

ПРИБОРЫ И ТЕХНИКА ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ

С. Б. ЦФАСМАН

ЭЛЕКТРОННЫЙ АВТОМАТИЧЕСКИЙ САМОПИШУЩИЙ ПОЛЯРОГРАФ

(Центральная лаборатория автоматики)

Визуальные полярнографы получили широкое применение в полярнографическом анализе благодаря относительной простоте их устройства. В то же время им присущи и значительные недостатки, которые ограничивают внедрение полярнографов в заводскую практику. Главной причиной несовершенства визуальных полярнографов является использование зеркального гальванометра, который не может работать при вибрации помещений, почти всегда существующей в заводских условиях. Кроме того, при полярнографировании с зеркальным гальванометром получают большие осцилляции тока, особенно на больших чувствительностях, затрудняющие отсчет показаний и уменьшающие точность измерений. Это приводит к необходимости работы с малыми волнами, что в свою очередь вызывает повышенные погрешности.

Некоторое распространение в полярнографии получили и полярнографы с фотозаписью, но поскольку они также используют зеркальные гальванометры, то им присущи те же недостатки.

В Центральной лаборатории автоматики А. С. Беневольский и С. Б. Цфасман разработали электронный автоматический самопишущий полярнограф, свободный от недостатков гальванометрических полярнографов и рассчитанный для применения в исследовательских и заводских лабораториях.

Электронный полярнограф представляет собой координатный прибор, автоматически записывающий полярнограммы анализируемых растворов на рулонную бумажную ленту. Перемещение ленты в вертикальном направлении пропорционально напряжению на ячейке, а перемещение указательной стрелки с пишущим пером в горизонтальном направлении пропорционально току ячейки. Для снятия полярнограмм прибор подключается к обычной электролитической ячейке.

Электронный полярнограф имеет измерительный блок, электронный усилитель, следящий двигатель с обратной связью, лентопротяжный механизм и блок питания.

Измерительный блок должен обеспечить: автоматический плавный подъем напряжения на ячейке в пределах 1 в; смещение нуля напряжения на ячейке в пределах 3 в; измерение тока ячейки; смещение нуля тока и автоматическую компенсацию зарядного тока.

Питание всей схемы измерительного блока (рис. 1) производится от специального выпрямителя через клеммы $+a$ и $-a$. Для точной установки должной величины напряжения служит реостат R_{22} . Электролитическая ячейка ($+Я - Я$) получает питание от специальной мостовой схемы через движок реохорда R_1 и точку e . Для подъема напряжения на ячейке движок реохорда R_1 перемещается синхронным двигателем с

постоянной скоростью. Одновременно с перемещением движка R_p перемещается бумажная лента для записи полярogramm. Реохорд R_n обеспечивает подъем напряжения на ячейке в пределах 1 в.

ным методом по падению напряжения на компенсационном сопротивлении R_n , включенном последовательно с ячейкой и сопротивлением $R_{ш}$. Через это сопротивление пропускается ток от основного

