed long ADC2=0;

        STOP = FALSE;

        DAC = (signed
int)eprom_read_word((uint16_t*)&Eapp);

spi_WriteAO(DAC);
do
{
    PORTA |= (1<<S2)|(1<<S1); //S2 -> high
    _delay_us(2); //wait for 2 us //Pre- integration hold

    starts

    ADC1 = internal_spi_ReadAI(0x00); //Sample ADC1
    ==>27.2us @2MHz
    ADC1 = (ADC1+(signed long)internal_spi_ReadAI(0x00)) >> 2; //Sample ADC1 ==>27.2us
    @2MHz
    //Pre - integration hold finished
    PORTA &= ~(1<<S1); //S1 -> low (close) //Integration

    if (gain == 1)
    {
        _delay_us(376.8); // +/- 25000nA
    }
    else if (gain == 2)
    {
        _delay_us(1376.8); // +/- 12500nA
    }
    else if (gain == 3)
    {
        _delay_us(3376.8);
    }
    else if (gain == 4)
    {
        _delay_us(7376.8);
    }
    else if (gain == 5)
    {
        _delay_us(9376.8);
    }
    else if (gain == 6)
    {
        _delay_us(19376.8);
    }
    else if (gain == 7)
    {
        _delay_us(39376.8);
    }
}

else if (gain == 8)
{
    _delay_us(79376.8);
}
else if (gain == 9)
{
    _delay_us(99376.8);
}
else if (gain == 10)
{
    _delay_us(199376.8);
}
else if (gain == 11)
{
    _delay_us(399376.8);
}
else if (gain == 12)
{
    _delay_us(799376.8);
}
else if (gain == 13)
{
    _delay_us(999376.8);
}
}

PORTA |= (1<<S1); //S1 -> high Last Hold
_delay_us(2); //wait for 2 us

for (int i=0;i<8;i++)
{
    ADC2 += (signed long)internal_spi_ReadAI(0x00); //Sample ADC2 ==>27.2us @2MHz
}
ADC2 = ADC2 >> 3;
PORTA &= ~(1<<S2); //S2 -> low (close) // Reset

sprintf((char *)TxBuffer, sizeof(TxBuffer),
"%02X%04X%04X", gain, "i", (signed
int)ADC1, "@", (signed int)ADC2);
//13 characters total at maximum
//so that the PC gets XX!ADC1@ADC2;
//It takes 360 us according to oscilloscope

if (autogain == TRUE)
{

```

```

limit)|((signed int)ADC2<-(signed int)downlimit)
//ADC2
{
    if (gain>=2)
    {
        gain--;
    }
}
if (((signed int)ADC2>-(signed int)uplimit)&&((signed int)ADC2<(signed int)plimit)
//ADC2
{
    if (gain<13)
    {
        gain++;
    }
}
}
}

Avr_Usart_Write_String((char *) TxBuffer);
Flush_TxBuffer();
ADC1 = 0;
ADC2 = 0;
} while (!STOP);

spi_CLR_AO();
PORTA |= (1<<S1)|(1<<S2); //leave switches open of IV
}
else if (PAD)
{
    unsigned int DAC1,DAC2,DAC3;
    signed int ADC1=0;
    signed int ADC2=0;
    unsigned int t1,t2,t3,t4 = 0;

    STOP = FALSE;

    TCCR2 |= (1 << WGM21); // Configure timer 2 for CTC
mode

TIMSK |= (1 << OCIE2); // Enable CTC interrupt

```

```

OCR2 = 249; // Set CTC compare value to 249, means
every 1 ms

DAC1 = (signed
int)eeeprom_read_word((uint16_t*)&Edet);
DAC2 = (signed
int)eeeprom_read_word((uint16_t*)&Eoxd);
DAC3 = (signed
int)eeeprom_read_word((uint16_t*)&Ered);
t1 = (unsigned int)eeeprom_read_word((uint16_t*)&tdet);
t2 = (unsigned int)eeeprom_read_word((uint16_t*)&ts);
t3 = (unsigned int)eeeprom_read_word((uint16_t*)&tox);
t4 = (unsigned int)eeeprom_read_word((uint16_t*)&tred);

TCCR2 |= (1<<CS22);
// Start timer at Fcpu/64 resulting in 1 ms timer tick

do
{
    Timer_Tick = 0;

    spi_WriteAO(DAC1); //restart period again

    while (Timer_Tick<(t1-t2));
    {
        //do nothing
    }/wait for (tdet - ts) ms

    do
    { //Then sample for ts ms
        PORTA |= (1<<S2)|(1<<S1); //S2 -> high

        ADC1 = internal_spi_ReadAI(0x00);
        //Sample ADC1 ==>27.2us @2MHz
        ADC1 = (ADC1+(signed long)inter-
nal_spi_ReadAI(0x00)) >> 2; //Sample ADC1 ==>27.2us
@2MHz

