

(19)



(10)

LT 4280 B

(12)

PATENTO APRAŠYMAS

(11) Patent numeris: **4280**

(51) Int. Cl.⁶: **G01G 3/13**

(21) Paraiškos numeris: **97-070**

(22) Paraiškos padavimo data: **1997 04 18**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **1997 10 27**

(45) Patent paskelbimo data: **1998 01 26**

(72) Išradėjas:

Vytautas Daujotis, LT

(73) Patent savininkas:

Vilniaus Universitetas, Universiteto g. 3, 2734 Vilnius, LT

(54) Pavadinimas:

Mažų masės pokyčių matavimo skystoje aplinkoje būdas ir įrenginys

(57) Referatas:

Išradimas priklauso elektrocheminių tarpfazinių reiškinių tyrimų sričiai ir yra skirtas mažų, nanogramo eilės, masės pokyčių matavimui skystoje aplinkoje.

Siekiant supaprastinti gyvsidabrinio paviršiaus paruošimo, jo atnaujinimo ir matavimo procedūras, pirmiausia paruošia netirpus gyvsidabryje metalinio elektrodo, esančio ant pjezoelektrinės plokštelės, paviršių taip, kad jį drėkintų gyvsidabris. Jį atnaujina užlašinant gyvsidabrį ant elektrodo paviršiaus ir jo perteklių nupilant, pavertus 90° kampu ir atstatant į pradinę padėtį matavimo įrenginį.

Išradimas priklauso elektrocheminių tarpfazinių reiškinių tyrimų sričiai ir yra skirtas mažų, nanogramo eilės, masės pokyčių matavimui skystoje aplinkoje.

Yra žinomas elektrocheminis mažų masės pokyčių matavimo skystoje aplinkoje būdas naudojant kietą auksinį elektrodą, užgarintą ant kvarco paviršiaus (žr. JAV firmos ELCHEMA reklaminį lapelį). Šio sprendinio trūkumas tas, kad elektrocheminiuose tyrimuose naudojant kietus elektrodus negalima pasiekti reikiamo paviršiaus lygumo ir izotropiškumo.

Artimiausiu laikytinas mažų masės pokyčių matavimo skystoje aplinkoje būdas, pagal kurį pirmiausiai elektrochemiškai nusodinamas gyvsidabrio sluoksnis ant pjezoelektrinės kvarcinės plokštelės paviršiaus, po to, palaikant tinkamą gyvsidabrio elektrodo potencialą, gyvsidabrio tirpalas keičiamas tiriamuoju tirpalu, visą laiką stebint, kad gyvsidabrio paviršius nekontaktuotų su oru. Pakeitus gyvsidabriavimo tirpalą tiriamu tirpalu, atliekamas matavimas. Kartojant matavimus pirmiausiai reikia nuvalyti panaudotą gyvsidabrio sluoksnį, po to procedūra tokia pati kaip aukščiau aprašyta (žr. str.: C.D.Evans, I. Nicic, J.Q.Chambers. An electrochemical quartz crystal microbalance study of the deposition of mercury on graphite films, ELECTROCHIMICA ACTA, vol.40, No. 16, p.p. 2611-2615, 1995).

Minėtame straipsnyje taip pat aprašytas įrenginys, skirtas mažų masės pokyčių matavimui skystoje aplinkoje. Šį įrenginį sudaro elektrocheminė celė, kurioje įmontuota pjezoelektrinė plokštelė su dviem elektrodais, kurių vieno paviršius yra sąlytyje su tiriamuoju tirpalu.

Žinomo būdo ir įrenginio trūkumas tas, kad gyvsidabrio sluoksnis nusodinamas ant kvarco kristalo paviršiaus prieš tai padengto plonu elektrai laidžiu grafito sluoksniu. Kartojant matavimus kiekvieną kartą reikia pašalinti užsiteršusį gyvsidabrio sluoksnį ir iš naujo elektrochemiškai nusodinti naują gyvsidabrio sluoksnį, nes matavimų metu gyvsidabrio paviršius užsiteršia. Visos šios procedūros turi būti atliekamos palaikant pastovias elektrodo potenciostatinės sąlygas, kadangi ištrauktas iš tirpalo gyvsidabrio paviršius užsiteršia įvairiais oksidacijos produktais. Darbas yra kompliktuotas, be to, dažnai reikia naudoti tarpines praplovimo procedūras, nes tiriamas tirpalas gali sąveikauti su gyvsidabriavimo tirpalu susidarant nepageidaujamoms nuosėdoms ant gyvsidabrio paviršiaus. Be to, reikalingas didelis praplovimo tirpalo kiekis norint pilnai pašalinti gyvsidabrio jonus iš tirpalo. Dėl paminėtų sunkumų kai kuriuose tirpaluose iš viso neįmanoma atlikti matavimų.

