

DOI:10.3969/j.issn.1001-4551.2014.02.012

基于STM32的高精度三电极测试电路研究*

苑 恒,徐军明*,胡晓萍

(杭州电子科技大学 电子信息学院,浙江 杭州 310018)

摘要: 针对目前市场上三电极测试产品存在的体积大、价格昂贵等问题,在对三电极工作原理分析的基础上,设计了三电极系统的结构模型,并提出了一种新型的基于STM32微控制器的三电极测试电路。测试电路由恒电位仪电路和电压放大电路构成,以高精度仪器运算放大器为核心器件设计了恒电位仪电路;采用同相并联结构的差分放大电路实现了对微电压的高倍率放大,并用I²C接口的A/D芯片采样放大后的电压信号。研究表明,该三电极测试电路的电位误差在1 mV以内,测试电流的下限达到0.1 μA;电路可以用来生产便携式三电极测试设备。

关键词: 恒电位仪; 基准电压发生电路; 微电流检测电路; STM32

中图分类号: TH83 **文献标志码:** A

文章编号: 1001-4551(2014)02-0186-05

High precision three-electrode test circuit based on STM32

YUAN Heng, XU Jun-ming, HU Xiao-ping

(College of Electronic Information, Hangzhou Dianzi University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Aiming at solving problems such as large volume and high prices of three-electrode test products, based on the analysis principle of three-electrode, the structure of three-electrode system was designed and a method was presented to build a circuit which based on STM32 microprocessor. Test circuit was composed by the potentiostat circuit and voltage amplification circuit. Potentiostat circuit whose core device was operational amplifiers with high precision was designed, micro-voltage was amplified by difference amplifier within-phase parallel structure, and A/D converter with I²C interface was sampled the amplified voltage signal. The results indicate that the error of potential is below 1 mV and the circuit can measure current whose value is less than 0.1 μA. The circuit can be used to produce portable three-electrode test equipment.

Key words: potentiostat; reference voltage circuit; micro-current testing circuit; STM32

0 引 言

在物质定性定量分析、常规电化学测试、电化学反应机理研究等方面,三电极测试系统都有着广泛应用。然而因其价格昂贵、体积大,并且要配合上位机软件才可以使用,使它在推广应用方面受到限制,更难将其应用于便携式检测设备中。

目前,国内对于三电极测试系统的研究仍处于实验室仿真阶段,而且大多数的研究集中在电极的制作

方面,所用的电化学研究设备仍然是传统的电化学工作站^[1]。而电化学工作站不适用于非传统电极,尤其是电极阵列的研究,这就限制了三电极生物或化学传感器的实用推广^[2]。国外在这方面的研究进展比国内快,如Rata^[3]提出了一种用于电化学研究的通用型便携式测量系统,但是该系统存在检测灵敏度低的问题;Jui-Lin^[4]提出了一种检测葡萄糖浓度的三电极检测电路。国外多以三电极传感器为基础设计专用型三电极测试电路,但是在通用性上有一定的局限性。

本研究应用Cortex内核的ARM芯片STM32F103

收稿日期: 2013-09-23

基金项目: 浙江省科技计划资助项目(2012C23057)

作者简介: 苑 恒(1985-),男,河南南阳人,主要从事嵌入式应用开发方面的研究. E-mail:workmail_heng@163.com

通信联系人: 徐军明,男,副教授,硕士生导师. E-mail:xujunming@hdu.edu.cn

作为控制器,设计出可用于现场测试的通用型三电极电路。配合三电极生物传感器,即可以设计出具有特殊用途(传感器的用途)的便携式电子检测设备。

1 测试电路的工作原理

三电极系统包含工作电极(Work electrode, WE)、参比电极(Reference electrode, RE)、对电极(Counter electrode, CE),其中,对电极又称为辅助电极。在电化学实验中,工作电极和参比电极被浸入到分析液中,两电极之间的电势差通过外加电源调节^[5]。在所加电压的驱动下,电极产生电流,电流通过工作电极流出。溶液内发生氧化还原反应,促使电子穿过电极和溶液形成的界面,从而产生电流。穿过界面的电子数用通过电路的总电量 Q 来表征。电量 Q 和生成产物量之间遵循法拉第定律^[6]。测试原理示意图如图1所示。

