

Instytut Chemii UMCS  
Zakład Chemii Analitycznej i Analizy Instrumentalnej

Kazimierz SYKUT, Grażyna DALMATA,  
Wojciech HALLIOP, Jan SZARAN

**Aparatura do pomiaru impedancji KER metodą mostka prądu zmiennego**

Аппаратура измеряющая импеданс КРЭ (капельного ртутного электрода)  
методом мостика переменного тока

The Apparatus for Measurements of DME Impedance by Alternating Current Bridge Method

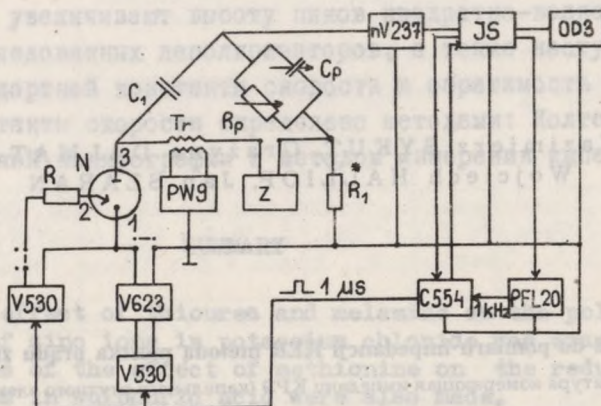
Pomiar impedancji elektrod przy pomocy mostka prądu zmiennego jest dokładną i stosunkowo uniwersalną techniką stosowaną przy badaniach warstwy podwójnej i procesów elektrodowych [3, 4, 7]. Szersze zastosowanie tej metody w elektrochemii zawdzięczamy pracom między innymi Grahame'a [2], Randlesa [5] i Erszlera [1].

W metodzie impedancji naczynko pomiarowe stanowi jedno z ramion mostka prądu zmiennego. Z wartości impedancji, jej zmian wraz z częstotliwością i potencjałem można obliczyć parametry charakterystyczne dla warstwy podwójnej, procesu przeniesienia ładunku, adsorpcji, homogennych reakcji poprzedzających lub następujących itp.

Aparatura powinna zapewnić dokładny pomiar impedancji elektrody przy określonym potencjale, a w przypadku kroplowej elektrody rtęciowej (KER), także w określonym momencie życia kropli.

## ZESTAW POMIAROWY

W oparciu o produkowane w kraju przyrządy pomiarowe oraz skonstruowaną jednostkę synchronizującą wykonano kompletny zestaw mostka pomiarowego, którego schemat blokowy przedstawia ryc. 1.



Ryc. 1. Schemat blokowy układu pomiarowego; N - naczynko pomiarowe: 1 - KER, 2 - NEK, 3 - dno Hg, Tr - transformator 200:1, Z - układ polaryzacji elektrody napięciem stałym, R - opornik separujący (300 k $\Omega$ ), R - opornik dekadowy MDR93, R<sub>1</sub> - opornik dekadowy MDR93, C<sub>1</sub> - kondensator MKSE-018-01 - dobierany, C<sub>p</sub> - kondensator dekadowy DK-5, JS - jednostka synchronizująca; pozostałe symbole zgodne z oznaczeniami fabrycznymi przyrządów; R<sub>1</sub> i C<sub>1</sub> - wartości dobierane dla danego naczynka i częstotliwości

Zasadniczy układ pomiarowy (elementy: naczynko - N, C<sub>1</sub>, R<sub>1</sub>, C<sub>p</sub>, R<sub>p</sub>) jest mostkiem typu Scheringa (Randles [6]). Pozostałe części zestawu pełnią następujące funkcje:

- 1) zasilanie mostka - generator dekadowy PW9 ZOPAN połączony za pośrednictwem transformatora Tr o przełożeniu 200:1;
- 2) polaryzacja elektrody napięciem stałym - zasilacz Z z dokładną regulacją napięcia wyjściowego;
- 3) detekcja zrównoważenia mostka - nanowoltomierz typ 237 UNIPAN i oscyloskop wolnych przebiegów typ OD3 RSSE w Warszawie z podstawą czasu przystosowaną do wyzwalania zewnętrznego sygnałem z układów cyfrowych TTL;
- 4) pomiar impedancji w określonym momencie życia kropli