Išradimo tikslas yra supaprastinti gyvsidabrinio paviršiaus paruošimo, jo atnaujinimo ir matavimo procedūras, tuo pačiu praplėsti matavimo įrenginio technines galimybes.

Tuo tikslu mažų masės pokyčių matavimo skystoje aplinkoje būde, pagal kurį pirmiausia paruošiamas netirpus gyvsidabryje metalinio elektrodo, esančio ant pjezoelektrinės plokštelės, paviršius, ir jis atnaujinamas palaikant pastovų gyvsidabrio elektrodo paviršiaus potencialą, nauja yra tai, kad metalinio elektrodo paviršius paruošiamas taip, kad jį drėkintų gyvsidabris, o jo atnaujinimas atliekamas užlašinant gyvsidabrį ant elektrodo paviršiaus ir jo perteklių nupilant, pavertus 90° kampu ir atstatant į pradinę padėtį matavimo įrenginį.

Pagal išradimą siūlomą matavimo įrenginį sudaro elektrocheminė celė, į kurią įmontuota pjezoelektrinė plokštelė su dviem elektrodais, kurių vieno paviršius yra sąlytyje su tiriamu skysčiu. Nauja įrenginyje yra tai, kad elektrocheminės celės viename gale yra "vandens čiaupo" formos atšaka, o priešingoje pusėje yra 45° kampu nukreipta atšaka, kurioje įmontuotas papildomas gyvsidabrio lašinimo rezervuaras. "Vandens čiaupo" formos atšaka naudojama gyvsidabriui surinkti ir išleisti.

Išradimą paaiškina brėžiniai, kuriuose pateikta siūlomo įrenginio konstrukcija ir principinė schema:

Fig.1 - elektrocheminės celės konstrukcinis vaizdas horizontalioje (darbinėje) padėtyje.

Fig. 2 - elektrocheminės celės konstrukcinis vaizdas, pasuktas 90° kampu (vertikalioje padėtyje).

Fig. 3 - pjezoelektrinė plokštelė su dviem elektrodais.

Fig. 4 - struktūrinė visos matavimo sistemos schema.

Siūlomas mažų masės pokyčių matavimo skystoje aplinkoje būdas susideda iš tokios operacijų sekos:

- netirpus gyvsidabryje metalinio elektrodo, esančio ant pjezoelektrinės plokštelės paviršiaus pirminis paruošimas;
- minėto paviršiaus atnaujinimas, palaikant pastovų gyvsidabrio elektrodo paviršiaus potencialą;
- matavimo procedūros.

Išradimo esmę ir naujumą, lyginant su prototipu, apsprendžia sekantys esminiai požymiai. Gyvsidabrio elektrodo paviršius atnaujinamas prieš matavimą iš atskiro rezervuaro užlašinant gyvsidabrį ant elektrocheminės celės dugne horizontaliai įtvirtintos pjezoelektrinės plokštelės elektrodo paviršiaus, esančio tiriamame skystyje. Šis paviršius iš anksto paruošiamas toks, kad gyvsidabris jį drėkintų. Gyvsidabrio perteklius nupilamas paverčiant 90° kampu ir atstatant į pradinę padėtį elektrocheminę celę. Vertimo metu gyvsidabrio perteklius susirenka į "čiaupo" formos rezervuarą ir, atstačius pradinę padėtį, atgal negrįžta. Kartu gyvsidabrio perteklius nusineša ant elektrodo paviršiaus susikaupusias priemaišas. Tokiu būdu, pjezoelektrinė plokštelė su elektrodais yra paruošta matavimams.