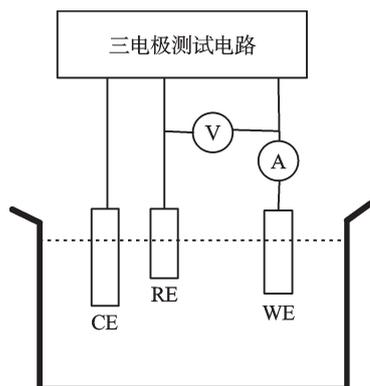


图1 测试原理示意图

传统的双电极体系只包含工作电极和对电极。如果辅助电极的电位在测试过程中不发生变化,就可以不使用参比电极。然而非法拉第过程^[6]造成了工作电极和辅助电极电位偏移,因此,双电极测试系统中加入了参比电极。参比电极具有已知设定的恒定电位,它为研究电极提供一个基准电位。当工作电极电位发生偏移时,通过负反馈调节系统调整参比电极电位,使得工作电极相对于参比电极的电压维持在恒定值,就可有效地消除非法拉第过程对电化学反应的干扰。测量时,参比电极上通过的电流极小,不会引起参比电极的极化。通过电极响应电流的分析可以研究电极材料或电解质溶液的特性。

2 测试电路的设计

2.1 电路结构

由以上的分析可知,三电极测试电路包含基准电压电路、维持研究电极电位恒定的恒电位电路和微电流检测电路。电路结构示意图如图2所示。

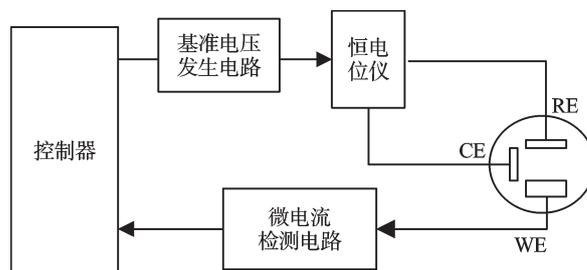


图2 电路结构示意图

控制器控制D/A转换器产生基准电压,将该电压加到工作电极(WE)和参比电极(RE)之间。在基准电压的作用下,工作电极表面发生化学反应。由于此时工作电极和参比电极间形成回路,氧化还原反应产生的电流将通过参比电极输出,随着反应电流的变化,工作电极和参比电极间的电压也会发生改变,无法保持恒定^[7]。本研究加入对电极(CE),使其电位跟随参比电极变化。当参比电极电位升高时,通过对电极将变化量引入到参比电极的输入端,迫使参比电极回到原来的电位,从而保证了工作电极和参比电极间的电压保持恒定。保持参比电极没有电流流过,电流只在对电极和工作电极间流动^[8]。本研究通过微电流检测电路测试出氧化还原反应产生的电流。

2.2 恒电位电路

2.2.1 基准电压产生电路

基准电压的产生采用D/A转化芯片DAC8831实现,该芯片为16位的D/A转换器。笔者利用STM32的SPI接口对DAC8831实现控制。研究电化学反应一般包含氧化和还原两个过程,因此,参比电极相对于工作电极的电压必须是双极性的,这就要求DAC8831的输出必须是双极性的。

OPA727是TI公司生产的高精度运放,输入偏置电流仅有85 pA,最大输入失调电压为15 μ A。本研究利用OPA727和DAC8831构成双极性输出电路。电路的结构如图3所示。通过使用STM32F103的SPI接口控制DAC8831的LDAC,CS,SCLK和SDI引脚进行输出电压的设置,根据DAC8831的工作时序编写控制程序,数据通过SDI引脚输入,在运放的输出端可以得到所需要的输出电压。输出电压和输入数据的关系如下:

$$V_{\text{OUT_BIP}} = \frac{[(V_{\text{OUT_UNI}} + V_{\text{OS}})(2 + RD) - V_{\text{REF}}(1 + RD)]}{1 + \frac{(2 + RD)}{A}} \quad (1)$$

