



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **229 500 A1**

4(51) G 01 N 27/42

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht.

(21)	WP G 01 N / 270 300 6	(22)	05.12.84	(44)	06.11.85
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg, 4020 Halle, Universitätsplatz 10, DD
(72)	Müller, Emil, Dr. Dipl.-Chem.; Matschiner, Barbara, Dr. Dipl.-Chem.; Wiegeleben, Adelbert, Dr. Dipl.-Chem.; Emons, Hendrik, Dr. Dipl.-Chem.; Dörfler, Hans-Dieter, Dr. Dipl.-Chem., DD

(54) Digitaler Impulsgeber für elektrochemische Potentialsprungmessungen

(57) Die Erfindung betrifft einen digitalen Impulsgeber für elektrochemische Potentialsprungmessungen zum Studium von schnellen Elektrodenreaktionen, die z. B. für die Aufklärung von Elektrodenvorgängen bei technischen Elektrolyseprozessen anwendbar sind. Ziel der Erfindung ist eine Vorrichtung zur Erzeugung und Auswertung elektrischer Signale für elektrochemische Meßgeräte mit hoher Genauigkeit, Reproduzierbarkeit von Zeitintervallen und Amplituden bei weitreichender Variabilität der Meßbedingungen in Dreielektrodenteknik mit Integration des Antwortsignals und der Registrierbarkeit durch langsame Schreiber. Erfindungsgemäß wird ein digitaler Impulsgeber für elektrochemische Potentialsprungmessungen aufgebaut aus einem Rampengenerator, der eine linear ansteigende Spannung liefert, einem Impulsgenerator, der mit dem Rampengenerator verschaltet ist, feststehende und variable Zeiten liefert und Amplituden, von denen zwei frei wählbar sind und eine einem zeitabhängigen Regime unterliegt, und einem über einen Impulsbus mit dem Impulsgenerator verbundenen Integrator, an dem sich der Eingang für die Referenz-, Gegen- und Meßelektrode und der Ausgang für die Ladungsmengenregistrierung befindet.

Titel der Erfindung

Digitaler Impulsgeber für elektrochemische Potentialsprungmessungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft einen digitalen Impulsgeber zum Studium von schnellen Elektrodenreaktionen, bei denen Sprungmethoden eingesetzt werden, die z.B. für die Aufklärung von Elektrodenvorgängen bei technischen Elektrolyseprozessen anwendbar sind.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Bekannt ist eine Apparatur zur Realisierung der Potentialsprungtechnik und anschließender Messung von Ladungsmengen, die in einer elektrochemischen Meßzelle aufgrund von Elektrodenreaktionen übertragen werden (Chevalet und Kimmerle, "Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry", Bd. 25 (1970) S. 275-288).

Diese als Chronocoulometer bezeichnete Apparatur besteht aus den separaten Bestandteilen Potentiostat, Impulsgeber, Verstärker und Integrator. Die Impulse und der Potentialvorschub mit der Zeit werden durch vier Generatoren geliefert. Dieses Chronocoulometer weist jedoch wesentliche Nachteile auf:

- Alle Pulszeiten sind fest vorgegeben, und damit ist der Einsatz dieses Chronocoulometers für unterschiedliche elektrochemische Aufgabenstellungen sehr stark eingeschränkt.
- Die Pulszeiten im Millisekundenbereich sind mit einer großen Ungenauigkeit behaftet.

- Für präzise Messungen an den meisten elektrochemischen Systemen sind die Vorschubraten, die nicht kleiner als $50 \text{ mV} \cdot \text{min}^{-1}$ sind, zu hoch. Die exakte Vorschubgeschwindigkeit muß jedesmal separat geeicht werden.
- Die Integration des Meßsignals (Stromstärke) ist nicht ohne Vorverstärkung möglich, so daß je nach System ungünstige Signal-Rausch-Verhältnisse auftreten können.
- Die Registrierung der Ladungsmengen auf dem XY-Recorder erfolgt derart, daß der Schreiber von seiner Nulllinie (Y-Richtung) zum der Ladungsmenge proportionalen Auslenkungsniveau ausgelenkt wird. Deshalb sind bei einer hohen Schreiberauflösung, die für eine exakte Auswertung wesentlich ist, nur schnelle XY-Recorder einsetzbar.
- Der Zellenschutz ist für diese Anordnung unzureichend.