Pasiūlyto būdo realizavimui išradime pateiktas įrenginys, pavaizduotas Fig. 1. Šis įrenginys turi elektrocheminę celę 1, kurios dugne įmontuota pjezoelektrinė plokštelė 2 su dviem metaliniais elektrodais 3, 4 ir metaliniais takeliais 5, 6 (Fig. 3), kurių vienas elektrodas 3 yra sąlytyje su

tiriamu skysčiu. Elektrocheminė celė 1 viename gale turi "vandens čiaupo" formos atšaką 7, kurioje "čiaupas" skirtas panaudoto gyvsidabrio surinkimui ir išleidimui. Kitame, priešingame "čiaupui" elektrocheminės celės 1 gale yra 45° kampu nukreipta atšaka 8, kurioje įmontuotas gyvsidabrio lašinimo rezervuaras 9, pagalbinis elektrodas 10 bei palyginamojo elektrodo kapiliaras 11.

Prieš pradedant matavimą iš rezervuaro 9 lašinamas gyvsidabris, įrenginiui esant horizontalioje padėtyje (Fig.1). Sulašinus gyvsidabrį, kuris kaupiasi ant pjezoelektrinės plokštelės 2 elektrodo 3 paviršiaus, elektrocheminė celė 1 pasukama 90° kampu (vertikali padėtis, Fig.2). Gyvsidabrio perteklius nuteka nuo pjezoelektrinės plokštelės 2 elektrodo 3 paviršiaus, nunešdamas įvairias priemaišas, ir susirenka rezervuare 7. Po to įrenginys 1 atstatomas į pradinę padėtį (Fig.1). Elektrocheminė celė 1 turi būti pripildyta tiriamu skysčiu tiek, kad visų procedūrų metu darbinis, pagalbinis ir palyginamasis elektrodai visą laiką būtų tiriamame tirpale, tuo užtikrinant tinkamą darbinio elektrodo potencialą.

Esant tinkamam pjezoelektrinės plokštelės 2 elektrodo 3 potencialui, kurį palaiko arba keičia pagal norimą programą potenciostatas 12 (Fig.4), matuojamas pjezoelektrinės plokštelės 2 akustinių virpesių rezonansinio dažnio kitimas, kuris proporcingas ant darbinio elektrodo 10 iš skysčio nusėdanti masei (masės pokytis apskaičiuojamas pagal Sauerbrey lygtį: $m = C \Delta f$, kur C - proporcingumo konstanta, charakteringa konkrečiai pjezoelektrinei plokštei). Dviejų kietų metalinių elektrodų 3, 4, esančių ant priešingų pjezoelektrinės plokštelės 2 paviršių (Fig.3), pagalba ši plokštelė 2 yra įjungta į atskirą tipinę elektrinių virpesių generavimo grandinę 13 (Fig.4), sudarydama stabilų elektrinių virpesių generatorių. Dažnio kitimas matuojamas dažnomačiu 14 (Fig.4).

Tokiu būdu, naudojant siūlomą mažų masės pokyčių matavimo skystoje aplinkoje būdą ir įrenginį žymiai supaprastėja ir pagreitėja matavimo procesas, kadangi gyvsidabrio elektrodo paviršiaus atnaujinimui nereikia naudoti gyvsidabriavimo ir praplovimo tirpalų. Be to, išvengiama sunkumų palaikant norimą gyvsidabrio paviršiaus potencialą, kadangi įrenginio pavertimo ir atstatymo į pradinę padėtį metu pjezoelektrinės plokštelės darbinis paviršius ir pagalbinis bei palyginamieji elektrodai visą laiką išlieka tirpale.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Mažų masės pokyčių matavimo skystoje aplinkoje būdas, apimantis netirpaus gyvsidabryje metalinio elektrodo, esančio ant pjezoelektrinės plokštelės, paviršiaus pirminį paruošimą, plono gyvsidabrinio elektrodo ant pjezoelektrinės plokštelės paviršiaus atnaujinimą, gyvsidabrio elektrodo paviršiaus pastovaus potencialo palaikymą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad metalinio elektrodo paviršių paruošia taip, kad jį drėkintų gyvsidabris, o jo atnaujinimas atliekamas užlašinant gyvsidabrį ant elektrodo paviršiaus ir jo perteklių nupilant pavertus 90° kampu ir atstatant į pradinę padėtį elektrocheminę celę.
2. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad gyvsidabrį užlašina ant pjezoelektrinės plokštelės paviršiaus esant jos horizontaliai padėčiai.
3. Mažų masės pokyčių matavimo skystoje aplinkoje įrenginys, susidedantis iš elektrocheminės celės, joje įmontuotos pjezoelektrinės plokštelės su dviem elektrodais, kurių vieno paviršius yra sąlytyje su tiriamu tirpalu, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad elektrocheminė celė viename gale turi "vandens čiaupo" formos rezervuarą su nuleidimo kraneliu, ir priešingame gale 45° kampu nukreiptą atšaką, kurioje įmontuotas papildomas gyvsidabrio lašinimo rezervuaras.

