

## NOVÉ ELEKTRONICKÉ ZARIADENIE NA SNÍMANIE OSCILOGRAFICKÝCH POLAROGRAMOV POMOCOU JEDNÉHO CYKLU STRIEDAVÉHO PRÚDU

L. MOLNÁR, E. BIRÓ

Oddelenie chémie prírodných látok Chemického ústavu Slovenskej akadémie vied  
v Bratislave

Opisuje sa elektronické zariadenie na snímanie oscilografických polarogramov pomocou jedného cyklu striedavého prúdu. Prístroj sa skladá z dvoch hlavných častí: zo synchronizačnej a zosilňovacej. Opísaným zariadením možno spoľahlivo skúmať tzv. „prvé krivky“ za použitia funkcie  $dE/dt = f_1(E)$  v celom rozsahu, alebo osobitne katodickú a anodickú časť.

V oscilografickej polarografii elektróda sa polarizuje súvislými cyklami striedavého prúdu o 50 Hz. Striedavá polarizácia elektródy mnohokrát skomplikuje oscilogram, lebo umožňuje tvorbu artefaktov a cyklizačných produktov. Aby sa táto možnosť vylúčila, používajú sa najmä pri oscilopolarografickom skúmaní organických látok tzv. „prvé krivky“ [1—4]. Ich sledovanie a snímanie fotograficky za použitia funkcií  $dE/dt = f_1(E)$  narážalo na určité ťažkosti. Tieto vyplývajú hlavne z požiadaviek spomenutej metódy, v ktorej na napájanie elektród cez veľký predradený odpor je potrebný napäťový impulz o veľkej amplitúde, rádovo stovky  $V_{ef}$ , so superponovanou jednosmernou zložkou. Napäťové impulzy majú mať harmonický priebeh a dĺžku trvania  $k \cdot T$ , kde  $k$  je  $<0; 4>$  a  $T$  je perióda budiaceho napätia (20 msek.). Začiatok impulzu má byť fázove premenný ( $0—2\pi$ ) voči budiacemu napätiu zosilňovača.

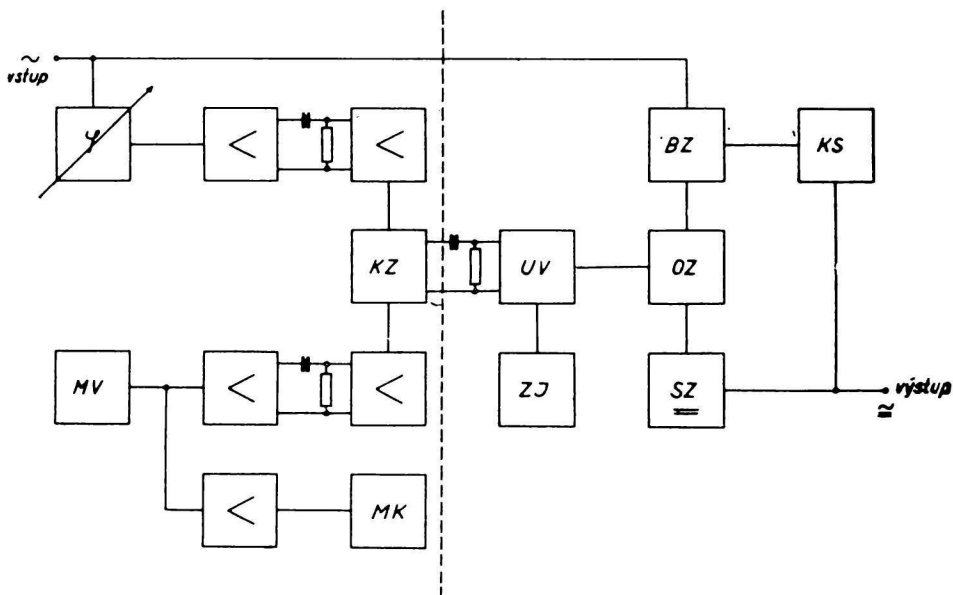
Doteraz známe zariadenia používali pre snímanie pulzu reléové systémy [1]. Takéto zariadenia sú pre svoju jednoduchosť veľmi výhodné, ale nedostatočne sledujú nastavené podmienky začiatku a dĺžky impulzu. Merania boli značne sťažené a zdĺhavé. Príčina nepresnosti vyplýva z konštrukčných vlastností relé, ktoré ako sa ukázalo, nevyhovuje pre skúmanie veľmi krátkych časových dejov. Vypínaním obvodu o vyššom napätí vzniká medzi kontaktmi oblúček, ktorý predlžuje vypínanie dobu obvodu. Opálené a v laboratórnom prostredí skorodované kontakty neuzatvárajú bezpečne obvod, čím vzniknuté poruchy sťažujú, ba dokonca znemožňujú ďalšie meranie.

