

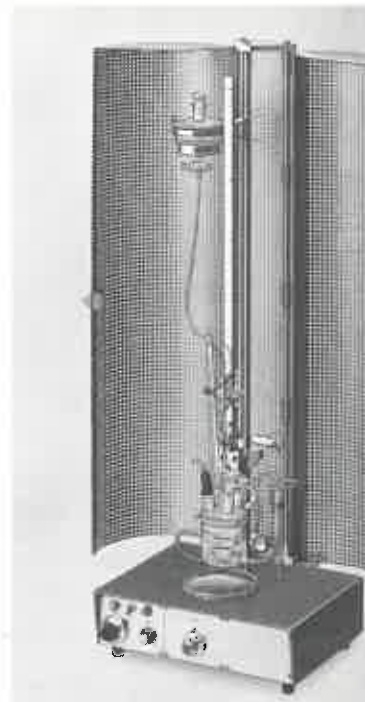
POLAROGRAPHIE

de recherche et d'analyse, à trois électrodes,
pour mesures :

- en courant continu
- avec **SIGNAL ALTERNATIF SURIMPOSÉ**

type

PRG 3



Three-electrode
DC
and
superimposed AC
POLAROGRAPHY
SYSTEM
for research
and analysis
applications

Cet ensemble est destiné à la polarographie à trois électrodes avec ou sans tension sinusoïdale surimposée ; ses possibilités particulièrement étendues permettent de l'utiliser pour les travaux de recherche comme pour les travaux d'analyse. Dans beaucoup de cas, les résultats sont équivalents à ceux obtenus en polarographie par impulsions, il s'y ajoute des possibilités nouvelles d'étude de phénomènes d'adsorption et de cinétique des réactions électrochimiques aux électrodes.

L'ensemble est constitué d'une baie et d'une cellule de mesure blindée. La baie comprend :

- Un potentiostat type PRT 30-01 ;
- Une unité d'adaptation type UAP 3 ;
- Un enregistreur potentiométrique type EPL 2.

This instrument is specially intended for three-electrode polarography, with or without superimposed AC signal ; its particularly broad capabilities allow it to be used in research as well as in analytical fields. In many cases, the results obtained are equivalent to those of pulse polarography ; in addition, new possibilities are opened such as studies of adsorption and electrode kinetics.

The equipment is composed of a rack and a shielded measuring cell. In the rack are mounted :

- A PRT 30-01 potentiostat ;
- An UAP 3 adapting unit ;
- An EPL 2 potentiometric recorder.

TACUSSEL
electronique

SOLEA

72 à 78, rue d'Alsace, 69100 VILLEURBANNE

Tél. (78) 68-01-22 + Télex : SOLEAVIL 30 175 F

Agence de Paris : 15, rue de l'Épée-de-Bois (5^e) - Tél. 331-94-36 - Télex SOLEAPA 20 833 F

Notice n° 9-EMNA Juillet 1973

pH *électrodes* **TACUSSEL** mV

SOLEA

72 à 78, rue d'Alsace, 69100 VILLEURBANNE

Tél. (78) 68-01-22 + Télex : SOLEAVIL 30 175 F

Agence de Paris : 15, rue de l'Épée-de-Bois (5^e) - Tél. 331-94-36 + Télex SOLEAPA 20 833 F

1/ Potentiostat

Le potentiostat PRT 30-01 a été étudié spécialement pour les techniques volt-ampérométriques avec signal alternatif surimposé. L'utilisation de circuits nouveaux, entièrement équipés de semiconducteurs au silicium (transistors, diodes, circuits intégrés linéaires) permet d'obtenir un grand gain (10 000), une large bande passante (5 MHz pour le gain unité), une dérive négligeable ($\pm 200 \mu\text{V}$ à long terme) et un niveau de bruit de fond remarquablement bas (moins de $100 \mu\text{V c.c.}$) ; la correction de phase est réglable avec précision par un réseau résistance/capacité. L'appareil peut être piloté par une tension continue, programmée extérieurement, avec ou sans surimposition d'un signal sinusoïdal. La tension de sortie ($\pm 30 \text{ V}$) permet les mesures en milieux relativement très résistants (solvants non aqueux) et l'intensité disponible ($\pm 100 \text{ mA}$) rend possible la mise en oeuvre de techniques potentiostatiques ou potentiocinétiques, ainsi que les travaux d'électrolyse avec diaphragme (purification d'électrolyte support, coulométrie, etc.).

