

ANNALES
UNIVERSITATIS MARIAE CURIE-SKŁODOWSKA
LUBLIN — POLONIA

VOL. IX, 9.

SECTIO AA

1952

Zakład Chemii Nieorganicznej Wydz. Mat. - Fiz. - Chem U. M. C. S
Kierownik: prof. dr Włodzimierz Hubicki

Kazimierz SYKUT

**Mikrooznaczanie związków organicznych przy pomocy
nowego typu kulometru relaksacyjnego**

Część I.

**Микроопределение органических веществ
при помощи нового типа релаксационного
кулометра**

Часть I.

**Mikrobestimmung organischer Verbindungen mit Hilfe
eines neuen Typus des Relaxationscoulometers**

Teil I.

Rozpowszechnienie i zakres zastosowań metod fizyko-chemicznych w analizie chemicznej idzie w parze z osiągnięciami w dziedzinie aparatury. Zbieżność taką obserwuje się także w zakresie analizy kulometrycznej.

Pionierzy kulometrii *S z e b e l l e d y* i *S o m o g y i* (1) stosując w swych pracach kulometr srebrowy do pomiaru ładunku wskazali na możliwości metody kulometrycznej, sama metoda jednak nie wniosła wówczas specjalnych udogodnień, gdyż sprowadzała się w istocie do metod wagowych i objętościowych.

Wprowadzenie fizycznych metod pomiaru ładunku przyczyniło się do wielkiego usprawnienia tej metody. Kulometria stała się szybką i dokładną metodą analityczną. Fakt, że metoda kulometryczna nie weszła jeszcze w powszechne użycie świadczy dobitnie o nierozwiązanym całkowicie problemie aparatury. Metody kulometryczne niezależnie od sposobu pomiaru ładunku podzielić można na trzy grupy:

- 1) metody oparte na pośrednim pomiarze ilości elektryczności przy zastosowaniu kulometrów chemicznych, wagowych, objętościowych i gazowych (bardzo rzadko obecnie stosowane);
- 2) metody oparte na wydzielaniu produktów elektrolizy prądem o stałym natężeniu stabilizowanym w czasie pomiaru na drodze elektrycznej lub elektromechanicznej i pomiarze czasu oznaczenia (miareczkowanie chronometryczne);
- 3) metody pracujące prądem o zmiennym natężeniu, w których pomiar ładunku odbywa się przy pomocy specjalnych układów

Z przeglądu prac kulometrycznych wynika, że najczęściej stosowaną obecnie metodą kulometryczną jest metoda oparta na użyciu prądu o stałym natężeniu. Do stabilizacji prądu stosowane są układy stabilizatorów o różnych rozwiązaniach konstrukcyjnych. Trisin (2) podaje opis automatycznie działającego aparatu dostarczającego prądu o stałym natężeniu równym 0,1608 A. Działanie aparatu oparte jest na regulacji prądu za pomocą automatycznego potencjometru sterowanego przy pomocy galwanometru i fotokomórki. Zmiennym parametrem jest w tej metodzie czas trwania oznaczenia. Z powyższego względu Trisin nazywa metodę tą miareczkowaniem chronometrycznym. Aparatura działa automatycznie wykreślając na papierze przyrosty napięcia i wyznaczając czas.

Carson Jr. (3) podaje opis prostej aparatury kulometrycznej, w której stabilizację natężenia prądu uzyskuje się przy pomocy lampowego stabilizatora szeregowego z jednym stopniem wzmocnienia. Pomiar natężenia prądu odbywa się przy pomocy oporu wzorcowego i potencjometru, do pomiaru czasu służy stoper elektryczny (metoda półautomatyczna).

Reilley, Cooke, Furman (4) opisują stabilizator napięcia i natężenia oparty na zasadzie wtórnika katodowego. Stabilizator ten daje prąd stabilizowany w granicach od 28 do 150mA, i napięcie stabilizowane 200 V. Użytym być może do makrooznaczeń przy wykorzystaniu stałego natężenia i mikrooznaczeń przy wykorzystaniu stałego napięcia.

Reilley, Adams, Furman (5) podają udoskonalony układ zasilacza kulometrycznego, który składa się z lampowego stabilizatora napięcia z dwustopniowym wzmocnieniem i sprzęgniętego z nim układu stabilizacji prądu z jednostopniowym wzmocnieniem.

Aparat cechuje wysoka stabilność i szeroki zakres (0.6—150 mA) stabilizowanego prądu.

De Ford, Johns, Pitts (6) opracowali układ lampowego równoległego stabilizatora do makrooznaczeń (250 mA) dostosowanego do zasilania z sieci prądu stałego.

Wspomniane aparatury (3, 4, 5) działają w sposób półautomatyczny, gdyż pomiar czasu jest automatyczny, natomiast wyłączanie prądu w chwili końca reakcji ręczne. Kulometry o pełnej automatyzacji osiągniętej dzięki sprzęgnięciu wyłącznika prądu elektrolizy poprzez fotorelais (lub inne układy) ze wskaźnikiem punktu równoważnego podają Carson (7). Wise, Gilles, Reynolds (8), Lingane (9) i inni (6), (10).

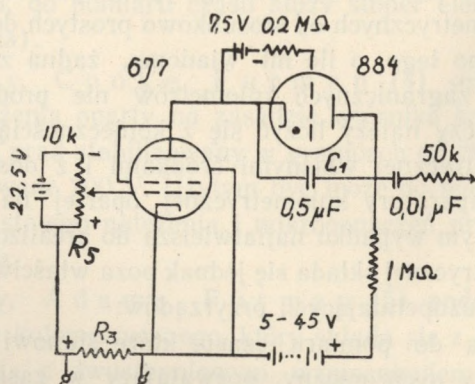
Następną grupę przyrządów stosowanych do wykonywania oznaczeń kulometrycznych stanowią integratory prądu. Przykładem takiego jest integracyjne relais firmy Weston Nr 806 (11), (12). Aparat ten, odznaczający się skomplikowaną budową mechaniczną, pozwala dzięki integracji prądu na pracę przy zmiennym natężeniu. Innym typem przyrządu o pośrednim działaniu mogącym być zaliczonym do tej klasy jest kulometryczny kulometr opisany przez Ehlersa i Sease (13), (14), w którym sumowanie ilości elektryczności odbywa się w kulometrze miedziowym o katodzie platynowej zaś wyznaczanie ilości zużytego ładunku przeprowadza się nie przez ważenie, ale przez rozpuszczenie anodowe osadzonej miedzi prądem o stałym natężeniu. Aparat umożliwia dużą dokładność pomiaru (0,1%), jednak posiada skomplikowaną budowę (15 lamp elektronowych). Z cytowanych przyrządów wynika, że istnieje cały szereg typów aparatów stosowanych do oznaczeń kulometrycznych od stosunkowo prostych do bardzo skomplikowanych. Mimo tego, o ile mi wiadomo, żadna z firm zarówno krajowych, jak i zagranicznych kulometrów nie produkuje. Wobec takiego stanu rzeczy należy liczyć się z koniecznością wykonywania aparatury kulometrycznej własnymi środkami i z dostępnych materiałów. Budowa aparatury kulometrycznej opartej na stabilizatorze natężenia jest w tym wypadku najłatwiejsza do zrealizowania. Zestaw aparatury kulometrycznej składa się jednak poza właściwym zasilaczem z całego szeregu uzupełniających przyrządów:

- 1) urządzenia do pomiaru czasu, które stanowi zwykle stoper elektryczny synchroniczny, pozwalający w zasadzie oznaczać czas z dokładnością do 0,01 sek. Stopery synchroniczne zasilane

z sieci miejskiej pracują z dużymi błędami, gdyż częstotliwość sieci waha się znacznie. Jedynym wyjściem z sytuacji jest w tym wypadku stosowanie specjalnych stoperów mechanicznych, wyposażonych w odpowiednie przekaźniki elektromagnetyczne,

- 2) do pomiaru natężenia prądu metodą spadku napięcia na oporze niezbędne są: skrzynka oporowa i potencjometr z kompletnym wyposażeniem,
- 3) przy wahaniami napięcia sieci zasilającej działanie stabilizacyjne prostych zasilaczy obniża się; należy w tym wypadku dodatkowo stabilizować napięcie sieci. Autor wykonując swe pierwsze prace (15), (16) na kulometrze właśnie tego typu (wzorowany na aparaturze Carsona Jr. (3)) przekonał się, że dobre wyniki otrzymać można przy prawidłowo działającym zasilaczu dopiero po rozwiązaniu zagadnienia pomiaru czasu i stabilizacji napięcia.

Integratory prądu są zbyt skomplikowane i do ich wykonania potrzebne jest specjalne wyposażenie. Posiadają one jednak wielką zaletę, że pozwalają zrealizować pomiary kulometryczne przy kontrolowanym potencjale, pozwalają też na płynne regulowanie natężenia prądu w czasie trwania pomiaru. Problem ten jest szczególnie ważny w pobliżu punktu równoważnego reakcji, gdzie szybkość jej wydawnie się zmniejsza. Reasumując powyższe wywody dochodzi się do stwierdzenia, że idealną byłaby aparatura pozwalająca na wykonywanie pomiarów przy zmiennym natężeniu prądu, a niewymagająca



Rys. 1. Schemat kulometru elektronowego Kramera i Fischera.

poza właściwym przyrządem żadnych dodatkowych aparatów pomiarowych. Pewną próbą w tym zakresie jest zbudowany przez autora przyrząd przeznaczony do wykonywania oznaczeń kulometrycznych oparty na zasadzie kulometru elektronowego Kramera i Fischera (17). Działanie kulometru elektronowego wspomnianych autorów oparte jest na thyatronowym generatorze drgań relaksacyjnych pracującym w takich warunkach, że ilość wyładowań kondensatora C_1 (rys. 1) w pewnym okresie czasu jest proporcjonalna do ilości elektryczności, która przepłynęła w tym czasie przez opór R_s stanowiący wejście aparatu. Punkt zerowy aparatu reguluje się przez dobranie napięcia zatykania lampy z potencjometru R_s . Wartość tego napięcia wynosi ca 10,8 V. Zakres pomiaru zależy od wartości oporu R_s , którą dobiera się tak, aby spadek napięcia na nim zawarty był w granicach 0—10 V. Kramer i Fischer kalibrowali swój kulometr przy pomocy kulometru miedziowego, wyznaczając ilość impulsów przypadających na kulomb ze wzoru

$$\text{imp./coul} = \frac{\text{imp. zarejestrowane } 0,0003294}{\text{ciężar wydzielonej miedzi}}$$

Wartość ta w cytowanym przykładzie wynosiła 8,40 imp/coul. Błędy pomiarów przy szerokim zakresie pomiaru nie przewyższają 1% i mogą być zmniejszone przy węższych granicach pomiaru.

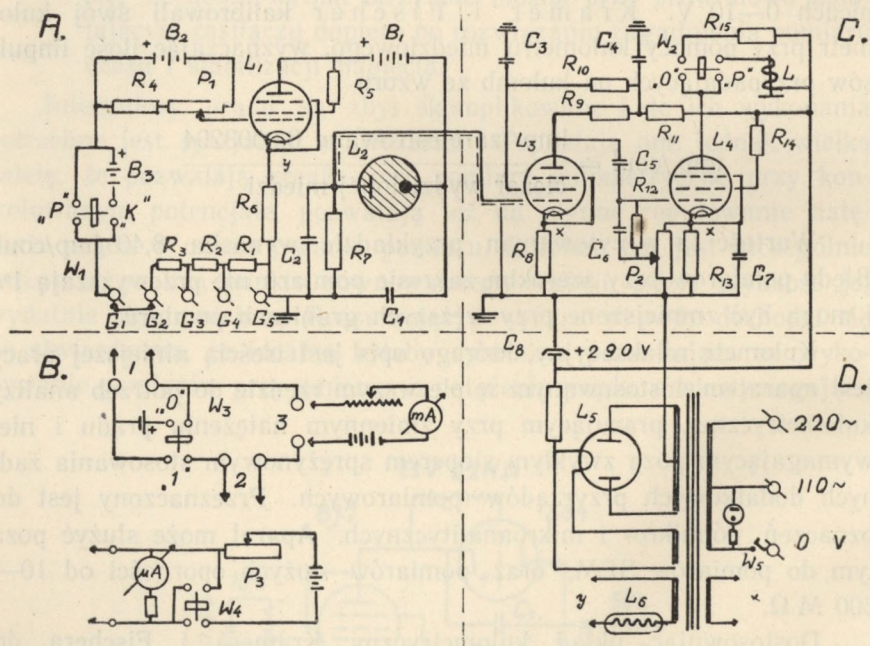
Kulometr relaksacyjny, którego opis jest treścią niniejszej pracy jest aparatem dostosowanym w pierwszym rzędzie do potrzeb analizy kulometrycznej, pracującym przy zmiennym natężeniu prądu i niewymagającym poza zwykłym stoperem sprężynowym stosowania żadnych dodatkowych przyrządów pomiarowych. Przeznaczony jest do oznaczeń półmikro- i mikroanalitycznych. Aparat może służyć poza tym do pomiarów SEM, oraz pomiarów dużych oporności od 10—300 M Ω .

Dostosowując układ kulometryczny Kramera i Fischera do potrzeb analizy kulometrycznej uwzględniono następujące postulaty dotyczące zakresu pomiaru, dokładności oraz materiałów konstrukcyjnych:

- a) zakres pomiaru — aparat służyć ma do oznaczeń w skali półmikro- i mikro tj. wyznaczać ma ilości ładunku od 0,1—10 coul., przy czasie pomiaru rzędu kilku minut,

- b) dokładności pomiaru — przyrząd powinien być łatwym do kontroli działania i kalibracji. W projektowanym zakresie błąd pomiaru nie powinien przekraczać 0,5%. Uwzględniając postulat pracy przy zmiennym natężeniu przyrząd powinien posiadać prostoliniowy przebieg charakterystyki w granicach 50—70% prądu nominalnego danego zakresu,
- c) materiały konstrukcyjne — kierując się dostępnością i prostotą układu, budowę aparatu oprzeć na zwykłych radiowych lampach i częściach.