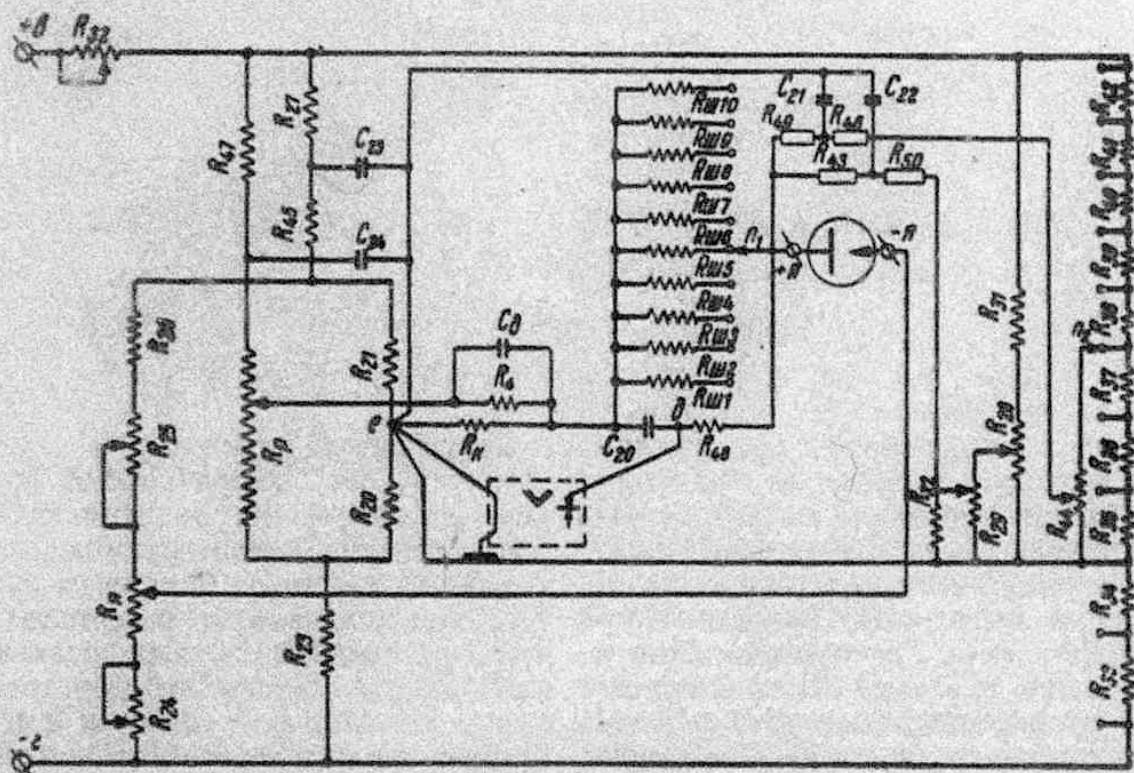


Рис. 1. Принципиальная схема измерительного блока электронного полярографа

Для того чтобы увеличить напряжение на ячейке и иметь возможность изменять полярность электродов в процессе снятия полярogramm, служат двоянные реостаты R_{24} и R_{25} , которые смещают нуль на реохорде R_n . В схеме предусмотрена возможность смещения нуля напряжения в пределах 3 в. Начальное значение напряжения на ячейке перед снятием полярogramm устанавливается в зависимости от состава раствора.

О токе, проходящем через ячейку, судят по падению напряжения на постоянном эталонном сопротивлении R_n , включенном последовательно с ячейкой. Для возможности измерения силы тока в широком интервале с большой точностью в схеме предусмотрен набор разных эталонных сопротивлений R_{n1} , включаемых переключателем Π_1 . Падение напряжения на эталонном сопротивлении измеряется компенсацион-

измерительного реохорда R_p в направлении, обратном направлению тока в ячейке. Таким образом, если падение напряжения на сопротивлениях R_n и $R_{ш}$ от тока ячейки равно падению напряжения на сопротивлении R_n от тока, идущего с измерительного реохорда, то наблюдается баланс напряжений, т. е. между точками e и d напряжение равно нулю. К этим точкам присоединен вход электронного усилителя, на выходе которого включен следящий двигатель, перемещающий движок реохорда R_p и указательную стрелку с пером. Когда на входе усилителя имеется баланс напряжений, то двигатель находится в покое. Если ток ячейки изменится, то на входе усилителя появится напряжение небаланса, и это усиленное напряжение вызовет вращение двигателя и перемещение движка R_p в сторону уменьшения небаланса до нулевого значения. Каждому значению тока

ячейки соответствует однозначное положение движка R_p , при котором отсутствует небаланс напряжения на входе усилителя; следовательно, реохорд R_p может градуироваться в единицах тока. Здесь важно отметить, что при балансе напряжений падение напряжения между источником питания ячейки и самой ячейкой равно нулю, т. е. такая схема методически не вносит погрешность по напряжению.

