

Z Katedry Chemii Nieorganicznej, Wydziału Mat.-Fiz.-Chem. UMCS.
Kierownik: prof. dr Włodzimierz Hubicki

Kazimierz SYKUT

Automatyczny analizator kulometryczny

Автоматический кулонометрический титратор

Automatischer coulometrischer Analysator

Jedną z zalet metody kulometrycznej jest możliwość pełnej jej automatyzacji, dającej, oprócz ułatwienia obsługi, zysk na czasie i podwyższenie dokładności oznaczeń. Automatyzacja aparatury do oznaczeń kulometrycznych dokonywana może być stopniowo. W wypadku oznaczeń kulometrycznych przy kontrolowanym potencjale pełna automatyzacja mieści się w samym założeniu tej metody, automatyzację aparatury do miareczkowania kulometrycznego uzyskuje się przez zastosowanie automatycznego wskaźnika punktu końcowego miareczkowania sterującego wyłączenie prądu elektrolizy i urządzenia do pomiaru czasu miareczkowania.

Aparaty tego typu wkraczają już za granicą do produkcji. Jako przykład mogą służyć półautomatyczny analizator kulometryczny firmy Leeds and Northrup oraz „Chloridometer” firmy Buchler Instruments. Aparaty te podają w milirównoważnikach wynik oznaczenia, który należy przeliczyć na oznaczaną substancję.

Automatyzację aparatury kulometrycznej, jak to wykażą niżej, można posunąć jeszcze dalej.

Pracując nad udoskonaleniem kulometru elektronowego K r a m e r a i F i s c h e r a (1) zbudowałem w roku 1955 kulometr relaksacyjny (2), w którym jednym z podstawowych ulepszeń było zastosowanie kalibracji napięciowej. W pracy tej wykazałem, że stałą kalibracji „K₀” (ilość impulsów na kulomb) można wyliczyć z następującego wzoru:

$$K_0 = \frac{n_k \cdot R}{E_k \cdot t} \text{ imp/coul}$$

w którym: n_k — ilość impulsów zarejestrowana przez licznik aparatu w czasie t sekund przy wartości napięcia kalibracyjnego E_k wolt oraz oporności wejściowej aparatu równej R omów.

Dyskusja tego wzoru prowadzi do bardzo ciekawych wniosków, które skłoniły mnie do ponownego zajęcia się tym układem.

Ilość ładunku Q zużytego w czasie oznaczania dowolnej substancji przy pomocy kulometru relaksacyjnego oblicza się, dzieląc ilość impulsów zarejestrowanych przez stałą kalibracji, a ilość oznaczanej substancji na podstawie prawa Faradaya według wzorów:

$$Q = \frac{n \times}{K_0} \quad m = \frac{A}{nF} \cdot Q$$

Dalsze przekształcenia tych prostych wzorów

$$m = \frac{A}{nF} \cdot \frac{n_x}{K_0} = \frac{A/n}{F} \cdot \frac{n_x E_k \cdot t}{n_k \cdot R} ; \quad \frac{m}{n_x} = \frac{A/n}{R} \cdot \frac{E_k \cdot t/F}{n_k}$$

i wprowadzenie założeń

$$\frac{A}{n} = E = R \quad E_k = 1 \text{ V} \quad t = 1 \text{ sek} \quad F = 96493$$

proceedzi do zależności:

$$\frac{m}{n_x} = \frac{1,03635}{n_k} \cdot 10^{-5}$$

z której, gdy n_k — 1,03635 imp/V sek. otrzymujemy

$$m = n_x \cdot 10^{-5}$$

Ze wzoru tego wynika, że ilość oznaczanej substancji w gramach równa się liczbowo ilości zarejestrowanych impulsów, pomnożonej przez odpowiedni mnożnik dziesiętny, pod warunkiem, że stała kalibracji ma wartość prawidłową.

Stosując oporność wejściową „R” równą 0,1 ϵ , 1 ϵ , 10 ϵ ... otrzymuje się następujące cechowanie zakresu pomiarowego: jeden zarejestrowany impuls odpowiada kolejno: 100 μ g, 10 μ g, 1 μ g,... oznaczanej substancji.