W wyniku realizacji założeń zbudował autor po przewyciężeniu szeregu trudności aparat, który powinno się nazwać kulometrem relaksacyjnym. Schemat tego przyrządu podaje rys. 2.



Rys. 2. Schemat kulometru relaksacyjnego.

Kulometer relaksacyjny składa się z czterech członów:

- A — właściwego układu kulometrycznego,
- B — obwodu elektrolizy i wskaźnika polaryzacyjnego,
- C — wzmacniacza impulsów z licznikiem,
- D — zasilacza.

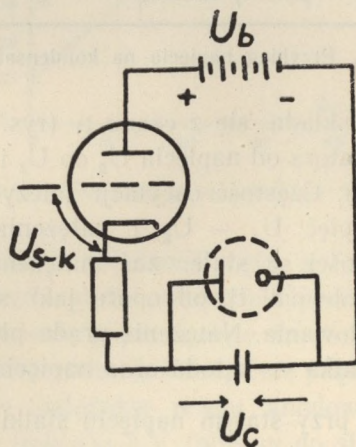
A. Układ kulometryczny *).

Układ kulometryczny pracuje na pentodzie 6 SJ 7 i lampie stabilizacyjnej neonowej 13202 X (Philips, Valvo). Oscylacje powstają w obwodzie anodowym lampy, a częstość oscylacji zależy od parametrów obwodu anodowego oraz wielkości potencjału pomiędzy siatką, a katodą lampy 6 SJ 7.

Drgania relaksacyjne (oscylacje) powstają przez wyładowywanie się kondensatora C_1 przez lampę neonową. Kondensator ładowany jest z baterii B_1 o napięciu 120 V poprzez lampę 6 SJ 7 stanowiącą oporność obwodu.

Suma napięć obwodu anodowego (pominając spadek napięcia na oporze katodowym) $U_a + U_c =$ napięciu baterii U_b (rys. 3)

$$U_b = U_a + U_c$$



Rys. 3. Rozkład napięć obwodu anodowego.

Z chwilą gdy napięcie na kondensatorze C_1 osiągnie wartość napięcia zapłonu lampy neonowej tj. $U_c = U_z$ lampa zapala się i kondensator rozładowuje się przez nią aż do chwili, gdy napięcie na nim spadnie do wartości napięcia gaśnięcia lampy U_g .

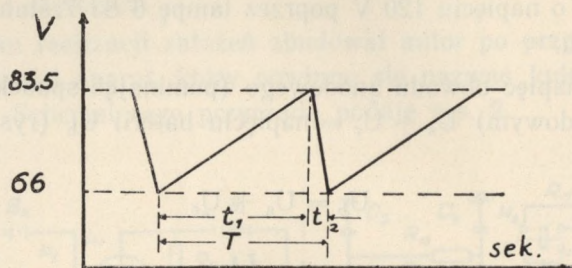
*) W celu udostępnienia budowy tego typu kulometru podaję cały szereg danych wykraczających poza przyjęty, standardowy opis przyrządu.

W momencie tym lampa gaśnie i zaczyna się ponowne ładowanie kondensatora. Przy napięciu $U_b = 120 \text{ V}$ napięcia na lampie i kondensatorze są zawarte w granicach

$$U_g < U_c < U_z$$

$$120 - U_z < U_a < 120 - U_g$$

Z rys. 3 wynika, że maksimum napięcia na kondensatorze odpowiada minimum napięcia na lampie i na odwrót.



Rys. 4. Przybieg napięcia na kondensatorze.

Okres drgań T składa się z czasu t_1 (rys. 4) potrzebnego do naładowania kondensatora od napięcia U_g do U_z i czasu t_2 potrzebnego do jego rozładowania. Częstość oscylacji zależy od pojemności kondensatora, różnicy napięć $U_z - U_g$ i natężenia prądu ładującego. Pierwsze dwie wielkości są stałe, zaś natężenie prądu ładującego zależy od oporności obwodu tj. od oporu jaki stanowi lampa przez którą płynie prąd ładowania. Natężenie prądu płynącego przez lampę zależy od napięcia siatka — katoda oraz napięcia anodowego.

$$I_a = f(U_a) \text{ przy stałym napięciu siatki}$$

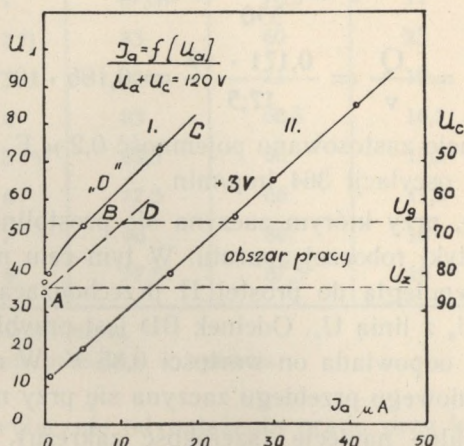
$$I_a = f(U_s) \text{ przy stałym napięciu anodowym.}$$

Napięcie anodowe ma charakter pulsujący, maleje o wartość $U_z - U_g$ w ciągu czasu t_1 , a następnie szybko wzrasta do poprzedniej wartości w ciągu czasu t_2 . Napięcie siatki zależy od natężenia prądu płynącego przez opór wejściowy aparatu. Natężenie prądu anodowego podczas pracy aparatu jest funkcją dwóch zmiennych

$$I_a = f(U_s, U_a).$$

Przy braku przepływu prądu przez opory wejścia napięcie siatka — katoda jest stałe wtedy $I_a = f(U_a)$.

Stałe napięcie siatki pobrane jest z potencjometru P₁. Stan ten jest słuszny tylko dla I_a bliskiego 0 tj. przy występowaniu zjawiska zatykania lampy. Przy I_a różnym od 0 w obwodzie siatkowym czynne jest dodatkowo napięcie ujemnego sprzężenia U_{sp}, którego wartość równa się iloczynowi R_k · I_a. Przebieg charakterystyk anodowych lampy przedstawia (rys. 5).



Rys. 5. Charakterystyki anodowe lampy 6SJ7.