Для точных измерений малых концентраций вещества в присутствии больших концентраций веществ с более положительными полярографическими потенциалами необходимо иметь возможность смещать нуль тока с тем, чтобы производить измерения на более чувствительном диапазоне.

Для смещения нуля в схеме имеется делитель напряжения на сопротивлениях R_{33} и R_{42} с переключателем Π_2 для ступенчатого смещения нуля и потенциометр R_{44} для плавной регулировки смещающего тока. Смещающий ток пропускается через сопротивления R_{41} и R_{40} и ограничительные сопротивления R_{46} и R_{49} , при этом направление смещающего тока обратно направлению тока ячейки.

Под воздействием смещающего тока изменяется баланс напряжений на входе усилителя и, следовательно, измерительная система автоматически смещается в новое равновесное положение в соответствии с величиной смещающего тока. При полярографировании встречаются случаи, когда необходимо в небольших пределах смещать нуль в сторону возрастания тока; схема обеспечивает и такую возможность.

При полярографировании малых концентраций вещества могут получаться «замаскированные» полярограммы, т. е. полярограммы с нерезко выраженным углом между волной тока и остаточным током. Такие полярограммы затрудняют точное определение концентраций, поэтому принимаются меры по их «демаскировке». Как известно, наклон волны и наклон кривой остаточного тока определяются различными факторами. Наклон волны зависит от

природы и концентрации потенциалопределяющих ионов, а наклон кривой остаточного тока зависит, в основном, от природы и концентрации индифферентного электролита и от напряжения на ячейке.

Для увеличения четкости полярограмм пользуются изменением угла наклона кривой остаточного тока — компенсацией остаточного тока, точнее, компенсацией зарядного тока.

В схеме полярографа компенсация зарядного тока осуществляется с помощью реохорда R_{28} и потенциометра R_{29} . Реохорд R_{28} обеспечивает компенсацию составляющей зарядного тока, обусловленной ростом напряжения на ячейке. Для этого движок реохорда R_{28} сдвинут с движком реохорда R_p , задающего напряжение на ячейку, и оба движка перемещаются вместе. Степень компенсации в зависимости от состава раствора устанавливается движком потенциометра R_{29} . Компенсирующий ток пропускается через эталонное сопротивление навстречу току ячейки, что обеспечивает автоматическое вычитание зарядного тока из общего тока ячейки. Сопротивления R_{43} и R_{50} служат для ограничения тока.

Остальные элементы измерительного блока обеспечивают необходимые параметры схемы, фильтрацию переменного тока и устраняют «выбег» следящей системы.

Отличительной особенностью схемы измерительного блока электронного полярографа является то, что цепь электролитической ячейки, цепи измерительного реохорда, смещения нуля и компенсация зарядного тока питаются от одного источника. При этом суммарное падение напряжения между источником питания ячейки и самой ячейкой равно нулю. Такая схема обеспечивает необходимую стабильность работы полярографа и методическое отсутствие погрешности по напряжению.

Электронный усилитель служит, в основном, для усиления напряжения небаланса измерительного блока и управления следящим двигателем. В схеме описываемого электронного полярографа усилитель выполняет и специфическую работу, несвойственную обычным электронно-следящим

системам, по сглаживанию осцилляций тока на полярограммах при измерениях на ртутно-капельном электроде.

