



Patent dodatkowy

do patentu nr _____

Zgłoszono: 22. 04. 78 (P. 206 302)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 28. 01. 80

Opis patentowy opublikowano: 02. 01. 1983

Int. Cl.² G01N 27/48



Twórcy wynalazku: Andrzej Łompieś, Zdzisław Stefaniak, Witold Rytteł

Uprawniony z patentu: Centralny Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Aparatury Badawczej i Dydaktycznej „COBRABiD”,
Warszawa (Polska)

Polarograf stało- i zmiennoprądowy

1

Przedmiotem wynalazku jest polarograf stało i zmiennoprądowy stosowany zwłaszcza do polarografii analitycznej i pomiaru pojemności elektrycznej warstwy podwójnej.

Stan techniki. Znane dotychczas polarografy stało- i zmiennoprądowe składają się z układów zasilania obwodu elektrochemicznego, układów elektronicznych toru zmiennoprądowego, układów elektronicznych toru stałoprądowego, rejestratora analogowego, rejestrującego zmiany prądu w czasie. Niedogodnością takich polarografów jest brak układów pomiaru chwilowej wartości prądu, co uniemożliwia pomiar pojemności właściwej elektrycznej warstwy podwójnej na kapiącej elektrodzie rtęciowej oraz rejestracją polarogramów jako zmiany prądu w czasie, niezależnie od zmian potencjału elektrody badanej.

Jeden z takich polarografów jest utworzony następująco. Układ zasilania obwodu elektrochemicznego, służący do wymuszania zmian potencjałów elektrody badanej oraz do generacji i zasilania obwodu elektrod napięciem zmiennym o małej amplitudzie, jest połączony ze zmiennym skokowo rezystorem pomiarowym. Końcówka tego rezystora, połączona jest z jedną z elektrod, jest połączona również z wejściem wzmacniacza prądu stałego i z wejściem wzmacniacza prądu zmiennego. Wyjście wzmacniacza prądu stałego jest połączone przełącznikiem z wejściem stopnia wyjściowego, a ten z kolei połączony z rejestratorem analogowym.

2

Natomiast wyjście wzmacniacza prądu zmiennego jest połączone z wejściem układu detekcji amplitudy, przy czym wyjście układu detekcji amplitudy jest połączone przełącznikiem z wejściem stopnia wyjściowego. Prąd płynący przez układ elektrod, wywołuje spadek napięcia na rezystorze pomiarowym. Spadek napięcia na rezystorze pomiarowym jest wzmacniany we wzmacniaczu prądu stałego, który łącznie z układem wyjściowym i rejestratorem stanowią tor stałoprądowy polarografu.

W polarografii zmiennoprądowej układ funkcjonuje podobnie z tym, że tor zmiennoprądowy polarografu stanowią wzmacniacz prądu zmiennego, układ detekcji amplitudy oraz połączony przełącznik wspólny człon dla obu torów, składający się z układu wyjściowego i rejestratora.

Polarograf zmiennoprądowy, mierzący i rejestrujący chwilową wartość prądu jest utworzony z układu zasilania obwodu elektrochemicznego, układów elektronicznych toru zmiennoprądowego oraz układu bramkującego, które są połączone następująco.

W obwód zasilania układu elektrod jest włączony rezystor pomiarowy, którego jedna końcówka, łącząca się z jedną z tych elektrod, jest połączona z wejściem wzmacniacza prądu zmiennego. Wyjście tego wzmacniacza jest połączone z wejściem detektora amplitudy, którego wyjście z kolei jest połączone z pierwszym wejściem układu bramkującego i z wejściem układu formowania impulsu.

sów, przy czym wyjście układu formowania impulsów jest połączone z drugim wejściem układu bramkującego. Wyjście układu bramkującego jest połączone z wejściem układu wyjściowego. Wyjście układu wyjściowego jest połączone z rejestratorem analogowym.

Polarograf działa następująco. Badany roztwór znajduje się w naczyniu z kapiącą elektrodą rtęciową, tworząc łącznie z tą elektrodą obwód elektrochemiczny. Obwód jest zasilany z układu zasilania składającego się z elektronicznego źródła napięcia polaryzacji i generatora zmiennego napięcia pomiarowego. Spadek napięcia zmiennego na rezystorze pomiarowym jest wzmacniany we wzmacniaczu prądu zmiennego, przy czym ten spadek napięcia jest odwrotnie proporcjonalny do impedancji układu elektronicznego.

Napięcie wyjściowe wzmacniacza jest podane na liniowy detektor amplitudy. Gwałtowny uskok napięcia na wyjściu detektora, będący wynikiem zerwania kropli, jest następnie podany na układ formowania.

