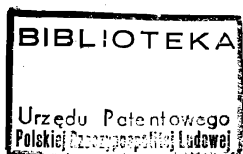


Opublikowano dnia 15 lutego 1956 r.



G 01 n 27/34

POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 37608

Kl. 42 I, 13/04

Centralne Biuro Konstrukcji Kablowych
(Wydział Akumulatorów i Baterii *)
Poznań-Starołęka, Polska

Sposób urywania kropli w rtęciowej elektrodzie kroplowej oraz urządzenie do przeprowadzania tego sposobu

Udzielono patentu z mocą od dnia 18 stycznia 1954 r.

Przedmiotem wynalazku jest sposób urywania kropli w rtęciowych elektrodach kroplowych, podczas oznaczania polarograficznego. Przeprowadzanie analiz sposobem polarograficznym tak w laboratoriach naukowych, jak i w laboratoriach przemysłowych, przy których stosuje się rtęciową elektrodę kroplową, posiada tę wadę, że w dotychczasowych wykonaniach sprawność i dokładność tej elektrody jest zbyt mała. Celem wynalazku jest usunięcie tej wady. Metodę polarograficzną stosuje się np. do oznaczania stężeń i innych danych charakterystycznych wszelkich depolaryzatorów nieorganicznych i organicznych w środowiskach wodnych i innych.

Wymieniona wada znanych sposobów dokonywania analiz w polarometrii wynikała głównie z trudności użycia kropli rtęciowej, powstającej podczas pomiaru u ujścia kapilary elektrody. Zmiany czasu trwania kropli przy naturalnym

wypływie rtęci z kapilary mogą być znaczne zależnie od zmian potencjału tej elektrody, wskutek czego charakterystyka elektrody kroplowej jest zmienna. Ta zmienność charakterystyki pociąga za sobą zmiany natężenia prądu dyfuzyjnego, utrudniające wymierzanie fal na polarogramie, znacznie obniżając dokładność oznaczeń. Dalszą wadą elektrody kroplowej o naturalnym okresie trwania kropli są oscylacje o dużej amplitudzie pojawiające się na polarogramie wskutek znacznego stosunkowo czasu trwania kropli, który wynosi średnio 3 sekundy. Skracanie tego czasu tworzenia się kropli przez np. większe uniesienie zbiorniczka zasilającego w rtęć elektrodę kroplową jest niekorzystne, gdyż przy

*) Właściciel patentu oświadczył, że twórcami wynalazku są dr Zbigniew Zagórski i mgr Stanisław Olszański.

wyższych potencjałach może nastąpić strumieniowy wypływ rtęci, o poza tym przy zbyt szybkim tworzeniu się kropli, kropla rosnąc zbyt szybko, zakłóca przez zbyt szybkie opadanie przebieg dyfuzji. Z tych względów próbowano już stosować regulowanie przepisów czasu trwania kropli tworzącej się normalnie.

W celu przymusowej regulacji czasu trwania tworzącej się kropli próbowano stosować rozmaite sposoby urywania kropli na elektrodzie kropłowej, między innymi dotykanie kropli precikiem powodującym urywanie się kropli, przy czym zazwyczaj precik był ruchomy i uruchamiany mechanicznie poprzez przekładnię silniczekiem elektrycznym zasilanym z regulowanego odręcznie autotransformatora. Inny sposób polegał na zastosowaniu młoteczka rozrządzanego mechanicznie i uderzającego w kapilarę. Jeszcze inny sposób polegał na szybkim przesuwaniu bocznym kapilary za pomocą silniczka z tarczą kontaktową, połączoną z elektromagnesem dociągającym uchwyt kapilary, cofany w położenie wyjściowe sprężynką. Sposoby te cechuje jednak znaczna stosunkowo bezwładność układu regulującego, uniemożliwiająca właściwe wyregulowanie czasów urywania w zależności od potrzeb dobierania ich do odpowiednich innych właściwości układu pomiarowego.