Осцилляции тока обуславливаются периодическим ростом и отрывом ртутных капель на капельном электроде. Мешающее действие осцилля-

ность нового метода заключается в том, что сила тока измеряется с различной скоростью при его возрастании и убывании. Когда ток нарастает, измерение производится с большой скоростью, а когда ток уменьшается, что бывает при отрыве капли, измерение производится с ма-

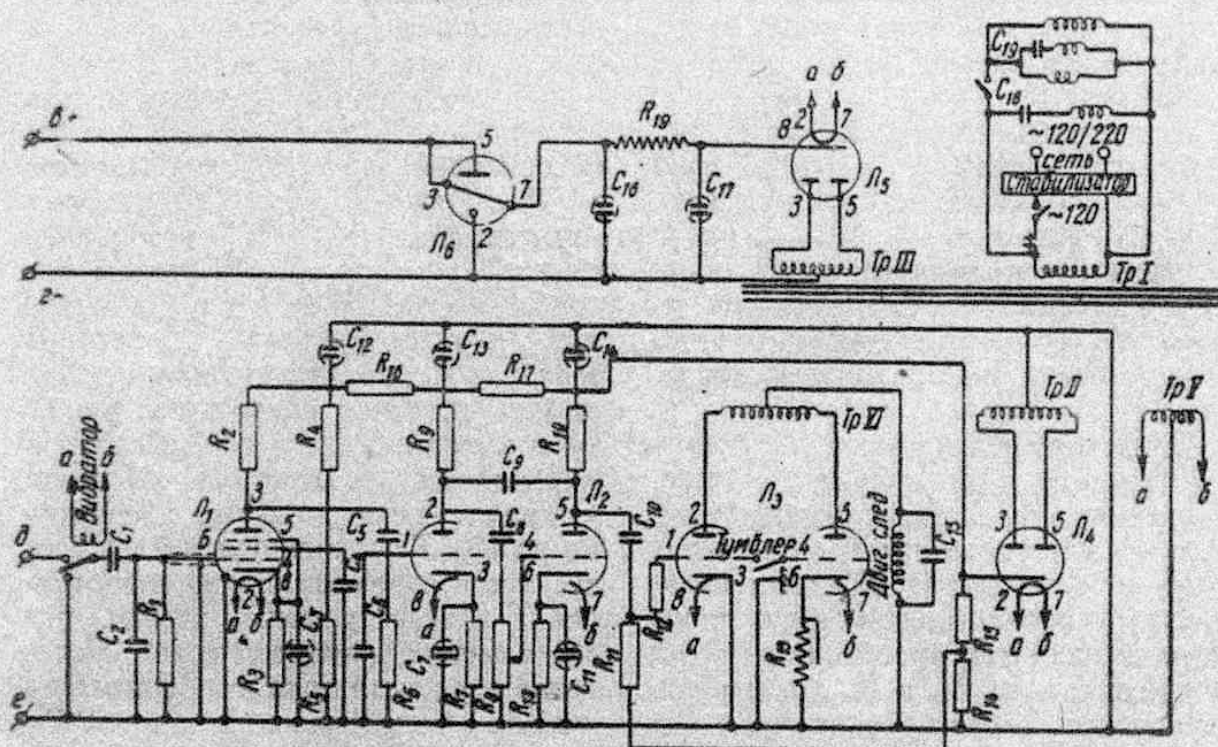


Рис. 2. Принципиальная схема усилителя и блока питания полярографа

ций особенно сказывается при определении малых концентраций вещества, когда измерения производятся при больших смещениях нуля тока и на больших чувствительностях (в этих случаях измеряются малые разности больших величин). Поэтому в полярографах применяются специальные меры по уменьшению осцилляций, в частности, используются гальванометры с большим периодом колебаний, гальванометры шунтируются сопротивлениями или большими емкостями, уменьшается период капания за счет принудительного отрыва капель.

Следует отметить, что эти способы одновременно с уменьшением осцилляций уменьшают чувствительность и производительность полярографа. Применительно к электронному полярографу нами разработан новый метод сглаживания осцилляций, не влияющий на его чувствительность и быстродействие. Сущ-

лой скоростью. При отрыве капли за счет измерения с малой скоростью система не успевает сместиться на большую величину, в результате чего имеют место малые осцилляции.