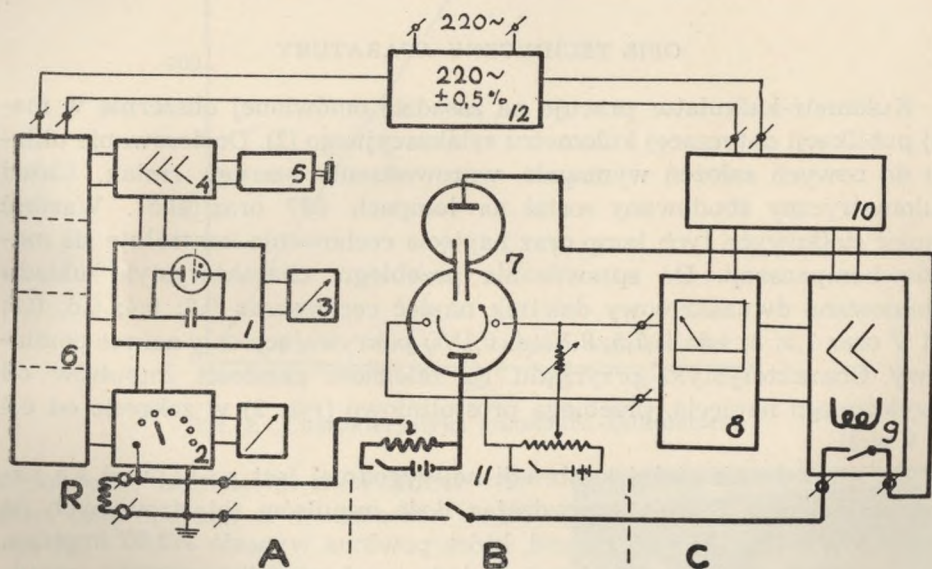
Przystosowanie układu do oznaczania danej substancji, jak też i zmiana zakresu pomiaru (oznaczanej ilości) jest, jak widać, bardzo prosta.

Nie są to jednak wszystkie możliwości tego układu. Wynik oznaczenia może być także podany w przeliczeniu na inną dowolnie wybraną substancję, związaną z oznaczaną relacją równoważnikową. Na przykład: wyniki oznaczania arsenu można otrzymać wyrażone w mikrogramach As, As₂O₃, As₂O₅.... stosując następujące wartości „R” (10 ϵ) 374,55 Ω , 494,55 Ω 574,55 Ω

Wynik analizy podany być może także w procentach, normalności, molarności itp. przy zastosowaniu odpowiedniego przygotowania próbki i dobraniu wartości „R”.

Opisywany układ spełnia zatem rolę kulometru-kalkulatora, tak też nazwałem przyrząd zbudowany wg przedstawionych wyżej założeń. Jego działanie zademonstrowałem na VI Zjeździe Polskiego Towarzystwa Chemicznego (Warszawa, wrzesień 1959) (3).

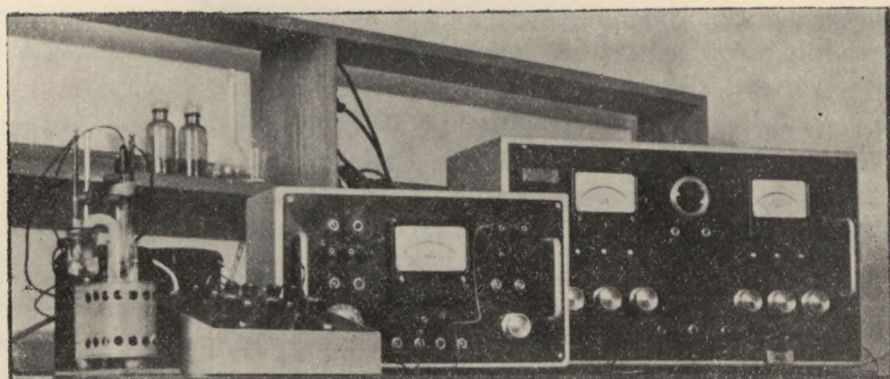
Automatyczny analizator kulometryczny jest zespołem składającym się z kulometru kalkulatora, naczynka pomiarowego z zespołem elektrod i źródłami zasilania oraz automatycznego wskaźnika punktu równoważnego (końcowego) miareczkowania (skrót AWPR). Schemat blokowy kompletnej aparatury przedstawiony jest na rys. 1.



