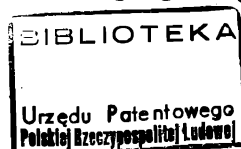


G-01 m 27/48



## POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

# OPIS PATENTOWY

Nr 40545

Kl. 42 1, 3/05

**Centralne Biuro Konstrukcji Kablowych w Ożarowie**  
**Przedsiębiorstwo Państwowe Wyodrębnione**  
**(Wydział Akumulatorów i Baterii \*)**

Poznań, Polska.

**Sposób zwiększania dokładności pomiaru małych fal polarograficznych, zwłaszcza w analizie śladowej, oraz przyrząd do wykonywania tego sposobu**

Patent trwa od dnia 26 marca 1955 r.

W analizie polarograficznej na zawartość składników śladowych mamy do czynienia z fałami o niewielkiej wysokości, pomimo stosowania urządzeń o wysokiej czułości. Ma to miejsce w szczególności przy realizowaniu metod nie obejmujących wydzielania albo stężania składników śladowych, to znaczy w analizach praktycznie bezpośrednich, do których należy np. oznaczanie ołowiu w krwi. Fale uzyskiwane w tego rodzaju analizach odznaczają się niewielkimi wysokościami (rzędu milimetrów) oraz znacznymi niekiedy oscylacjami.

Jak wiadomo z licznych znajdujących się w literaturze rozważań teoretycznych i dyskusji rozrzutu błędów, możliwym jest nieprzekroczenie 2% błędu względnego, pod warunkiem zachowania w określonych granicach wielkości

poszczególnych parametrów wpływających na wynik oznaczenia polarograficznego. W przypadku analizy śladowej brane są pod uwagę granice błędu, jakie nie mogą być przekroczone przy pomiarze wysokości fali, jeżeli zachowaną ma być wspomniana wyżej dokładność oznaczenia. W literaturze podawana jest najczęściej wartość 0,5 — 1%. Oczywiście dokładność taką można uzyskać tylko przy stosunkowo wysokich (co najmniej 50 mm) falach. Wymierzenie natomiast małych fal polarograficznych z taką dokładnością na drodze operacji graficznych jest niemożliwe. Błąd przy mierzeniu wysokości fali na polarogramie spowodowany jest niedokładnością wykreślenia prostej równoległej od minimów i maksimów oscylacji oraz niedokładnością pomiaru odległości między wykreślonymi dwiema prostymi. Na przykład przy wymierzaniu fal, o wysokości 3 mm i oscylacjach czteromilimetrowych (polarogram typowy

\*) Właściciel patentu oświadczył, że twórcą wynalazku jest dr Zbigniew Zagórski.

przy oznaczaniu ołowiu w krwi), nie jest możliwym, nawet przy zachowaniu ostrożności przy kreśleniu, wyznaczenie prostych równoodległych z błędem względnym mniejszym od 10%, podobnie jak i odległości tych prostych. Błędy te sumują się, a oprócz tego zwielokrotniają jeszcze w dwójnasób, ponieważ pomiar wysokości fali wykonywany jest również prymitywnie. przy sporządzaniu wzorców, tak przy metodzie krzywej wzorcowej, jak i przy metodzie dodawania wzorca. Z przybliżonej oceny można zatem wyciągnąć wniosek, że poszczególny pomiar wysokości niewielkiej fali jest obarczony błędem względnym rzędu 30%. Ocenę tę trudno sprawdzić doświadczalnie, ponieważ polarogram po wykreśleniu konstrukcji praktycznie nie może być poddany ponownemu wymierzaniu. W ten sposób zniweczone zostają wysiłki zachowania niezmiennego charakterystyki kapilary, temperatury, lepkości roztworu itd. Błąd 30% (względny) jest oczywiście niedopuszczalny przy śladowych oznaczeniach w analizach metalurgicznych, lekarskich itp.

Celem wynalazku jest zmniejszenie błędu pomiaru wysokości fali jako fragmentu ograniczającego dokładność całej polarograficznej analizy śladowej.