Сглаживание осцилляций осуществляется усилителем. Усилитель (рис. 2) имеет три каскада усиления напряжения на лампах L_1 и L_2 и один каскад усиления мощности на двоянной лампе L_3 . Усиление напряжения небаланса измерительного блока осуществляется на переменном токе. Для этого постоянный ток преобразуется в переменный при помощи вибропреобразователя, который периодически с частотой сети переключает конденсатор C_1 на зарядку и разрядку. В результате этого на вход усилителя поступает сигнал переменного напряжения. Фаза переменного напряжения на входе усилителя определяется знаком напряжения небаланса на измерительном блоке.

После третьего каскада усиления напряжения сигнал поступает на усилитель мощности. Последний собран на сдвоенном триоде; аноды ламп питаются от вторичной обмотки силового трансформатора. Между средней точкой трансформаторной обмотки и общим минусом усилителя включена управляющая обмотка следящего асинхронного двигателя с двумя статорными обмотками и короткозамкнутым ротором. Одна обмотка двигателя подключается к сети переменного тока через конденсатор C_{18} , другая, управляющая обмотка получает питание через усилитель мощности.

Двигатель развивает вращающий момент только тогда, когда по управляющей обмотке проходит составляющая тока частоты сети. Величина вращающего момента определяется амплитудой тока, а направление вращения — его фазой. Катод первой лампы непосредственно присоединен к общему минусу, катод второй лампы присоединен к минусу через переменное сопротивление R_{13} автоматического смещения. Сетки обеих ламп присоединены к двухпозиционному тумблеру и в зависимости от его положения усилитель может работать в двух режимах: нормальном, при котором сетки обеих ламп соединены между собой (верхнее положение тумблера), и режиме демпфирования, при котором сетка второй лампы присоединена к общему минусу усилителя (нижнее положение тумблера). Первый режим применяется при полярографировании на твердых электродах и для возвращения измерительной системы в исходное положение перед снятием полярограмм на капельном электроде, второй режим — при полярографировании на ртутнокапельном электроде для сглаживания осцилляций тока.

В нормальном режиме сетки обеих ламп имеют одинаковые потенциалы, а анодные напряжения на лампах находятся в противофазе; в этих условиях направление и скорость вращения следящего двигателя будут определяться фазой и амплитудой приходящего сигнала. В режиме демпфирования на сетку второй лам-

пы подается только потенциал автоматического смещения с сопротивления R_{13} , а сигнал на эту сетку не поступает. В результате, если напряжение сигнала совпадает по фазе с анодным напряжением первой лам-