W układzie formowania przebieg napięcia wyjściowego z detektora jest różniczkowany, a impuls będący wynikiem różniczkowania wyzwala monostabilny generator czasu opóźnienia tego układu i po zaniku impulsu opóźniającego otwiera układ bramkujący, dokonując pomiaru chwilowej wartości prądu. Napięcie z detektora przedostaje się przez układ bramkujący na układ wyjściowy jedynie w czasie trwania impulsu otwierającego ten układ bramkujący.

Napięcie z układu wyjściowego jest podane na rejestrator analogowy, który rejestruje polarogram w postaci zależności prądu od czasu.

Wadą znanych polarografów jest brak możliwości zarejestrowania, na jednym arkuszu papieru, we wspólnej skali potencjałów elektrody badanej, polarogramu stałoprądowego i wybranego polarogramu zmiennoprądowego, bądź polarogramów zmiennoprądowych dotyczących składowej rzeczywistej i pojemnościowej, przy czym należy zaznaczyć, że określenie podstawowych wielkości w polarografii stało- i zmiennoprądowej, zwłaszcza stosowanej w analizie jakościowej, wymaga dokładnej znajomości potencjału na wykresie polarograficznym. Dodatkową wadą tych polarografów jest zastosowanie rejestratorów analogowych z mechanicznym napędem taśmy, co nie zapewnia współbieżności ruchu papieru ze zmianami napięcia polaryzacji i nie umożliwia rejestracji krzywych cyklicznych.

Istota wynalazku. Obwód elektroniczny jest połączony z zaciskami wyjściowymi potencjostatu.

Pierwszy zacisk wyjściowy potencjostatu jest połączony z anodą obwodu elektrochemicznego. Drugi zacisk wyjściowy potencjostatu jest połączony z elektrodą odniesienia tego obwodu, a trzeci zacisk wyjściowy potencjostatu jest połączony z katodą tego obwodu. Między anodą i elektrodą odniesienia obwodu elektrochemicznego jest włączony pierwszy przełącznik.

Pierwsze wejście potencjostatu jest połączone z pierwszym wyjściem generatora funkcji, wyprowadzającym sygnał sinusoidalny. Drugie wejście

potencjostatu jest połączone z elektronicznym źródłem napięcia polaryzacji, z pierwszym stykiem drugiego przełącznika załączającego woltomierz cyfrowy i z wejściem X rejestratora XY, przy czym drugi styk drugiego przełącznika służy do podłączenia woltomierza cyfrowego do katody obwodu elektrochemicznego celem pomiaru potencjału samopolaryzacji katody.

Wyjście potencjostatu jest połączone z wejściem wzmacniacza prądu zmiennego i przełącznie, za pomocą pierwszego styku trzeciego przełącznika, z pierwszym wejściem układu wyjściowego.

Wyjście wzmacniacza prądu zmiennego jest połączone z pierwszym wejściem układu formowania impulsów oraz z pierwszym wejściem detektora fazoczułego, przy czym drugie wejście tego detektora jest połączone przełącznie, za pomocą czwartego przełącznika, z drugim wyjściem generatora funkcji wyprowadzającym przebieg odniesienia w postaci fali prostokątnej będącej w fazie z sygnałem sinusoidalnym lub przesuniętej o dwieście siedemdziesiąt stopni w stosunku do tego sygnału.

Pierwsze wyjście detektora fazoczułego jest połączone przełącznie z pierwszym wejściem układu wyjściowego za pomocą drugiego styku trzeciego przełącznika.

Wyjście układu formowania impulsów jest połączone z drugim wejściem układu wyjściowego.

Wyjście układu wyjściowego jest połączone z wejściem Y rejestratora XY. Układ wyjściowy jest utworzony z układu bramkującego i szeregowo z nim połączonego stopnia wyjściowego, przy czym pierwsze wejście układu bramkującego i wyjście tego układu są zwierane elektronicznie.

Pierwsze wejście układu bramkującego jest jednocześnie pierwszym wejściem układu wyjściowego. Drugie wejście układu bramkującego jest jednocześnie drugim wejściem układu wyjściowego, a wyjście stopnia wyjściowego jest wyjściem układu wyjściowego.

Przykład wykonania. Polarograf według wynalazku, w przykładzie wykonania, jest przedstawiony na rysunku w postaci układu blokowego.

Anoda trójelektrodowego obwodu elektrochemicznego 1 jest połączona z pierwszym zaciskiem wyjściowym A potencjostatu 2. Elektroda odniesienia tego obwodu 1 jest połączona z drugim zaciskiem wyjściowym EO potencjostatu 2, a katoda tego obwodu jest połączona z trzecim zaciskiem wyjściowym K potencjostatu 2. Między anodą i elektrodą odniesienia obwodu elektrochemicznego jest włączony pierwszy przełącznik P1 automatycznie zwierający zaciski wyjściowe A i EO w przypadku odłączenia elektrody odniesienia, zabezpieczając obwód elektrochemiczny przed uszkodzeniem.