Les autres potentiostats de la série PRT peuvent être utilisés dans les cas où il est possible de se contenter de performances moins élevées.

2/ Enregistreur

L'enregistreur EPL 2 est un appareil de précision élevée, à équilibrage potentiométrique, pouvant être utilisé comme élément de l'ensemble polarographique PRG 3 ou indépendamment. Les circuits préamplificateurs sont montés dans un tiroir, facilement interchangeable suivant la grandeur électrique à mesurer (choix de 18 tiroirs) ; pour la polarographie, on utilise un tiroir "tension" comportant une gamme 12,5 mV (TV 11 GD, TV 1 GR, TV 1 G) ou un tiroir "courant" (type TI 20 G ou TI 1 G). L'entraînement du papier est assuré par un moteur pas-à-pas, commandé par impulsions : la boîte de vitesses électronique permet de choisir entre douze vitesses, de 0,15 à 600 mm/minute, en marche avant ou arrière, avec possibilité d'asservissement à un signal électrique extérieur, ce qui permet notamment le fonctionnement en enregistreur X-Y.

Les caractéristiques détaillées des tiroirs figurent dans la notice n°6-TEPL, celles de l'enregistreur dans la notice n°8-EPL 2.

3/ Unité d'adaptation

L'unité UAP 3 comprend les éléments suivants :

● Circuit de programmation du potentiel continu

Deux potentiomètres de dix tours fixent les bornes d'exploration du domaine de potentiel qui peuvent être situées, au choix, dans la zone anodique ou dans la zone cathodique ; l'exploration proprement dite est assurée par un potentiomètre de précision, couplé mécaniquement à l'axe de déroulement du papier de l'enregistreur par l'intermédiaire d'un embrayage électromagnétique et d'un train d'engrenages. L'étalement de l'échelle des potentiels, sur le diagramme, peut être de 20, 50 ou 100 mV/cm.

Un commutateur permet les modes d'exploration suivants :

- Balayage simple, avec arrêt automatique ;
- Balayage aller et retour simple, avec arrêt automatique ;
- Balayages aller et retour multiples.

Dans les deux derniers cas, l'enregistreur se comporte en traceur X-Y.



1/ Potentiostat

The PRT 30-01 potentiostat has been specially designed for polarography with superimposed AC, tensammetry and cyclic voltammetry. New circuits, entirely fitted with silicon semiconductors (transistors, diodes, linear integrated circuits) produce a unique combination of high gain (10 000), wide frequency response (5 MHz unity gain cross-over point), negligible drift ($\pm 200 \mu\text{V}$ long term) and particularly low background noise (less than $100 \mu\text{V p.p.}$) ; the potentiostat phase characteristic is adjustable with precision by means of a resistance/capacitance network. The instrument can be controlled by an externally programmed DC signal, with or without superimposition of an AC sinewave. The output voltage ($\pm 30 \text{ V}$) allows measurements to be made in relatively high resistance media (non aqueous solvents) ; the available output current ($\pm 100 \text{ mA}$) is suitable both for potentiostatic and potentiokinetic techniques, and for electrolysis processes with the use of a diaphragm (supporting electrolyte purification, coulometry, etc.).

It is possible to use other potentiostats of the PRT series, but their use will cause a slight reduction in the overall performance of the instrument.