式中: $V_{\text{OUT_UNI}}$ —单极性输出电压, $V_{\text{OUT_UNI}} = D/2^{16} \times (V_{\text{REF}} + V_{\text{GE}})$; V_{GE} —运放的增益误差; V_{OS} —外接运放的输入失调电压; V_{REF} —DAC8831工作的基准参考电压; RD —DAC8831内部电阻的匹配误差; A —运放的开环增益。

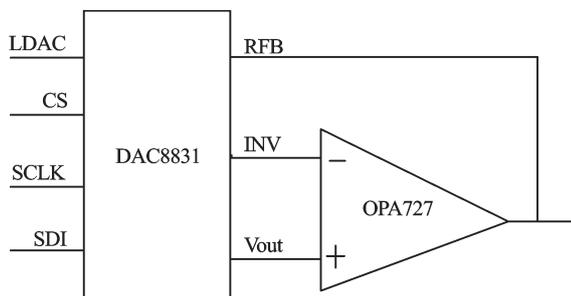


图3 双极性输出电路框图

本研究通过STM32F103控制DAC8831的工作时序,将数据通过SDI引脚输入到DAC8831,在运放的输出端得到需要的电压。

2.2.2 恒电位仪电路

恒电位仪的工作原理^[9]如图4所示。数模转换电路所产生的扫描电压作为激励信号,通过恒电位仪加在待测电极上,同时记录工作电极产生的电流。反馈回路中的参比采样跟随器使对电极(CE)对地电位始终跟随参比电极(RE)对地电位变化,并与其保持同相位,从而得到可控的恒电位。在恒电位系统中,由于工作电极(WE)对地电位为0(虚地),可以达到参比电极与工作电极之间电压恒定可控的目的。

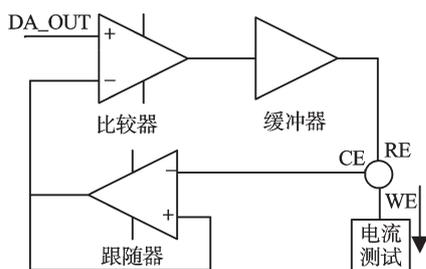


图4 恒电位仪原理框图

本研究选择INA105作为电压比较器。INA105是一种精密的多功能运算放大器,其失调电压的典型值仅为 $50\ \mu\text{V}$,共模抑制比大于 $86\ \text{dB}$ 。与常规集成运放不同的是,它在芯片上利用激光调阻技术制作了4个 $25\ \text{k}\Omega$ 的电阻,利用这4个电阻的不同连接,可以组成各种应用电路。由于激光调阻精度高,用它组成电压的跟随器,其增益误差小于 0.01% ,非线性误差小于 0.001% 。所以利用INA105构成电压比较器和电压跟随器能满足设计要求。

本研究选择AD8638作为电压跟随器。AD8638是Analog Devices公司生产的自调零、轨到轨运算放大器,最大失调电压为 $9\ \mu\text{V}$,最大温漂为 $0.04\ \mu\text{V}/\text{C}$ 。

为了增加输出电路的驱动能力,本研究在电压比较器输出端设置高速缓冲器BUF634。BUF634利用内部的运放反馈环路增加输出电流,消除热反馈和容性负载驱动。这些特点使其适合应用于三电极的电

极电流驱动。

2.3 微电流检测电路

三电极系统的响应电流在 $10^{-8}\ \text{A}$ 数量级,测量电流的放大电路应该具备以下特点:①高输入阻抗;②高共模抑制比;③低噪声、低温漂、低失调电压。

基于以上因素,本研究选择ICL7650作为放大电路的核心器件,构成多级放大电路。ICL7650是Inter-sil公司利用动态校零技术和CMOS工艺制作的斩波零式高精度运算放大器,它具有输入偏置电流小、失调小、增益高、共模抑制能力强、响应快、漂移低、性能稳定及价格低廉等优点。