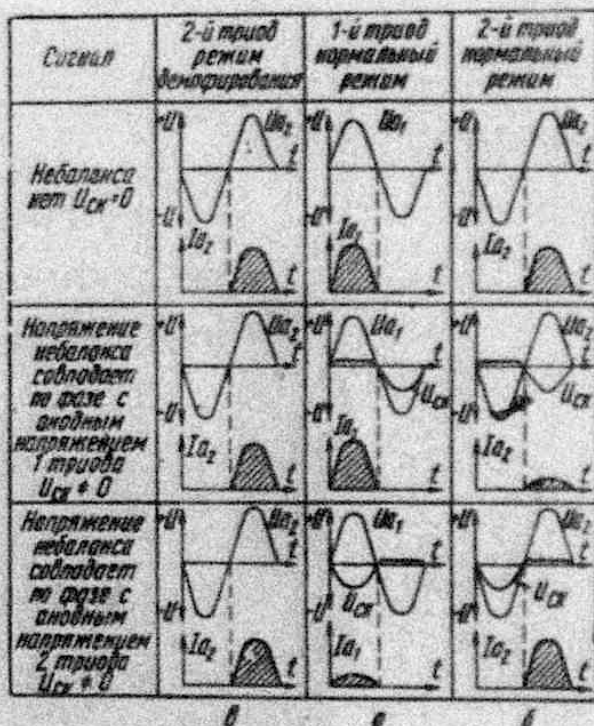


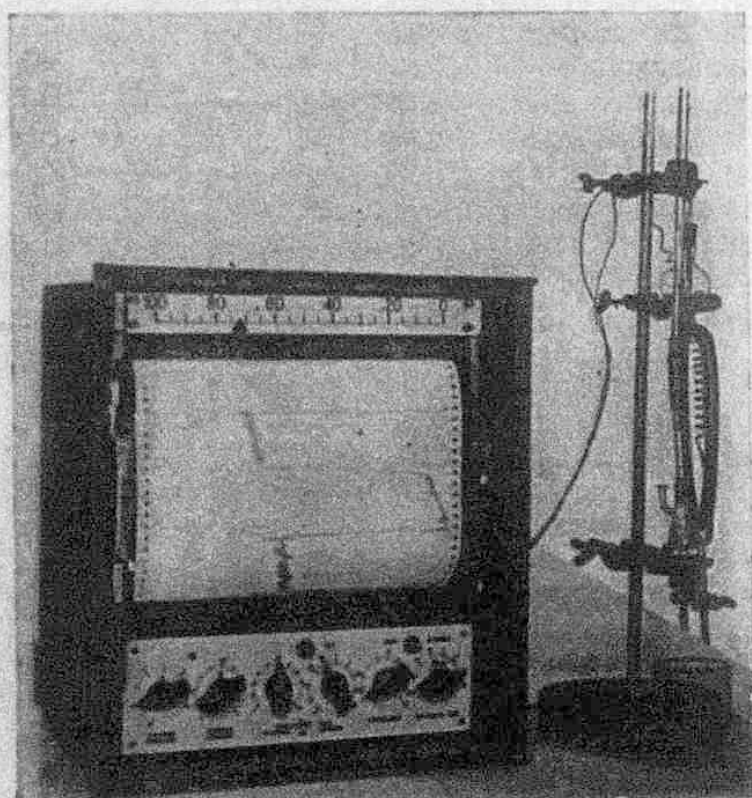
Рис. 3. Временные диаграммы анодных напряжений и токов усилителя мощности

пы, то следящий двигатель будет иметь малую, ползучую скорость вращения в сторону убывания измеряемого тока. Если же напряжение сигнала совпадает по фазе с анодным напряжением второй лампы, то следящий двигатель будет иметь большую скорость, зависящую от амплитуды сигнала, и направление вращения в сторону, соответствующую возрастанию измеряемого тока. Разные скорости измерения тока при его возрастании и убывании обеспечивают сглаживание осцилляций тока на полярограммах, что особенно важно при полярографировании малых концентраций вещества на капельном электроде.

Величина ползучей скорости, т. е. степень сглаживания осцилляций, может регулироваться установкой величины сопротивления R_{13} . Возможность такой регулировки оказывается полезной при различных режимах капания и изменении параметров схемы при замене ламп. Схема

допускает варьирование величины ползучей скорости от нуля (нереверсивный режим работы следящего двигателя) до максимальной скорости нормального режима. Для пояс-

нящего сигнала на сетку первой лампы. Здесь следует обратить внимание, что на сетку первой лампы подается положительное смещение через большое ограничительное со-