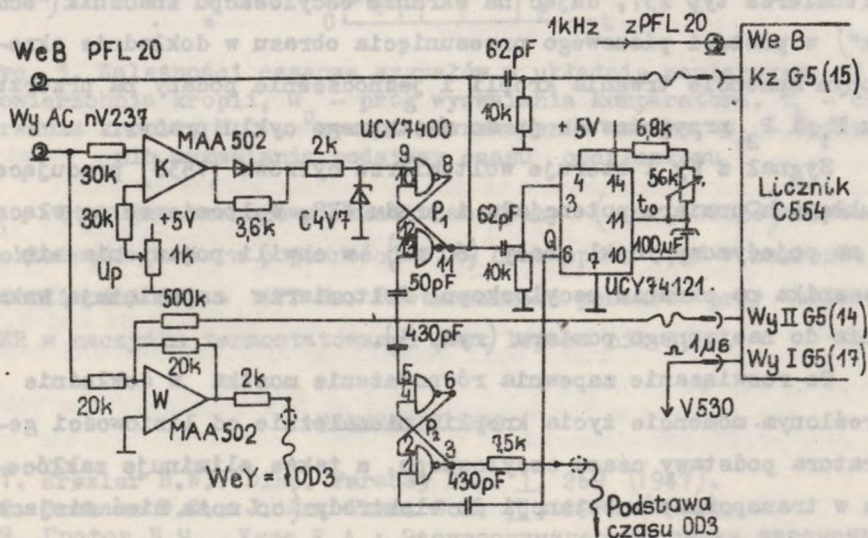
oraz pomiar czasu trwania kropli - jednostka synchronizująca JS - konstrukcja własna; licznik ze wstępnym ustawieniem C554 MERATRONIK, częstotściomierz - czasomierz PFL20 ZOPAN ;

5) pomiar potencjału w momencie kompensacji - woltomierz cyfrowy V530 MERATRONIK ;

6) pomiar składowej stałej prądu płynącego przez KER w momencie kompensacji - mikrowoltomierz V623,  $R_w = 10\Omega$  jako przetwor-  
nik prąd - napięcie i woltomierz cyfrowy V530 MERATRONIK .

### DZIAŁANIE BLOKU POMIAROWEGO

Sygnał rozkompensowania mostka z wyjścia AC nanowoltmie-  
rza typ 237 jest podawany do jednostki sterującej JS (ryc. 2)  
na kompensator K i za pośrednictwem wzmacniacza sumującego W na  
oscyloskop OD3.



Ryc. 2. Schemat ideowy jednostki synchronizującej JS

Kompensator K ma regulowany próg zadziałania, ustawiony tak, by reagował na moment zerwania kropli (wykorzystano gwałtowny wzrost sygnału rozkompensowania w momencie zerwania kropli [2]). Kompensator włącza za pośrednictwem przerzutnika  $P_1$  licznik C554, odmierzający zasadniczy odcinek czasu metodą zliczania impulsów

wzorcowych [8], które pochodzą z generatora kwarcowego wbudowanego w przelicznik PFL20. Kolejne sygnały z wyjścia przerzutnika  $P_1$  podane na wejście B przelicznika PFL20 służą do pomiaru czasu trwania kropli. Sygnał z przerzutnika  $P_1$  po zadnym opóźnieniu (układ scalony UCY74121) wyzwała za pośrednictwem przerzutnika  $P_2$  podstawę czasu oscyloskopu OD3. Generator podstawy czasu został zmodyfikowany tak, aby mógł być wyzwalany impulsami o poziomach TTL.

Na wyjściu II (gniazdo G5) licznika C554 występuje napięcie odpowiadające stanowi logicznemu "1", utrzymując się w czasie zliczania nastawionej liczby impulsów. W chwili zakończenia zliczania Wy II zmienia stan na logiczne "0" i jednocześnie na Wy I pojawia się impuls dodatni o czasie trwania 1  $\mu$ s.

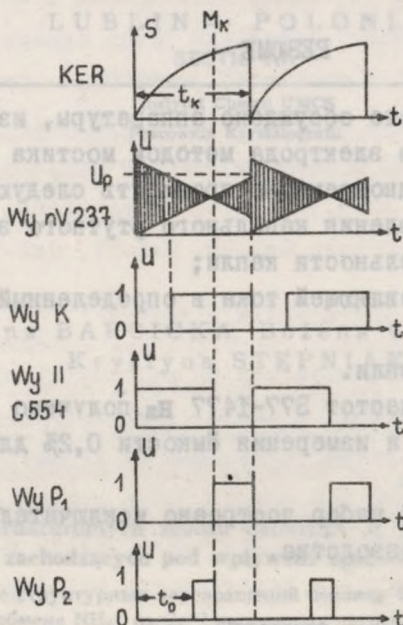
Sygnał z Wy II jest sumowany z sygnałem wyjściowym z nanowoltomierza typ 237, dając na ekranie oscyloskopu znacznik ("schodek") w postaci pionowego przesunięcia obrazu w dokładnie określonym momencie trwania kropli i jednocześnie podany na przerzutnik  $P_1$  i  $P_2$  przygotowuje je do następnego cyklu pracy.