Według wynalazku sposób pomiaru małych fal polarograficznych przeprowadza się, posługując się rzutowaniem polarogramu na płytę powiększalnika, na której układa się papier milimetry, zaopatrzony w skalę. Na powiększony obraz krzywej polarograficznej nakłada się przyrząd z przezroczystego materiału, zaopatrzony w równoległe linie, pozwalające na łatwe oszacowanie wychyleń maksimów i minimów oscylacji fali na polarogramie. Polarogram wskazane jest oczywiście zdejmować na niezbyt grubym papierze fotograficznym, dbając o ostrość i dobry kontrast, przy czym umieszcza się go, emulsją w dół pomiędzy płytkami szklanymi uchwytu dowolnego powiększalnika.

Oprzyrządowanie do przeprowadzenia sposobu jest zatem bardzo proste, gdyż stanowią je zasadniczo zwykły powiększalnik uzupełniony arkuszem papieru milimetryowego i przyrządem do wymierzania wychyleń w postaci przezroczystej płytki z równoległymi liniami.

Na załączonych rysunkach przedstawiono przykładowo na fig. 1 przyrząd do wymierzania wychyleń maksimów i minimów oscylacji fali polarograficznej; fig. 2 — sposób wykonania pomiaru wysokości fali polarograficznej na papierze milimetryowym przy użyciu przyrządu według fig. 1 i przy rzutowaniu za pomocą

powiększalnika obrazu polarogramu na papier milimetry.

Przyrząd *a* według fig. 1 można wykonać z kliszy fotograficznej, którą pozbawiono soli światłoczułych przez wypłukanie w utrwalaczu i na której po wysuszeniu wykreślono na emulsji jedną grubszą linią zerową *b* przebiegającą przez podłużną oś przyrządu oraz po obu stronach linii zerowej *b* — linii 1, 2, 3, 4 itd. w równych od siebie odstępach. Linie 1, 2, 3, 4 itd. jest wskazane kolejno ponumerować lub lepiej każdą wykonać w innym kolorze, najkorzystniej jaskrawym w celu ułatwienia wymierzania wychyleń maksimów i minimów. Przyrząd *a* zamiast linii 1, 2, 3, 4 itd. może posiadać po obu stronach linii zerowej *b* różnobarwne przezroczyste paseczki równej szerokości, stykające się i tworzące granice 1, 2, 3, 4 itd.

W celu wymierzenia małych fal polarograficznych, jak to zachodzi w przypadku analizy śladowej, postępuje się jak opisano poniżej:

Polarogram jak już zaznaczono należy wykonać na niezbyt grubym papierze fotograficznym, dbając szczególnie o ostrość i dobry kontrast. Zaznaczyć należy, że polarogramy rejestrowane samopisami nie nadają się do niniejszego sposobu z powodu małej precyzji rejestracji. Z tak uzyskanego polarogramu wycina się odpowiednią część np. kwadrat 6 x 6 cm i umieszcza emulsją w dół pomiędzy płytkami szklanymi uchwytu dowolnego powiększalnika. Na płycie podstawowej powiększalnika rozkłada się arkusz papieru milimetryowego, na którym ukazuje się rzutowany obraz polarogramu w dowolnym pożądanym powiększeniu, np. dziesięciokrotnym. Za pomocą papieru milimetryowego mierzy się odległość dwóch sąsiednich odciętych na polarogramie rzutowanym i ewentualnie koryguje powiększenie i ułożenie papieru i lub polarogramu w celu wyrównania na przykład występujących czasami podczas obróbki fotograficznej zmian wymiarów polarogramu. Następnie skalę na papierze milimetryowym doprowadza się do położenia odpowiadającego potencjałowi półfali. O ile stosowana jest elektroda zewnętrzna o stałym potencjale, to stawia się skalę w ustalonej przy wzorcach odległości od jednej z odciętych. Skala ustawiona być musi dokładnie równoległe do osi natężenia, co dzięki zastosowaniu papieru milimetryowego nie jest trudne. Po unieruchomieniu na podstawie powiększalnika papieru milimetryowego ze skalą we właściwym położeniu, nakłada się nań przyrząd *a* według fig. 1 emulsją w dół i ustala położenie prostej zerowej *b* równoodle-