a

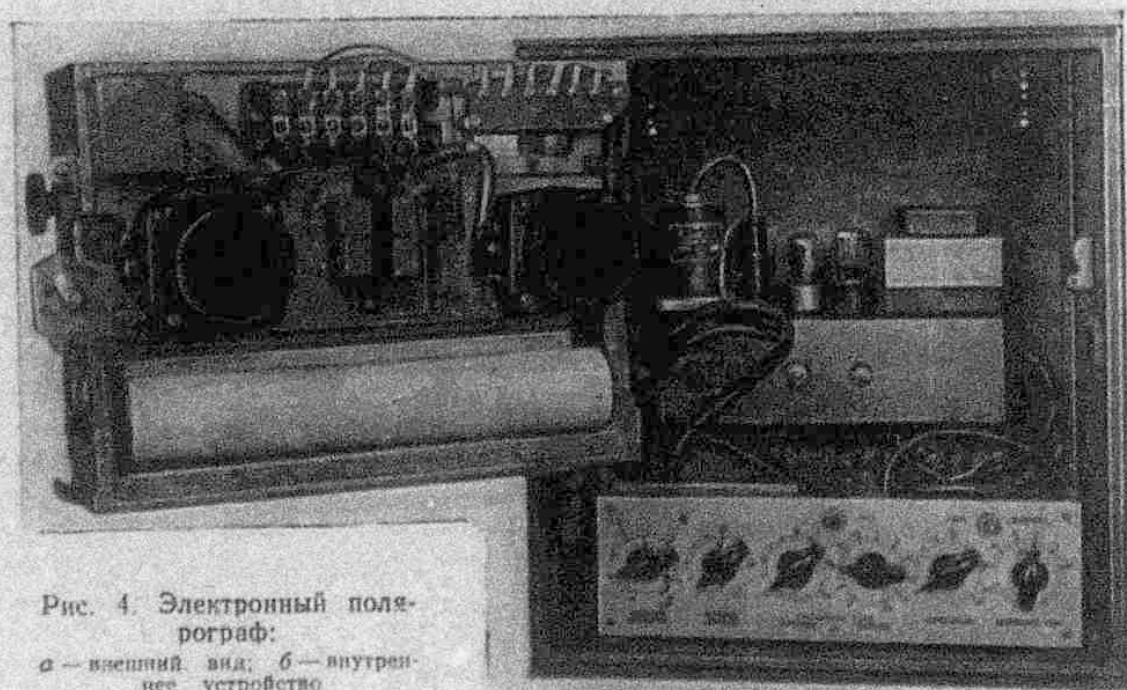


Рис. 4. Электронный полярограф:

а — внешний вид; б — внутреннее устройство

б

нения принципа действия усилителя мощности на рис. 3 изображены временные диаграммы анодных токов и напряжений при различных режимах усиления и разных фазах прихо-

противление. Это необходимо для уменьшения инерционного выбега следящего двигателя за счет увеличения постоянной составляющей тока в его управляющей обмотке и для

поддерживания незначительного изменения напряжения на участке сетка-катод $U_{ск}$ при положительных напряжениях сигнала за счет сеточного тока.

Полярограф питается от сети переменного тока 110/220 в через феррорезонансный стабилизатор (см. рис. 2). Анодное питание на усилитель подается от выпрямителя L_4 , постоянный ток на измерительный блок — от выпрямителя L_5 через дополнительный стабилизатор напряжения L_6 . На рис. 2 показаны также схемы соединений силовых цепей.

Внешний вид и внутреннее устройство полярографа представлены на рис. 4. Прибор имеет следующие технические характеристики: интервал измерения тока от 0,001 до 300 мка; диапазон изменения напряжения на ячейке от 0 до ± 4 в; время снятия полярограммы не превышает 2 мин; интервал смещения нуля тока от 0 до 290 мка; диапазон автоматической компенсации остаточного тока от 0 до 8 мка; ширина бумажной ленты (длина шкалы) 275 мм; напряжение питания 110/220 в.

Испытание макета электронного полярографа проводилось в Гинцветмете и Циничермете; исследованию подвергались стандартные растворы чистых металлов, растворы промышленных руд и растворы стандартных образцов чугунов и сталей марок № 17Д, 32А, 29В, 52Б, 158 и 159. Определялись различные концентрации следующих элементов (в мг/л): Cu от 1 до 500, Pb от 1 до 1000, Zn от 1 до 500, Cd от 1 до 200, Tl от 1 до 75, In от 5 до 40, Bi — 20, Ni от 1 до 20, Co — 1, Ge — 10, Re — 0,6, W — 250. Несколько полярограмм изображено на рис. 5.