Pre splnenie požiadaviek správnej funkcie snímania oscilopolarografických prvých kriviek  $dE/dt = f_1(E)$  sme boli nútení obrátiť pozornosť na také systémy, ktoré poskytujú úplne reprodukovateľné výsledky a bezpečne zachovávajú nastavené parametre. Takéto požiadavky spĺňa jedine elektronické zariadenie:

### Experimentálna časť

Elektronické zariadenie, ktoré sme skonštruovali, neobsahuje nijaké pohybové mechanizmy (relé). Umožňuje pozorovať „prvé krivky“ v rozpätí  $k \cdot T$ , kde  $k$  je  $<0,15; 4>$

a  $T$  je perióda budiaceho napätia (20 msek.), pričom začiatok impulzu môže byť fázove natočený od  $0\pi$  do  $2\pi$  voči budiacemu napätiu zosilňovača. Pozorovanie kriviek je synchronizované s kvapkovou elektródou pomocou mechanického odtrhovača kvapiek. Synchronizovaná je aj modulácia jasu katódovej trubice osciloskopu, aby sa dal priebeh



Obr. 1. Bloková schéma elektronického impulzného zariadenia na snímanie oscilopolarografických „prvých kriviek“.

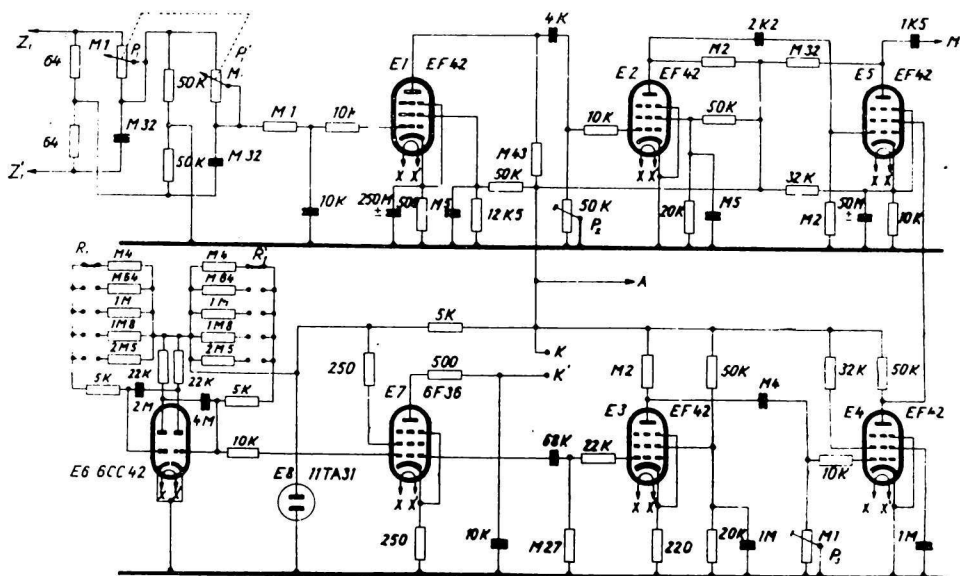
kriviek pohodlne sfotografovať. Vypojením univibrátora UV z funkcie (obr. 1) môžeme prístroj používať pre trvalé napájanie elektród na získavanie funkcie  $dE/dt = f_1(E)$  s frekvenciou 50 Hz za využitia mechanického odtrhovača kvapiek. Tým je úplne nahradený napájací zdroj elektród z Polaroskopu P 576. Daná je aj možnosť rýchleho porovnania „prvých kriviek“ s krivkami snímanými na polaroskope a kontrola správnej činnosti zosilňovača.