Sygnał z Wy I steruje woltomierze cyfrowe (V530) pracujące w układach pomiaru potencjału i prądu KER. Woltomierze są włączane na pojedynczy cykl pracy (60 ms) w chwili pojawienia się znacznika na ekranie oscyloskopu. Woltomierze zapamiętują wskazania do następnego pomiaru (ryc. 3).

To rozwiązanie zapewnia równoważenie mostka w dokładnie określonym momencie życia kropli, niezależnie od liniowości generatora podstawy czasu oscyloskopu, a także eliminuje zakłócenia w transporcie substancji do elektrody (co może mieć miejsce przy mechanicznym zrywaniu kropli).

Proponowany zestaw umożliwia dokonanie pomiaru następujących wielkości przy zadanym potencjale:

- 1) impedancji KER w zadanym momencie życia kropli;
- 2) prądu stałego przepływającego przez KER w zadanym momencie życia kropli;
- 3) czasu trwania kropli.



Ryc. 3. Zależności czasowe sygnałów w układzie pomiarowym;  $S$  - powierzchnia kropli,  $u$  - próg wyzwalania komparatora,  $t_k$  - czas trwania kropli,  $M_k$  - moment równoważenia mostka,  $t_0$  - opóźnienie wyzwalania podstawy czasu oscyloskopu

Stosując szeregowy układ zastępczy ( $1 \mu\text{F}$ ,  $200 \Omega$ ) uzyskano dokładność pomiaru pojemności  $0,2\%$  oraz oporu  $0,5\%$  w zakresie częstotliwości  $377 - 1477$  Hz. Powtarzalność pomiarów przy użyciu KER w naczyniku termostатовanym jest lepsza niż  $0,2\%$ .

#### PISMIENICTWO

1. Erszler B.W.: Disc. Faraday Soc. 1, 269 (1947).
2. Grahame D.G.: J. Am. Chem. Soc. 71, 2975 (1949).
3. Графов В.М., Укше Е.А.: Электрохимические серии переменного тока. Наука, Москва 1973
4. Kiszka A.: Wlad. Chem. 29 10, 685 (1975); 29 12, 797 (1975).
5. Randles J.E.B.: Disc. Faraday Soc. 1, 11 (1947).
6. Randles J.E.B.: Trans. Faraday Soc. 50, 1246 (1954).
7. Sluyters-Rehbach M, Sluyters J.M.: Electroanalytical Chemistry. Ed. A. J. Bard. Vol. 4. Marcell Dekker, New York 1969, 3-121.
8. Yarnitzky Ch.: J. Electroanal. Chem. 51, 207 (1974).

## РЕЗЮМЕ

В данной работе обсуждено аппаратуры, измеряющей импеданс капельного ртутного электрода методом мостика типа Шеринга. Она дает возможность одновременно проводить следующие измерения:

- 1) полного сопротивления капельного ртутного электрода в определенный момент длительности капли;
- 2) постоянной составляющей тока в определенный момент длительности капли;
- 3) времени жизни капли.

В диапазоне частот 377-1477 Гц получено точность измерения сопротивления 0,5% и измерения ёмкости 0,2% для последовательной схемы (1  $\mu$ F, 200  $\Omega$ ).

Измерительный набор построено исключительно из подузлов отечественного производства.

## SUMMARY

The authors describe the construction of apparatus for measurements of DME (dropping mercury electrode) impedance based on the bridge of Schering's type. The apparatus permits simultaneous measurements of the following parameters:

- 1) DME impedance at a given moment of drop life;
- 2) the DC-current at a given moment of drop life;
- 3) duration of drop life.

In the range of frequencies 377-1477 Hz the errors of measurements of resistance and capacity did not exceed 0.5% and 0.2%, respectively, for a dummy cell consisting of resistor and capacitor in series (1  $\mu$ F, 200  $\Omega$ ).

The apparatus for measurements of DME impedance was built up only of Polish elements.