2/ Recorder

The EPL 2 potentiometric recorder is a high precision instrument, which can be used either as an integral part of the PRG 3 polarography system, or independently. The preamplifier circuits are housed in a plug-in module, which can be selected among nearly twenty types, according to the electrical parameter to be recorded ; for polarographic purposes, the plug-in to be used may be a "V" type with a 12,5 mV range (TV 11 GD, TV 1 GR, TV 1 G) or a "I" type such as TI 20 G or TI 1 G. The chart is driven by a pulse operated stepping motor : an electronic gear box allows twelve speeds to be selected, from 0.15 to 600 mm/minute, in forward or in backward direction, with the possibility for the motor to be controlled by an external signal, thus allowing X-Y operation.

Detailed characteristics of the plug-in modules can be found in leaflet 6-TEPL, those of the recorder in leaflet 8-EPL 2.

3/ Adapting unit

The UAP 3 unit includes the following elements :

● DC voltage programming circuit

Two ten-turn potentiometers allow the presetting of the voltage excursion limits, which can be located, at will, in the anodic or in the cathodic zone ; the scanning is effected by a precision potentiometer, mechanically linked to the recorder chart drum shaft by means of an electromechanical clutch and a gear train. The voltage span, on the chart, can be of 20, 50 or 100 mV/cm.

The following excursion modes can be selected by a switch :

- Single excursion, with automatic stop ;
- Double excursion, with automatic stop ;
- Multiple-cycle excursion.

In the two latter cases, recorder acts as an X-Y tracer.

● Source de tension alternative

Le signal alternatif est produit par un oscillateur à déphasage de grande stabilité qui délivre également le signal de référence de phase réglable appliqué au système de démodulation (brevet demandé). La fréquence est réglable de façon continue de 3 Hz à 3 kHz, en trois gammes couvertes par un potentiomètre multiple, à affichage de précision ; l'amplitude est réglable entre 0 et 500 mV en neuf gammes, couvertes par deux potentiomètres, dont un de réglage fin ; l'affichage de la valeur s'effectue sur un instrument de mesure incorporé à l'appareil.

● Détecteur de phase

L'angle de phase de démodulation est réglable entre - 50 et + 150 grades (- 45 à + 135 °) en trois gammes, couvertes par un potentiomètre de dix tours à affichage numérique (1000 points de lecture). Ceci permet de mesurer séparément les composantes faradique et capacitive du courant alternatif traversant la cellule. La détection ordinaire (non sélective) est également possible.

● Dispositif de commande de chute des gouttes

La cadence de chute des gouttes de mercure est réglable entre 0,01 et 100 secondes par l'intermédiaire d'un marteau électromagnétique à intensité de frappe réglable, qui agit latéralement par rapport au capillaire. Ce marteau est commandé par un amplificateur électronique et un diviseur de fréquence ; la cadence imposée est toujours un sous-multiple entier de la fréquence du signal, afin d'éviter les phénomènes de battement.

● Amplificateurs de courant et circuit d'échantillonnage

L'amplificateur de courant alternatif du circuit de mesure présente un grand gain et une bande passante étendue ; sa conception permet de réduire au minimum les rotations de phase parasites. Les gammes de courant les plus sensibles sont obtenues en augmentant le gain de l'amplificateur de courant continu, en aval de la détection ; on obtient ainsi vingt gammes de sensibilité comprises entre 5 nA et 5 mA pour la pleine elongation (250 mm) de l'enregistreur (courant continu ou alternatif) ; des courants de valeur plus élevée peuvent être mesurés en utilisant un tiroir "multigamme" sur l'enregistreur.

● Circuit d'amortissement

L'amortissement est assuré par un amplificateur opérationnel monté en filtre passe-bas ; la constante de temps est réglable entre 0,1 et 10 secondes environ, en deux gammes couvertes par un potentiomètre.