Ein von der Firma TACUSSEL (Frankreich) angebotener Doppelpulsgenerator (G 2 ITP) liefert mit einer Frequenz von 1; 10; 100 Hz bzw. 1-10 kHz Doppelpulse. Die Dauer des ersten Pulses ist von $0,5 \mu\text{s}$ bis 5 ms einstellbar, der darauffolgende Puls kann für 1; 2; 5; 10; 20; 50; 100; 200; $500 \mu\text{s}$ oder 1; 2; 5 ms angelegt werden. Für die Realisierung von elektrochemischen Potentialsprungtechniken ist dieses Gerät nicht geeignet, da die Pulszeiten für die meisten zu untersuchenden Systeme zu kurz sind, zusätzliche Impulse für die Ansteuerung von Tropfenabschläger und Vorpolarisationstechniken benötigt werden und sich die Pulsamplituden (Potentiale) während des Meßvorganges nicht verändern lassen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist eine Vorrichtung zur Erzeugung und Auswertung elektrischer Signale für elektrochemische Meßgeräte mit hoher Genauigkeit, Reproduzierbarkeit und großer Variationsbreite.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist eine Vorrichtung zur Erzeugung von

Impulsfolgen variabler Pulsamplituden und -zeiten für elektrochemische Meßgeräte mit hoher Genauigkeit und Reproduzierbarkeit von Zeitintervallen und Amplituden bei weitreichender Variabilität der Meßbedingungen in Dreielektrodentchnik mit Integration des Antwortsignales und der Registrierbarkeit durch langsame Schreiber.

Erfindungsgemäß wird ein digitaler Impulsgeber für elektrochemische Potentialsprungmessungen aufgebaut aus einem Rampengenerator, der eine linear ansteigende Spannung liefert, einem Impulsgenerator, der mit dem Rampengenerator verschaltet ist, feststehende und variable Zeiten liefert und Amplituden, von denen zwei frei wählbar sind und eine einem zeitabhängigen Regime unterliegt, und einem über einen Impulsbus mit dem Impulsgenerator verbundenen Integrator, an dem sich der Eingang für die Referenz-, Gegen- und Meßelektrode und der Ausgang für die Ladungsmengenregistrierung befindet.

Rampengenerator und Impulsgenerator sind so miteinander verschaltet, daß das linear ansteigende Rampenpotential unabhängig von den Pulszeiten ist. Es wird durch die Vorgabe des minimalen bzw. maximalen Rampenpotentials und dessen Anstiegsrate bestimmt. Der Impulsgenerator liefert die digitalen Signale zum Integrationsstart bzw. -ende.

Die Vorrichtung zur Erzeugung von Impulsfolgen mittels digitaler Technik besteht weiterhin in bekannter Weise aus Reglern für die Potentialvorschubrate, die Vorpolarisationszeit, die Tropfzeit, die Verzögerungszeit, die Integrationszeit, das minimale Rampenpotential, das maximale Rampenpotential, das Basispotential, das Vorpolarisationspotential, den Betätigungen für die Einstellung des minimalen Rampenpotentials, des maximalen Rampenpotentials, dem Start, verschiedenen Testfunktionen und dem Rampenpotential (X-Ausgang), dem Referenzpotential und dem Signal zur Festlegung der Tropfzeit.

Eine Übersicht über die an der Meßelektrode erforderlichen Potentiale gibt Fig. 1a und 1b. Vorgegeben werden die Potentiale und Zeitintervalle für E_B (Basispotential), E_{Vp} (Vorpolarisationspotential) und E_{RAMP} (Rampenanstiegspotential).

Das Rampenpotential durchläuft mit einer wählbaren Geschwindigkeit den Bereich zwischen E_{\max} und E_{\min} bzw. umgekehrt. Für die Aufnahme eines Meßpunktes ergibt sich folgendes Regime:

Nach dem Klopfimpuls erfolgt ein Zeitintervall zur Beruhigung des Meßsystems, wobei das Rampenpotential wirksam ist, während der Vorpolarisationszeit t_{Vp} liegt das Vorpolarisationspotential an, anschließend springt das Potential auf E_M ($E_{M...}$ Potential des Rampengenerators). In diesem Intervall beginnt nach einer bestimmten Zeit (Verzögerungszeit t_{VZ}) die Integrationszeit (Meßzeit). Mit Ende der Integrationszeit erfolgt ein Sprung zum Basispotential, das Integrationsergebnis wird an den Ausgang übertragen, anschließend der Integrator auf Null gesetzt und ein neuer Zyklus gestartet. Die Zeit des Zyklus entspricht einer Tropfzeit. Bei der Registrierung erfolgt die Aufzeichnung des Integrationsergebnisses für das jeweilig aktuelle Potential zwischen E_{\min} und E_{\max} .