系统从工作电极得到电流信号,先将其转换成电压信号,然后进行放大处理。本研究利用ICL7650构成 I/V 转换电路,将电流信号转换成微电压信号。转换电路如图5所示。

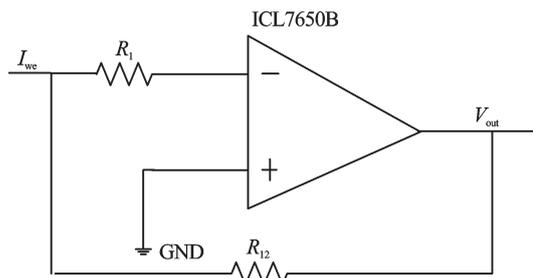


图5 电流电压转换电路

在图5中,由于虚断^[10]概念,易知输出电压 $u = -i_{we} R_{12}$,这样就将输出的微电流信号转换成微电压信号,然后对该电压信号进行放大。 R_{12} 阻值不能过大,电阻过大可能导致放大电路产生自激振荡。需要注意的是应该选取噪声较小的金属膜电阻,防止因电阻热噪声引入干扰。

转换后的电压信号是 μV 级信号,单级放大电路不能满足设计要求(与通频带、静态工作点相关),需要采用多级放大电路。放大电路的第一级关系到整个系统的精度。由O'Brien^[11]提出的经典同相并联结构的前置级放大电路,具有输入阻抗高、共模抑制比大、抗干扰能力强的优点,因此,本研究选用同相并联结构的放大电路作为第一级放大电路的结构,并用ICL7650作为放大电路的核心器件。这种结构的放大电路有3个基本运算放大器构成,其中两个组成同相并联结构的第一级放大,以提高放大器的输入阻抗和增益,另一个为差动放大,作为放大器的第二级。整个电路的共模抑制比取决于第一级放大电路中两个运放共模抑制比的对称程度、第二级放大电路运放的共模抑制比、差动放大级的闭环增益以及电阻的匹配精度等。其原理如图6所示。

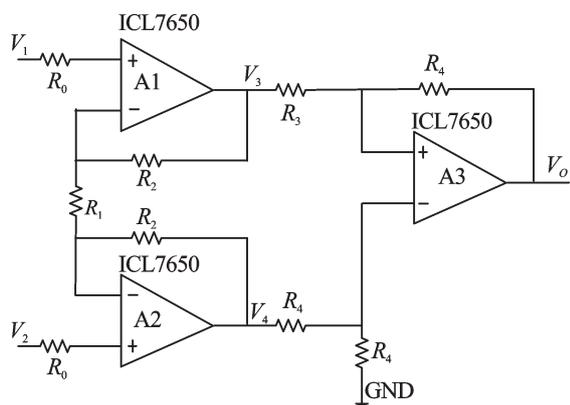


图6 同相并联结构放大电路

在第一级电路中, V_1 和 V_2 分别加到两个 ICL7650 的同相输入端, R_1 和两个 R_2 组成的反馈网络, 引入了深度的电压串联负反馈。运放 A1、A2 的两输入端形成虚短和虚断, 因而有:

$$V_{R1} = V_1 - V_2 \quad (2)$$

$$V_{R1}/R_1 = (V_3 - V_4)/(2R_2 + R_1) \quad (3)$$

因而可得下式:

$$V_3 - V_4 = \frac{2R_2 + R_1}{R_1} \times V_{R1} = (1 + \frac{2R_2}{R_1})(V_1 - V_2) \quad (4)$$

由差动放大电路的知识易知下式:

$$V_o = -\frac{R_4}{R_3}(V_3 - V_4) \quad (5)$$

所以可以得出:

$$V_o = -\frac{R_4}{R_3}(1 + \frac{2R_2}{R_1})(V_1 - V_2) \quad (6)$$

从上式可以看出, 通过改变 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 的阻值, 可以改变放大电路的放大倍数, 调节方便。放大器第一级是具有深度电压串联负反馈的电路, 所以它的输入阻抗很大。A1、A2 选用相同特性的运放, 它们的共模输出电压和漂移电压也都相等, 再通过 A3 组成的差分式电路, 可以抵消前级 A1、A2 产生的共模电压信号, 故它有很强的共模抑制能力和很小的输出漂移电压, 并且差分式电路输出阻抗低、带负载能力较强。