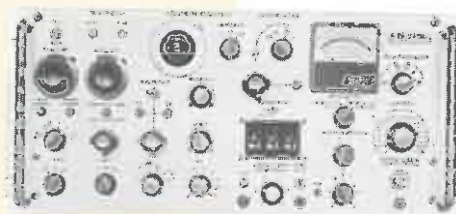
● Circuits annexes

La section correspondant à la polarographie en courant continu possède un décalage de courant étalonné à cinq gammes, couvertes par un potentiomètre de dix tours à affichage numérique (décalage de 0 à ± 10 mA), et un circuit compensateur de courant résiduel (correcteur de pente), réglable entre 0 et 5 μ A/V, en deux gammes couvertes par un potentiomètre étalonné de dix tours, avec affichage numérique.

Un jeu de voyants lumineux et un instrument de mesure commutable permettent de contrôler la bonne marche de l'ensemble. Les boutons de commande et les voyants correspondant aux diverses fonctions sont repérés par différentes couleurs.

4/ Stand de mesure type CPR 3 B

Ce stand, qui convient spécialement aux mesures à forte sensibilité, en courant alternatif, est équipé d'un blindage mobile formé de deux demi-cylindres de tôle perforée. La cellule comporte une jaquette thermostatique, alimentée par une pompe et un régulateur de température électronique (référence RTP-POL), montés dans le socle. Celui-ci renferme aussi un détendeur, relié au circuit de distribution de gaz inerte (N_2) pour la désoxygénation de la solution.



● AC voltage source

The superimposed AC signal is generated by a high stability phase-shift oscillator, which also produces the adjustable phase reference signal applied to the demodulating network (patent pending). The frequency is continuously

adjustable from 3 Hz to 3 kHz in three ranges, covered by a ganged potentiometer with precision dial ; the amplitude is adjustable between 0 and 500 mV in nine ranges, covered by coarse and fine potentiometers ; the exact value is monitored by a built-in meter.

● Phase demodulation

The demodulation phase angle is adjustable from - 45 to + 135 ° (- 50 to + 150 grades) in three ranges, covered by a ten-turn potentiometer with digital display (1000 reading points). This allows both in-phase and out-of-phase detection of the AC response, thereby eliminating capacitive current and enhancing the actual faradaic response of the system. Ordinary (non phase-sensitive) demodulation is also possible.

● Drop-time control

The drop time of the mercury electrode is controllable between 0.01 and 100 seconds by means of an electromagnetic hammer, laterally striking the capillary with an adjustable strength. The hammer is driven by an electronic amplifier associated with a frequency divider ; the imposed drop time frequency is always an integral submultiple of the signal frequency, in order to avoid beat phenomena.

● Current amplifiers and sampling circuit

The AC amplifier of the current measuring circuit has high gain and wide frequency response ; it has been specially designed in order to reduce to a minimum undesirable phase shifts. The most sensitive current ranges are obtained by increasing the DC amplifier gain, after demodulation ; twenty ranges are thus obtained, from 5 nA to 5 mA (AC or DC) for the recorder f. s. d. (250 mm = 10 ") ; currents of higher values can be measured by fitting the recorder with a "multirange" plug-in.

● Damping circuit

Damping is obtained by an operational amplifier connected in a low-pass filter configuration ; the time constant is adjustable between approximately 0.1 and 10 seconds, in two ranges adjustable by a potentiometer.

● Complementary circuits

The DC polarography section includes a five range offset current source, each range being covered by a ten-turn potentiometer with digital display (offset adjustable from 0 to ± 10 mA), and a residual current compensation circuit (slope correction) adjustable between 0 and 5 μ A/V, in two ranges covered by a ten-turn calibrated potentiometer, with digital display.

Several pilot lights and a meter with function switch allow the correct operation of the instrument to be checked. Control knobs and pilot lights corresponding to a specific function are identified by the same color.