Der Rampengenerator besitzt die Zustände E_{\max} , E_{\min} und E_{variabel} . Im Zustand E_{variabel} wird ein Integrator über digital einstellbare Stromadditionsstufen angesteuert, so daß ein sehr rauscharmes Ausgangspotential entsteht, das sich mit der gewählten Geschwindigkeit ändert. Für $E_{\text{variabel}} < E_{\min}$ bzw. $E_{\text{variabel}} > E_{\max}$ geht der Rampengenerator in die stabilisierten Zustände E_{\min} und E_{\max} über. Dieses System besitzt im Vergleich zu Treppenspannungsgeneratoren eine extrem geringe Störspannung.

Als Zeitbasisgeber dient ein quarzstabilisierter Muttergenerator, von dem Zeitimpulse abgeleitet werden, deren Folgefrequenzen der kleinsten Zeitauflösung entsprechen, wobei für Vorpolarisationszeit, Tropfzeit, Verzögerungs- und Integrationszeit jeweils unterschiedliche Frequenzen gewählt werden können. Der Impulsgenerator besteht aus einer Anordnung digitaler Funktionselemente, die den zeitlichen Ablauf der Impulsfolgen gewährleisten, dem Modulator, der den Impulsen die gewünschten Amplituden aufprägt, der Anpaßschaltung für Dreielektrodeentechnik mit Rückführung und den Ausgängen zur Steuerung des Integrators, des Klopfers, zur Kontrolle des

Referenzpotentials bei Betätigung der Bedienelemente "Test" wird der Programmablauf unterbrochen.

Ausführungsbeispiel

Fig. 2 stellt die Übersicht über die Bedienungs- und Anzeigeelemente dar. Die erfindungsgemäß weiterentwickelten sind gegenüber den bisher existierenden Lösungen gekennzeichnet.

Der Rampengenerator besteht aus dem strom- und spannungs-offset kompensierten Integrator, der Additionsstufe für die Konstantströme in BCD-Logik für den positiven und negativen Bereich, den beiden mit einer definierten Relaxationszeit und Spannungshysterese versehenen Kompensatoren und der logischen Verknüpfung für die drei Zustände E_{\min} , E_{\max} und E_{variabel} . Die Anzeige der drei Phasen erfolgt mit Leuchtdioden. Der Impulsgenerator besteht aus einem Quarzgenerator mit Ausgangsfrequenzen von 1 ms, 0.1 s und 1 s solcher Phasenlage, daß die nachgeschalteten Module für Tropfzeit, Vorpolarisationszeit, Verzögerungszeit und Integrationszeit stets nur definierte Zustände erreichen können und die Signallaufzeit ohne Einfluß bleibt. Damit wird ein Schwanken der Impulsflanken bei bestimmten eingestellten Pulszeiten und Amplituden vermieden. Der Modul für die Tropfzeit besteht aus zwei Rückwärtszählern und einem Schieberegister. Als Taktimpuls des Rückwärtszählers dient ein 1-s-Impuls, der gegenüber dem Taktimpuls des Schieberegisters eine Phasenverschiebung besitzt. Der Überlaufimpuls des Rückwärtszählers dient als Eingangssignal des Schieberegisters und als Rücksetzimpuls für den Flip-Flop zur Erzeugung des sample-Impulses. Ein weiterer Ausgang des Schieberegisters steuert den D-Flip-Flop zur Erzeugung des Vorpolarisationsimpulses. Der Rückwärtszähler zur Bereitstellung der Vorpolarisation wird über den D-Flip-Flop freigegeben und zählt vom eingestellten Wert mit einer Frequenz von 10 kHz auf Null, wobei der Überlauf den D-Flip-Flop rücksetzt. Der eine Ausgang des D-Flip-Flop ergibt den Vorpolarisationsimpuls (B), der andere aktiviert über den D-Flip-Flop für die Verzögerungszeit den dritten Rückwärtszähler. Nach Ende der Verzögerungszeit setzt der Überlaufimpuls dieses Zählers den

D-Flip-Flop in Gang, aktiviert damit den 4. Modul für die Integrationszeit und erzeugt gleichzeitig den Ausgangsimpuls A.