W celu ominięcia wyżej wymienionych niedogodności proponowano też stosowanie sposobów impulsowych. Stosowano np. krótkotrwałe wzrosty ciśnienia rtęci w kapilarze, powodujące urywanie się kropli, przy czym używano również w tym celu jako generatora impulsów silniczka elektrycznego obarczonego jednak znaczną stosunkowo bezwładnością. Próbowano też wykorzystać zjawisko silnego zmniejszania napięcia powierzchniowego na granicy faz rtęć — roztwór przez krótkotrwałe przykładanie wysokiego ujemnego napięcia do elektrody. Skomplikowane stosunkowo urządzenie zbudowane do pracy tym sposobem nie spełniło jednak pokładanych w nim nadziei, gdyż powodowało zakłócenia w całym układzie pomiarowym, nie dające się wyeliminować.

Wyżej wymienione sposoby urywania kropli z wyłotu kapilary rtęciowej elektrody kropłowej nie dawały pożądaných rezultatów i tak utrudniały przydatność metody oznaczania polarygraficznego, zwłaszcza w przemyśle, że zastawiano się poważnie nad możliwością ograniczenia użycia tej metody instrumentalnej jedynie do pracy w laboratoriach ruchowych, zwłaszcza że aparatura do mechanicznego urywania kropli była stosunkowo kosztowna i wymagała

najwyższej precyzji wykonania, była bardzo wrażliwa na uszkodzenia i zajmowała przy tym stosunkowo dużo miejsca, przy czym obsługa jej wymagała wielkiej troskliwości ze strony obsługującego.

Do wad omówionych znanych sposobów unikną się przy użyciu sposobu według wynalazku, polegającym na tym, że kroplę tworzącą się z ujścia kapilary rtęciowej elektrody kropłowej można z łatwością urywać i czas urywania płynnie i dowolnie regulować, jeżeli kapilarę elektrody poddaje się krótkotrwałym ruchom bocznym lub dowolnym ruchom wstrząsowym, wywołanym urządzeniem elektromagnetycznym, zasilanym prądem o zmiennych kierunkach impulsów, którego impulsy regulowane są lampowym układem multiwibratorowym. Dzięki możliwości dowolnego nastawiania czasów działania elementów składowych multiwibratora i braku jakiegokolwiek bezwładności mechanicznej urządzenia sterującego uzyskuje się w prosty sposób przy użyciu prostej i małych rozmiarów aparatury płynną regulację czasu urywania kropli, zależnie od potrzeb pomiarów.

Sposób według wynalazku wyróżnia się również tym, że stosuje się urządzenie powodujące możliwość dwustronnego urywania kropli, czego nie można było osiągnąć przy dotychczasowych sposobach elektromechanicznych. Zastosowanie układu według wynalazku likwiduje do minimum ewentualne zaburzenia wywoływane w dawnych sposobach ruchem kapilary w roztworze i urywaniem kropli tylko przy jednym kierunku ruchu kapilary. Według wynalazku najkorzystniejszym okazało się zastosowanie w układzie uchwytu saniowego dla kapilary, poruszającego się najlepiej między dwoma elektromagnesami przyciągającymi na przemian uchwyt z kapilarą i urywającego w ten sposób kroplę przy każdym ruchu elektrody.

Stosowanie sposobu urywania kropli według wynalazku nie powoduje żadnych odchyśleń od proporcjonalności natężenia prądu dyfuzyjnego w zależności od stężenia depolaryzatora. Uzyskano również bardzo dobre wyniki przy pomiarach ekstremalnych, co wskazuje na brak zaburzeń z powodu mieszania roztworu. Stwierdzono, poza tym, że stosowanie kropli regulowanej i urywanej sposobem według wynalazku umożliwiła zdjęcie krzywej pochodnej oraz zastosowanie kompensacji prądu dyfuzyjnego, co nie było możliwe przy stosowaniu kropli o naturalnym okresie kroplenia.

Na rysunku na fig. 1 uwiidoczniiono polarogram uzyskany jednym z dawnych sposobów,

na fig. 2 — polarogram uzyskany sposobem według wynalazku, pozwalającym na bardzo dokładne wymierzenie natężenia prądu dyfuzyjnego, na fig. 3 — schemat układu połączeń przykłądu wykonania urządzenia do przeprowadzania sposobu według wynalazku.