        //Pre - integration hold finished

        PORTA &= ~(1<<S1);
        //S1 -> low (close) //Integration

        if (gain == 1)
        {
            _delay_us(376.8); // +/- 25000nA

```



```

    snprintf((char *)TxBuffer, sizeof(TxBuffer),
"%02X%s%04X%s%04X", i, i, (signed int)ADC1, "@", (signed
int)ADC2);
//13 characters total at maximum
//so that the PC gets XXIADC1@ADC2;
//It takes 360 us according to oscilloscope
Avr_Uart_Write_String((char *) TxBuffer);
Flush_TxBuff();
ADC1 = 0;
ADC2 = 0;
//Reset ends here

my_delay_us(dt); // Wait for some time
so that the scan rate is like the requested

//Now do the measurement
PORTA |= (1<<S2)|(1<<S1); //S2 -> high
_delay_us(2);
//wait for 2 us //Pre- integration hold starts

ADC1 = internal_spi_ReadAI(0x00);
//Sample ADC1 ==>27.2us @2MHz
ADC1 = (ADC1+(signed long)inter-
nal_spi_ReadAI(0x00)) >> 2; //Sample ADC1 ==>27.2us
@2MHz
//Pre - integration hold finished
PORTA &= ~(1<<S1);
//S1 -> low (close) //Integration

my_delay_us(ngain);

PORTA |= (1<<S1); //S1 -> high Last Hold
_delay_us(2); //wait for 2 us
for (unsigned char i=0; i<8; i++)
{
    ADC2 += (signed long)inter-
nal_spi_ReadAI(0x00); //Sample ADC2 ==>27.2us @2MHz
}

ADC2 = ADC2 >> 3; //Averaging samples

```

```

PORTA &= ~(1<<S2);
//S2 -> low (close) // Reset

DAC += (signed int)dE;
if (DAC == Vf)
{
    dE = -dE;
    if (halfcycle == TRUE)
    {
        break; //STOP = TRUE;
    }
} while ((DAC != Vstop) && (iSTOP)); //&&(iSTOP)

//Now that the cycle stopped send last data sampled
sprintf((char *)TxBuffer, sizeof(TxBuffer),
"%02X%s%04X%s%04X", i, i, (signed int)ADC1, "@", (signed
int)ADC2);
//13 characters total at maximum
//so that the PC gets XXIADC1@ADC2;
//It takes 360 us according to oscilloscope

Avr_Uart_Write_String((char *) TxBuffer);
Flush_TxBuff();
//STOP = FALSE;
} // for loop ends here

spi_WriteAO(Vr);
PORTA |= (1<<S1)|(1<<S2);
//leave switches open of i/V
} else if (CV2)
{
    unsigned int DAC=0;
    signed long ADC1=0;
    signed long ADC2=0;
    signed int Vr;
    signed int Vf;
    signed int dE;
    signed int dEs;
    unsigned int time;
    unsigned int ngain;
    signed int Vstop;
    unsigned int dt;

```

```

signed int reps;
unsigned char halfcycle;

STOP = FALSE;

Vi = (signed int)eeeprom_read_word((uint16_t*)&Ei);
Vf = (signed int)eeeprom_read_word((uint16_t*)&Ef);
Vr = (signed int)eeeprom_read_word((uint16_t*)&Er);
time = (unsigned int)eeeprom_read_word((uint16_t*)&t);
ngain = (unsigned
int)eeeprom_read_word((uint16_t*)&tgain);
dt = (unsigned int)eeeprom_read_word((uint16_t*)&de-
lay);
dEs = (signed int)eeeprom_read_word((uint16_t*)&Step);
reps = (unsigned
char)eeeprom_read_word((uint16_t*)&Cycles);
halfcycle = (unsigned
char)eeeprom_read_word((uint16_t*)&half);

dE = dEs;
Vstop = Vi-dE;

// Now that all parameters are in memory repeat the
technique as requested

if (time != 0)
{
    DAC = Vi;
    spi_WriteAO(DAC);
    _delay_s(time); //time is in seconds
}

for (unsigned char i=0; (i<reps) && (iSTOP); i++)
{
    //Clear ADC values as new cycle begins
    ADC1 = 0;
    ADC2 = 0;

    dE = dEs;
    DAC = Vi;

    do
    {
        spi_WriteAO(DAC); // Output voltage

```



```

// Reset is still enabled
// Send data – for the first time all are 0000s
sprintf((char *)TxBuffer, sizeof(TxBuffer),
"%02X%04X%04X", i, i, (signed int)ADC1, "@", (signed
int)ADC2);
//13 characters total at maximum
//so that the PC gets XX\ADC1@ADC2;
//It takes 360 us according to oscilloscope
Avr_Usart_Write_String((char *) TxBuffer);
Flush_TxBuff();
ADC1 = 0;
ADC2 = 0;
//Reset ends here

my_delay_us(dt);
// Wait for some time so that the scan rate is like
the requested