Pierwsze wejście potencjostatu 2 jest połączone z pierwszym wyjściem generatora 3 funkcji wyprowadzającym sygnał sinusoidalny. Drugie wejście potencjostatu 2 jest połączone z elektronicznym źródłem 4 napięcia polaryzacji, z pierwszym stykiem P2a drugiego przełącznika P2, załączającego woltomierz cyfrowy 5 do tego wejścia oraz jest połączone z wejściem X rejestratora 6 XY, przy czym drugi styk P2b drugiego przełącznika

P2 służy do podłączenia tego woltomierza 5 do katody obwodu elektrochemicznego.

Wyjście potencjostatu 2 jest połączone z wejściem wzmacniacza 7 prądu zmiennego i przełączanie z pierwszym wejściem układu wyjściowego 8 za pomocą pierwszego styku P3a trzeciego przełącznika P3.

Wyjście wzmacniacza 7 prądu zmiennego jest połączone z pierwszym wejściem układu formowania impulsów 10 oraz z pierwszym wejściem detektora fazoczułego 9, przy czym drugie wejście tego detektora 9 jest połączone przełączanie z drugim wyjściem generatora 3 funkcji za pomocą czwartego przełącznika P4.

Drugie wyjście generatora 3 funkcji wyprowadza przebieg odniesienia w postaci fali prostokątnej będącej w fazie z sygnałem sinusoidalnym tego generatora 3 lub przesuniętej o dwieście siedemdziesiąt stopni w stosunku do tego sygnału.

Pierwsze wyjście detektora fazoczułego 9 jest połączone przełączanie z pierwszym wejściem układu wyjściowego 8 za pomocą drugiego styku P3b trzeciego przełącznika P3.

Wyjście układu 10 formowania impulsów jest połączone z drugim wejściem układu wyjściowego 8. Wyjście układu wyjściowego 8 jest połączone z wejściem Y rejestratora 6 XY. Układ wyjściowy 8 jest utworzony z układu bramkującego 11 i szeregowo z nim połączonego stopnia wyjściowego 12.

Pierwsze wejście układu bramkującego 11 i wyjście tego układu 11 są zwierane elektronicznie kluczem K1. Pierwsze wejście układu bramkującego 11 jest jednocześnie pierwszym wejściem układu wyjściowego 8, a drugie wejście tego układu 11 jest jednocześnie drugim wejściem układu wyjściowego 8. Wyjście stopnia wyjściowego 12 jest wyjściem układu wyjściowego 8.

Polarograf według wynalazku działa następująco. Obwód elektrochemiczny 1 jest zasilany za pośrednictwem potencjostatu 2 narastającym lub opadającym monotonicznie napięciem stałym. Źródłem tego napięcia jest elektroniczne źródło 4 napięcia polaryzacji, którego napięcie wyjściowe jest wskazywane przez woltomierz cyfrowy 5, podłączony za pomocą pierwszego styku P2a drugiego przełącznika P2.

Potencjostat 2 kompensuje spadki napięcia na rezystancji badanego roztworu i utrzymuje potencjał katody względem otaczającego roztworu o wartości zgodnej z wartością napięcia podanego ze źródła 4.

W przypadku stosowania polarografii zmiennoprądowej na monotonicznie narastające napięcie stałe jest nałożony przebieg napięcia sinusoidalnego o małej amplitudzie, pobrany z pierwszego wyjścia generatora 3 funkcji. Składowa zmienna napięcia wyjściowego z potencjostatu 2 jest wzmacniona przez wzmacniacz 7 prądu zmiennego i poddana detekcji fazowej w detektorze fazoczułym 9, sterowanym przez drugie wejście przebiegiem z generatora 3, co umożliwia odrębny pomiar składowej rzeczywistej i składowej pojemnościowej prądu zmiennego. Sygnał z wyjścia detektora fazoczułego 9 jest podany na pierwsze wejście układu wyjściowego 8 poprzez drugi styk P3b, przełącznika P3 z tym że w przypadku polarografii zmiennoprądo-

wej z pomiarem średniej wartości prądu, sygnał ten jest podany na wejście stopnia wyjściowego 12 poprzez zwarty elektronicznie klucz K1, natomiast w przypadku polarografii zmiennoprądowej z pomiarem chwilowej wartości prądu, sygnał ten jest podany na pierwsze wejście układu bramkującego 11 przy otwartym kluczu elektronicznym K1, a następnie na stopień wyjściowy 12.