3 测试电路性能分析

当将三电极体系置于化学分析液时, 这个电化学反应池可以看成如图 7 所示的等效阻抗网络^[12]。受反应物的反应速度和电极间距离的影响, 一般 R_c 较小, 可以忽略, 对直流信号, 图 7 可以简化为如图 8 所示的简化等效模型^[13]。

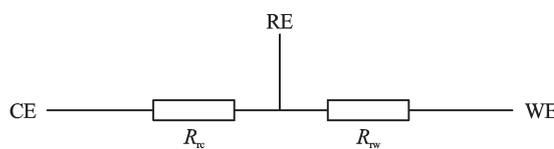


图7 电解池等效阻抗网络

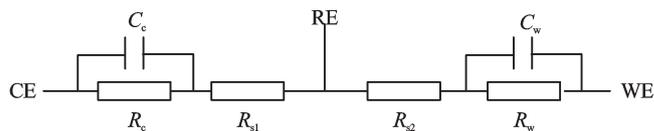


图8 电解池简化等效模型

R_{c1} 、 R_{c2} —电解池的溶液电阻; C_c 、 C_w —对电极和工作电极与电解质接触面上所产生的电容; R_c 、 R_w —电化学反应过程中因电荷转移产生的感应电阻。

3.1 恒电位仪电路性能测试

本研究利用简化等效模型模拟电解池, 对恒电位仪电路进行性能测试。设定参比为表 1 中的数值, 固定 R_{ce} 为 300 Ω , 改变 R_{we} 的数值, 用 FLUKE15B 型万用表测量 RE/WE 之间电压, 测试的数据如表 1 所示。

表 1 恒电位仪测试数据表

实测值 $R_{we}/k\Omega$	电压设定值			
	0.9	0.375	1.358	-1.099
10	0.899	0.374	1.357	-1.098
20	0.899	0.374	1.357	-1.098
30	0.899	0.374	1.357	-1.098
100	0.9	0.375	1.358	-1.099
150	0.9	0.375	1.358	-1.099
300	0.9	0.375	1.358	-1.099

从表 1 可以看出, 当改变电阻 R_{we} 的阻值时, RE/WE 间的电压可以保持稳定, 偏差在 1 mV 以内。

3.2 微电流检测电路性能测试

电化学反应产生的电流一般比较微弱 (μV 级), 测量微小电流需将电流转换成电压进行放大, 最后采样输出, 换算为电流。本研究测试的 7 组电流数值如表 2 所示, 放大转换倍数为 200 000 倍, 测量误差在 1%

表 2 微电流放大电路测试数据表

输入电流值 / μA	理论电压输出值 /V	实际电压输出 /V	实际测试电流 / μA
1.55	0.31	0.313	1.549
1.67	0.337	0.338	1.673
2	0.404	0.403	1.995
3	0.606	0.602	2.998
4	0.808	0.8	3.96
5	1.01	0.99	4.9
6	1.212	1.21	5.99

以内。造成误差的主要来源有运放的对称性;电阻的热噪声;PCB布局和屏蔽效果不良等因素。

4 结束语

基于STM32微控制器,本研究设计出了一种高精度三电极测试电路,通过对三电极体系电化学等效模型的测试,证明了该电路可以控制恒电位误差在1 mV之内,并且检测电流的下限达到 10^{-7} A,电流的检测精度达到0.1 μ A。

经过合理的电路设计和布局,可以将该电路制作成便携式设备,应用于三电极传感器的测试、三电极电化学分析等场合。

参考文献(References):

[1] 姜利英,谢小品,姚斐斐,等. 基于MSP430单片机的电化学传感检测系统设计[J]. 传感器与微系统, 2010, 29(10):87-89.

[2] YOHEI Y, YUKI Y, MASATAKA M, et al. Wireless biosensor system for real-time cholesterol monitoring in fish "Nile tilapia"[J]. *Talanta*, 2009, 80(2):909-915.