#### Opis prístroja

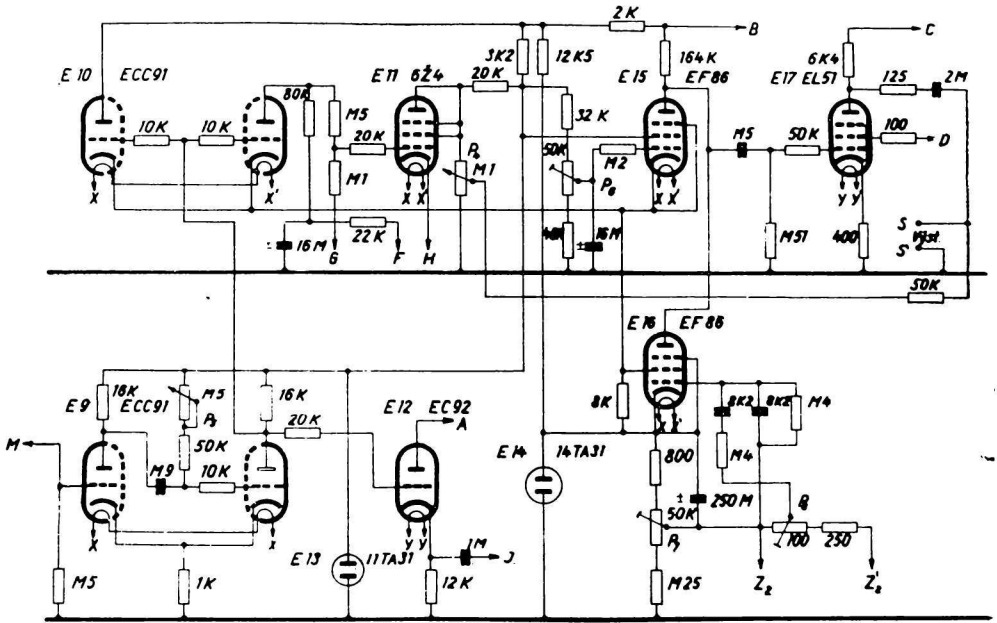
Funkcia prístroja vyplýva z blokovej schémy na obr. 1. Prístroj má dve hlavné časti, a to synchronizačnú a zosilňovacu. Horná vetva synchronizačnej časti sa začína fázovým mostíkom, ktorý je napájaný z jedného zdroja striedavého napätia spolu s budiacim zosilňovačom BZ, voči ktorému natáčame fázu synchronizačných impulzov. Tieto určujú začiatok impulzu výstupného napätia. Pre jednoduchosť a prístupnosť sme použili fázový mostík, ktorý pozostáva z RC členov. Na tento účel je výhodnejšie použiť booster, ktorý posúva fázu lineárne v závislosti od otočenia kotvy. Po natočení fázy vedieme napätie do zosilňovača, na ktorého výstupe dostávame napätie tvaru obdĺžnika. Toto je ďalej derivované derivačným členom a znovu zosilnené zosilňovačom, z ktorého kladný výstupný impulz je privedený na koincidenčný zosilňovač KZ. Derivačným členom je presne nastavená potrebná šírka impulzu, ktorý v prípade koincidencie spodnej synchronizačnej vetvy spúšťa univibrátor UV.

Spodnú synchronizačnú vetvu tvorí voľne kmitajúci multivibrátor MV, ktorého kladný impulz je zosilnený zosilňovačom a privedený na mechanický odtrhovač kvapiek MK. Záporný impulz multivibrátora je zosilnený zosilňovačom, derivovaný derivačným členom, znovu zosilnený a privedený ako kladný impulz na koincidenčný zosilňovač KZ. Šírka impulzu je derivačným členom pevne nastavená na žiadanú šírku  $\tau$ , ktorá musí zachovať podmienku  $\tau \leq T$ , kde  $T$  je perióda napätia, ktorým je budený zosilňovač BZ a fázový mostík  $\sigma$ . Frekvencia multivibrátora je nastaviteľná v piatich stupňoch. Udáva opakovaciu frekvenciu impulzov a súčasne určuje interval medzi odtrhnutím kvapky a napätovým impulzom privedeným na elektródu. Uvedený multivibrátor a mechanický odtrhovač kvapiek z dôvodov zachovania rovnakých podmienok pozorovania elektrochemických dejov na Polaroskope P 576 a na opísanom prístroji je zhodný s použitým zapojením na Polaroskope P 576.