Krzywa I obrazuje zależność prądu anodowego od napięcia anodowego przy napięciu siatki odpowiadającym tzw. zeru umownemu (patrz niżej). Natężenie prądu maleje liniowo na odcinku BC, na odcinku AB prosta zakrzywia się i natężenie prądu spada prawie do zera. Prosta II obrazuje natężenie prądu anodowego lampy po wprowadzeniu na wejście napięcia 3 V (plusem do siatki). Na prawą oś wykresu naniesiono wartości U_c. Dwie proste przerywane odcinające napięcia U_z i U_g wyznaczają obszar pracy lampy. Na podstawie wykresu charakterystyk anodowych obliczyć można w sposób przybliżony szereg wartości:

- 1) stopień kompensacji napięcia wejściowego przez napięcie ujemnego sprzężenia. Dla zastosowanych wartości R_k = 75.000 Ω oraz I_a = 14 μA -- 25 μA (prosta II) otrzymuje się,

$$U_{sp_{min.}} = 75000 \cdot 14 \cdot 10^{-6} = 1,05 \text{ V tj. } 33\% \text{ nap. wejścia.}$$

$$U_{sp_{maks.}} = 75000 \cdot 25 \cdot 10^{-6} = 1,87 \text{ V tj. } 62\% \text{ nap. wejścia.}$$

- 2) Pojemność kondensatora C_1 dla żądanej częstotliwości impulsów przy określonym napięciu na wejściu. Przyjmując:

$$U_z - U_g = 83,5 - 66 = 17,5 \text{ V } I_{a_{sr}} = 19 \mu.$$

A przy napięciu na wejściu + 3 V, otrzymamy dla częstotliwości 350 impulsów na minutę, wartość C_1 równą:

$$T = \frac{60}{350} = 0,171$$

$$C = \frac{Q}{v} = \frac{0,171 \cdot 19}{17,5} = 0,186 \cdot 10^{-6} \text{ F}$$

W aparacie zastosowano pojemność $0,2 \mu \text{ F} \pm 10\%$ uzyskując częstość oscylacji 364 imp/min.

- 3) Napięcie, przy którym zaczyna się prostolinijny odcinek charakterystyki roboczej aparatu. W tym celu należy przeprowadzić równoległą do prostej II przechodzącą przez przecięcie się osi U_a z linią U_z . Odcinek BD jest przybliżoną miarą tego napięcia odpowiada on wartości 0,85 V. W aparacie początek prostoliniowego przebiegu zaczyna się przy napięciu 0,9 V.
- 4) Maksymalne napięcie (szerokość zakresu), które może być przyłożone do wejścia aparatu jako równe co do wielkości co najmniej napięciu zera umownego, dzięki kompensacji części napięcia wejściowego przez napięcie ujemnego sprzężenia.

Charakterystyki anodowe dla kilku lamp 6 SJ 7 niewiele różnią się między sobą. Zupełnie odwrotnie przedstawia się sprawa dla lamp 13202 X. Lampy te różnią się wartościami U_z , jak i wartością $U_z - U_g$, co powoduje przesunięcie i zmianę szerokości pola pracy lampy. Autor przebadał 8 posiadanych lamp tego typu, otrzymując wyniki umieszczone w tabelce 1.

Aparat modelowy pracuje na lampie Nr 5. Początkowo pracował na lampie Nr 2, która jednak przez nieostrożność została na moment przeciążona przy pomiarach napięcia zapłonu; wskutek tego zwiększyła się znacznie różnica $U_z - U_g$ i lampy nie wykazywała już stabilnego działania.

Zakrzywienie charakterystyki anodowej (rys. 5) na odcinku AB wywołane zjawiskiem zatykania lampy wyzyskane jest do ustalania zera aparatu. Długość okresu ładowania kondensatora zależy na tym

Tab. 1.

Zestawienie charakterystyk lamp typu 13202 X.

lampa Nr	U_z V	U_g V	$U_z - U_g$ V
1	87,5	76,5	11
2 *)	83	60	23
3	90	71	19
4	85	68,5	16,5
5 **)	83,5	66	17,5
6	77,5	66	11,5
7	96	80	16
8	77,5	67,5	10

*) Lampa pierwotnie użyta.

**) Lampa obecnie pracująca w aparacie.

odcinku prawie wyłącznie od natężenia prądu przy końcu ładowania, a silny spadek charakterystyki (punkt A) wskazuje też na dużą zależność natężenia prądu od napięcia siatkowego. Zero umowne aparatu określa wartość ujemnego napięcia siatki i jego funkcja, ilość oscylacji generowanych przez układ w jednostce czasu (częstość).

O potencjale katoda — siatka lampy 6SJ7, od którego zależy prąd anodowy, a więc i częstość oscylacji, decyduje algebraiczna suma napięć obwodu siatkowego, na którą składają się:

U_{sp} — spadek napięcia na oporze ujemnego sprzężenia,

U_w — „ „ „ „ wejścia,

U_d — „ „ „ „ dzielniku,

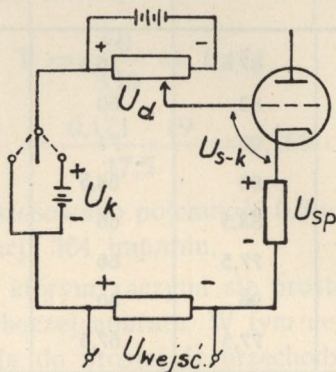
U_k — SEM baterii kalibracyjnej.

Wartość U_{sp} ustala się automatycznie, U_w zależy od natężenia prądu płynącego przez opór wejściowy aparatu i jego wartości, wartości U_k i U_d są stałe (rys. 6).

Podczas zerowania aparatu, kalibrowania i pomiaru czynne są w obwodzie siatkowym następujące napięcia:

- 1) Zerowanie — napięcie na dzielniku + napięcie ujemnego sprzężenia.

Zerowanie aparatu polega na przyłożeniu do siatki lampy 6 SJ 7 ujemnego napięcia z dzielnika (przy pomocy obracania gałką potencjometru P_1), przy którym częstość oscylacji odpowiada przyjętej wartości zera umownego, np. 23 imp./min.



Rys. 6. Rozkład napięć obwodu siatkowego.

- 2) Kalibrowanie — SEM baterii kalibracyjnej + napięcie dzielnika + napięcie ujemnego sprzężenia.

Kalibrowanie polega na wyznaczaniu częstości oscylacji po wprowadzeniu SEM ogniwa kalibracyjnego do obwodu siatkowego.

- 3) Pomiar — spadek napięcia na oporach wejścia + napięcie dzielnika + napięcie ujemnego sprzężenia.

Pomiar polega na włączeniu prądu elektrolizy przełącznikiem W_3 obwodu elektrolizy i wyłączeniu go w chwili osiągnięcia punktu równoważnego, oraz odczytaniu ilości oscylacji zarejestrowanych przez licznik w czasie trwania pomiaru.

Wyprowadzenie równania roboczej charakterystyki aparatu oprócz można na następującym rozumowaniu:

Prąd o natężeniu „i” wywołany przepływem ładunku Q w czasie t wytwarza na oporności wejścia aparatu R spadek napięcia U_w . Napięcie to obniża ujemny potencjał siatki lampy, co z kolei powoduje wzrost prądu anodowego lampy. Prąd ten ładuje kondensator umieszczony w obwodzie anodowym od napięcia U_g do U_z , na co przy określonej pojemności kondensatora zużywa się stała ilość ładunku. Ładunek ten zostaje odprowadzony z kondensatora przy po-

mocy lampy jarzeniowej. Każde zapalenie się lampy odpowiada odprowadzeniu stałej ilości ładunku q z okładek kondensatora. Wielkość ładunku Q_1 odprowadzonego z kondensatora w czasie t jest proporcjonalna do ilości zapłonów n .

$$Q_1 = q \cdot n \dots\dots\dots 1$$

Załóżmy, że w ciągu tego czasu t przez opór R wejścia aparatu przepływał prąd o stałym natężeniu równym „ i ” na co zużyty został ładunek Q_2 .