głej od minimów i maksimów oscylacji na górnej części krzywej. Ustalenie to jest łatwe do przeprowadzenia i czynność tę wykonuje się szybko, dzięki różnokolorowym paskom. Odczytuje się następnie położenie przecięcia prostej zerowej na przyrządzie ze skalą na papierze milimetrowym. Podobnie postępuje się z dolną częścią krzywej, jak to wyraźnie uwidoczniono na fig. 2. Różnica odczytu daje poszukiwaną wysokość fali, którą określa się jeszcze kilkakrotnie przy przesuniętej za każdym razem wzdłuż potencjału półfali skali. Dzięki takiemu postępowaniu łatwo jest wyeliminować przypadkowe pomyłki w odczytach. Pomiar wskazane jest jednak powtórzyć nieparzystą liczbę razy i wyciągnąć średnią, postępując zawsze jak wyżej podano.

Przeprowadzając na przykład siedem takich pomiarów, uzyskano wyniki następujące: 58,5 mm, 59 mm, 58,7 mm, 58,5 mm, 58,2 mm, 59,2 mm, 59 mm. Ułamki milimetra szacowano, średnio stanowi to 58,7 mm, co odpowiada 7,33 mm na polarogramie.

Przy pomiarze bezpośrednim tego samego polarogramu otrzymano 8,9 mm. Dziesięciokrotne powiększenie wykreślonej konstrukcji wykazało natychmiast, że wykreślenie prostych równoodległych bezpośrednio na polarogramie było wadliwe. Omówiony sposób pozwala zatem na zmniejszenie błędu względnego analizy śladowej do około 3%. Osiąga się to dzięki dokładności wyznaczania prostych równoodległych oraz odległości prostych ograniczających fale, niezależnie od tego, czy proste są równoległe do siebie czy też nie.

Na fig. 2 zachodzi przypadek nierównoległego ułożenia się przyrządu według wynalazku, którego linie w położeniu górnym nie są równoległe do linii w położeniu dolnym. Z punktu widzenia prawidłowości pomiaru najważniejszym jest, by pomiar wysokości fali można

było powtórzyć, co jest niemożliwe przy kreśleniu na polarogramie.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób zwiększenia dokładności pomiaru małych fal polarograficznych, zwłaszcza w analizie śladowej, znamienny tym, że uzyskany metodą fotograficznego zapisywania polarogram rzutuje się za pomocą dowolnego powiększalnika na arkusz papieru milimetrowego, zaopatrzonego w skalę, przy możliwie jak największym powiększeniu, dającym ostry i wyraźny obraz rzutowany i tak operuje papierem milimetrowym, by skala wykreślona na tym papierze znajdowała się mniej więcej w środku półfali, przy czym wysokość małej fali określa się za pomocą przyrządu z przezroczystego materiału, posiadającego równoległe linie, pozwalające objąć minima i maksima oscylacji i określić dokładnie prostą równoodległą, co powtarza się na górnej i dolnej części fali rzutowanego polarogramu i z uzyskanej różnicy poziomów na skali odczytuje się wysokość fali.
2. Przyrząd do wykonywania sposobu według zastrz. 1, znamienny tym, że stanowi go płyta fotograficzna, która została pozbawiona soli światłoczułych i na której wykreślone są w równych odległościach od linii zerowej (b) różnokolorowe linie (1, 2, 3, 4 itd.) w równych od siebie odległościach po obu stronach tej linii lub różnokolorowe paseczki stykające się ostro brzegami.

Centralne Biuro Konstrukcji Kablowych w Ożarowie.  
Przedsiębiorstwo Państwowe  
Wyodrębnione.  
(Wydział Akumulatorów i Baterii).

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych.