Układ bramkujący 11 umożliwia pomiar chwilowej wartości prądu metodą próbkiowania jego wartości po określonym czasie wzrostu kropli kaplającej elektrody rtęciowej obwodu elektrochemicznego 1. Po zerwaniu kropli, układ 10 formowania impulsów wytwarza impuls czasu opóźnienia, a następnie krótki impuls pomiaru chwilowej wartości, otwierający układ bramkujący 11 poprzez drugie wejście tego układu 11, który utrzymuje stały poziom napięcia wyjściowego do następnego pomiaru wartości chwilowej.

W przypadku polarografii stałoprądowej napięcie wyjściowe z potencjostatu 2 jest podane na wejście stopnia wyjściowego 12 poprzez pierwszy styk P3a przełącznika P3 i zwarty klucz elektroniczny K1.

Napięcie wyjściowe z układu wyjściowego 8, proporcjonalne w przypadku polarografii stałoprądowej do prądu płynącego przez obwód elektrochemiczny 1, w przypadku polarografii zmiennoprądowej proporcjonalne do wartości średniej bądź chwilowej amplitudy prądu zmiennego, jest podane na wejście Y rejestratora 6 XY. Przebieg zmian tego napięcia w funkcji potencjału elektrody badanej — katody — względem otaczającego roztworu stanowi polarogram, będący wynikiem analizy polarograficznej.

Na wejście X rejestratora 6 XY jest podane napięcie wyjściowe elektronicznego źródła 4 napięcia polaryzacji, co realizuje odwzorowanie polarogramów w jednoznacznej skali potencjałów elektrody badanej również przy nieliniowym przebiegu tego potencjału przy rejestrowaniu krzywych cyklicznych i daje możliwość wykonania w tym samym układzie współrzędnych różnych polarogramów badanego roztworu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Polarograf stało i zmiennoprądowy z badanym obwodem elektrochemicznym, podłączonym do zacisków wyjściowych potencjostatu, mający wyjście tego potencjostatu połączone z wejściem wzmacniacza prądu zmiennego, wyjście wzmacniacza prądu zmiennego połączone z pierwszym wejściem układu formowania impulsów oraz z pierwszym wejściem detektora fazoczułego, pierwsze wyjście detektora fazoczułego połączone przełączanie z pierwszym wejściem układu wyjściowego, wyjście układu formowania impulsów połączone z drugim wejściem układu wyjściowego oraz mający elektroniczne źródło napięcia polaryzacji, przy czym układ wyjściowy jest utworzony z układu bramkującego połączonego szeregowo ze stopniem wyjściowym, z tym że pierwsze wejście układu bramkującego jest pierwszym wejściem układu wyjściowego, drugie wejście układu bramkującego jest

drugim wejściem układu wyjściowego, a wyjście stopnia wyjściowego jest wyjściem układu wyjściowego, **znamienny tym**, że pierwsze wejście potencjostatu (2) jest połączone z pierwszym wyjściem znanego generatora (3) funkcji wyprowadzającym sygnał sinusoidalny, drugie wejście potencjostatu (2) jest połączone z elektronicznym źródłem (4) napięcia polaryzacji, przełącznie ze znanym woltomierzem cyfrowym (5) za pomocą pierwszego styku (P2a) drugiego przełącznika (P2) i z wejściem X (X) znanego rejestratora (6), XY, wyjście potencjostatu (2) jest połączone przełącznie z pierwszym wejściem układu wyjściowego (8), wyjście układu wyjściowego (8) jest połączone z wejściem Y (Y) rejestratora (6) XY, drugie wejście detektora fazoczułego (9) jest połączone przełącznie za pomocą czwartego przełącznika (P4) z drugim wyjściem generatora (3) funkcji wyprowadzającym prze-

bieg odniesienia w postaci fali prostokątnej będącej w fazie z sygnałem sinusoidalnym lub przesuniętej o dwieście siedemdziesiąt stopni w stosunku do tego sygnału sinusoidalnego, woltomierz cyfrowy (5) jest połączony przełącznie z katodą obwodu elektrochemicznego (1), za pomocą drugiego styku (P2b) drugiego przełącznika (P2).

2. Polarograf według zastrz. 1, **znamienny tym**, że między anodę i elektrodę odniesienia obwodu elektrochemicznego (1) jest włączony pierwszy przełącznik (P1) zabezpieczający potencjostat (2) przed zniszczeniem w przypadku odłączenia obwodu elektrochemicznego (1) w czasie pracy przyrządu

3. Polarograf według zastrz. 1, **znamienny tym**, że pierwsze wejście układu bramkującego (11) i wyjście tego układu (11) są zwierane kluczem elektronicznym (K1).