$$Q_2 = i \cdot t = \frac{U_w \cdot t}{R} \dots\dots\dots 2$$

Dzieląc stronami równania 1 i 2 otrzymujemy:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{n \cdot R \cdot q}{U_w \cdot t} \dots\dots\dots 3$$

Zakładając $\frac{R \cdot q}{t} = c$ otrzymujemy

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{cn}{U_w} \dots\dots\dots 4$$

Stosunek ilości ładunku ($Q_1:Q_2$) przeniesionego przez obwód anodowy i wejściowy jest proporcjonalny do ilorazu ilości oscylacji i spadku napięcia na oporze wejściowym. Z zależności tej wynika także, że

$$n = \frac{Q_1}{Q_2 \cdot c} U_w \dots\dots\dots 5$$

Częstość oscylacji jest wprost proporcjonalna do napięcia na wejściu aparatu. Zakładając $\frac{Q_1}{Q_2 \cdot c} = k$ otrzymujemy równanie

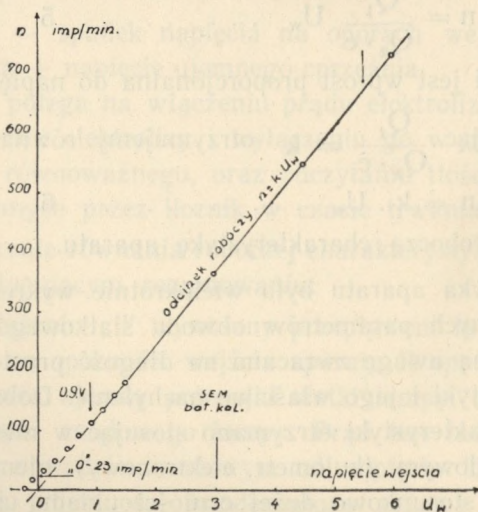
$$n = k \cdot U_w \dots\dots\dots 6$$

przedstawiające roboczą charakterystykę aparatu.

Charakterystyka aparatu była wielokrotnie wykreślana dla różnych lamp i różnych parametrów obwodu siatkowego i anodowego układu. Szczególną uwagę zwracano na długość prostoliniowego odcinka charakterystyki i jego właściwe nachylenie. Dobre wyniki przy prostowaniu charakterystyki otrzymano stosując w miejsce oporności w obwodzie anodowym (kulometr elektronowy) ujemne sprzężenie zwrotne. Oprócz stosunkowo dużej czułości układu uzyskano dzięki kompensacji części napięcia wejściowego szerszy zakres pomiaru.

Zwiększenie czułości układu można by wprowadzić otrzymać przez zmniejszenie pojemności kondensatora C_1 , ale ze stratą na intensywności sygnału podawanego wzmacniaczowi; przy zbyt małej pojemności mogłyby też wystąpić nieregularności oscylacji. Uzyskana częstość impulsów wynosi ok. 120 imp/Vmin. Przy górnej granicy zakresu pomiarowego odpowiadającej napięciu 5.5 V częstość ta wzrasta do 720 imp/V min., tj. 12/sek. Wartość ta leży w pobliżu granicy prawidłowego działania zastosowanego licznika. Względ ten oraz fakt zbyt szybkiego zużywania się licznika przy wyższej częstości impulsów zdecydował o wyborze takiego właśnie nachylenia charakterystyki. W porównaniu z kulometrem elektronowym zmieniono w obwodzie anodowym rozmieszczenie elementów w celu przystosowania układu kulometrycznego do pracy z uziemionym wzmacniaczem. Sygnał sterujący licznik pobrany jest z oporności 5 k Ω , która stanowi opór obciążenia w czasie t_2 (rys. 4), tj. w chwili zapalenia się lampy. Ten sposób pobrania sygnału pozwala na bezpośrednie połączenie wzmacniacza z układem kulometrycznym bez obawy o jego wpływ na układ pomiarowy, daje też silny sygnał, który po jednym stopniu wzmocnienia wystereowuje w pełni 18-watową pentodę, której prąd anodowy uruchamia licznik impulsów.

Charakterystyka aparatu przedstawiona na rys. 7 odpowiada wartościom oporów, pojemności i napięć podanych przy technicznym



Rys. 7. Robocza charakterystyka aparatu.

opisie przyrządu, przy zastosowaniu napięcia żarzenia lampy 6 SJ 7 równym 5,9 V i lampy jarzeniowej 13202 X Nr 5 z tab. 1.

Zakres prostoliniowego przebiegu charakterystyki zaczyna się przy napięciu na wejściu 0,9 V i sięga do 6 V (poza tym napięciem przebiegu charakterystyki nie udało się sprawdzić ze względu na nieprawidłowe działanie licznika).

Poniżej wartości 0,9 V następuje wygięcie charakterystyki, przy napięciu 0 V zero umowne odpowiadające 23,25 imp/min. i wreszcie całkowite zatkanie lampy przy napięciu — 0,207 V. Linia przerywana stanowiąca przedłużenie liniowego odcinka charakterystyki przecina początek układu, czyli spełnia równanie (6), odpowiadające zależności wprost proporcjonalnej.

Przy innych wartościach zera umownego przedłużenie charakterystyki przecina oś impulsów poniżej, lub powyżej punktu zerowego, przy czym liniowość i nachylenie charakterystyki są w pełni zachowane. Zależności te ilustruje tab. 2.

T a b. 2.

Wartość zera umownego	Ilość oscylacji na minutę przy napięciu						
	0,90	1,10	1,30	1,487	2,9757	4,4625	5,950
22,5	—	—	—	178	359	542	—
22,5	—	—	—	180	362	544	—
23,25	113	135	160	182	364	546	727
24	—	—	—	184	365	—	—
25,0	—	—	—	184	368	552	—

Nachylenie charakterystyki pozostaje niezmienione przy obniżeniu napięcia anodowego o 20% przy właściwej wartości zera umownego. Dla wyznaczania i łatwej kontroli nachylenia charakterystyki aparatu zastosowano baterię o znanej SEM, tzw. baterię kalibracyjną. Napięcie baterii kalibracyjnej (praktycznie równej jej SEM, gdyż pobór prądu jest rzędu 10^{-10} A), włączone do obwodu siatkowego zaśępuje spadek napięcia na oporze wejściowym. Odczytując ilość impulsów zarejestrowanych przez licznik w ciągu jednej minuty (przy włączonym napięciu kalibracyjnym) i dzieląc ją przez napięcie baterii kalibracyjnej wyrażone w woltach otrzymuje się nachylenie charakte

rystyki roboczej (impulsy/V min.). Z nachylenia charakterystyki wylicza się stałą kalibrację kulometru K_o według następującego wzoru:

$$K_o = \frac{n_k \cdot R}{E_k \cdot t}$$

w którym n_k — oznacza ilość impulsów zarejestrowanych w czasie t , przy wartości SEM baterii kalibracyjnej E_k wolt i stosowanej oporności wejścia równej R ohmów.