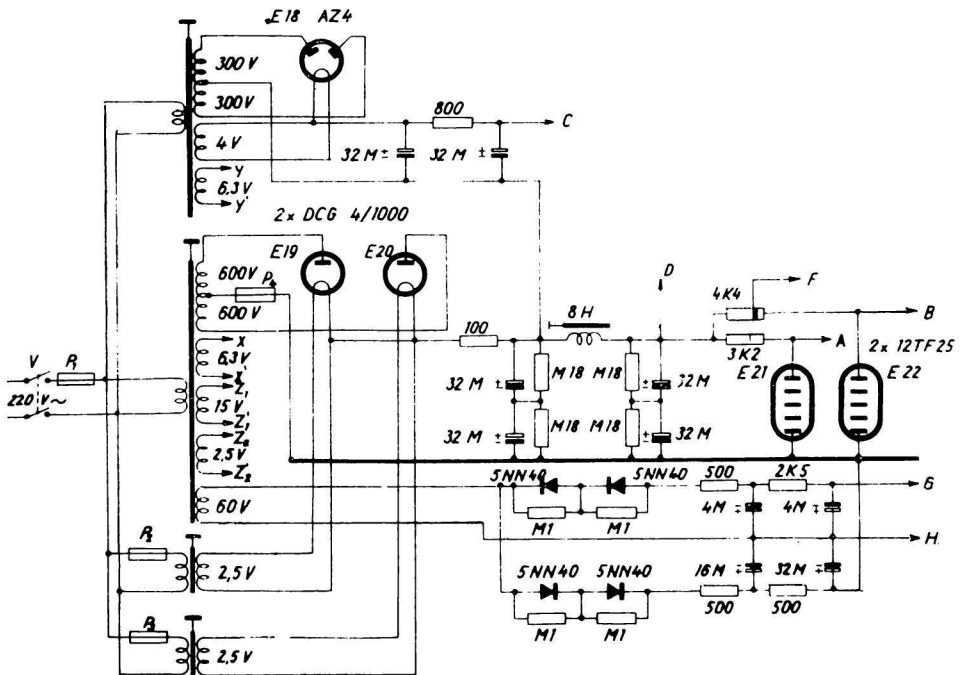
Koincidenčný zosilňovač KZ je posledným členom synchronizačnej časti prístroja. Jeho záporný výstupný impulz je derivovaný derivačným členom. Kladná časť derivačného napätia spúšťa univibrátor UV, ktorého výstupný impulz je plynule nastaviteľný od 3 msec. do 80 msec. Kladný impulz univibrátora je privedený do zosilňovača modulácie jasu ZJ, ktorý umožňuje pohodlne fotografovať také krátke časové priebehy. Zosilňovač bol navrhnutý na moduláciu jasu pre dvojkanálový osciloskop 2 KO 721 Siemens-Halske Zwönitz. Impulz z univibrátora sa vedie do oddeľovacieho zosilňovača OZ, z ktorého sa výstupným impulzom spúšťa zosilňovač jednosmernej zložky napätia SZ, veľkosť ktorej je plynule regulovateľná, a budiaci zosilňovač BZ vybudí koncový stupeň KS. Výstupné napätie v KS je pevne nastavené. V našom prípade má 200 V<sub>ef</sub>. Rozkmit napätia na anóde koncového stupňa KS je 560 V špičkových. Pre prípad, keď medzi napätovými impulzami je požadovaná jednosmerná zložka napätia  $\neq 0$ , musíme zaviesť reguláciu predpätia zo zosilňovača SZ jednosmernej zložky, pomocou ktorého sa dá nastaviť požadovaná polarizácia elektród aj v čase medzi napätovými impulzami.



Obr. 2. Podrobná schéma synchronizačnej časti.



Obr. 3. Podrobná schéma zosilňovacej časti.



Obr. 4. Podrobná schéma napájacej časti.