[3] KAMIL P R, HAMMER C, LOHRENGEL M M, et al. A universal portable measurement system for electrochemical studies[J]. *Galvanotechnik*, 2010, 101(11):2492-2494.

[4] LAI J L, WU Han-ning, CHANG H H, et al. Design a portable bio-sensing system for glucose measurement [C]//5th International Conference on Complex, Intelligent and Software Intensive Systems 2011. New Jersey: IEEE Computer Society, 2011: 71-76.

[5] 潘晓东,叶学松. 三电极系统内部参数的研究与仿真[J]. 医疗卫生装备, 2009, 30(9):27-29.

[6] 哈曼,哈姆内特,菲尔施蒂希. 电化学[M]. 2版. 陈艳霞,夏兴华,蔡俊,译. 北京:化学工业出版社, 2010.

[7] 钟海军,邓少平. 恒电位仪研究现状及基于恒电位仪的电化学检测系统的应用[J]. 分析仪器. 2009(2):3-4.

[8] HUANG C Y. Design of a voltammetry potentiostat for biochemical sensors[J]. *Springer Netherlands*, 2011, 67(3): 376-378.

[9] 赵鲁荣,李欣,程文华. 恒电位仪自动测量的设计[J]. 现代电子技术, 2013, 36(11):92-94.

[10] 康华光,陈大钦,张林. 电子技术基础[M]. 5版. 北京:高等教育出版社, 2009.

[11] 成月良,方寿海. 流动注射分析仪前置放大电路的设计[J]. 计算机工程与设计, 2009, 30(9):2105-2107.

[12] 姚毓升,解永平,文涛. 三电极电化学传感器的恒电位仪设计[J]. 仪表技术与传感器, 2009(9):24-25.

[13] DHIRDE A M, DALE N V, SALEHFAR H, et al. Equivalent electric circuit modeling and performance analysis of a PEM fuel cell stack using impedance spectroscopy [J]. *IEEE*, 2010, 25(3):778-786.

[编辑:洪炜娜]

本文引用格式:

苑恒,徐军明,胡晓萍. 基于STM32的高精度三电极测试电路研究[J]. 机电工程, 2014, 31(2):186-190.

JYUAN Heng, XU Jun-ming, HU Xiao-ping. High precision three-electrode test circuit based on STM32[J]. *Journal of Mechanical & Electrical Engineering*, 2014, 31(2):186-190.

《机电工程》杂志: <http://www.meem.com.cn>

(上接第168页)

参考文献(References):

[1] 林震宇,刘庆华,黄官平,等. 大型铝合金机翼整体壁板加工变形控制技术[J]. 航空制造技术, 2013, 1(2):146-149.

[2] 赵韩,王勇,田杰. 磁力机械研究综述[J]. 机械传动, 1992, 16(1):5-9.

[3] 高联辉. 磁路和铁磁器件[M]. 北京:高等教育出版社, 1985.

[4] 毛玉平. 新型电磁吸盘的研究与设计[D]. 南京:南京理工大学机械工程学院, 2004.

[5] LIU Gang, KE Ying-lin. Study on clamping method for paper honeycomb based on magnetic field and friction principle [J]. *Journal of Materials Processing Technology*,

2007(190):65-72.

[6] 唐建宁. 磁粉夹持系统的研究与设计[D]. 南京:南京航空航天大学机电学院, 2010.

[7] 孙明礼,胡仁喜,崔海蓉. ANSYS13.0电磁学有限元实例指导教程[M]. 北京:机械工业出版社, 2007.

[8] 刘刚,柯映林. 纸基蜂窝零件夹持方法研究[J]. 浙江大学学报:工学版, 2004, 38(4):501-504.

[9] 陈志希,王抚华. 粉粒体静壁面摩擦系数及双向测试法[J]. 化学工程, 1998, 26(2):36-40.

[10] LI B S, MELKOTE N. Fixture clamping force optimisation and its impact on workpiece location accuracy[J]. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2001(17):104-113.

[编辑:张翔]