//Now do the measurement
PORTA |= (1<<S2)|(1<<S1); //S2 -> high
_delay_us(1);
//wait for 1 us //Pre- integration hold starts
//Pre – integration hold finished
PORTA &= ~(1<<S1);
//S1 -> low (close) //Integration
_delay_us(1); //wait for 1 us
PORTA |= (1<<S1); //S1 -> high Hold
_delay_us(2); //wait for 2 us

ADC1 ==>27.2us @2MHz
ADC1 = (ADC1+(signed long)inter-
nal_spi_ReadA(0x00)) >> 2; //Sample ADC1 ==>27.2us
@2MHz
//Pre – integration hold finished
PORTA &= ~(1<<S1);
//S1 -> low (close) //Integration
my_delay_us(ngain);

PORTA |= (1<<S1); //S1 -> high Last Hold
_delay_us(2); //wait for 2 us

```

```

}
for (unsigned char i=0; i<8; i++)
{
ADC2 += (signed long)inter-
nal_spi_ReadA(0x00); //Sample ADC2 ==>27.2us @2MHz
}
ADC2 = ADC2 >> 3; //Averaging samples
PORTA &= ~(1<<S2);
//S2 -> low (close) // Reset
DAC += (signed int)dE;
if (DAC == Vf)
{
dE = -dE;
if (halfcycle == TRUE)
{
break; //STOP = TRUE;
}
}
while ((DAC != Vstop) && (!STOP));
//Now that the cycle stopped send last data sampled
sprintf((char *)TxBuffer, sizeof(TxBuffer),
"%02X%04X%04X", i, i, (signed int)ADC1, "@", (signed
int)ADC2);
//13 characters total at maximum
//so that the PC gets XX\ADC1@ADC2;
//It takes 360 us according to oscilloscope
Avr_Usart_Write_String((char *) TxBuffer);
Flush_TxBuff();
//STOP = FALSE;
} // for loop ends here
spi_WriteAO(Vr);
PORTA |= (1<<S1)|(1<<S2);
//leave switches open of i/V
}
else if (SWV)
{
unsigned int DAC=0;
signed long ADC1=0;
signed long ADC2=0;

```

```

signed long ADC3=0;
signed long ADC4=0;

signed int Va;
signed int Vi;
signed int Vf;
signed int dE;
unsigned int time;
unsigned int ngain;
signed int Vsw;
signed int Vr;
unsigned int dt;
signed int Vstop;
unsigned char reps;

STOP = FALSE;

Vsw = (signed int)jeprom_read_word((uint16_t*)&Esw);
Vr = (signed int)jeprom_read_word((uint16_t*)&Er);
Vi = (signed int)jeprom_read_word((uint16_t*)&Ei);
Vf = (signed int)jeprom_read_word((uint16_t*)&Ef);
Va = (signed int)jeprom_read_word((uint16_t*)&Ea);
time = (unsigned int)jeprom_read_word((uint16_t*)&t);
ngain = (unsigned
int)jeprom_read_word((uint16_t*)&tgain);
dt = (unsigned int)jeprom_read_word((uint16_t*)&Pe-
riod);
dE = (signed int)jeprom_read_word((uint16_t*)&Step);
reps = (unsigned
char)jeprom_read_word((uint16_t*)&Cycles);

Vstop = Vf + dE;
if (time != 0)
{
DAC = Va;
spi_WriteAO(DAC);
_delay_s(time); //time is in seconds
}
for (unsigned char k=0; (k<reps) && (!STOP); k++)
{
//Clear ADC values as new cycle begins
ADC1 = 0;
ADC2 = 0;

```

```

ADC3 = 0;
ADC4 = 0;
DAC = V;

do
{
    spi_WriteAO((DAC+Vsw)); // Output voltage
    // Reset is still enabled
    // Send data – for the first time all are 0000s
    sprintf((char *)TxBuffer, sizeof(TxBuffer),
"%02X%s%04X%s%04X", k, "+!", (signed
int)ADC1, "@", (signed int)ADC2);
    //14 characters total at maximum
    //so that the PC gets XX!ADC1@ADC2;
    //It takes ? us according to oscilloscope

    Avr_Usart_Write_String((char *) TxBuffer);

