



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

160 938

Int.Cl.³

3(51) G 01 R 29/24

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP G 01 R/ 2266 64

(22) 24.12.80

(44) 04.07.84

(71) INGENIEURHOCHSCHULE MITTWEIDA, 9250 MITTWEIDA, PLATZ DER DSF 17;DD;
(72) SCHLEICHER, ERICH, PROF. DR. RER. NAT.;DD;

(54) RUECKSTELLBARES MIKROCOULOMETER

(57) Die Erfindung betrifft ein Mikrocouloimeter und hat zum Ziel, den elektrolytischen Einschluß in der Coulometerkapillare, dessen Lage sich beim Stromfluß durch die Elektroden verändert, sofort manuell von außen zu verschieben bzw. auf seinen Ausgangspunkt zurückzustellen. Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch eine Anordnung gelöst, bei der diese Kapillare über kurze Schenkel mit einem Quecksilberreservoirteil verbunden ist, der einen Zwischenraum enthält, der durch eine isolierende Flüssigkeit gebildet wird, in der ein nichtleitender magnetischer Körper schwimmt. Dadurch kann der Strom nur durch den Coulometerteil fließen. Der magnetische Körper kann von außen mit einem Permanentmagneten verschoben werden, wodurch auch der elektrolytische Einschluß verschoben wird. Die erfindungsgemäße Anordnung vereinfacht und erweitert die Anwendungsgebiete der Mikrocouloimeter beträchtlich. Nach Betriebszeitmessungen, Temperatur-Zeit-Messungen, Strahlungs-Zeit-Messungen usw. sind die erfindungsgemäßen rückstellbaren Mikrocouloimeter ohne die bisher notwendigen langen Rückstellzeiten sofort für neue Messungen einsatzbereit. Fig. 1

Titel der Erfindung

Rückstellbares Mikrocouloimeter

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Quecksilber-Mikrocouloimeter mit einem Einschluß aus einem Elektrolyt, das gegenüber bekannten Ausführungen konstruktiv so abgeändert ist, daß der Einschluß an jeder beliebigen Stelle seiner Wegstrecke zwischen den Elektroden manuell von außen auf einen anderen Punkt dieser Wegstrecke verschoben werden kann. Die erfindungsge-
mäßige Lösung gestattet es somit, diesen Einschluß unabhängig von seiner momentanen Lage sofort auf Null zurückzusetzen.

Die Wegemarken aller bekannten Mikrocouloimeter, die meist zur Strom - Zeit - Integration oder Betriebszeitmessung eingesetzt werden, konnten bisher nur dadurch zurückgesetzt werden, daß eine gegenpolige Spannung an die Elektrolyse-
elektroden gelegt wird. Da der Strom durch eine solche Anordnung begrenzt ist, benötigt eine volle Rückstellung stets mehr als 10 Stunden. Diese relativ große Zeitspanne bildete mitunter ein Hindernis für einen umfassenden Einsatz dieser Elemente, weil eine solche Regenerierung voraussetzt, daß eine geeignete Spannungsquelle mit Strombegrenzung zur Verfügung steht. Außerdem steht das Mikrocouloimeter in dieser Zeit für Messungen nicht zur Verfügung. Die Erfindung beseitigt diese Schwierigkeit. Da die nach diesem Prinzip hergestellten Mikrocouloimeter keine wesentlichen Veränderun-

gen des eigentlichen Meß- und Anzeigeteiles gegenüber bekannten Ausführungen erfordern, bleiben auch die zahlreichen Anwendungsgebiete identisch. Dazu zählen neben den Betriebsdauer- und Leistungsmessungen bei elektrischen und elektronischen Geräten ihr Einsatz für Überwachungs- und Steuerungsaufgaben, für Kontrolluntersuchungen beim Service, Temperatur - Zeit - und Spannungs - Zeit - Messungen, Schaltung von elektronischen Einrichtungen nach langen Betriebszeiten usw. Mikrocouloimeter können durch die vorgeschlagene Lösung und die damit verbundene beträchtliche Vereinfachung bei ihrer Handhabung nunmehr auch in solchen Fällen eingesetzt werden, wo dies bisher wegen der unbequemen Rückstellung nicht erfolgt ist.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Mikrocouloimeter mit Quecksilberfüllung in einer Kapillare enthalten innerhalb der Quecksilbersäule einen kleinen Einschluß aus einem wäßrigen Elektrolyt, der diese in zwei Teilsäulen trennt. Beim Durchfließen eines Elektrolysegleichstromes wandern von der mit dem positiven Pol der Elektrolysespannung verbundenen Quecksilberteilsäule Hg-Ionen durch den Elektrolyt und lagern sich an der mit dem negativen Pol verbundenen Teilsäule ab. Die positive Teilsäule wird damit kürzer, die negative dagegen länger. Der Elektrolyt wandert mit einer der Stromstärke proportionalen Geschwindigkeit entgegengesetzt zur Stromrichtung.