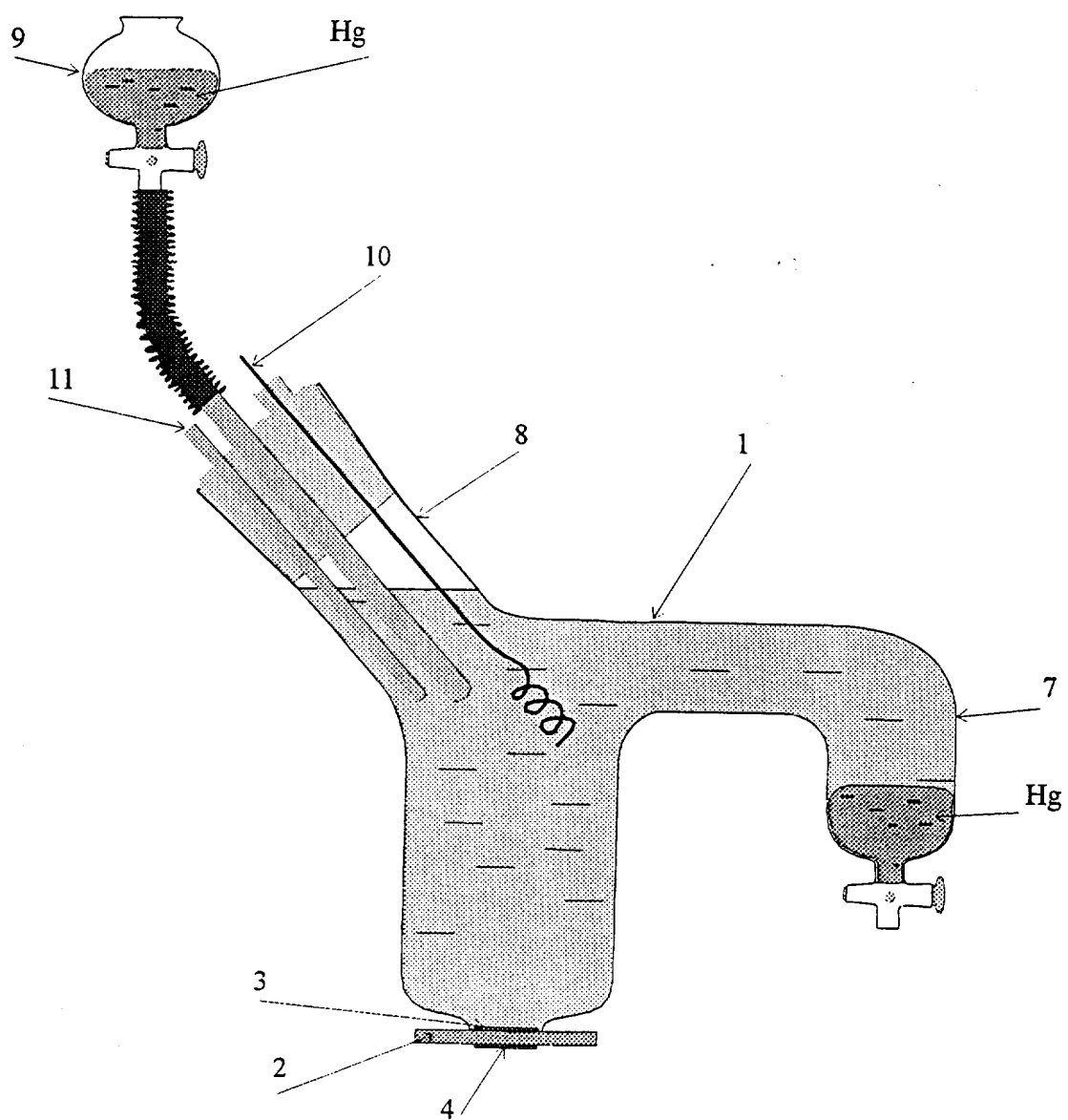


Fig. 1