Rys. 1. Schemat blokowy automatycznego analizatora kulometrycznego.

- A — Kulometr-kalkulator; 1 — właściwy układ kulometryczny, 2 — układ cechowania i kontroli napięć zasilających, 3 — miernik częstości impulsów, 4 — wzmacniacz impulsów, 5 — licznik, 6 — zasilacz stabilizowany;
- B — 7 — naczynko pomiarowe, 11 — obwody zasilania, 12 — stabilizator napięcia sieciowego;
- C — AWPR; 8 — miliwoltomierz lampowy, 9 — wzmacniacz różniczkujący z przełącznikiem, 10 — zasilacz stabilizowany.

Na fotografii 1 widzimy od lewej: naczynko pomiarowe, obwody zasilania AWPR oraz kulometr-kalkulator.



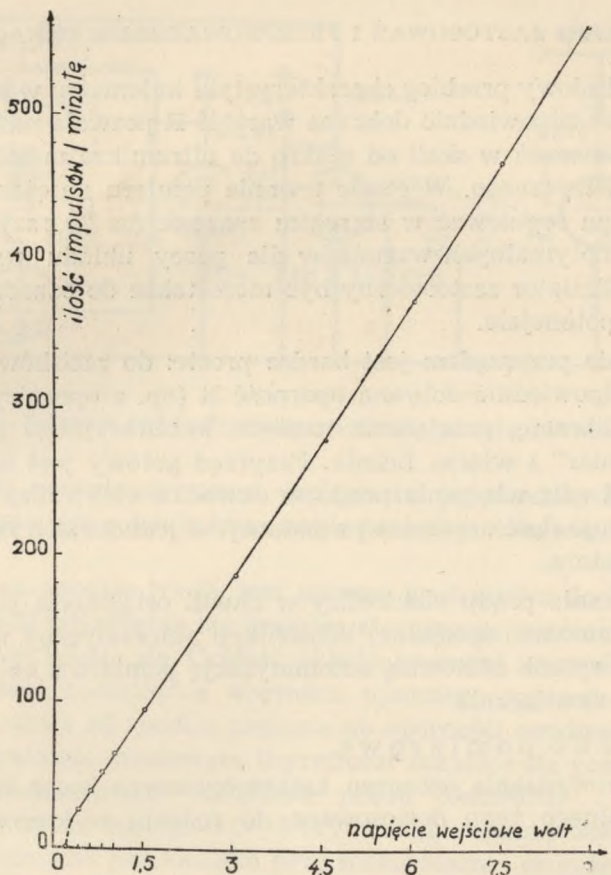
Fot. 1. Automatyczny analizator kulometryczny (od lewej: naczynko pomiarowe, obwody zasilania, AWPR, kulometr-kalkulator).

OPIS TECHNICZNY APARATURY

Kulometr-kalkulator pracuje na zasadzie omówionej obszernie w mojej publikacji dotyczącej kulometru relaksacyjnego (2). Dostosowanie układu do nowych założeń wymagało wprowadzenia szeregu zmian. Układ kulometryczny zbudowany został na lampach 6J7 oraz 2051. Wartość napięć siatkowych tych lamp oraz napięcia cechowania kontroluje się metodą kompensacji. Do sprawdzania przebiegu charakterystyki układu wbudowano dwuzakresowy dzielnik napięć cechowania 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 0,1 V oraz 1,5; 3; 4,5; 6; 7,5; 9 V ($\pm 0,1^0\%$) pokrywający cały zakres pomiarowy. Charakterystyka przyrządu, tj. zależność częstości impulsów od przyłożonego napięcia, przebiega prostoliniowo (rys. 2) w zakresie od 0,4 do 9 wolt.

Do sprawdzania stałej kalibracji najwygodniej jest posługiwać się napięciami: 3 oraz 6 wolt sprawdzając ilość impulsów rejestrowanych na liczniku w ciągu 120 i 60 sekund, która powinna wynosić 373,08 impulsu. Przy prawidłowym wycechowaniu układu prąd miernika częstości impulsów przy napięciu cechowania 9 wolt wynosi 92 μ A oraz 46 μ A przy 4,5 V.