Ausgehend von diesem Grundprinzip existieren zahlreiche Ausführungsformen, die durch zusätzliche Elektroden, durch Veränderung der konstruktiven Gestaltung, durch Kopplung mehrerer Mikrocouloimeter und durch unterschiedliche Einkopplung der Elektrolysespannung eine Vielzahl von Anwendungsgebieten erschlossen haben.

In der Erfindungsanmeldung "Elektrolytische Anordnung zur Schaltung und Messung langer Betriebszeiten" (212 181)

wird ein Mikrocouloimeter beschrieben, das für Schaltzwecke seitlich in die Kapillare hineinragende Elektroden aufweist. Die Kapillare wird durch eine Rille in einem Substratplättchen gebildet, das mit einem Deckplättchen zu einer Sandwichanordnung verbunden ist. Varianten dieser Anordnung finden sich in den Erfindungsanmeldungen "Anordnung zur Schaltung von kontinuierlich einstellbaren Zeitintervallen"

(213 082), "Anordnung zur Betriebszeitmessung" (213423), "Integrierte Anordnung zur Betriebszeitmessung in elektrischen und elektronischen Geräten" (213 511), "Anordnung zur Betriebszeitmessung mit magnetischer Signalumsetzung" (214 254) und "Mikrocouloimetrische Anordnung mit Endzeitanzeige" (215 530).

Eine Verlagerung der Spannungsquelle für die Elektrolyse in den elektrolytischen Einschluß beschreibt die Anmeldung "Anordnung zur Strahlungs - Zeit - Integration für optische und ionisierende Strahlung" (GOIT/214 551), während die Spannungserzeugung mittels Thermoelementen in der Erfindungsanmeldung "Anordnung zur Temperatur - Zeit - Messung" (214 621) beschrieben wird. Weitere Erfindungsanmeldungen betreffen die Dotierung des Elektrolyten, elektronische Anordnungen zur Ansteuerung von Leuchtdioden und Flüssigkristallanzeigen und technologische Vereinfachungen für die Herstellung.

Allen beschriebenen und bekannten Anordnungen ist aber gemeinsam, daß nach dem Durchlauf der konstruktiv vorgegebenen Wegstrecke die Meßzeit beendet ist. In den Fällen, wo der Einschluß während des Durchlaufs in seiner Zusammensetzung nicht verändert wird, kann das Mikrocouloimeter dadurch wieder in seinen Ausgangszustand zurückversetzt werden, daß die Spannung an den Elektrolyseelektroden umgepolt wird. Der Rücklauf kann durch einen höheren Strom beschleunigt werden, der jedoch in den meisten Fällen wegen der Gefahr der Gasbildung 0,2 mA nicht überschreiten darf, so daß sich Rücklaufzeiten von etwa 10 Stunden ergeben. Diese Werte sind natürlich je nach konstruktiver Auslegung unterschiedlich.

Zur Vereinfachung des Rückstellvorganges im praktischen Betrieb haben die unter der Bezeichnung "Indachron" produzierten Betriebsstundenzähler die geometrische Form von Feinsicherungen, die nach dem Ablauf der Meßzeit aus der Halterung herausgenommen werden können. Dadurch ist einerseits ihr sofortiger Ersatz in der Meßschaltung und andererseits ein problemloser Polwechsel möglich. Schwierigkeiten treten jedoch dann auf, wenn der Meßvorgang beendet ist, ohne daß ein vollständiger Durchlauf des Einschusses erfolgt ist. Auch diese Elemente erfordern zur Rückstellung eine Zeit von mehreren Stunden.

Ziel der Erfindung

Die Erfindung setzt sich zum Ziel, eine Mikrocoulo-meteranordnung anzugeben, deren elektrolytischer Einschluß an jeder beliebigen Stelle seiner Wegstrecke zwischen den Elektrolyseelektroden manuell von außen auf einen anderen Punkt dieser Wegstrecke verschoben, d.h. auch auf seinen Ausgangspunkt zurückgestellt werden kann.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Quecksilberfüllung so auszubilden, daß sie zusammen mit dem elektrolytischen Einschluß von außen relativ zur Mikrocoulo-meterkapillare verschoben werden kann, ohne daß am eigentlichen Mikrocoulo-meterteil Veränderungen vorgenommen werden.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch eine Anordnung entsprechend der in Figur 1 dargestellten Prinzipskizze gelöst. Sie zeigt im oberen Teil die Mikrocoulo-meterkapillare mit den beiden Quecksilberteilsäulen 1, dem elektrolytischen Einschluß 2 und den beiden Elektrolyseelektroden 3. Diese Quecksilberteilsäulen sind über zwei Schenkel mit einem Quecksilberreservoir im unteren Teil der Anordnung verbunden und münden in die beiden Quecksilberreservoirteile 4. Diese Teile werden getrennt durch einen Zwischenraum, der

von einer elektrisch isolierenden Flüssigkeit 5 und einem in ihr schwimmenden, nichtleitenden magnetischen Körper 6 gebildet wird.