Urządzenie nadające się do przeprowadzenia sposobu według wynalazku posiada uchwyt sanio-owy S , obejmujący kapilarę K elektrody kropłowej, osadzonego między dwoma elektromagnesami M i M_2 , zasilanymi na przemian prądem elektrycznym o impulsach przeciwnie skierowanych, otrzymywanych ze sterującego urządzenia zasilającego. Urządzenie zasilające jest wykonane w postaci generatora lampowego, o impulsach rozrządzanych układem multiwibratorowym z lampami elektronowymi L_1 i L_2 . Generator impulsów jest zasilany z sieci poprzez transformator T z lampą przestowniczą L_p , stąd prąd anodowy jest przekazywany do układu multiwibratorowego lamp L_1 , L_2 o regulowanym za pomocą potencjometru zmiennego R_1 dodatnim napięciu siatek sterujących, przy czym impulsy z siatki z jednej z lamp multiwibratora są przekazywane na układ przeskokowy złożonych z lamp elektronowych L_4 i L_5 , po doznaniu ewentualnie odpowiedniego wzmocnienia w lampie wzmacniającej L_3 . Stabilizator L_s ma za zadanie ustabilizowanie napięcia anodowego multiwibratora oraz ujemnego napięcia siatkowego, co uniezależnia całe urządzenie od wahań napięcia w sieci. Układ przeskokowy z lampami L_4 i L_5 , zmieniający okresowo kierunki impulsów działających na elektromagnesy M_1 i M_2 nie wpada w drgania i posiada stałą równowagę, posiadając opory r_1 i r_2 w krzyżowych połączeniach, łączących anodę jednej lampy z siatką drugiej i odwrotnie. Prócz tego celowe jest zaopatrzyć obwody siatkowe lamp L_4 i L_5 doprowadzające wzmocniony prąd siatkowy z układu multiwibratorowego do małych stałych trimmerów t_1 i t_2 . Obwód siatkowy układu przeskokowego posiada oprócz tego potencjometr R_2 , służący do doborzenia odpowiedniego ujemnego napięcia siatek układu przeskokowego. Przy wykonaniu urządzenia nastawia się jednorazowo potencjometr R_2 i najlepiej potem uderuchamia, np. plombą.

Posiadając tak wykonane urządzenie elektronowe można dowolnie i płynnie regulować czas przeskoku uchwytu sanio-owego S , a tym samym dowolnie regulować czas trwania kropli rtęci u ujścia kapilary elektrody kropłowej.

Urządzenie według wynalazku jest w opisanym wykonaniu bezpośrednio zasilane z sieci

prądu zmiennego, niemniej można je również tak wykonać, że może być zasilane ze źródła prądu stałego, np. z baterii akumulatorów, przy czym nie zachodzi potrzeba stosowania stabilizatora napięć L_s .

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób urywania kropli rtęciowej elektrody kropłowej przy pomiarach polarograficznych, znamieny tym, że stosuje się dowolne elektromagnetyczne urządzenie wstrząsowe kapilary, najlepiej o bocznym przesuwie, rozrządzane elektronowym generatorem impulsów o kierunkach przemiennych, zawierającym lampowy układ multiwibratorowy i przeskokowy, zasilany najlepiej z normalnej sieci elektrycznej.
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że stosuje się urywanie kropli przy kierunku przesuwu czy przeskoku uchwytu kapilary.
3. Urządzenie do przeprowadzenia sposobu według zastrz. 1 i 2, znamienne tym, że posiada transformator (T) z lampą (L_p), przekazującą prąd anodowy do układu multiwibratora lampowego z lampami elektronowymi (L_1 i L_2) z potencjometrem (R_1) do nastawiania czasów oddziaływania multiwibratora na układ przeskokowy z lampami elektronowymi (L_4 i L_5), przy czym układ przeskokowy jest połączony najlepiej z dwoma przeciwnymi sobie elektromagnesami (M_1 i M_2), przyciągającymi na przemian zależnie od nastawienia potencjometru (R_1), uchwyt sanio-owy (S) kapilary (K).
4. Urządzenie według zastrz. 3, znamienne tym, że posiada włączoną w obwód siatkowy lamp (L_1 i L_2), (L_4 i L_5) co najmniej jedną lampę wzmacniającą (L_3).
5. Urządzenie według zastrz. 3 i 4, znamienne tym, że posiada najlepiej lampowy stabilizator napięcia (L_s), stabilizujący prąd anodowy płynący do multiwibratora i prąd katodowy układu przeskokowego z lampami elektronowymi (L_4 i L_5) z nakładanym napięciem siatkowym multiwibratora, uniezależniający całe urządzenie od wahań napięcia w sieci.

