



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

57271

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 42 I, 3/05

Zgłoszono: 16.III.1967 (P 119 503)

Pierwszeństwo: 17—24.IX.1966 Wystawa
Przyrządów Pomiarowych
w Warszawie, Polska

MKP G 01 n 27/48

Opublikowano: 25.IV.1969

UKD

Współtwórcy wynalazku: prof. dr Wiktor Kemula, dr Barbara Behr,
mgr inż. Witold Rytzel

Właściciel patentu: Polska Akademia Nauk (Instytut Chemii Fizycznej),
Warszawa (Polska)

Urządzenie do polarografii zmiennoprądowej, szczególnie do pomiaru pojemności właściwej elektrycznej warstwy podwójnej na kapiącej kroplowej elektrodzie rtęciowej

1

Przedmiotem wynalazku jest urządzenie do polarografii zmiennoprądowej, szczególnie do pomiaru pojemności właściwej elektrycznej warstwy podwójnej na kapiącej kroplowej elektrodzie rtęciowej w nieobecności depolaryzatorów na zasadzie próbkowanego pomiaru wartości prądu zmiennego.

Znane są urządzenia do pomiaru pojemności elektrycznej warstwy podwójnej wykorzystujące metodę kompensacyjną w układzie mostka RC — są one najdokładniejsze ze stosowanych dotychczas urządzeń. Jednak są to urządzenia zbyt czasochłonne, aby można je było stosować do celów analitycznych, gdyż wymagają zdejmowania krzywej punkt po punkcie.

Znane są również urządzenia wykorzystujące ciągły pomiar prądu zmiennego. Wykonywane są one w dwóch odmianach. W pierwszej wersji urządzenia dokonują pomiaru średniej wartości prądu zmiennego, który jest funkcją czasu kapiącej kroplowej elektrody rtęciowej oraz przebiegu zmian pojemności właściwej w czasie narastania kropli. Obliczenie zmian pojemności właściwej na podstawie tych pomiarów wymaga dodatkowo pomiaru czasu trwania kropli w funkcji potencjału elektrody i składu roztworu lub stosowania elektrody z regulowanym (wymuszonym) czasem trwania kropli, co jest związane z pewnymi trudnościami pomiarowymi.

2

Ponadto, w przypadku gdy równowaga adsorpcji nie ustala się dostatecznie szybko i pojemność właściwa zmienia się w czasie trwania kropli, tylko w szczególnych przypadkach wielkość mierzona daje się przeliczyć na pojemność właściwą. Urządzenia tego typu mogą być zaopatrzone w elektromechaniczne mechanizmy bramkujące rejestrator, które jednak wymagają również wymuszonego obrywania kropli i praktycznie mogą być stosowane tylko do rejestratorów typu kompensacyjnego.

W drugiej wersji urządzenia wykorzystują wiążącą kroplową elektrodę rtęciową. Przy stosowaniu takiej elektrody wymagane jest stosowanie odczynników o znacznie wyższej czystości niż w przypadku elektrody kapiącej. Ponadto są trudności z uzyskaniem prawidłowo działającej wiążącej elektrody, zwłaszcza w rozpuszczalnikach organicznych.

Wynalazek stawia sobie za cel skonstruowanie urządzenia, które pozwalałoby na ciągły pomiar wartości pojemności właściwej elektrycznej warstwy podwójnej w określonym momencie wzrostu kapiącej kroplowej elektrody rtęciowej, bez dodatkowych kłopotliwych urządzeń mechanicznych. W szczególności powinno zapewnić współpracę z dowolnym rejestratorem lub innym przyrządem wskazującym oraz uniezależnienie pomiaru od czasu trwania kropli. Ponadto powinno umożliwić oznaczanie analityczne substancji organicznych o

małych stężeniach w szerszym niż dotychczas zakresie.

Cel ten według wynalazku został osiągnięty przez zastosowanie w znanym urządzeniu, elektronicznego układu bramkującego wyzwalanego w momencie spadku poprzedniej kropli, załączonego na wyjściu układu detekcyjnego. Wyjście układu bramkującego jest połączone z układem wyjściowym utrzymującym praktycznie stałe napięcie między poszczególnymi pomiarami bramkowanymi, dzięki czemu uzyskuje się tłumienie oscylacji napięcia wyjściowego.

Zastosowanie pomiaru prądu w określonym stadium wzrostu kropli, a tym samym pomiaru wartości pojemności właściwej elektrycznej warstwy podwójnej, daje lepsze wyniki ze względu na większą czułość niż przy zastosowaniu pomiaru prądu średniego, co ma szczególnie ważne znaczenie w odniesieniu do substancji organicznych o małych stężeniach.

Urządzenie według wynalazku zostanie objaśnione bliżej na przykładzie wykonania przedstawionym na rysunku, na którym fig. 1 przedstawia schemat blokowy urządzenia, a fig. 2a do 2g przebiegi napięcia.