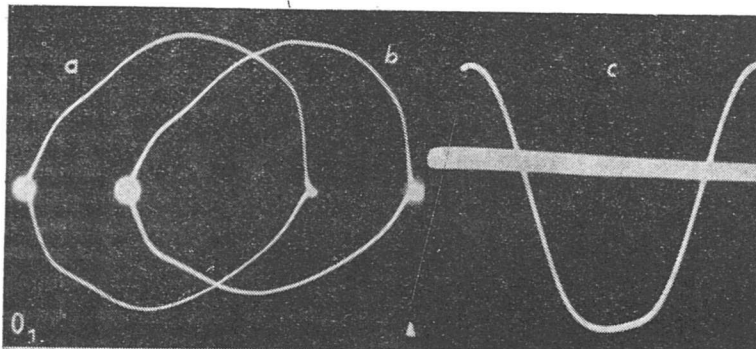
Budiaci zosilňovač BZ je tak navrhnutý, že jednosmerná zložka anódového napätia zosilňovača sa pri prúdovom stave a v stave vybudenia nemení. Tým sa dosiahlo, že na výstupe koncového stupňa KS sa neobjaví jednosmerná zložka napätia prenesená v BZ, iba jednosmerná zložka napätia nastavená v zosilňovači SZ. BZ je budený striedavým napätím cez pásmový filter Wienovho mostíka. Jednotlivé časti prístroja sú zakreslené na obr. 2, 3 a 4.

Za predpokladu, že požiadavky kladené na prístroj nemusia byť také náročné, je možné zjednodušiť konštrukciu zariadenia, avšak na úkor presnosti. V našom opise sa nezmiňujeme o napájacej časti, lebo je podrobne znázornená na obr. 4. Poznnamenávame iba, že vnútorný odpor anódového zdroja musí byť čo najmenší. Odporúčame ďalej nastavené hodnoty kontrolovať na pomocnom osciloskope, ktorý sme vbudovali priamo do prístroja. Bližší opis neuvádzame. Multivibrátor MV je výhodné synchronizovať s napätím fázového mostíka  $\eta$  cez oddelovací zosilňovač.

### Výsledky a diskusia

Opísaným zariadením sa snímali oscilopolarografické „prvé krivky“ 1 M-KOH ako základného elektrolytu s jedným cyklom (oscilogram 1a—b); ďalej prvý a druhý cyklus (oscilogram 2a), prvý, druhý a tretí cyklus (oscilogram 3a) a napokon prvý, druhý, tretí a štvrtý cyklus (oscilogram 4). Pri oscilogramoch základného elektrolytu sa prikladajú záznamy výstupného napätia koncového stupňa KS z kontrolného oscilografu (pozri oscilogram 1c, 2b, 3b). Oscilogram 5a—c znázorňuje snímanie katodickej časti základného elektrolytu, katodickej vetvy a anodickej časti pri rôznom nastavení dĺžky impulzu uni-vibrátora.

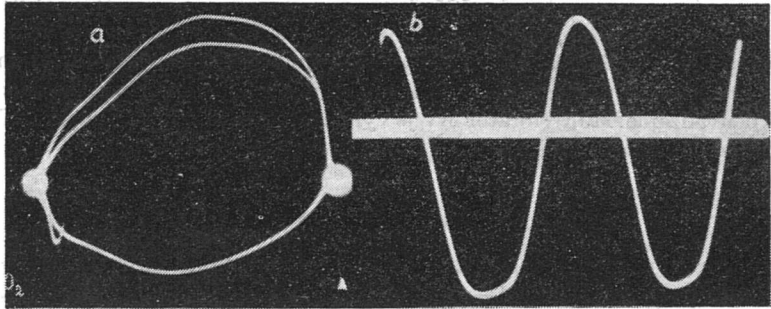
Pre znázornenie významu prvých kriviek prikladáme oscilogram benzantrónu. Na oscilograme 6a je celá prvá krivka  $10^{-3}$  M benzantrónu v 1 M-KOH na oscilograme 6b len jej katodická časť. Oscilogram prvej krivky je charakte-



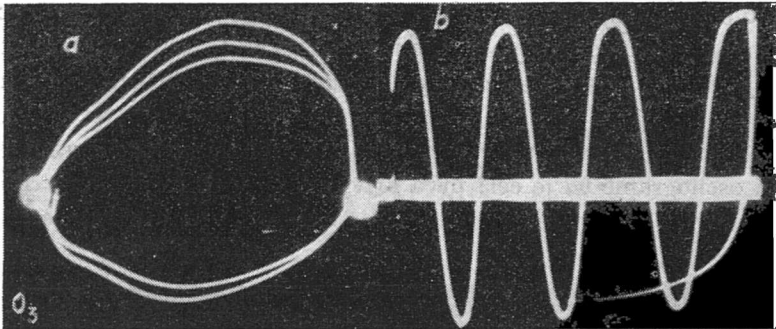
Oscilogram 1. Oscilopolarografická krivka  $dE/dt = f_1(E)$  1 M-NaOH ako základného elektrolytu.

a) krivka so súvislými cyklami striedavého prúdu, tzv. *n*-tá, b) krivka s jedným cyklom striedavého prúdu, tzv. „prvá krivka“, c) súčasný kontrolný záznam výstupného napätia koncového stupňa.