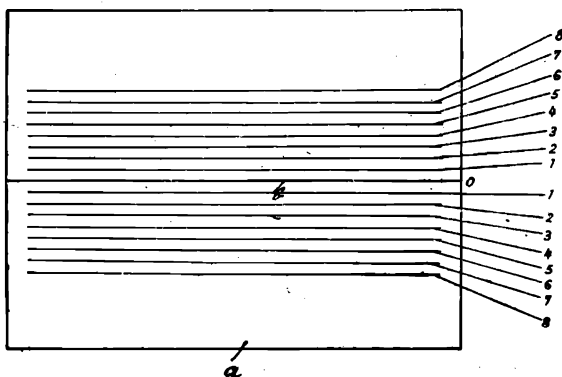
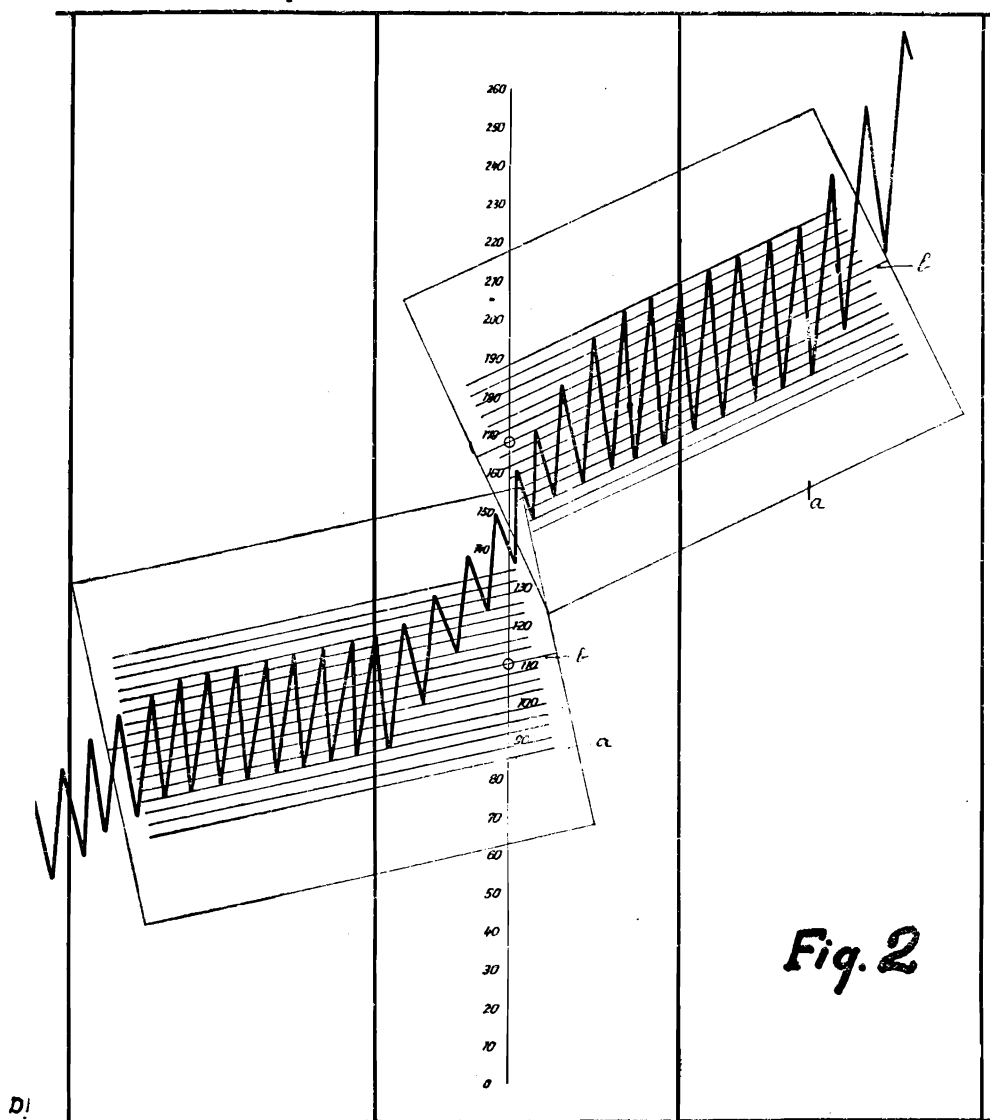


Fig. 1



OTOKA