Badany roztwór znajduje się w naczynku 5 z kapiącą elektrodą rtęciową. Obwód elektrodowy zasilany jest napięciem stałym z regulowanego źródła 4 oraz zmiennym napięciem pomiarowym z generatora 1 poprzez transformator 2. Spadek napięcia zmiennego, proporcjonalny do pojemności elektrycznej warstwy podwójnej na elektrodzie rtęciowej, uzyskiwany jest na zmiennym skokowo oporniku pomiarowym 3 i wzmacniany we wzmacniaczu elektrycznym 6. Poprzez zmianę wartości opornika 3 uzyskuje się zmianę czułości aparatury.

Pojawiające się w wyniku działania obwodu elektrodowego napięcie na oporniku 3 a tym samym na wyjściu wzmacniacza 6, ma kształt przebiegu oscylacji narastających przedstawionych na fig. 2a. Na wyjściu detektora liniowego 7 pojawia się napięcie przedstawione na fig. 2b. Gwałtowny uskok napięcia (fig. 2c) w chwili t_1 , będący wynikiem zerwania się kropli, jest następnie różniczkowany w układzie różniczkującym 11 układu 15 formowania impulsów sterujących bramką 8 i wyzwalają monostabilny generator czasu opóźnienia 12, który daje impuls o regulowanym czasie trwania przedstawiony na fig. 2d.

W chwili t_2 tylne zbocze impulsu generatora 12, jest różniczkowane w układzie różniczkującym 13

i daje impuls przedstawiony na fig. 2e, który wyzwalają generator 14 impulsów bramkujących (fig. 2f) i otwiera bramkę 8. Napięcie z detektora 7 przedostaje się wtedy poprzez bramkę 8 na stopień wyjściowy 9 jedynie w czasie trwania impulsu bramkującego to jest od chwili t_2 (fig. 2g). W przerwach między impulsami bramkującymi, to jest między t_3 i t_4 , napięcie na wyjściu układu wyjściowego 9 jest praktycznie utrzymywane na stałym poziomie dzięki zastosowaniu na wyjściu bramki 8 układu RC o stałej czasu wielokrotnie większej niż okres repetycji pomiaru.

Uzyskane na wyjściu urządzenia napięcie pozwala na obserwację i rejestrację przebiegu za pomocą przyrządów cyfrowych bądź analogowych. Oczywiście możliwe jest również stosowanie drugiego detektora 7a. W takim przypadku układ różniczkujący 11 układu 15 połączony jest jedynie z wyjściem detektora 7a. Przy takim rozwiązaniu wymaga się od detektora 7 jedynie liniowości, zaś detektor 7a musi charakteryzować się małą stałą czasu detekcji.

Zastrzeżenia patentowe

1. Urządzenie do polarografii zmiennoprądowej, szczególnie do pomiaru pojemności właściwej elektrycznej warstwy podwójnej na kapiącej kroplowej elektrodzie rtęciowej, składające się z generatora zasilającego, wzmacniacza i detektora, znamiennie tym, że na wyjściu detektora (7) włączony jest układ bramkujący (8) wyzwalany układem (15) formowania impulsów sterujących bramką (8).
2. Urządzenie według zastrz. 1, znamiennie tym, że na wyjściu układu bramki (8) włączony jest układ całkujący (RC) oraz układ wyjściowy (9).
3. Urządzenie według zastrz. 1, znamiennie tym, że układ (15) formowania impulsów sterujących składa się z układu różniczkującego ((11), generatora (12) opóźniających impulsów prostokątnych, drugiego układu różniczkującego (13) oraz generator (14) impulsów bramkujących, połączonych łańcuchowo.
4. Odmiana urządzenia według zastrz. 1, znamiennie tym, że na wyjściu wzmacniacza włączony jest drugi detektor (7a), którego wyjście połączone jest z wejściem układu (15) formowania impulsów sterujących.