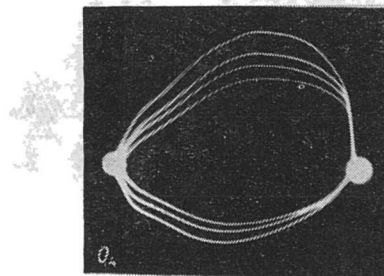
rizovaný tromi zárezmi na katodickej vetve, a to lalokom pri  $Q = 0,35$ , 1 zárezom pri  $Q = 0,55$ , malým zárezom pri  $Q = 0,61$  a anodickým pri  $Q = 0,55$ . Druhá, tretia a štvrtá krivka na oscilograme 7 je odliš len jeden reverzibilný katodický zárez pri  $Q = 0,55$ . Zárez na anodick zotrúva. Zo záznamov vidieť jednak rozdiel medzi prvými a  $n$ -tými k



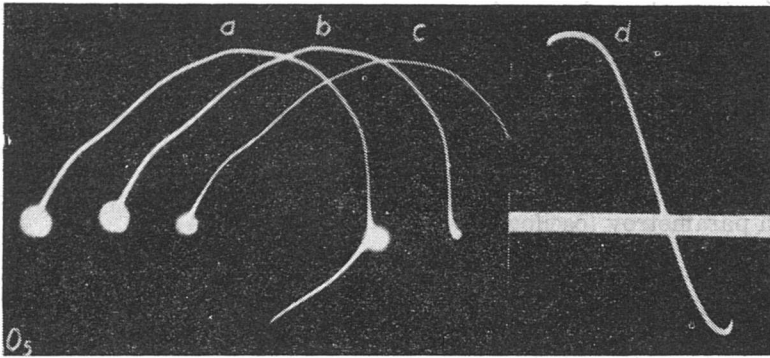
Oscilogram 2. Oscilopolarografická krivka  $dE/dt = f_1(E)$  ako na oscilogram a) prvý a druhý cyklus, b) kontrolný záznam.



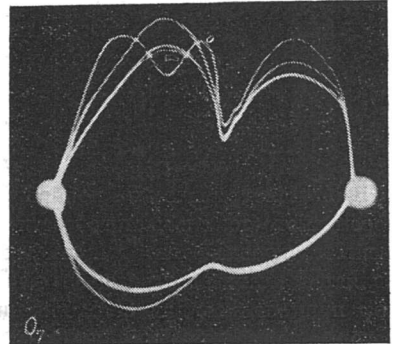
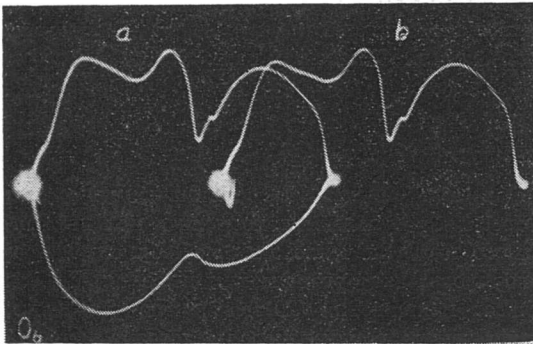
Oscilogram 3. Oscilopolarografická krivka  $dE/dt = f_1(E)$  ako na oscilogram a) prvý, druhý a tretí cyklus, b) kontrolný záznam.



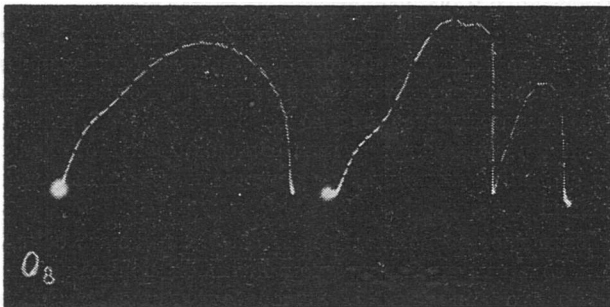
Oscilogram 4. Oscilopolarografická krivka  $dE/dt = f_1(E)$  ako na oscilogram Prvý, druhý, tretí a štvrtý cyklus.