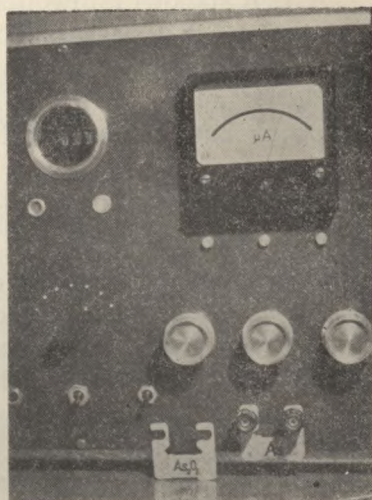
W razie zaobserwowania odchyień układ koryguje się przy pomocy potencjometrów umieszczonych pod miernikiem częstości impulsów. Wzmacniacz impulsów zbudowany został na lampach 6N8S i 6P3S. Do rejestracji impulsów zastosowano specjalnej konstrukcji czteromiejscowy licznik pozwalający rejestrować do 15 impulsów na sekundę. Kulometr zasilany jest z sieci prądu zmiennego stabilizowanego 220 V $\pm 0,5^0\%$. Napięcia zasilające układ kulometryczny stabilizowane są dodatkowo w zasilaczu. Dwie pary zacisków wejściowych umieszczonych u dołu płyty czołowej służą do włączenia oporności wejściowej R oraz obwodu elektrolizy. Na fot. 2 widzimy część płyty czołowej z przełącznikiem napięć



Rys. 2. Charakterystyka kulometru-kalkulatora.

cechowania, licznikiem, miernikiem częstości oraz oporami R do oznaczeń As_2O_3 oraz As.

Po wyrównaniu się temperatury wnętrza przyrządu, które osiąga się po trzydziestu minutach od chwili włączenia (chłodzenie mechaniczne) powtarzalność wskazań jest dobra, tj. mieści się w granicach ± 1 impuls i utrzymuje się przez kilka godzin pracy przyrządu bez potrzeby korygowania.



Fot. 2. Fragment kulometru-kalkulatora.

ZAKRES ZASTOSOWAŃ I PRZEPROWADZANIE OZNACZEŃ

A. Prostoliniowy przebieg charakterystyki kulometru w zakresie od 0,4 do 9 wolt oraz odpowiednio dobrana wartość R pozwala na wykonywanie dowolnych oznaczeń w skali od makro do ultramikro metodą miareczkowania kulometrycznego. W czasie trwania pomiaru natężenie prądu elektrolizy można regulować w szerokim zakresie (ca 20 razy), co pozwala na dobranie optymalnych warunków dla pracy układu wskaźnikowego. Kulometr-kalkulator zastosowany być może także do oznaczeń przy kontrolowanym potencjale.

Operowanie przyrządem jest bardzo proste: do zacisków wejściowych włącza się odpowiednio dobraną oporność R (np. z opornicy dekadowej), sprawdza kalibrację, przełącznik napięcia kalibracyjnego przestawia na pozycję „pomiar” i włącza licznik. Przyrząd gotowy jest do rozpoczęcia pomiaru. Z chwilą włączenia prądu w obwodzie elektrolizy licznik kulometru rejestruje ilość oznaczanej substancji w jednostkach żądanych przez eksperymentatora.

Do wyłączenia prądu elektrolizy w chwili osiągnięcia punktu równoważnego zastosowano specjalnej konstrukcji automatyczny wskaźnik uzyskując w ten sposób całkowitą automatyzację pomiaru z obliczeniem wyniku oznaczenia włącznie.

B. Naczyńko pomiarowe.

Do przeprowadzania oznaczeń kulometrycznych może być użyte naczynie dowolnego typu dostosowane do rodzaju wykonywanego oznaczenia.

