

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

49 333

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 27. XII. 1962 (P 100 392)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 5. IV. 1965

Kl. 42 I, 3/05

MKP G 01 n

UKD

BIBLIOTEKA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Współtwórcy wynalazku: prof. dr Edward Görlich, dr inż. Zygmunt Kowalski,
mgr inż. Jan Szrednicki

Właściciel patentu: Akademia Górniczo-Hutnicza (Katedra Chemii
Krzemianów), Kraków (Polska)

Polarograf zmiennoprądowy o automatycznej kompensacji prądu pojemnościowego

1

Przedmiotem wynalazku jest polarograf zmiennoprądowy o automatycznej kompensacji prądu pojemnościowego, przystosowany do pracy z kroplową wiszącą elektrodą rtęciową, który znajduje zastosowanie przy oznaczaniu śladowych wartości pierwiastków metalicznych na przykład w próbkach geologicznych, wyrobach ceramicznych, stopach i innych.

W znanych polarografach zmiennoprądowych, w których ogniwo polarograficzne jest zasilane napięciem sinusoidalnym, wpływ prądu pojemnościowego na wynik pomiaru usuwa się przez zastosowanie detektora fazowego na wyjściu układu wzmacniającego prądy obwodu pomiarowego. Przy braku zniekształceń fazowych w układzie wzmacniającym, detektor fazowy nie jest czuły na składową pojemnościową prądu płynącego w obwodzie ogniwa polarograficznego. Przy większych wartościach stosunku prądu pojemnościowego do prądu czynnego, jak to ma miejsce przy pracy z rozcieńczonymi zazwyczaj roztworami badanych prób, zawierających pierwiastki śladowe, układ z detektorem fazy zawodzi, gdyż nawet stosunkowo małe zniekształcenia fazowe wzmacnia-
cza powodują duże błędy pomiaru. Przy bardzo dużych wartościach tego stosunku następuje przesterowanie wzmacniacza, co powoduje zniekształcenie amplitudy i fazy, skutkiem czego uzyskanie poprawnych wyników jest niemożliwe. Niekiedy w polarografach zmiennoprądowych stosu-

2

je się tak zwaną kapiącą elektrodą rtęciową, jako katodę, w wyniku czego jednak nie osiąga się wymaganej dużej czułości polarografów.

Polarograf zmiennoprądowy według wynalazku jest przystosowany do pracy z kroplową wiszącą elektrodą rtęciową. Konstrukcja polarografu odznacza się tym, że ogniwo polarograficzne zawiera element do precyzyjnego i ściśle powtarzalnego wytwarzania kroplowej wiszącej elektrody rtęciowej (katody). Ponadto polarograf jest wyposażony w układ elektroniczny, kompensujący wpływ prądów pojemnościowych, które tym samym nie są rejestrowane przez przyrząd.

W wyniku zastosowania wymienionego ogniwa polarograficznego i układu elektronicznego uzyskuje się znaczne zwiększenie czułości i dokładności oznaczeń. Wyniki są zapisywane za pomocą osobnego rejestratora kompensacyjnego w postaci wykresów zwanych polarogramami.

Na rysunku fig. 1 przedstawia schematyczny przekrój pionowy elementu polarografu do wytwarzania kroplowej wiszącej elektrody rtęciowej, fig. 2 — szczegół tego samego elementu, a fig. 3 — schemat blokowy elektronicznej części polarografu zmiennoprądowego.

Element do wytwarzania kroplowej wiszącej elektrody rtęciowej polarografu według wynalazku składa się z grubościennej kapilary 1, zwężonej u wylotu i wypełnionej częściowo rtęcią 2. Wewnątrz kapilary 1 jest umieszczony ponad

rtęcią pręt stalowy 3, zakończony wodzikiem 4, zaopatrzonym w dwie prowadnice 5 pokryte warstwą izolacji. W górnej części urządzenia znajduje się śruba mikrometryczna 6, której obrót powoduje nacisk na wodzik 4 i wprawia w ruch pionowy pręt 3 wraz z prowadnicami 5, poruszającymi się pionowo w szczelinach 7 korpusu 8 śruby 6. Kapilara 1 jest zamocowana w kołnierzu 9, który jest przytwierdzony wkrętami 10 do podkładki 11, wykonanej na przykład ze sztucznego tworzywa. Umieszczony w kapilarze 1 stalowy pręt 3 ma w dolnej części kilkumilimetrowe wytoczone wgłębienie, wypełnione elastycznym szczeliwem 12, które wraz z prętem 3 stanowią tłoczek, zapewniający zarówno szczelność jak i płynność ruchu tego tłoczka, poruszającego się w odtłuszczonej i suchej kapilarze 1. Kapilara 1 jest wypełniona rtęcią 2 do wysokości całkowitego skoku śruby mikrometrycznej 6. Do jednej z prowadnic 5 jest przylutowany przewód elektryczny 13, doprowadzający napięcie elektryczne poprzez stalowy pręt 3 i słupkę rtęci 2 do wiszącej kropli rtęci 14, stanowiącej elektrodę (katomę). Do kołnierza 9 jest przymocowana uszczelka 15, zapobiegająca przesuwaniu się kapilary 1.