Die logische Verknüpfung aller Ausgänge gewährleistet die Bereitstellung der Impulse für das Basispotential, Vorpolarisationspotential, Rampenpotential, für das Sperren, Freigeben und Rücksetzen des Integrators und für die Steuerung des sample- und hold-Ausgangs.

Der verstärkte Klopferimpuls wird über RC-Glieder so gebildet, daß keine Lastschwankungen am Netzteil auftreten.

Die Schutzschaltung trennt die Verbindung zu Gegen- und Referenzelektrode und schließt den Regelkreis zur Dreielektrodenaussteuerung. Bei Einstellung des Gerätes und Funktion der Test-Taste liegen am Ausgang Voltmeter die gewünschten Spannungen an.

Der Eingang des Integrators wird vor Fremdspannungen und Überlastungen des Eingangstores mit spannungsgesteuerten Schaltern bzw. Diodenstrecken geschützt.

Der Regelkreis für die Dreielektrodenteknik ist so frequenzkompensiert, daß sich minimale An- und Abstiegszeiten ergeben und auch bei großen Zellwiderständen keine Regelschwingungen auftreten.

Erfindungsanspruch

Digitaler Impulsgeber für elektrochemische Potentialsprungmessungen, gekennzeichnet durch einen Rampengenerator, der eine linear ansteigende Spannung liefert, einen Impulsgenerator, der mit dem Rampengenerator verschaltet ist, feststehende und variable Zeiten liefert und Amplituden, von denen zwei frei wählbar sind und eine einem zeitabhängigen Regime unterliegt, und einen über einen Impulsbus mit dem Impulsgenerator verbundenen Integrator, an dem sich der Eingang für die Referenz-, Gegen- und Meßelektrode und der Ausgang für die Ladungsmengenregistrierung befindet.