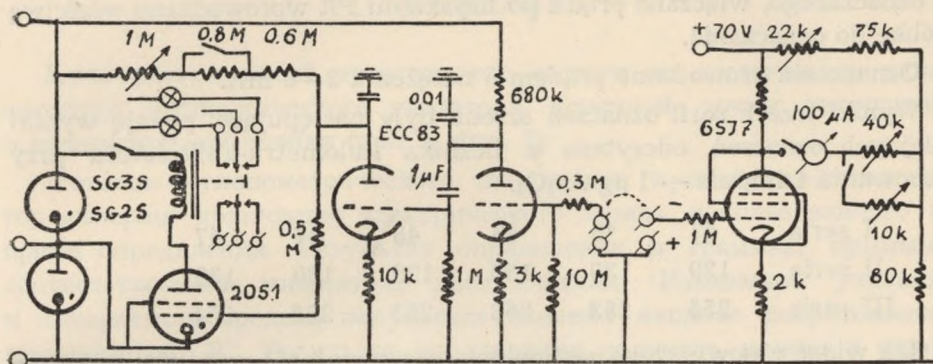
C. Automatyczny wskaźnik punktu równoważnego.

AWPR stanowi miliwoltomierz lampowy w niesymetrycznym układzie mostkowym oraz sprzężony z nim, dwustopniowy wzmacniacz z jednym członem różniczkującym. Układ AWPR dostosowany jest do potencjometrycznego wskaźnika PR o elektrodach polaryzowanych prądem o stałym natężeniu, bądź też może być sterowany z układu „Dead-stop”.

Metody te, jak wiadomo, cechuje znacznie większa czułość i zakres zastosowań przy śledzeniu procesów redoks w porównaniu z metodami potencjometrycznymi.

Miliwoltomierz lampowy o zakresach 0—200 mV i 0—1000 mV pozwala śledzić przebieg zmian potencjału elektrod wskaźnikowych, ustalić właściwy moment punktu równoważnego oraz sprawdzić tym samym działanie układu przekaźnikowego. Schemat układu AWPR podaje rys. 3.

Działanie układu jest następujące: zmniejszenie ujemnego napięcia siatki prawej triody lampy ECC 83 powoduje obniżenie się napięcia na anodzie tej lampy, impuls ten po zróżniczkowaniu podany jest na siatkę



Rys. 3. Schemat automatycznego wskaźnika punktu równoważnego.

drugiej triody powodując wzrost napięcia na jej anodzie. Katoda thyatronu połączona jest z dzielnikiem napięcia, który stanowią lampy SG 3 S i SG 2 S.

Napięcie na anodzie triody jest ujemne w stosunku do katody thyatronu. W chwili pojawienia się impulsu sterującego napięcie ujemne maleje i thyatron zapala się. Czułość układu (moment wyzwolenia) daje się łatwo regulować początkową wartością ujemnego napięcia siatki thyatronu, które zależy od spadku napięcia na oporności anodowej lampy sterującej. W obwodzie anodowym thyatronu znajduje się przekaźnik (2×2 kontakty) uruchamiający wyłącznik prądu elektrolizy i sygnalizację. Zmiana napięcia sterującego o 3—5 mV w ciągu ułamka sekundy wystarcza do uruchomienia przekaźnika przy maksymalnej czułości układu (stabilnej). Przekaźnik wraca do położenia spoczynkowego po przerwaniu prądu w obwodzie thyatronu.

OZNACZENIA KONTROLNE

W celu sprawdzenia pracy kulometru-kalkulatora i AWPR przeprowadzono między innymi szereg oznaczeń arsenu wg metody Farringtona i Swifta (4).

Do indykowania PR zastosowano układ dwóch mikroelektrod platynowych (ϕ — 0,3 mm l — 3 mm) polaryzowanych prądem 0,5 μ A. Spadek napięcia na elektrodach dla λ 0,5 wynosił 500 mV. W momencie poprzedzającym osiągnięcie PR napięcie na elektrodach wskaźnikowych wzrasta, a w chwili osiągnięcia PR zaczyna się gwałtowny spadek, powodujący uruchomienie przekaźnika AWPR przerywającego prąd w obwodzie naczynka pomiarowego.

W celu usunięcia ewentualnych zanieczyszczeń roztworu i dodatkowej korekcji PR wprowadzono przed właściwym pomiarem małą ilość roztwo-

ru oznaczanego, włączano prąd i po uzyskaniu PR wprowadzano właściwą próbkę do oznaczania.