4/ Measuring stand type CPR 3 B

This stand, specially designed for high sensitivity AC measurements, is fitted with a removable shield in the form of two half-cylinders of perforated steel sheet. An electronic temperature controller (reference RTP-POL) and a pump, which feeds the cell jacket circuit with thermostating fluid, are located in the stand base. The latter also includes a pressure reducing valve, connected to the distributing circuit of the inert gas (N_2) used for removing oxygen from the solution.

L'utilisation de la détection de phase permet, grâce à l'élimination du courant capacitif, des mesures quantitatives à des concentrations de 10^{-7} M et semi-quantitatives jusqu'à 10^{-8} M, dans le cas de systèmes réversibles ; la sensibilité est de l'ordre de 10^{-6} M pour les systèmes irréversibles (espèces organiques).

La possibilité de réduire à une très faible valeur l'amplitude du signal alternatif surimposé permet d'atteindre un pouvoir de résolution de 30 à 50 mV, suivant la réversibilité et le rapport de concentration des espèces présentes. Il est possible, par un réglage approprié de la phase de détection et de la fréquence du signal, de faire apparaître ou disparaître les pics d'espèces électrochimiquement actives, suivant leur cinétique de réaction à l'électrode ; il en est de même pour les espèces adsorbables, donnant des pics tensioampérométriques.

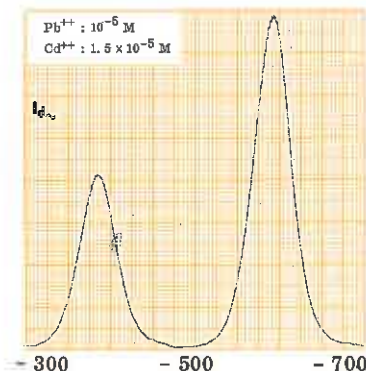
La mise en oeuvre des techniques de voltampérométrie cyclique, pour lesquelles l'appareillage convient particulièrement, permet les études de corrosion et de microcorrosion, en courant continu ou avec signal alternatif surimposé, ainsi que les études fondamentales de systèmes réversibles ou non. Parmi les autres applications potentielles figurent les titrages ampérométriques en courant continu ou alternatif. Enfin, l'élimination du courant capacitif autorise les mesures à fréquence élevée du signal surimposé, qui paraissent riches d'avenir pour l'étude des réactions irréversibles ou pour les travaux en milieu anhydre.

Thanks to the elimination of capacitive current, the phase-sensitive demodulation allows quantitative measurements to be made at concentrations as low as 10^{-7} M and semi-quantitative ones at 10^{-8} M, in reversible systems ; the sensitivity is of the order of 10^{-6} M for non-reversible systems (organic species).

Due to the fact that the level of superimposed AC signal can be set to a very low value, it is possible to achieve separation of substances whose peak potentials are only 30 to 50 mV apart, depending upon the system reversibility and concentration ratio of the studied species. Proper adjustment of the demodulation phase angle and of the signal frequency makes it possible to enhance or minimize the peaks corresponding to electrochemically active species, according to their kinetic behaviour at the electrode ; the same is true for adsorbable species, giving tensammetric peaks.

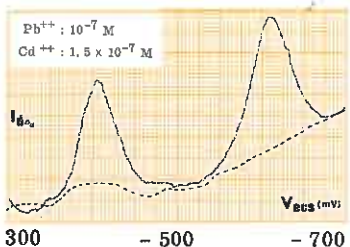
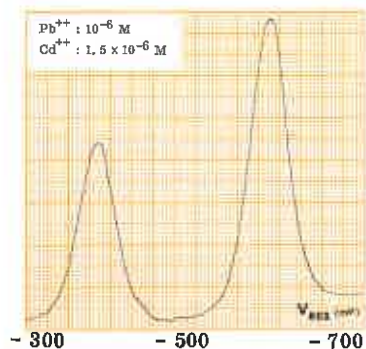
Cyclic voltammetry techniques, for which the PRG 3 systems is particularly suitable, allows corrosion and microcorrosion studies to be made (either in DC conditions or with superimposed AC signal) as well as fundamental studies of reversible and non-reversible systems. DC and even AC amperometric titrations are to be particularly noted, among the numerous potential capabilities of this instrument. Moreover, the elimination of capacitive current allows superimposed AC signal measurements in the kilohertz range, which looks promising for non-reversible reactions and non-aqueous solvent studies.