Hierzu 2 Seiten Zeichnungen

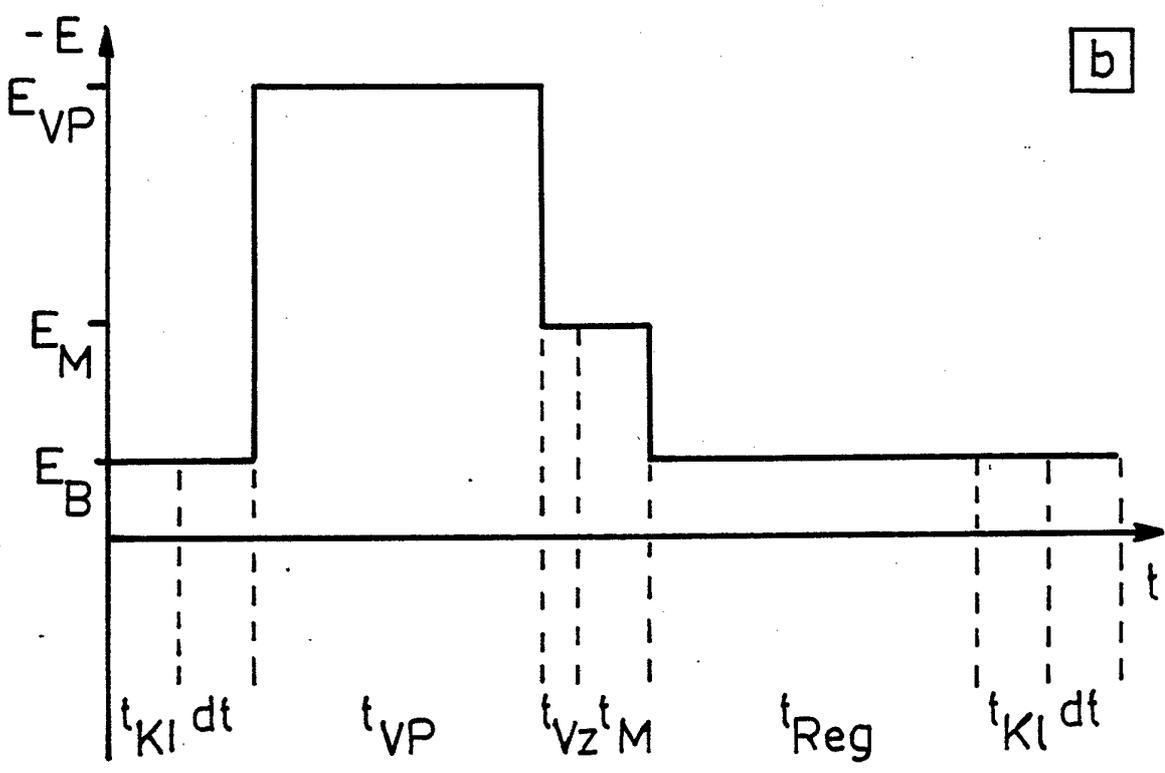
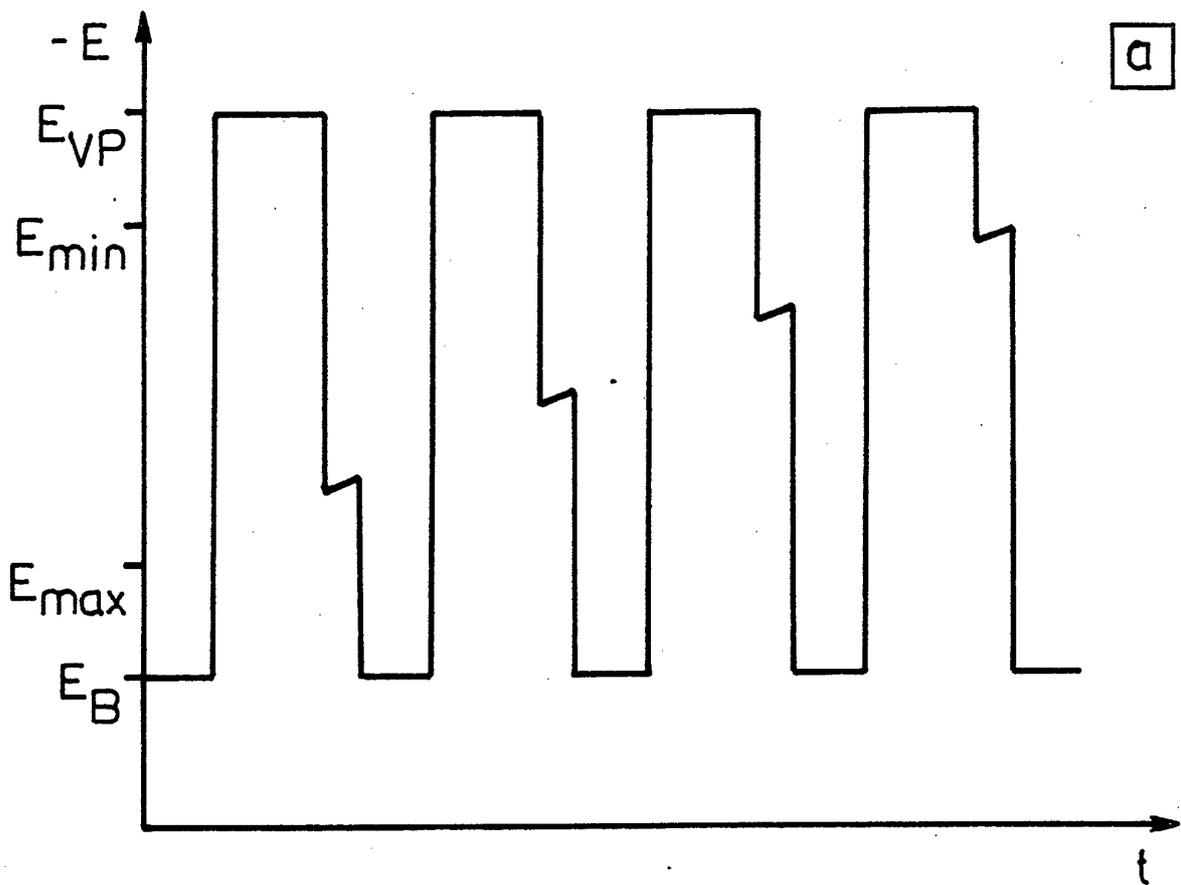