Oznaczenia prowadzono prądem o natężeniu 2—6 mA.

Wyniki trzech serii oznaczeń arsenu były następujące: podają wyniki kolejnych oznaczeń odczytane z licznika kulometru-kalkulatora przy cechowaniu 1 impuls — 1 μg As_2O_3 .

I seria	47	48	48	48	47	47
II seria	129	130	130	129	130	130
III seria	255	253	253	253	253	254

Jak widać z powyższego zestawienia powtarzalność wyników oznaczeń jest dobra, gdyż osiągnięto maksymalną dokładność pomiaru, która w przypadku cechowania 1 impuls — 1 μg wynosi ± 1 w ostatnim znaku.

Automatyczny analizator kulometryczny składający się z kulometru-kalkulatora i automatycznego wskaźnika punktu równoważnego umożliwia szybkie wykonywanie oznaczeń metodą miareczkowania kulometrycznego, podając wynik oznaczenia w żądanych jednostkach. Kulometr-kalkulator służyć może także do wykonywania oznaczeń kulometrycznych przy kontrolowanym potencjale.

Dokładność wskazań kulometru-kalkulatora wynikająca z jego założeń konstrukcyjnych wynosi ± 1 w ostatnim znaku. W optymalnych warunkach błąd względny pomiaru wynosi ca 0,3%. Przy korzystaniu z działania integracyjnego prądów w szerokim zakresie, błąd pomiaru wynosi ca 1—2%.

Opisany analizator dzięki bezpośrednim wskazaniom ilości oznaczanej substancji oraz automatycznemu działaniu wydaje się być ostatnim stopniem w dziedzinie automatyzacji aparatury kulometrycznej.

P I S M I E N N I C T W O

1. Kramer W. K., Fischer R. B.: Anal. Chem. 2b, 2, 415 (1954).
2. Sykut K.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, sec. AA, vol. IX, 9, (1954), vol. X, 3, (1955).
3. Sykut K.: Komunikaty VI Zjazdu P.T.Ch. (1959) s. 365.
4. Farrington P. S., Swift E. H.: Anal. Chem. 22, 889, (1950).

РЕЗЮМЕ

Кулонометрический автотитратор состоит из кулонометра-калькулятора, автоматического указателя конечной точки титрования и измерительной ячейки (рис. 1, фот. 1).

Методом кулонометрического титрования кулонометр-калькулятор измеряет количество электрического заряда использованного во время определения. Результат определения в граммах, применяя соответственный множитель дает счётчик. Изменение указаний и измеряемого предела получается изменяя входное сопротивление кулонометра „R”. Результат определения получить можно в пересчете на какуюнибудь весовую форму ‰, молярность μg .

Прибор может быть использован для кулонометрических измерений при заданном потенциале.

Предел прямых указаний от ультрамикро до макро определений. Ошибка определения кулонометра в оптимальных условиях 0,3‰.

ZUSAMMENFASSUNG

Der automatische, coulometrische Analysator besteht aus einem Coulometer-Kalkulator, einem automatischen Titrationsäquivalenzpunktanzeiger und einem Elektrolysiergefäß.

Der Coulometer-Kalkulator misst die Elektrizitätsmenge, die während der Bestimmung mit der coulometrischen Titrationsmethode einer beliebigen Substanz verbraucht wird, und rechnet sie auf die Menge der zu bestimmenden Substanz um. Die Messergebnisse, in Gramm ausgedrückt, werden von dem Zähler abgelesen, indem man einen entsprechenden Dezimalmultiplikator anwendet. Eine Änderung der Anzeigen und des Messbereiches wird durch Anpassung des Eingangswiderstandes („R”) des Coulometers erreicht. Die Messergebnisse können auch auf beliebige Substanzen automatisch umgerechnet werden, sowie auf ‰, Molarität usw. Dieser Apparat kann auch zum Durchführen coulometrischer Messungen beim kontrollierten Potential ausgenutzt werden.

Bereich der unmittelbaren Anzeigen — von Ultra-mikro- bis Makroskala. Der Messfehler beträgt bei optimalen Bedingungen ca. 0,3‰.