Na podkładce 11 jest osadzone naczynko 16, wykonane na przykład ze szkła, które w dolnej części jest połączone ze szklanym zbiorniczkiem 17, wyposażonym w spiralę 18, wykonaną z drutu srebrnego z końcówką 19 wyprowadzoną na zewnątrz. Naczynko szklane 16 napełnia się badanym roztworem, a zbiorniczek 17 roztworem KCl. Kropla rtęci 14 jako katoda oraz spiralą 18 srebrna, zanurzona w roztworze KCl i pokryta warstwą AgCl jako anoda stanowią w całości ogniwo polarograficzne, które jest polaryzowane za pomocą źródła prądu stałego B z potencjometru P (fig. 3).

Anodę chlorosrebrną można zastąpić denną anodą rtęciową, umieszczoną w szklanym naczynku 16.

Napięcie zmienne, sinusoidalne o niewielkiej amplitudzie jest doprowadzane do ogniwa polarograficznego z generatora G poprzez dzielnik napięcia, złożony z oporników R_1 i R_2 . Prąd ogniwa polarograficznego płynie przez opornik pomiarowy R, a składowa zmienna spadku napięcia jest wzmacniana przez wzmacniacz napięć zmiennych W_1 . Wyjściowe napięcie wzmacniacza W_1 jest doprowadzane do detektorów fazowych DF_1 i DF_2 . Detektor fazowy DF_1 jest czuły na składową czynną wzmacnianego spadku napięcia na oporniku R. Napięcie wyjściowe z detektora fazowego DF_1 jest doprowadzone do przyrządu piszącego PR. Drugi detektor fazowy DF_2 jest sterowany napięciem wiodącym, przesuniętym w fazie względem napięcia generatora G o 90° , za pomocą przesuwnika PF. W ten sposób detektor fazowy DF_2 jest czuły tylko na składową pojemnościową prądu płynącego przez opornik R.

Napięcie, uzyskane z detektora fazy DF_2 , służy do regulacji wzmocnienia wzmacniacza W_2 , który jest sterowany napięciem zgodnym w fazie z napięciem generatora G. Wyjście wzmacniacza W_2 jest sprzęgnięte za pomocą kondensatora C

z obwodem pomiarowym. Działanie układu polega na tym, że dzięki napięciu zmiennemu oraz napięciu polaryzującemu, w obwodzie pomiarowym przepływa prąd zmienny, zależny od oporności faradajowskiej reakcji elektrodowej.

Jeśli oporność ta jest praktycznie pojemnościowa, co ma miejsce w przypadku, bardzo małych stężeń depolaryzatora czyli substancji analizowanej, to z detektora DF_2 uzyskuje się napięcie o takim znaku, że zwiększa ono wzmocnienie wzmacniacza W_2 . Napięcie otrzymane ze wzmacniacza W_2 jest przesunięte w fazie o 180° względem napięcia zasilającego obwód pomiarowy. Dzięki temu prąd pojemnościowy płynący przez ogniwo polarograficzne zaczyna płynąć przez pojemność C zamiast przez oporność R. W ten sposób układ automatycznej regulacji złożony z obwodu pomiarowego wzmacniaczy W_1 i W_2 oraz detektorów fazowych DF_1 i DF_2 powoduje, że składowa pojemnościowa prądu ogniwa polarograficznego praktycznie nie płynie przez opornik pomiarowy R. Możliwe jest również połączenie pomiarowe w inny sposób niż to pokazano na fig. 3, co jednak nie zmienia istoty automatycznej kompensacji prądu pojemnościowego.

Ogniwo polarograficzne (fig. 1) posiada wyprowadzenia elektryczne 13 i 19 połączone z anodą 18 i katodą 14. Wyprowadzenia te łączą się z odpowiednimi punktami części elektronicznej polarografu (fig. 3). Następnie napełnia się naczynie polarograficzne 16 badanym roztworem, zawierającym jony metalu o nieznanym stężeniu. Przez pokręcenie śrubą mikrometryczną 6 otrzymuje się wiszącą kroplę rtęci 14 stanowiącą katodę. Po tych czynnościach włącza się część elektroniczną połączoną z potencjometrem P, dostarczającym napięcia polaryzującego oraz z rejestratorem, który rejestruje polarogram. Kompensacja prądu pojemnościowego odbywa się automatycznie. Nie ma tu również potrzeby kompensowania prądu dyfuzyjnego, gdyż rejestrowane polarogramy mają charakter krzywych pochodnych. Wysokość zarejestrowanych szczytów jest proporcjonalna do stężenia metalu zawartego w badanym roztworze.