    Flush_TxBuff();
    ADC1 = 0;
    ADC2 = 0;
    //Reset ends here

    my_delay_us(dt);
    // Wait for some time so that the scan rate is like
the requested

    //Now do the measurement
    PORTA |= (1<<S2)|(1<<S1); //S2 -> high
    _delay_us(2);
    //wait for 2 us //Pre- integration hold starts

    ADC1 = internal_spi_ReadAI(0x00);
    //Sample ADC1 ==>27.2us @2MHz
    ADC1 = (ADC1+(signed long)inter-
nal_spi_ReadAI(0x00)) >> 2; //Sample ADC1 ==>27.2us
@2MHz

    //Pre – integration hold finished
    PORTA &= ~(1<<S1);
    //S1 -> low (close) //Integration

    my_delay_us(ngain);

    PORTA |= (1<<S1); //S1 -> high Last Hold
    _delay_us(2); //wait for 2 us

```

```

for (int i=0;i<8;i++)
{
    ADC2 += (signed long)inter-
nal_spi_ReadAI(0x00); //Sample ADC2 ==>27.2us @2MHz
}

ADC2 = ADC2 >> 3; //Averaging samples

PORTA &= ~(1<<S2);
//S2 -> low (close) // Reset

spi_WriteAO((DAC-Vsw)); // Output voltage

// Reset is still enabled
// Send data – for the first time all are 0000s
sprintf((char *)TxBuffer, sizeof(TxBuffer),
"%02X%s%04X%s%04X", k, "-!", (signed
int)ADC3, "@", (signed int)ADC4);
//13 characters total at maximum
//so that the PC gets XX!ADC1@ADC2;
//It takes 360 us according to oscilloscope

Avr_Usart_Write_String((char *) TxBuffer);

Flush_TxBuff();
ADC3 = 0;
ADC4 = 0;
//Reset ends here

my_delay_us(dt);
// Wait for some time so that the scan rate is like
the requested

//Now do the measurement
PORTA |= (1<<S2)|(1<<S1); //S2 -> high
    _delay_us(2);
    //wait for 2 us //Pre- integration hold starts

    ADC3 = internal_spi_ReadAI(0x00);
    //Sample ADC3 ==>27.2us @2MHz
    ADC3 = (ADC3+(signed long)inter-
nal_spi_ReadAI(0x00)) >> 2; //Sample ADC3 ==>27.2us
@2MHz

    //Pre – integration hold finished

```

```

PORTA &= ~(1<<S1);
//S1 -> low (close) //Integration

my_delay_us(ngain);

PORTA |= (1<<S1); //S1 -> high Last Hold
    _delay_us(2); //wait for 2 us

for (int i=0;i<8;i++)
{
    ADC4 += (signed long)inter-
nal_spi_ReadAI(0x00); //Sample ADC4 ==>27.2us @2MHz
}

ADC4 = ADC4 >> 3; //Averaging samples

PORTA &= ~(1<<S2);
//S2 -> low (close) // Reset
DAC += (signed int)dE;

} while ((DAC != Vstop) && (!STOP));
//Vstop = Vf + dE;
//Now that the cycle stopped send last data sampled
sprintf((char *)TxBuffer, sizeof(TxBuffer),
"%02X%s%04X%s%04X", k, "+!", (signed
int)ADC1, "@", (signed int)ADC2);
//14 characters total at maximum
//so that the PC gets XX+!ADC3@ADC4;
//It takes ? us according to oscilloscope

Avr_Usart_Write_String((char *) TxBuffer);

Flush_TxBuff();

sprintf((char *)TxBuffer, sizeof(TxBuffer),
"%02X%s%04X%s%04X", k, "-!", (signed
int)ADC3, "@", (signed int)ADC4);
//14 characters total at maximum
//so that the PC gets XX-!ADC3@ADC4;
//It takes ? us according to oscilloscope

Avr_Usart_Write_String((char *) TxBuffer);
Flush_TxBuff();

spi_WriteAO(Vr); //Go to resting potential

```

```
PORTA |= (1<<S1)|(1<<S2);  
//leave switches open of iV  
}  
}  
ISR(TIMER2_COMP_vect)  
{  
    Timer_Tick++;  
}  
ISR(TIMER0_COMP_vect)  
{  
    Timer_Tick2++;  
}
```

III. Πηγαίος κώδικας λογισμικού ελέγχου συστήματος, καταγραφής σημάτων και στατιστικής επεξεργασίας

Λόγω του μεγάλου όγκου και της πολυπλοκότητας των 64875 γραμμών κώδικα παρατίθενται σε ηλεκτρονικό μέσο (οπτικό δίσκο).