Oscilogram 5. Oscilopolarografická krivka  $dE/dt = f_1(E)$  ako na oscilogramne 1.  
*a)* celá katodická vetva a časť anodickej „prvej krivky“, *b)* celá katodická vetva prvej krivky, *c)* časť katodickej vetvy „prvej krivky“, *d)* kontrolný záznam *b* krivky.



Oscilogram 6. Oscilopolarografická krivka  $dE/dt = f_1(E) \cdot 10^{-3}$  M benzantrónu v 1 M-KOH.  
*a)* celá „prvá krivka“, *b)* len katodická časť „prvej krivky“. Oscilogram 7. Oscilopolarografická krivka  $dE/dt = f_1(E)$  ako na oscilogramne 6. Snímala sa prvá, druhá, tretia a štvrtá krivka.



Oscilogram 8. Oscilopolarografická krivka  $dE/dt = f_1(E) \cdot 10^{-2}$  M benzoínu v 1 M-KOH. Snímala sa pomocou časového značkovača o dĺžke jednotlivých časových intervalov  $5 \cdot 10^{-5}$  s.

jednak rozlišovací schopnost a reprodukovatelnost opísaného prístroja. Na oscilogramoch sa nejavia nijaké nepriaznivé sprievodné javy.

Opísané zariadenie umožňuje podrobné vyšetrovanie oscilopolarografických kriviek, ako aj širokú voľbu požadovaných parametrov a snímание len určitého úseku krivky. Zavedením časového značkovača, ktorý dáva časové impulzy o dĺžke  $5 \cdot 10^{-5}$  sek., sme sledovali stabilitu zariadenia a nastavených parametrov (oscilogram 8).

## НОВАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ СНИМАНИЯ ОСЦИЛЛОГРАФИЧЕСКИХ ПОЛЯРОГРАММ С ПОМОЩЬЮ ОДНОГО ЦИКЛА ПЕРЕМЕННОГО ТОКА

Л. МОЛНАР, Е. БИРО

Отдел химии натуральных веществ  
Химического института Словацкой академии наук  
в Братиславе

### Выводы

В осциллографической полярографии электрод поляризуется сплошными циклами переменного тока с частотой сети. Интересные результаты приобрелись при поляризации электрода одним циклом подаваемого тока. Значение этих экспериментов проявляется главным образом в осциллополярографии органических веществ. До сих пор применялись для снятия импульсов напряжения (20 мсек) реле установки, которые не всегда соблюдали (из-за большой массы, реманентного магнетизма и трения в подшипниках) установленные условия начала и длины импульсов.

Мы сконструировали электронную установку для исследования кривых одним циклом т. н. «первых кривых». Стабилизация установки производится с помощью стабилизирующих стабилонивольтов при синхронизации из сети. Питание электродов осуществляется с помощью мощного усилителя через последовательно включенное сопротивление в Полярископ Р 524. Усилитель включается импульсом. Начало импульса относительно питающего напряжения восстанавливается поворотом фазы синхронизационных импульсов. Повторяющуюся частоту импульса дает мультивибратор, который одновременно определяет время между отрывом капли ртути от капилляра и импульсом. Период импульса восстанавливается плавно от 3 мсек. до 80 мсек. Накладывание выходного напряжения регулируется плавно с помощью постоянной составляющей. Для наблюдения и снятия импульсов на осциллографе используется открывающий импульс для модуляции яркости.

Описанная установка дает возможность подробно исследовать осциллографические первые кривые. Ей большим преимуществом является полная воспроизводимость импульсивного питающего напряжения, точное сохранение восстановленных параметров и возможность их широкого избирания. Прилагаются осциллограммы снятые с помощью описанного устройства. Для более точного выражения ходов со времени проведены измерения с помощью маркировки времени.



