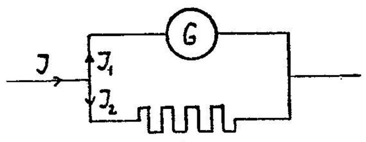
VLADIMÍR HAJKO

# TEORETICKÉ ŠTÚDIUM VLASTNOSTÍ ZRKADLOVÉHO GALVANOMETRA VZHĽADOM NA JEHO POUŽITIE V POLAROGRAFII

V polarografii sa za mieru strednej hodnoty periodicky premenlivého prúdu, ktorý prechádza elektrolytickou nádobkou s ortuťovou kvapkovou elektródou, berie obyčajne aritmetický stred z maximálnej a minimálnej hodnoty výchylky galvanometra. Taylor, Smith a Cooter[1] experimentálne vyšetrovali podmienky, za ktorých je tento postup správny. Došli k záveru, že tento postup je prakticky použiteľný u značne tlmeného galvanometra vždy, bez ohľadu na vzťah periódy galvanometra k perióde prúdu, privádzaného na svorky galvanometra. Avšak v prípade slabo tlmeného galvanometra, ktorého perióda je menšia ako perióda meraného prúdu, prípadne s ňou srovnateľná, vedie tento postup, ako to vyplýva z ich meraní, k dosť značným chybám. Z podnetu prof. Ilkoviča študoval som tento problém teoreticky. Teoreticky sa touto úlohou zaoberal už aj Suzuki.[2] Náš postup je trochu obecnejší a názornejší.



Obr. 2.

Predpokladajme, že cievka galvanometra so závitmi o výške $l$ a šírke $b$, zavesená na svislom vlákne, sa nachodí v radiálnom magnetickom poli. Magnetická indukcia $\overline{B}$ má potom v miestach, ktorými prechádzajú závity cievky pri jej otáčaní okolo svislej osi, rovnakú hodnotu. Ak závitmi cievky galvanometra prechádza prúd $J_1$ (obr. 1), potom moment elektrodynamických síl, pôsobiacich na cievku, je daný vzťahom

$$M = zBlbJ_1 = qJ_1,$$

keď sme označili $zBlb = q$. Veličina $q$ sa nazýva dynamickou konštantou galvanometra. Ak označíme ďalej znakom $\Theta$ moment zotrvačnosti cievky vzhľadom k osi otáčania a znakom $D$ direkčný moment závesu, potom pohybová rovnica cievky galvanometra, ktorej závitmi preteká prúd $J_1$, je tvaru

$$\Theta \frac{d^2\varphi}{dt^2} = -D\varphi + qJ_1, \tag{1}$$

kde $\varphi$ je výchylka cievky galvanometra z rovnovážnej polohy.



V súhlase s I. a II. zákonom Kirchhoffovým a vzhľadom na označenie v obr. 1 je možno písať

$$J = J_1 + J_2 \tag{2}$$

$$J_1R_g - J_2R = -\frac{d\Phi}{dt}, \tag{3}$$

kde $\Phi$ je celkový indukčný tok, prechádzajúci plochou cievky a $R_g$ je odpor cievky galvanometra. Zmena indukčného toku $d\Phi$, odpovedajúca zmene výchylky galvanometra $d\varphi$, je daná vzťahom

$$d\Phi = 2zlB\frac{b}{2}d\varphi = zlbBd\varphi = qd\varphi.$$

Rovnicu (3) možno potom uviesť na tvar

$$J_1R_g - J_2R = -q\frac{d\varphi}{dt}. \tag{3'}$$

Z rovnice (2) a (3') vyplýva pre $J_1$ vzťah

$$J_1 = \frac{R}{R_g+R}J - \frac{q}{R_g+R}\frac{d\varphi}{dt}. \tag{4}$$

Vsadením výrazu (4) do (1) dostávame diferenciálnu rovnicu pre výchylku galvanometra v tvare

$$\Theta\frac{d^2\varphi}{dt^2} + \frac{q^2}{R_g+R}\frac{d\varphi}{dt} + D\varphi = \frac{qR}{R_g+R}J. \tag{5}$$

Na voľbe odporu $R$ závisí, či chod galvanometra bude periodický, aperiodický alebo hraničný. Predpokladajme, že sme zvolili odpor $R$ tak, aby chod galvanometra bol ešte periodický. V takomto prípade riešenie diferenciálnej rovnice (5) pri počiatočných podmienkach $\varphi = 0, \frac{d\varphi}{dt} = 0$ v čase $t = 0$ je tvaru

$$\varphi(t) = \frac{qR}{\Theta\omega(R+R_g)}\left[e^{-kt}\sin\omega t\cdot\int_0^t e^{kt}\cos\omega t\cdot J\,dt - e^{-kt}\cos\omega t\int_0^t e^{kt}\sin\omega t\cdot J\,dt\right], \tag{6}$$

keď sme označili

$$\frac{q^2}{2\Theta(R+R_g)} = k,\quad \omega = \sqrt{\omega_0^2 - k^2},$$

kde $\omega_0 = \sqrt{D/\Theta}$ je kruhová frekvencia netlmeného galvanometra.