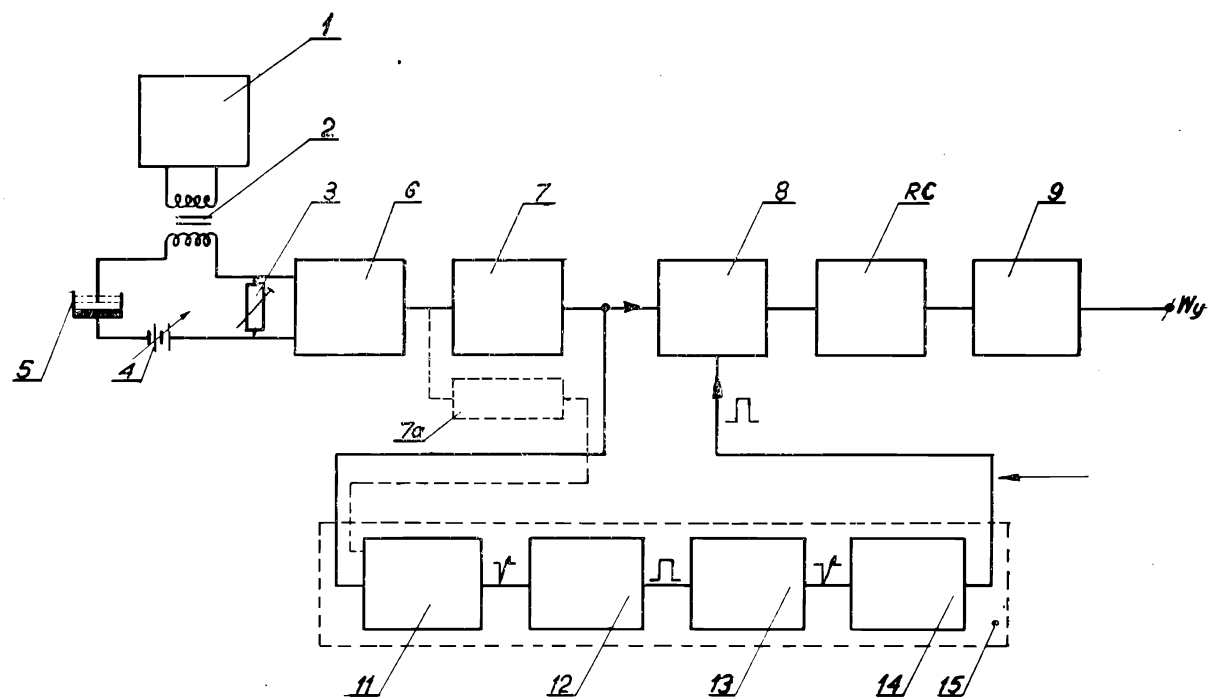


Fig. 1

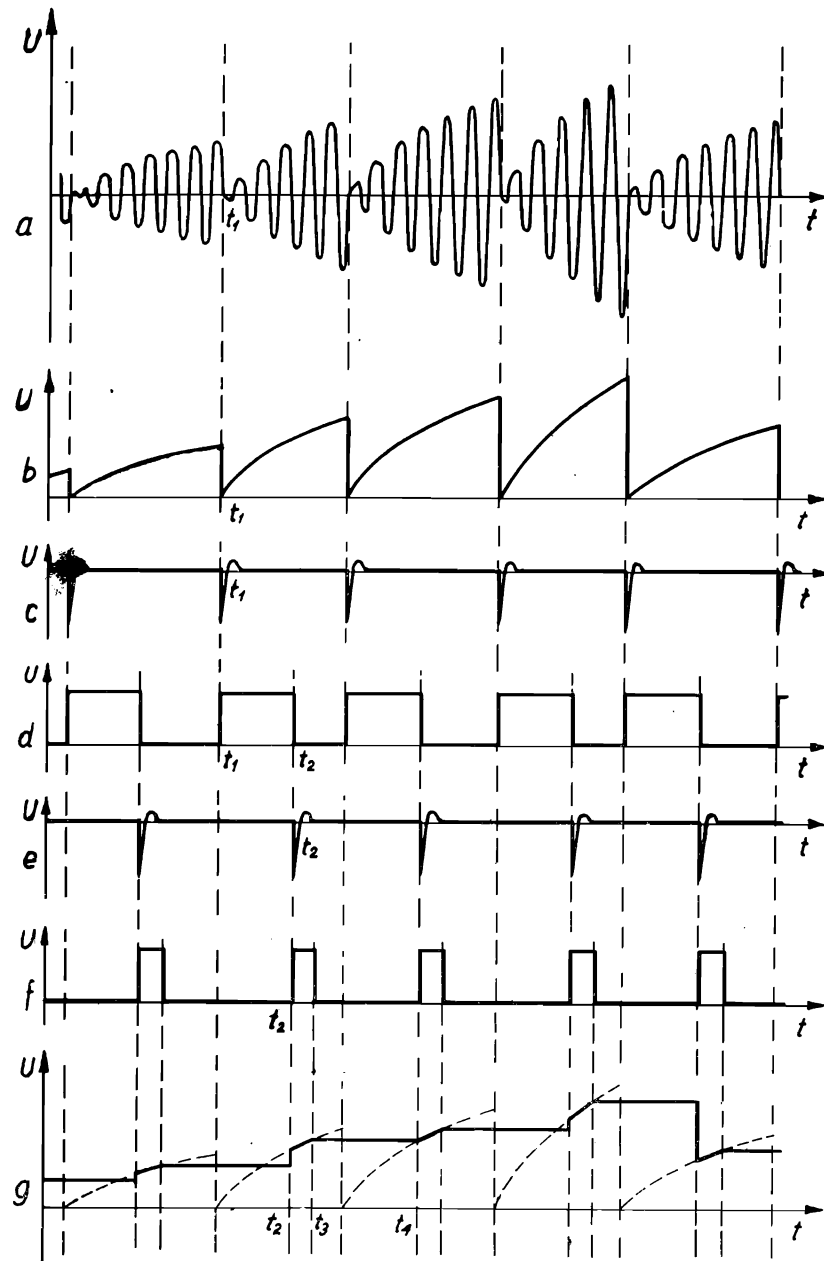


Fig. 2