# NEUE ELEKTRONISCHE EINRICHTUNG ZUR REGISTRATION DER OSZILLOPOLAROGRAMME MIT EINZELNEN WECHSELSTROMPERIODEN

L. MOLNÁR, E. BIRÓ

Abteilung für Chemie von Naturstoffen des Chemischen Instituts  
an der Slowakischen Akademie der Wissenschaften in Bratislava

## Zusammenfassung

In der oszillographischen Polarographie ist es üblich die Elektrode mit ununterbrochener Reihe von Wechselstromperioden zu polarisieren. Zum Studium der Elektrodenprozesse sind jene Kurven sehr wichtig, die bei der Polarisation mit einer einzigen Wechselstromperiode erhalten wurden (die sg. „erste Kurve“). Die Bedeutung dieser Kurven ragt besonders beim Studium der organischen Verbindungen hervor. Die bisher angewendete Relais-einrichtung äussert sich durch den Nachteil der mechanischen Konstruktion.

Es wurde daher eine elektronische Einrichtung, die durch die Frequenz der Netzspannung synchronisiert wird, konstruiert. Die Elektrode wird durch Strom, den die Endstufe des Verstärkers liefert, polarisiert; die Stromstärke wird durch den Widerstand zur Strombetätigung am Polaroskop P 524 eingestellt. Der Verstärker wird durch einen Impuls geöffnet. Der Anfang des Impulses gegenüber der Spannung, die zur Speisung dient, wird durch Phasenverschiebung der Synchronisationsimpulse eingestellt. Die Wiederholungsfrequenz des Impulses wird durch den Multivibrator, der gleichzeitig die Zeitdauer zwischen dem Abtropfen und Erscheinen des Impulses reguliert, gegeben. Die Dauer des Impulses kann im Bereich von 3 ms bis 80 ms eingestellt werden. Die Grösse der Gleichstromkomponente wird kontinuierlich reguliert. Zum Beobachten und Photographieren der Impulse am Oszillographen wird der Öffnungsimpuls zur Betätigung der Helligkeitsmodulation ausgenützt.

Der Vorteil der beschriebenen Einrichtung beruht in der genauen Reproduzierbarkeit der eingestellten Parameter und in der Möglichkeit ihrer beliebigen Wahl. In der Arbeit werden einige Kurven, die mit der beschriebenen Einrichtung aufgenommen wurden, veranschaulicht. Für genauere Messungen der zeitlichen Vorgänge wurde ein Zeitmarker benützt.

## A NEW ELECTRONIC DEVICE FOR RECORDING OSCILLOGRAPHIC POLAROGRAMS BY MEANS OF A SINGLE A. C. CYCLE

L. MOLNÁR, E. BIRÓ

Chemical Institute, Slovak Academy of Sciences,  
Department of Chemistry of Natural Substances, Bratislava

## Summary

In oscillographic polarography the electrode is polarized by continual cycles of the A. C. current of 50 c/s frequency. Remarkable are results obtained with polarization of the electrode by one cycle of the feeding current. The arrangements used for this purpose

up to now involve a relay switch which has certain disadvantages combined with the mechanical character of the device.

Therefore an electronic device for following the curves corresponding to a single cycle of the polarizing current, the so-called „first curves“ was constructed. The arrangement is synchronized by the line voltage frequency. The electrodes are supplied from an amplifier over a series resistance built in the Polaroscope P 524. The amplifier is released by the pulse. The beginning of the pulse with respect to the exciting voltage is regulated by adjusting the phase of the synchronizing pulses. The repeating frequency of the pulse is given by a multivibrator which controls simultaneously the time between shearing off the drop and the pulse. The length of the pulse can be adjusted continuously from 3 ms to 80 ms. The superimposed D. C. component of the output voltage can be continuously regulated. The brightness of the image at the screen is switched on just for the moment of the polarizing pulse.

The described arrangement enables us to examine in detail the oscillopolarographic first curves. The great advantage is the complete reproducibility of voltage supply for the pulses, the exact maintaining of the adjusted parameters and possibility of their choice in broad limits.

#### LITERATÚRA

1. Kalvoda R., Mackú J., Chem. listy 49, 1565 (1955). — 2. Molnár L., Molnárová K., Chem. zvesti 14, 21 (1960). — 3. Molnár L., Molnárová K., Benická E., Chem. zvesti 14, 783 (1960). — 4. Volke J., Chem. zvesti 14, 807 (1960).

#### *Adresa autorov:*

*Ladislav Molnár, kandidát chemických vied, inž. Ervín Biró, Bratislava, Mlynské nivy 37, Chemický ústav SAV.*