EXEMPLES DE COURBES OBTENUES



A gauche et ci-dessous : Courbes obtenues à différentes concentrations des espèces électroactives. Les concentrations de Pb^{++} et Cd^{++} sont indiquées pour chaque courbe ; électrolyte support : HCl , 10^{-1} M.

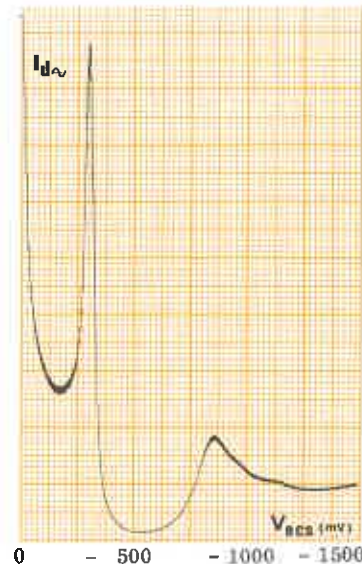
Left and below : Curves obtained at various concentrations of electroactive species. Concentrations of Pb^{++} and Cd^{++} are indicated for each curve ; supporting electrolyte : HCl , 10^{-1} M.



En trait interrompu : électrolyte support seul.
Dashed line : supporting electrolyte alone.



Polarogramme obtenu avec un mélange de cations : Pb^{++} : 10^{-3} M ; Ti^{++} : 10^{-3} M ; In^{+++} : 5×10^{-4} M ; Cd^{++} : 10^{-3} M dans HCl : 10^{-1} M. $E_{\Delta} = 5$ mV, 15 Hz ; ϕ démodulation = 90° .
Polarogram obtained with mixed cations : Pb^{++} : 10^{-3} M ; Ti^{++} : 10^{-3} M ; In^{+++} : 5×10^{-4} M ; Cd^{++} : 10^{-3} M in HCl : 10^{-1} M. $E_{\Delta} = 5$ mV, 15 Hz ; ϕ demodulation = 90° .



Courbe tensioampérométrique : 2 - pentanol, 5×10^{-2} M dans KCl 0,5 M. $E_{\Delta} = 10$ mV, 35 Hz.

Tensammetric curve : 2 - pentanol, 5×10^{-2} M in KCl , 0,5 M. $E_{\Delta} = 10$ mV, 35 Hz.

Le polarographe PRG 3 est conçu pour pouvoir être complété de l'unité pour mesures impulsionnelles UAP 4 et du commutateur CM 34. L'ensemble ainsi constitué permet la mise en oeuvre de toutes les techniques polarographiques (impulsionnelles ; avec signal alternatif surimposé ; en courant continu) ainsi que de la voltampérométrie cyclique ou programmée. Notice détaillée sur demande.

The PRG 3 polarograph is so designed that it can be associated with a pulse polarograph UAP 4 and a switching unit type CM 34. The apparatus thus assembled is suitable for every polarographic technique (pulse ; superimposed AC ; DC) as well as numerous other electrochemical methods, such as programmed or cyclic voltammetry.

Detailed information and leaflet upon request.

Nous nous réservons le droit de supprimer la fabrication ou de modifier les caractéristiques techniques, la présentation et le prix des appareils figurant sur nos catalogues, notices et tarifs.



SOLEA

72 à 78, rue d'Alsace, 69100 VILLEURBANNE
Tél. (78) 68-01-22 + Téléc. SOLEA VIL 30 175 F

Agence de Paris : 15, rue de l'Épée-de-Bois (5^e) - Tél. 331-84-36 + Téléc. SOLEA PA 20 833 F