Ak teraz predpokladáme, že prúd $J$ je s časom periodicky premenlivý, ako je tomu v polarografii u medzného prúdu, potom ho možno vyjadriť Fourierovým radom

$$J = J_0 + J_1\sin\omega_1 t + J_2\sin 2\omega_1 t + \ldots + J_1'\cos\omega_1 t + J_2'\cos 2\omega_1 t + \ldots, \tag{7}$$

kde $\omega_1$ je kruhová frekvencia periodicky premenlivého prúdu $J$ a veličiny $J_0, J_1 J_2, \ldots, J_1', J_2', \ldots$ sú konštanty.

Po vsadení výrazu (7) do (6) a po výpočte príslušných integrálov dostávame pre ustálený stav vyjadrenie závislosti výchylky galvanometra od času v tvare

$$\varphi(t) = \frac{A\omega}{k^2+\omega^2} J_0 - \frac{1}{2} A \cdot \sum_{n=1}^{\infty} (\alpha_n \cos n\omega_1 t + \beta_n \sin n\omega_1 t), \tag{8}$$

kde

$$A = \frac{qR}{\Theta\omega(R_g + R)};$$

$$\alpha_n = \frac{kJ_n - (\omega - n\omega_1) J'_n}{k^2 + (\omega - n\omega_1)^2} - \frac{kJ_n + (\omega + n\omega_1) J'_n}{k^2 + (\omega + n\omega_1)^2}$$

$$\beta_n = -\frac{(\omega - n\omega_1) J_n + kJ'_n}{k^2 + (\omega - n\omega_1)^2} - \frac{(\omega + n\omega_1) J_n - kJ'_n}{k^2 + (\omega + n\omega_1)^2}.$$

Pre strednú hodnotu výchylky galvanometra za čas $T = m\frac{2\pi}{\omega_1}$, kde $m$ je celé kladné číslo, dostávame

$$\varphi_s = \frac{1}{T}\int_0^T \varphi(t)\,dt = \frac{A\omega}{k^2+\omega^2} J_0 = C\frac{R}{R+R_g} J_0, \tag{9}$$

kde $c = q/D$ je prúdová citlivosť galvanometra. Keďže však je $J_0 = \frac{1}{T}\int_0^T J(t)\,dt$, vzťah (9) hovorí, že za ustáleného stavu je stredná hodnota výchylky galvanometra, počítaná integráciou, priamoúmerná strednej hodnote periodicky premenlivého prúdu, privádzaného na svorky galvanometra.

Závislosť okamžitej hodnoty medzného polarografického prúdu od času možno podľa D. Ilkoviča[3] vyjadriť vzťahom

$$J = a t^{1/6} = \frac{7}{6} J_0 t_1^{-1/6} \cdot t^{1/6},$$

kde $t_1$ je perióda prúdu a $J_0$ jeho stredná hodnota. Obmedziac sa na 6 členov Fourierovho radu, je možno s dobrou presnosťou prúd $J$ vyjadriť takto:

$$J = J_0 \left(1 - \frac{7}{3\omega_1 t_1}\cos\omega_1 t - \frac{7}{6\omega_1 t_1}\cos 2\omega_1 t - \frac{7}{9\omega_1 t_1}\cos 3\omega_1 t - \right.$$
$$\left. - \frac{7}{12\omega_1 t_1}\cos 4\omega_1 t - \frac{7}{15\omega_1 t_1}\cos 5\omega_1 t\right). \tag{10}$$

Ak teraz položíme (10) do (6), potom pre ustálený stav dostávame

$$\varphi(t) = \frac{A\omega}{k^2+\omega^2} J_0 - \frac{1}{2} A J_0 \sum_{n=1}^{5} (\alpha'_n \cos n\omega_1 t + \beta'_n \sin n\omega_1 t), \tag{11}$$



kde

$$\alpha'_n = \frac{7}{3n\omega_1 t_1}\left[\frac{\omega + n\omega_1}{k^2 + (\omega + n\omega_1)^2} - \frac{n\omega_1 - \omega}{k^2 + (\omega - n\omega_1)^2}\right]$$

$$\beta'_n = \frac{7}{3n\omega_1 t_1}\left[\frac{k}{k^2 + (\omega - n\omega_1)^2} - \frac{k}{k^2 + (\omega + n\omega_1)^2}\right]. \tag{12}$$

Aritmetický stred z maximálnej a minimálnej hodnoty výchylky galvanometra môžeme určiť zo vzťahu (11), keď výraz

$$\sum_{n=1}^{5} (\alpha'_n \cos n\omega_1 t + \beta_n \sin n\omega_1 t)$$

pre jednu periódu $t_1$ graficky znázorníme. Označme poradnicu, prislúchajúcu maximu takto získanej krivky, znakom $\varepsilon_1$ a poradnicu, prislúchajúcu minimu tejto krivky, znakom $-\varepsilon_2$. Maximálna hodnota výchylky je potom

$$\varphi_M = \frac{A\omega}{k^2+\omega^2} J_0 + \frac{1}{2} A J_0 \varepsilon_2$$

a podobne minimálnu hodnotu výchylky vypočítame podľa vzťahu

$$\varphi_m = \frac{A\omega}{k^2+\omega^2} J_0 - \frac{1}{2} A J_0 \varepsilon_1.$$