Zur Erläuterung der Wirkungsweise dieser Anordnung sei zunächst angenommen, daß die beiden mit Quecksilber gefüllten Schenkel, die die Quecksilberteilsäulen 1 der Mikrocoulo-meteranordnung mit den Quecksilberreservoirteilen 4 verbinden, abgeriegelt wären. Dann handelt es sich zwischen den Elektroden 3 um das an sich bekannte Mikrocoulo-meter, und der Einschluß 2 würde sich beim Fließen eines Elektrolysestromes je nach Stromrichtung durch den Abbau der anodischen bei gleichzeitigem Aufbau der katodischen Teilsäule nach rechts bzw. links verschieben. Dieser Vorgang würde beendet sein, wenn die Anodenelektrode erreicht ist.

Denkt man sich nun die angenommene Abriegelung entfernt, d.h. eine Anordnung entsprechend Figur 1, so wird der eben beschriebene Vorgang nicht beeinflusst, da die isolierende Flüssigkeit 5 und der nichtleitende magnetische Körper 6 einen Stromfluß über diesen unteren Teil der Anordnung verhindern. Nun ist es aber möglich, durch ein äußeres Magnetfeld, schematisch dargestellt durch den Magnet 7, eine Kraft auf den magnetischen Körper 6 auszuüben und ihn nach rechts oder links zu verschieben. Damit wird aber gleichzeitig das Quecksilberreservoir 4 verschoben, das über die Schenkel die Quecksilberteilhälften 1 zusammen mit dem elektrolytischen Einschluß 2 bewegt.

Würde der elektrolytische Prozeß im eigentlichen Coulometerteil stets in einer Richtung verlaufen, so könnte eine solche Rückstellung so oft vorgenommen werden, bis der Quecksilbervorrat in dem mit der Anode verbundenen Quecksilberteil aufgebraucht ist. Dies hängt maßgeblich von dem Verhältnis der Quecksilbermenge im Reservoirteil zur Quecksilbermenge im Coulometerteil ab. In einem solchen Fall wäre es zweckmäßig, den Zwischenraum 5,6 möglichst weit in Katodennähe anzuordnen. Dann würde im Extremfall die gesamte

Quecksilbermenge im Reservoir zum Nachstellen zur Verfügung stehen. Denkbar ist aber auch der Fall, daß zu irgendeinem geeigneten Zeitpunkt, etwa nach Beendigung einer Meßreihe, umgepolt wird und das Reservoir in entgegengesetzter Richtung aufgebraucht wird. Der Zeitabschnitt ist unkritisch, weil davon ausgegangen wird, daß die Quecksilbermenge im Reservoir bis zu zehnmal größer ist als die Quecksilbermenge im Coulometerteil und bis zum Aufbrauchen der jeweiligen Vorratsmenge im Reservoir der Zwischenraum in der angegebenen Weise rückgestellt werden kann.

Die Beschreibung der Wirkungsweise zeigt somit, daß bei voller Beibehaltung des Wirkungsprinzips des Mikrocouloimeters die bisher zeitaufwendige elektrische Rückstellung nicht mehr erforderlich ist, sondern eine sofortige manuelle Rückstellung vorgenommen werden kann.

Im Mikrocouloimeterteil lassen sich auch bekannte Erweiterungen wie das Anbringen zusätzlicher Elektroden, das Einbringen von Schwimmkörpern, Strahlungsdetektoren usw. in den elektrolytischen Einschluß und die daraus resultierenden erweiterten Anwendungen realisieren.

Um ungewollte Verschiebungen des Zwischenraumes im Reservoir durch Lageänderungen der gesamten Anordnung und Erschütterungen zu vermeiden, können die Schenkel zwischen den Teilsäulen 1 und den Reservoirteilen 4 in Figur 1 verengt werden. Es ist aber auch möglich, den Magnet 7 im Reservoirteil zu befestigen und dadurch den magnetischen Körper 6 zu fixieren. Der magnetische Körper kann ein Ferrit sein, der in dieser Anordnung als praktisch nichtleitend angesehen werden kann. Er kann zusätzlich mit einer Schutzschicht überzogen werden, um chemische Reaktionen zu verhindern. Von der isolierenden Flüssigkeit, in der dieser magnetische Körper schwimmt, wird lediglich gefordert, daß sie chemisch nicht mit dem Quecksilber reagiert. Wenn der Einsatz auch bei höheren Temperaturen erfolgen soll, so ist die Wärmedehnung mit den übrigen Materialien der Anordnung abzustimmen.