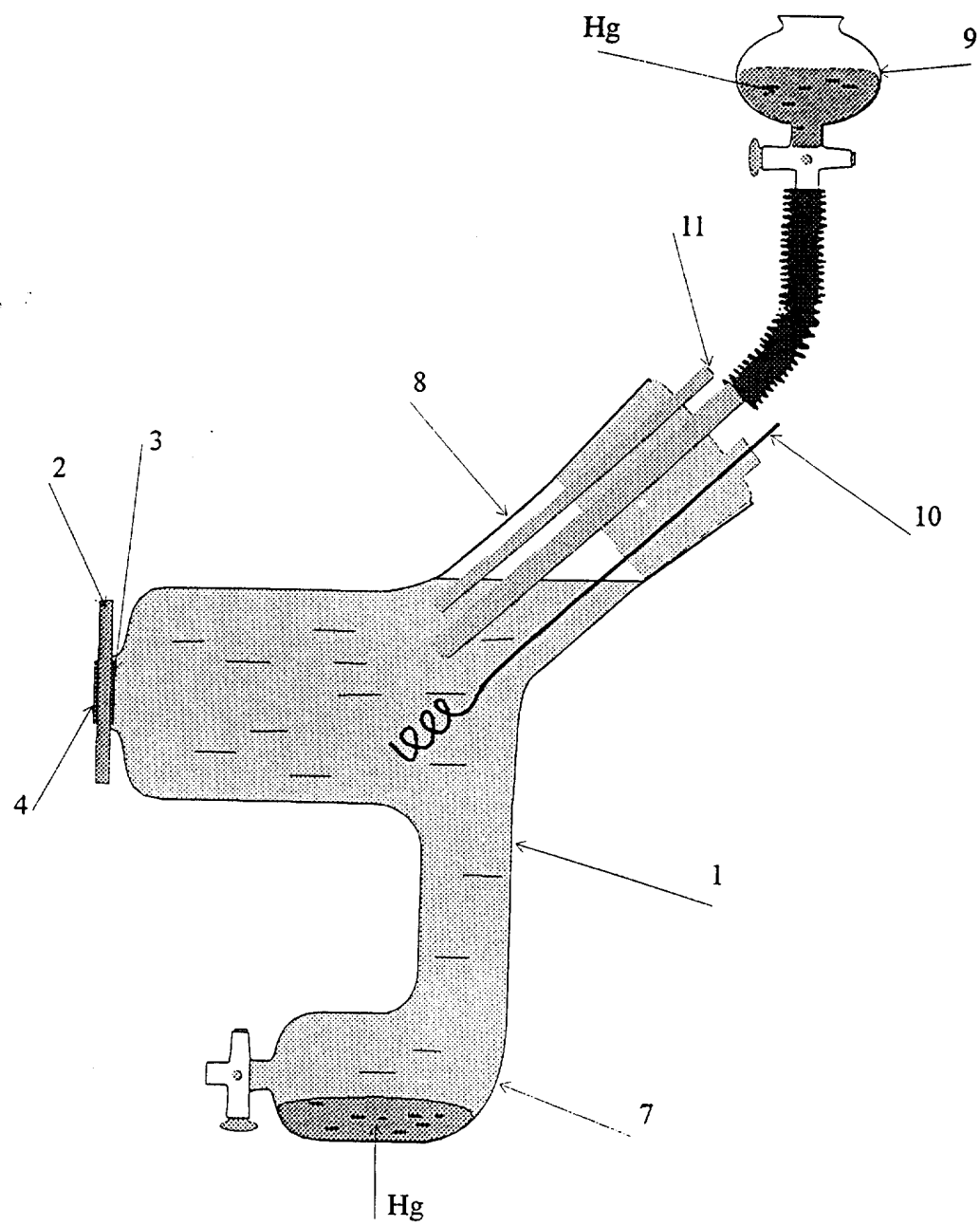


Fig. 2

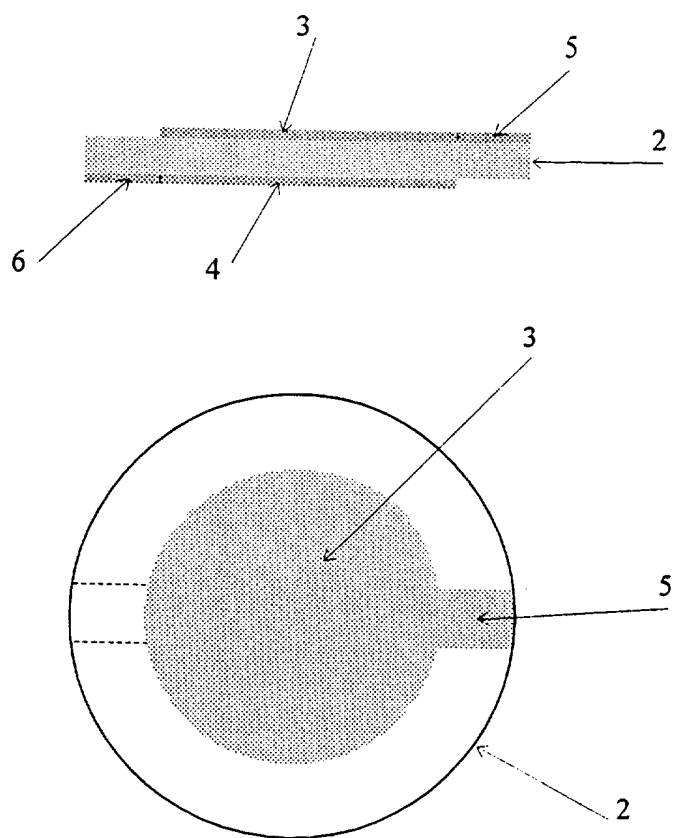