Fig.1: E-t-Funktion der Doppelpotentialsprungtechnik (schematisch): a) Gesamtverlauf. b) Einzelzyklus

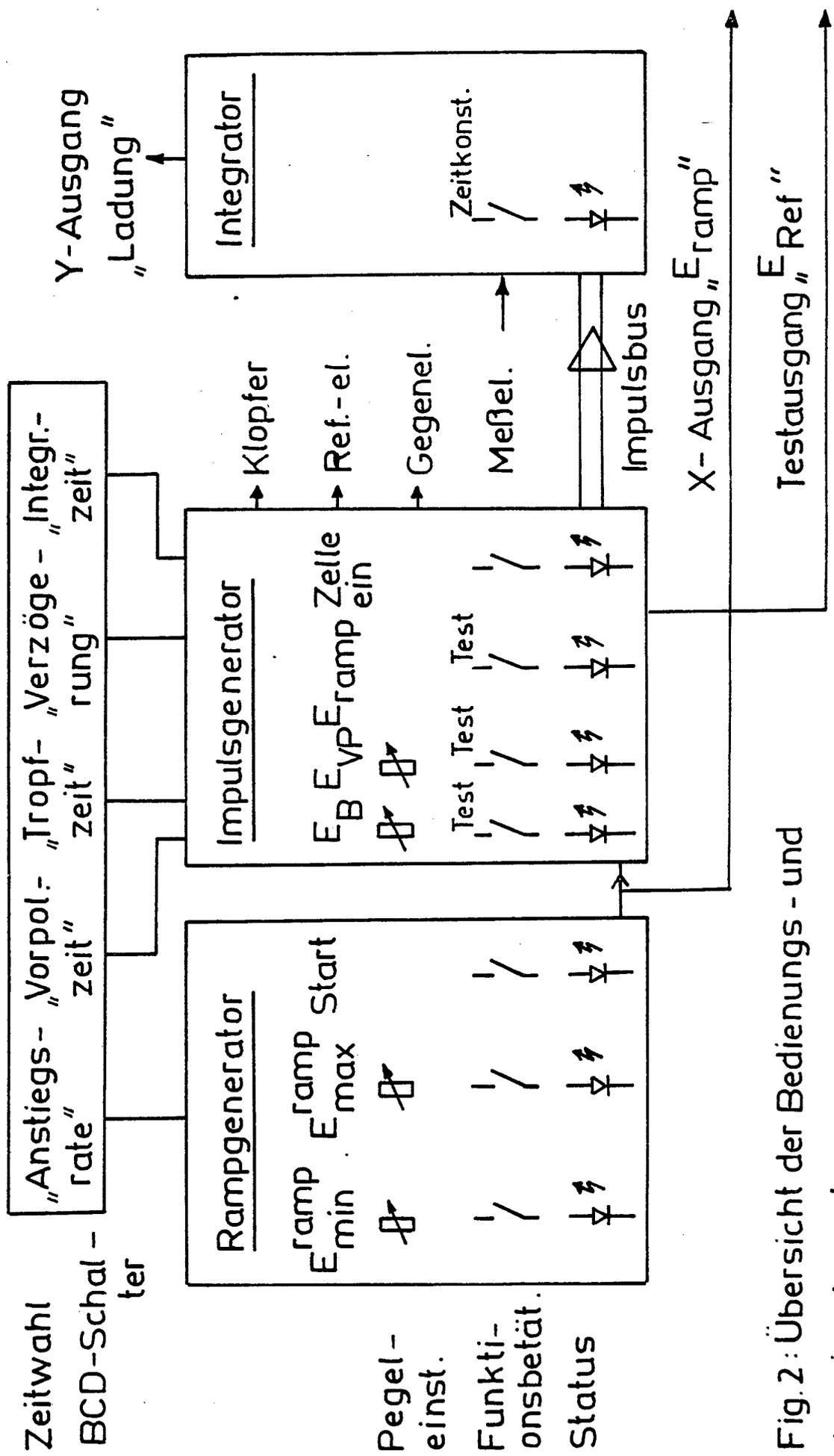


Fig. 2: Übersicht der Bedienungs- und Anzeigeelemente