W polarografii zmiennoprądowej według wynalazku urządzenie do wytwarzania wiszącej elektrody kroplowej umożliwia otrzymanie kropli rtęci o ściśle wymaganej wielkości w sposób odtworzalny, układ zaś elektroniczny całkowicie kompensuje prąd pojemnościowy. Dzięki temu stosowanie polarografu umożliwia uzyskiwanie dużych czułości przy oznaczaniu śladowych wartości pierwiastków metalicznych rzędu $10^{-7}M$ oraz dużych dokładności pomiaru. Dalsze zwiększenie czułości jest tu możliwe drogą stosowania elektrolizy zatażającej przy wykorzystaniu wiszącej elektrody rtęciowej.

Zastrzeżenia patentowe

1. Polarograf zmiennoprądowy o automatycznej kompensacji prądu pojemnościowego, **znamienny tym**, że element polarografu, służący do wytwarzania kroplowej wiszącej elektrody rtęciowej, zawiera częściowo wypełnioną rtę-

cią grubościenną kapilarę (1), w której jest umieszczony ponad rtęcią (2) metalowy pręt (3), mający w dolnej części kilkumilimetrowe wgłębienie, wypełnione szczeliwem (12), stanowiące tłoczek.

2. Polarograf według zastrz. 1, **znamienny tym**, że obwód pomiarowy układu elektronicznego, w którym znajduje się ogniwo polarograficz-

ne (OP), jest połączony poprzez kondensator (C) z wyjściem wzmacniacza (W₂), który ma regulowane wzmocnienie za pomocą napięcia uzyskanego z drugiego detektora fazowego (DF₂), przy czym napięcie wiodące detektora fazowego (DF₂) jest przesunięte w fazie o około 90° względem napięcia zmiennego, zasilającego ogniwo polarograficzne (OP).

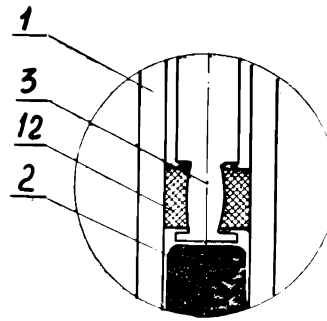


fig 2

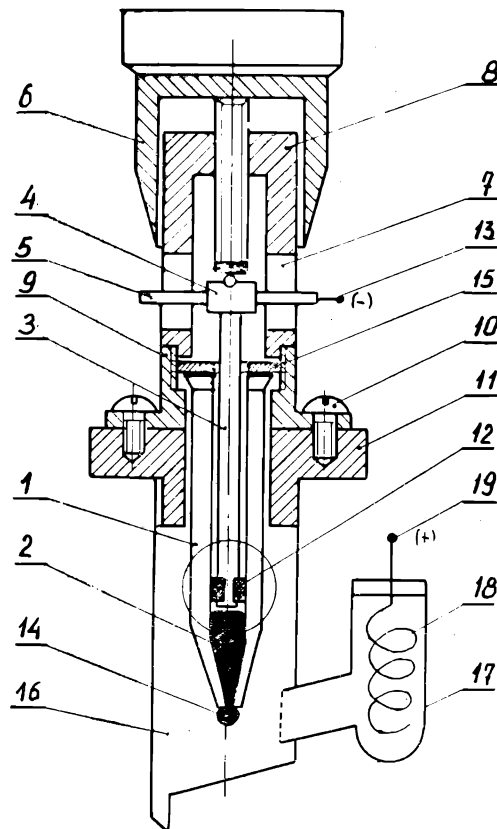


Fig 1

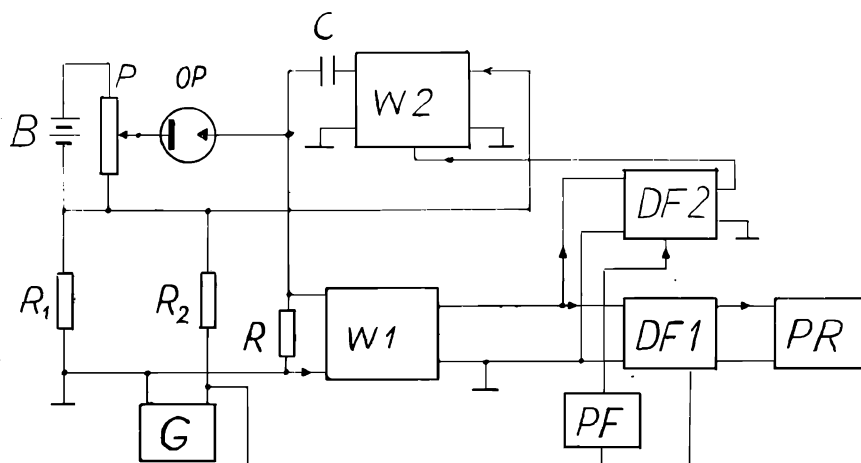


Fig. 3