Stała kalibracji K_o podaje ilość impulsów odpowiadającą ładunkowi jednego kulomba (jeżeli tylko spadek napięcia w czasie przepływu prądu był zawarty w granicach 0,9—6 V). Wartości zera umownego i n_k przy stałej wartości E_k i t stanowią dwa punkty kontroli i kalibracji aparatu ściśle związane ze sobą, tj. przy właściwie nastawionym zerze otrzymuje się właściwe wartości n_k i naodwrot. Właściwą wartość zera umownego ustala się jednorazowo przy zdejmowaniu charakterystyki aparatu. Wartość SEM baterii kalibracyjnej równa 3 V odpowiada prawie środkowi zakresu pomiarowego. W opisanym aparacie baterię kalibracyjną stanowiły 2 suche ogniwa 1,5 V, których SEM ustalano co pewien okres metodą kompensacji. Ogniwa te pracowały dość stabilnie, gdyż zmieniły swą SEM o 0,7% w ciągu 8 miesięcy. Zaznaczyć należy, że znacznie wygodniej jest zastosować jako baterię kalibracyjną 3 ogniwa normalne Westona połączone w szereg

Stała kalibracji K_o zależy od oporności wejścia aparatu. Wejście aparatu stanowią 3 opory nawinięte drutem konstantanowym o wartościach 100, 200, 300 $\Omega \pm 0,05\%$, połączone w szereg, które dają 4 zakresy pomiarowe uwidocznione w tab. 3.

W tabeli podano kolejno Nr zakresu pomiarowego, oporność wejścia aparatu, średni prąd zakresu i granice jego zmienności, ilość

T a b. 3.

Zakres	Opór Ω	Prąd zakresu mA	Coul/min	K_o imp/coul	Wejście — +
1	100	30 $\pm$ 70 %	1,8 $\pm$ 70 %	203,87	$G_5 - G_4$
2	200	15 „	0,9 „	407,74	$G_4 - G_3$
3	300	10 „	0,6 „	608,61	$G_5 - G_3$
4	600	5 „	0,3 „	1223,2	$G_5 - G_2$
5	d	o w	o l	n y	$G_2 - G_1$

kulombów przepływających na minutę przez obwód wejściowy, stałą kalibracji aparatu obliczoną dla wartości $E_k = 2,9757$ V, R odpowiedniego zakresu, $t = 60$ sek., $n_k = 364$, zera umownego 23,25 imp/min., oraz sposób włączenia aparatu. Piąty zakres dowolny może być uzyskany przez włączenie dowolnego oporu do gniazd G_1 — G_2 . Gniazda te przy zakresach 1—4 należy spiąć na krótko. Częstość impulsów dla wszystkich zakresów zawiera się w granicach $6 \pm 70\%$ imp/sek.

Stabilność i błędy pomiarów. Stabilność układu zależy przede wszystkim od temperatury katody, lampy 6 SJ 7. Przy zmianach napięcia żarzenia tej lampy w granicach od 5,2—6 V wartość zera umownego maleje o dwie jednostki, wartość n_k o trzy jednostki na 0,1 V obniżenia napięcia żarzenia. Wahania napięcia sieci zasilającej przekraczają zwykle wartość kilku procent, dlatego też zasilanie lampy powinno być w tym wypadku stabilizowane. W aparacie przewidziano dwa sposoby zasilania: 1) sieciowy przy stabilizacji prądu żarzenia baretterem 0,3 B 17—35, 2) bateryjny przy użyciu akumulatora 6 V.

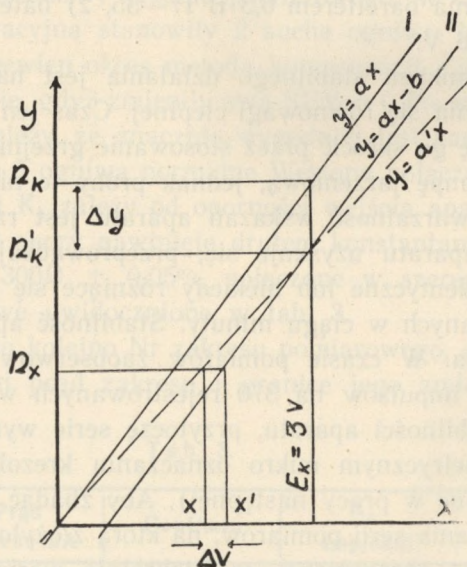
Drugim warunkiem stabilnego działania jest nagrzanie aparatury aż do ustalenia się równowagi cieplnej. Czas ten wynosi 15—20 minut. Starano się go skrócić przez stosowanie grzejnika o mocy 4 W ogrzewającego lampę jarzeniową, jednak próby te nie dały specjalnego efektu. Odtwarzalność wskazań aparatu jest rzędu 0,3—0,5%. Przy kalibracji aparatu uzyskuje się, przeprowadzając kilkakrotnie pomiar, wyniki identyczne lub niekiedy różniące się o jeden impuls na 360 rejestrowanych w ciągu minuty. Stabilność aparatu w czasie jest trochę gorsza. W czasie pomiarów zaobserwowano odchylenia dochodzące do 2 impulsów na 370 rejestrowanych w ciągu minuty. Dla ilustracji stabilności aparatu, przytoczę serię wyników otrzymanych przy kulometrycznym mikro oznaczaniu krezoli (szczegółowe wyniki będą podane w pracy następnej). Aby zbadać stabilność aparatu w czasie trwania serii pomiarów, na którą złożyło się 9 oznaczeń badanych próbek, sprawdzano sześciokrotnie wartość n_k (oznaczono X). Rezultaty pomiarów były następujące:

Seria I	X	725		724	X	722
„ II		498	X	493?		499 X
„ III		391	X	391		387? X

oznaczone wartości n_k były następujące: 372, 374, 373, 372, 372, 372.

Z zestawienia wynika, że na 9 wykonanych oznaczeń, tylko 2 posiada odchylenia 1% od wartości średniej, pozostałe nie przekraczają 0,5%. Z 6 pomiarów n_k 2 odbiegają od właściwej wartości różniąc się o 0,3 i 0,6%. Czas trwania całej serii pomiarów wynosił 1,5 godz. Odtwarzalność wyników w poszczególnych seriach jest zadowalająca, zwłaszcza jeżeli się weźmie pod uwagę, że błąd jest tu wypadkową wszystkich błędów z określeniem punktu końcowego pomiaru włącznie i odnosi się do ilości substancji rzędu 30—50 gamma. Zauważone w czasie kalibracji aparatu odchylenia od normalnej wartości n_k można usuwać z łatwością przez pokręcenie potencjometru P_1 , skala gałki potencjometru pozwala na zwiększenie lub zmniejszenie wartości n_k od razu o żądaną ilość impulsów na minutę.

Błąd pomiaru wynikający z niewłaściwej wartości zera umownego (oraz n_k) można oszacować opierając się na następującym rozumowaniu: Idealną charakterystykę aparatu przedstawia prosta 1 (patrz rys. 8) przechodząca przez początek układu i spełniająca rów-



Rys. 8. Oszacowanie błędu pomiaru.

nanie $y = ax$. Przy niewłaściwej wartości zera umownego prosta ta przesuwa się nie zmieniając nachylenia i odpowiada równaniu $y = ax - b$ (przy przesunięciu w dół wartość wolnego wyrazu jest ujemna, stan ten będzie rozpatrywany w dalszym ciągu rozumowania).