Ausführungsbeispiel

In einem ausgeführten Beispiel betrug die Länge der Coulometerkapillare 32 mm. Sie hatte in der Kapillare einen Durchmesser von 0,1 mm. Der Durchmesser des Glasröhrchens, in dem sich das Quecksilberreservoir befand, betrug innen 1 mm. Ohne Berücksichtigung des größeren Zwischenraumes im Reservoirteil verhalten sich die Quecksilbervolumina im Coulometer zum Reservoir wie die Innendurchmesser, d.h. im angegebenen Beispiel wie 1 : 10. Der elektrolytische Einschluß durchlief bei einem Strom von $3,2 \mu\text{A}$ die gesamte Kapillare in 2000 h. Die Rückstellung erfolgte durch Verschieben des magnetischen Körpers um ca. 3 mm.

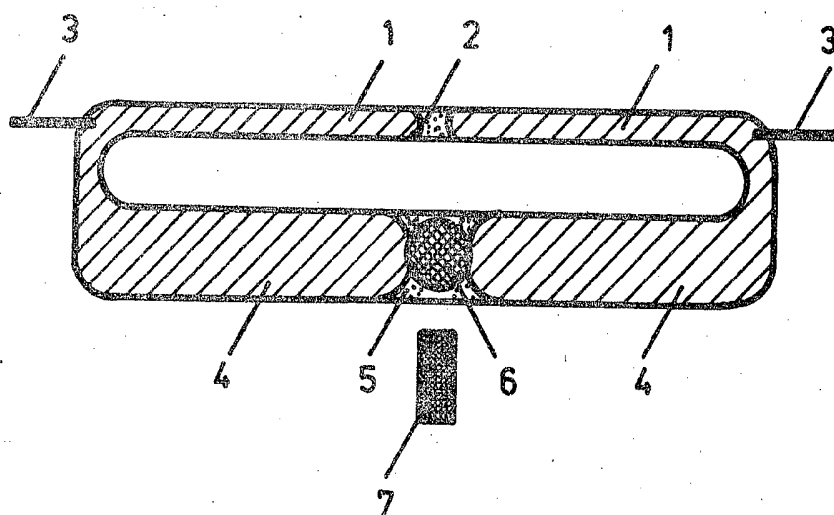
Unter der Voraussetzung, daß der Meßzyklus jeweils voll durchlaufen wird, gewährleistet dieses Reservoir somit 10 Rückstellungen, d.h. eine Betriebszeit von 20 000 Stunden. Tatsächlich ist diese Zeit aber beträchtlich größer, da nur in wenigen Fällen die Meßzeit dem vollen Durchlauf des elektrolytischen Einschlusses entspricht. Wenn Messungen mit Vertauschung der Polarität durchgeführt werden, füllt sich der aufgebrauchte Reservoirteil wieder auf.

Es kann als bekannt vorausgesetzt werden, daß Coulometer mit maximalen Meßzeiten bis 10 000 Stunden üblich sind, wobei der Strom durch die Anordnung entsprechend herabgesetzt werden muß; im vorliegenden Beispiel auf $0,64 \mu\text{A}$. In diesem Falle wäre das Reservoir erst nach 100 000 Stunden aufgebraucht. Die Anzeigegenauigkeit verringert sich dann entsprechend.

Erfindungsanspruch

1. Rückstellbares Mikrocouloimeter, bestehend in an sich bekannter Weise aus einer mit Quecksilber gefüllten Kapillare mit einem Einschluß aus einem wäßrigen Elektrolyt und in die Kapillare ragenden Elektroden, gekennzeichnet dadurch, daß die Quecksilberteilsäulen über offene Kapillarenenden mit einem Quecksilberreservoir verbunden sind, das durch einen von außen verschiebbaren, den Stromkreis trennenden isolierenden Zwischenraum in zwei Teilreservoir geteilt wird.
2. Rückstellbares Mikrocouloimeter gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß der isolierende Zwischenraum im Reservoir einen nichtleitenden magnetischen Körper enthält.
3. Rückstellbares Mikrocouloimeter gemäß Punkt 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß die Lage des magnetischen Körpers im Reservoir durch einen äußeren Permanentmagnet fixiert wird.

Hierzu 1 Seite Zeichnungen



Figur 1