Centralne Biuro Konstrukcji
Kablowych w Ożarowie
(Wydział Akumulatorów
i Baterii)

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych

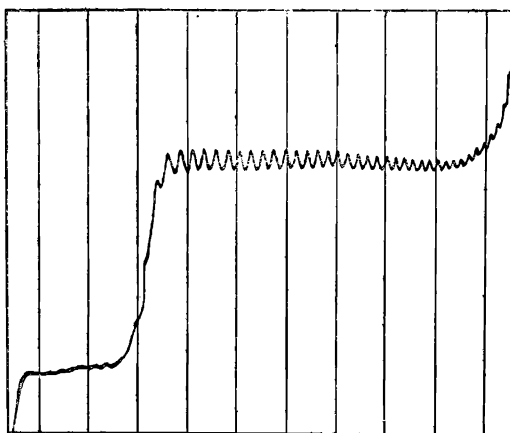


Fig. 1

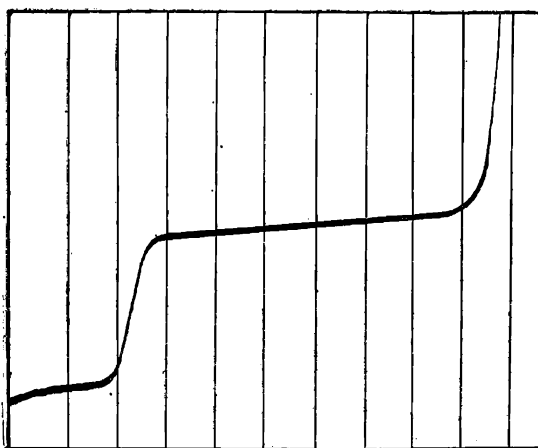


Fig. 2

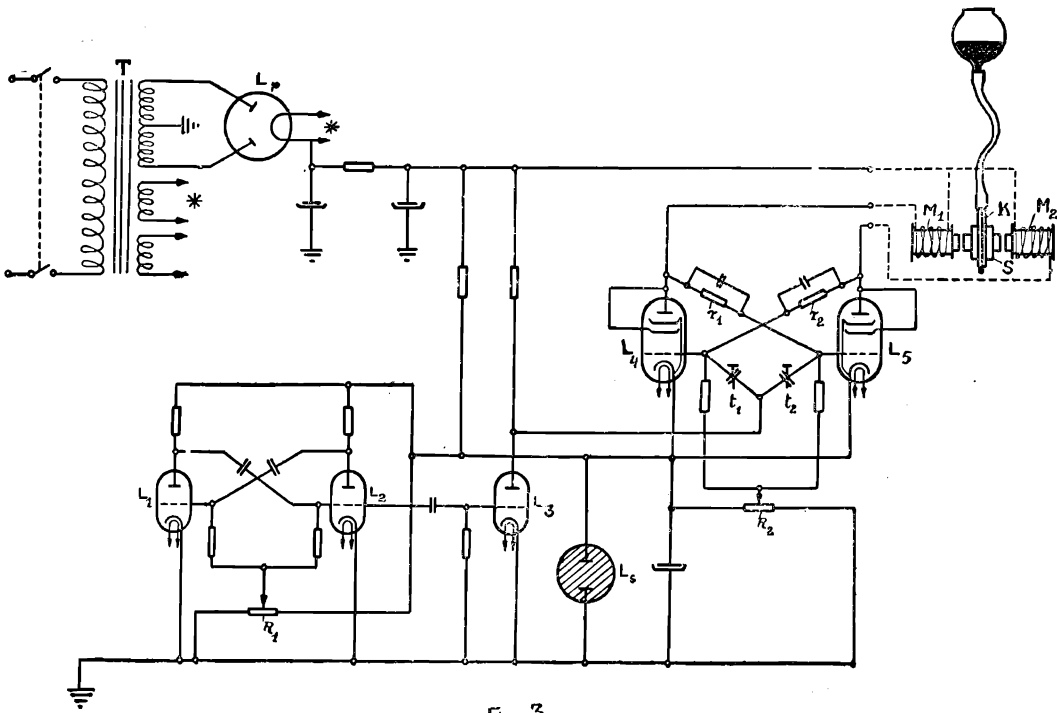


Fig. 3