Испытания макета электронного полярографа показали, что он удовлетворяет основным условиям, выполнение которых определяет практическую пригодность прибора. Полярограф имеет высокую чувствительность, дает хорошую воспроизводимость измерений, требует мало времени для анализа, прост в управ-

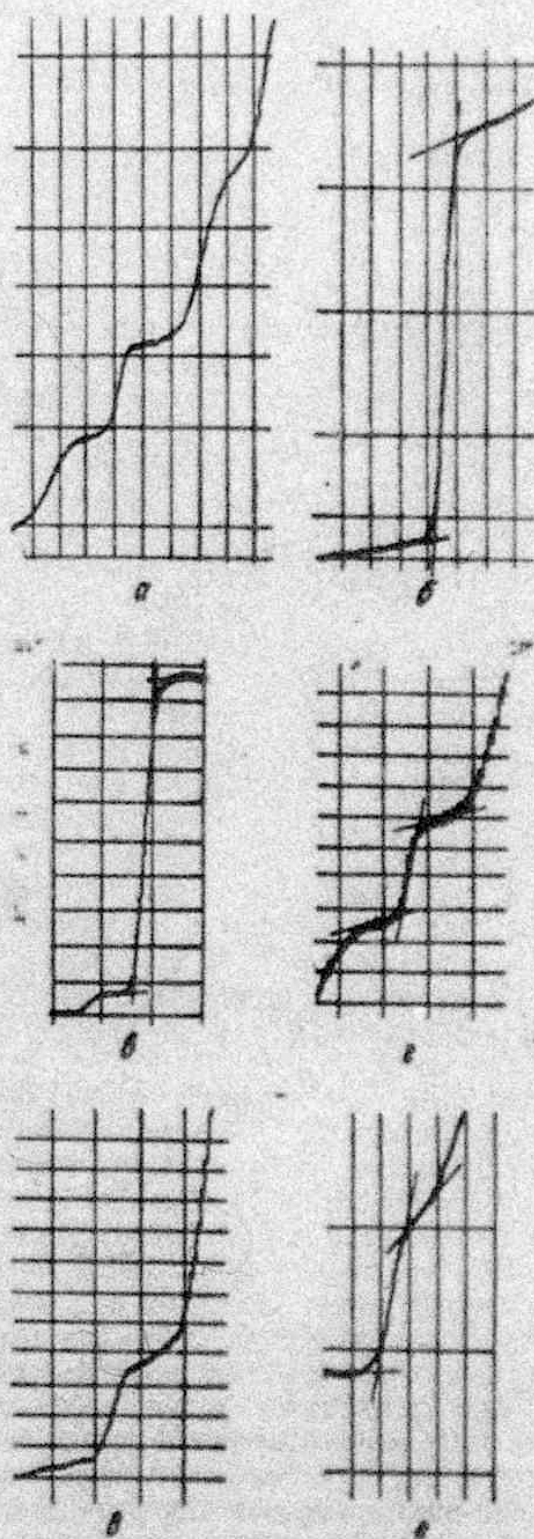


Рис. 5. Полярограммы, снятые на электронном полярографе:

а — 20 мг/л Cu, 20 мг/л Cd и 20 мг/л Ni — вымывочный фон; б — 100 мг/л Cd — вымывочный фон, высота волны 170 мкА; в — кислый раствор, содержащий 1000 мг/л свинца; г — кислый раствор, содержащий 50 мг/л свинца; д — кислый раствор, содержащий 250 мг/л вольфрама; е — 1 мг/л Co — вымывочный раствор

лению и удобен в обращении. Отсутствие вибронеустойчивых элементов в электронном полярографе обеспечивает возможность применения его в заводских условиях.