Fig. 3

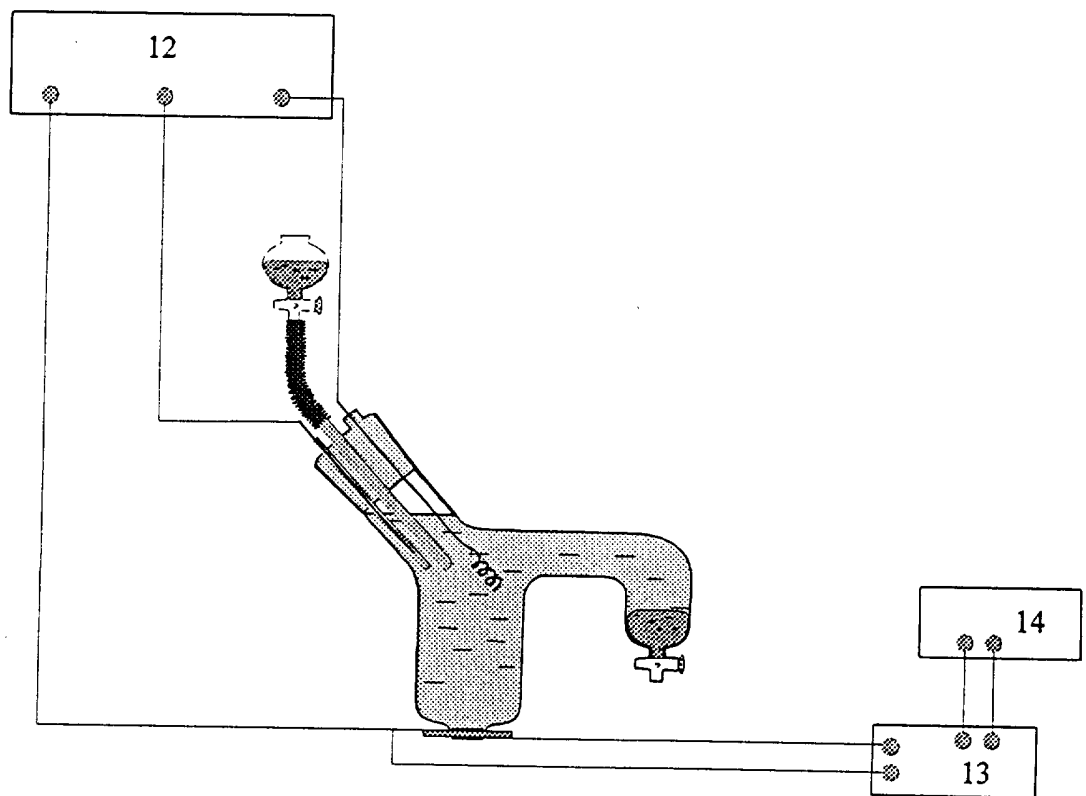


Fig. 4