Przecinając tę prostą linię odpowiadającą wartości napięcia kalibracyjnego E_k otrzymuje się dwa punkty przecięcia, odpowiadające wartościom n_k i n'_k . Różnica tych wartości wynosi Δy jest ona miarą rozkalibrowania aparatu. Przyjmując (mylnie) za właściwy punkt przecięcia prostej II skalujemy aparat na inne nachylenie charakterystyki, które jest w tym wypadku wyrażone równaniem $y = a'x$, gdzie $a' < a$. Odczytując z licznika pewną liczbę impulsów n_x zarejestrowaną podczas trwania pomiaru (przy stałym natężeniu prądu) odnosimy ją mylnie przy obliczeniach ładunku do napięcia x zamiast do x^1 otrzymując wynik za niski. Różnicę tych wartości ($x^1 - x$) obliczyć można w przybliżeniu posługując się zależnością:

$$\Delta V = \frac{\Delta y}{a} \cdot \frac{3-x}{3}$$

gdzie ΔV różnica $x^1 - x$ wyrażona w woltach

Δy „ pomiędzy właściwą, a zastosowaną wartością n_k
 a — nachylenie charakterystyki imp/V min.

x — napięcie na wejściu podczas pomiaru w woltach.

Korzystając z wyprowadzonego wzoru można obliczyć błąd pomiaru wynikający z niewłaściwego skalibrowania aparatu.

Dla wartości $\Delta y = 1$, $a = 120$ imp/V min., $x =$ początkowi zakresu, tj. 1 V, otrzymany błąd pomiaru równy będzie około 0,6%, co zgadza się z danymi doświadczalnymi. Pracując w pobliżu punktu kalibracji otrzymuje się błędy znacznie niższe, gdyż drugi wyraz iloczynu dąży wtedy do zera. Stosując w oznaczeniach maksymalnie 10% odchylenia od nominalnego prądu zakresu można bez większego błędu oznaczenia odbiegać od właściwej wartości n_k . Na jeden impuls tej różnicy wypada wtedy około 0,03% błędu. Pracując przy odchyleniach od właściwej wartości n_k należy oczywiście wyliczać stałą kalibracji aparatu z otrzymywanej wartości n'_k .

Przedział ten wystarcza całkowicie do wykonywania przeciętnych oznaczeń analitycznych i kontrola aparatu sprowadza się w tym wypadku do ustalenia wartości n_k przed lub po pomiarze. W przedziale tym aparat pracuje z wysoką dokładnością. Wykonując pomiary przy zmiennym natężeniu prądu w przedziale $\pm 70\%$ zmienności w stosunku do prądu nominalnego danego zakresu należy ustalać wartość n_k z dokładnością co najmniej 1 impulsu. Kompensację lub częściowe zmniejszenie błędu można osiągnąć pracując w przedziale symetrycznym względem prądu nominalnego. Przy przeciętnych ozna-

zeniach kulometrycznych przy użyciu pomocniczych układów redox potrzeba zmiany natężenia prądu zaznacza się dopiero w chwili osiągnięcia punktu równoważnego, tj. na kilkanaście sekund przed końcem pomiaru. W tym wypadku pomiar można prowadzić prądem nominalnym danego zakresu i zmniejszyć go do minimum dopiero przed samym punktem równoważnym. Błąd spowodowany niewłaściwą kalibracją jest w tym wypadku znikomo mały.

B. Obwód elektrolizy i wskaźnika polaryzacyjnego

Schemat obwodu przedstawia rys. 2, część B. W skład obwodu wchodzi: bateria 1,5 V, służąca do zerowania aparatu, przełącznik W_3 służący do włączania i wyłączania prądu elektrolizy, miliamperomierz, opornica i źródło prądu. Trzy pary zacisków umieszczone na płycie czołowej służą do połączenia z wejściem kulometru (1), z naczyniem elektrolitycznym (2), z miliamperomierzem, opornicą i źródłem prądu (3). Przełącznik W_3 włącza w pozycji „0” ogniwo 1,5 V na wejście aparatu powodując całkowity zanik oscylacji (zero właściwe), w pozycji „1”, tj. pomiar włącza prąd elektrolizy. Opornica R_{10} o wartości 2000 ohmów służy do regulowania natężenia prądu elektrolizy. Źródło prądu może stanowić akumulator lub suche baterie o napięciu 3—6 V, zależnie od zakresu pomiaru. Układ zmontowany jest na wspólnej płycie wraz ze wskaźnikiem polaryzacyjnym, który za pomocą dwóch przewodów łączy się z elektrodami wskaźnikowymi.

C. Wzmacniacz impulsów z licznikiem

Schemat układu podaje rys. 2, część C. Wzmacniacz impulsów jest typu oporowo-pojemnościowego i pracuje na pentodach AF 7 i AL 5. Lampa AF 7 służy do wzmocnienia napięciowego impulsu i wysteroowania lampy AL 5, której prąd anodowy uruchamia licznik impulsów. Do wysteroowania wzmacniacza wykorzystano prąd rozładowania kondensatora C_1 . Prąd ten, przepływając przez opór 5000 ohmów, wytwarza na nim spadek napięcia przekazywany w siatce lampy za pośrednictwem ekranowanego przewodu. Krótkotrwały ten impuls (10^{-2} — 10^{-4} sek.) o szczytowej wartości rzędu kilku woltów jest dostatecznie silny, by po jednym stopniu wzmocnienia wysteroować lampę końcową. Zastosowany przez autora sposób sterowania

wzmacniacza okazał się znacznie wydajniejszy (mocniejszy), niż sterowanie spadkiem napięcia na oporze obwodu anodowego (kulometr elektronowy). Posiada on również tę zaletę, że zarówno układ pomiarowy, jak i wzmacniacz posiadają wspólne zero. Niskoomowe wejście wyklucza powstawanie oscylacji w układzie wzmacniającym. Zastosowana oporność 5000 ohmów i pojemność 1500 pF zostały dobrane na drodze doświadczałnej. Lampa AL 5 pracuje przy dużym ujemnym napięciu siatki sterującej równym — 17,5 V, który czerpie się ze spadku napięcia na oporze katodowym tej lampy. Prąd anodowy (spoczynkowy) lampy przy tym napięciu wynosi 22 mA, przy napięciu anodowym 290 V. Pod wpływem sygnału natężenie prądu wzrasta i znacznie przekracza 58 mA, tj. prąd, przy którym następuje przyciągnięcie zwory przez elektromagnes licznika. Do kontroli naciągu sprężyny licznika i działania lampy służy potencjometr P_2 , którym można zmniejszać ujemne napięcie siatki lampy, powodując w pewnym momencie uruchomienie licznika. Zanotowana podziałka skali gałki potencjometru stanowi wartość kontrolną.