Pre ich aritmetický stred teda platí

$$\varphi_a = \frac{\varphi_M + \varphi_m}{2} = \frac{A\omega}{k^2+\omega^2} J_0 - A J_0 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{4} = \varphi_s - A J_0 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{4}. \tag{13}$$

Zo vzťahu (13) vidieť, že aritmetický stred z maximálnej a minimálnej hodnoty výchylky galvanometra nie je obecne správnou mierou strednej hodnoty medzného prúdu. Percentuálnu chybu, ktorej sa dopúšťame, keď za mieru strednej hodnoty prúdu berieme aritmetický priemer z maximálnej a minimálnej hodnoty výchylky galvanometra, možno zo vzťahu (13) vypočítať. Zo vzťahov (12) vidieť, že koeficienty $\alpha'_n$, $\beta'_n$ a teda aj veličiny $\varepsilon_1$ a $\varepsilon_2$ sú závislé od tlmenia galvanometra a od vzájomného vzťahu periódy netlmeného galvanometra a periódy galvanometrom meraného medzného prúdu. Aj uvedená chyba bude závisieť teda od tlmenia galvanometra, od periódy galvanometra a od periódy meraného prúdu.

Naznačeným postupom bola spočítaná uvedená percentuálna chyba 1, u galvanometra Z 9a, Zbrojovka (perióda $T_0 = 10$ sec, $R_g = 80\ \Omega$, hraničný odpor $R_k = 2000\ \Omega$, prúdová citlivosť 1 mm/m pre $2 \cdot 10^{-9}$ A) a 2 u galvanometra DGrz, Metra ($T_0 = 2{,}5$ sec, $R_g = 500\ \Omega$, $R_k = 3000\ \Omega$, prúdová citlivosť 1 mm/m pre $6 \cdot 10^{-9}$ A). V prvom prípade, ak odpor bočníka je $R = 2020\ \Omega$, je uvedená chyba asi 0,3%, ak $R = \infty$ je táto chyba asi 0,9%. V druhom prípade, keď odpor bočníka je $R = 4000\ \Omega$, je táto chyba asi 0,9%, pri $R = \infty$ je však táto chyba asi 3,5%. Výpočet bol prevedený pre $t_1 = 4$ sec.

V polarografickej praxi sa obvykle používajú galvanometre, ktorých polovičná perióda je 4 až 5 sekúnd a odpor $R$ bočníka je taký, aby chod galvanometra bol skoro hraničný. V takomto prípade (napr. galvanometer Z 9a, Zbrojovka) je uvedená chyba zanedbateľne malá a aritmetický stred z maximálnej a minimálnej hodnoty výchylky galvanometra je prakticky rovný strednej hodnote výchylky, vypočítanej integráciou.

## LITERATÚRA


1. Taylor, Smith a Cooter, *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, April 1949, 387—395.
2. Suzuki, *Sborník I. medzinárodného polarografického sjazdu*, I, 1951, 406—424.
3. Ilkovič, *Collection of Czechoslovak Chem. Communic.* 6, 1934, 498.


## ВЫВОДЫ

В полярографии мерой среднего значения лимитного тока обыкновенно считают среднее арифметическое максимального и минимального значения угла поворота зеркального гальванометра. Настоящая работа теоретически изучает, насколько этот метод правилен. Из решения (6) дифференциального уравнения (5) зеркального гальванометра, если периодически меняющийся ток выразить при помощи ряда Фурье, получаем для среднего значения отклонения зеркального гальванометра в установившемся режиме соотношение (9). Изменение лимитного полярографического тока со временем можно по Д. Члковичу выразить соотношением $J = at^{1/6} = \frac{7}{6} J_0 t_1^{1/6} t^{-1/6}$, где $t_1$ период лимитного тока, и $I_o$ его среднее значение. В ряде Фурье, соответствующем этому току, можно с достаточной точностью ограничиться шестью членами и выразить ток $I$ соотношением (10). Подставляя в формулу (6) зависимость (10), получаем в установившемся режиме соотношение (11), которое дает возможность определять графически максимальное и минимальное значение отклонения гальванометра. Их арифметическое среднее $\varphi_a$, как это выходит из соотношения (13), вообще не тождественно со средним значением отклонения гальванометра $\varphi_s$.

Ошибка, которую мы совершаем, считая мерой среднего значения лимитного тока арифметическое среднее максимального и минимального значения угла отклонения гальванометра, можно высчитать на основании соотношения (13). У гальванометра с периодом $T_0 - 10$ сек, с внутренним сопротивлением $R_k - 80\,\Omega$, с предельным сопротивлением $R_k - 2000\,\Omega$, которого чувствительность 1 мм/м для $2.10^{-9}$а при сопротивлении шунта $R - 2020\,\Omega$ эта ошибка выражается приблизительно 0,3%, при $t_1 = 4$ сек.