W obwodzie anodowym lampy znajduje się przełącznik W_2 , który włącza licznik w pozycji „1” pomiar, lub zastępczy opór 100 ohmów w pozycji „0”). Przełącznik ten służy do wyłączania licznika podczas doprowadzania aparatu do równowagi cieplnej. Aparat pracuje w tym okresie na napięciu kalibracyjnym, a impulsy nie są rejestrowane. W opisanym modelu kulometru zastosowano do rejestracji 4-miejscowy licznik rozmów telefonicznych. Elektromagnes licznika (oporność ohmowa 100) przyciąga zworę przy różnym natężeniu prądu zależnie od naciągu sprężyny. W czasie prób okazało się, że górna granica częstości impulsów mogących być rejestrowanymi przez licznik leży w granicy 15—17/sek. Powyżej podanej wartości licznik zaciął się zwłaszcza przy przerzucaniu czterech znaków. Znacznie wygodniejszym byłby licznik pozwalający na zerowanie stanu przed każdym pomiarem. Podczas prób aparatu i wykonywanych pomiarów licznik działał sprawnie na całej szerokości zakresu pomiarowego.

D. Zasilacz

Schemat zasilacza podaje rys. 2, część D. Zasilacz dostarcza napięcia anodowego 300 V, napięć żarzenia dla lamp wzmacniacza oraz stabilizowanego prądu żarzenia dla lampy 6 SJ 7. Do wykonania go użyto 2-kierunkowego transformatora radiowego o mocy 45 W, dowi-

jając jedno uzwojenie 30 V 0,5 A. Prostowanie prądu odbywa się na lampie AZ 11, baretter typu 0,3 B 17—35 daje stabilizowany prąd o natężeniu 0,3 A służący do zasilenia lampy układu kulometrycznego. Lampa ta może być zasilana z akumulatora przez dodatkowe przewody po uprzednim wyjęciu baretteru. Filtracja wyprostowanego napięcia odbywa się na filtrze pojemnościowym, lepsze wygładzenie prądu jest zbędne. Baterie zasilające układ kulometryczny są następujące:

- B₁ — bateria anodowa 120 V (radiowa) pokryta w celu izolacji warstwą parafiny;
- B₂ — bateria 6,5 V złożona z suchych ogniw płytkowych, starannie izolowana płytkami szklanymi, pokrytymi parafiną;
- B₃ — bateria kalibracyjna 3 V — 2 ogniwa 1,5 V połączone w szereg, umieszczone w oddzielnych rurkach szklanych zalanych parafiną, zaopatrzone w zaciski umożliwiające szybkie wymontowanie z aparatu do pomiaru SEM;
- B₄ — ogniwo 1,5 V.

Wartości uwidocznionych na schemacie kulometru (rys. 2) oporów i kondensatorów są następujące:

- | | |
|--|---|
| R ₁ — 100 Ω ± 0,05% | Opory te nawinięte są drutem |
| R ₂ — 200 Ω „ | konstantanowym 0,1 mm w izolacji |
| R ₃ — 300 Ω „ | jedwab-bawełna na mostku z masy |
| | izolacyjnej i zalane parafiną. |
| R ₄ — 1 M Ω 2 W masowy | C ₁ — 0,2 μF ± 10% 750/2000 V |
| R ₅ — 0,8 M Ω 0,25 W „ | C ₂ — 1500 pF |
| R ₆ — 75 k Ω 1 W „ | C ₃ — 0,05 μF |
| R ₇ — 5 k Ω 0,5 W „ | C ₄ — 0,1 μF |
| R ₈ — 1 k Ω 0,5 W „ | C ₅ — 5000 pF |
| R ₉ — 0,4 M Ω 0,5 W „ | C ₆ — 1000 pF |
| R ₁₀ — 0,6 M Ω 0,5 W „ | |
| R ₁₁ — 70 k Ω 0,5 W „ | C ₇ — 10 μF/30 V elektrolityczny |
| R ₁₂ — 0,5 M Ω 0,25 „ | C ₈ — 16 μF/450 V „ |
| R ₁₃ — 800 Ω 2 W drutowy | |
| R ₁₄ — 800 Ω 2 W „ | |
| R ₁₅ — 100 Ω 2 W „ | |
| P ₁ — potencjometr masowy 0,5 M Ω | |
| P ₂ — „ „ 0,5 M Ω | |
| P ₃ — „ „ 0,1 M Ω | |

Lampy

 L_1 — 6 SJ 7 L_2 — 13202 X Valvo L_3 — AF 3 Tesla L_4 — AL 5 RFT L_5 — AZ 11 Tesla L_6 — 0,3 B 1735

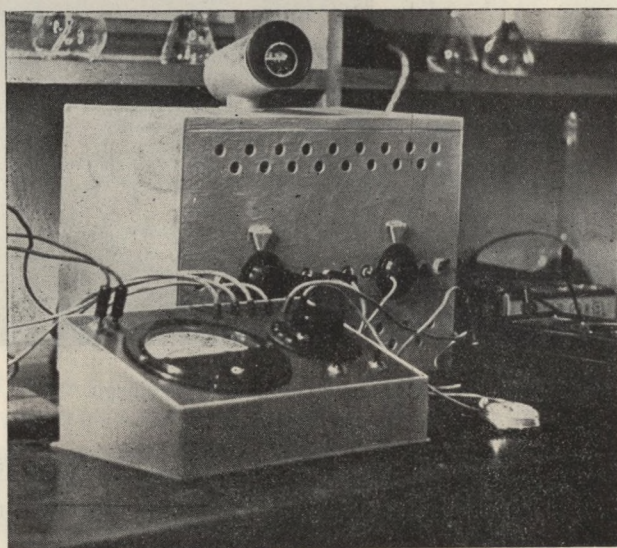
W_1, W_2, W_3, W_4 — przełączniki błyskawiczne (hebelkowe) dwa razy po dwa kontakty.

Transformator wejściowy

Wejście: 110, 220 V 45 W

Wyjście: 2 x 300 V 60 mA	1 x 4 V 2 A
1 x 4 V 1 A	1 x 30 V 0,3 A

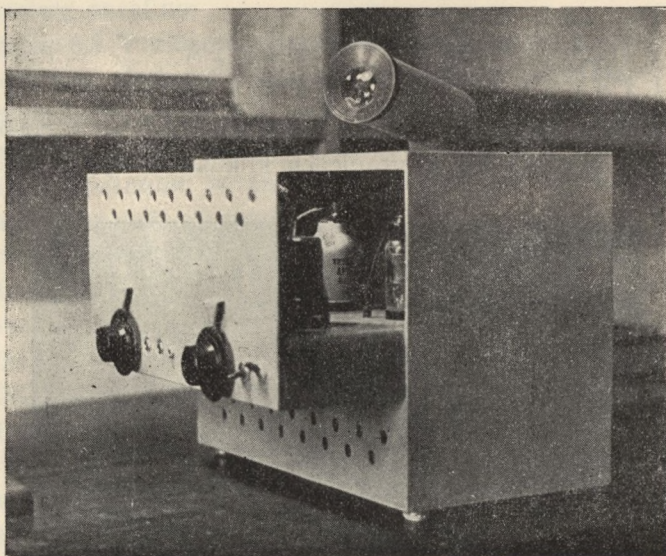
Koszt aparatu przy wykonaniu we własnym zakresie (sposobem gospodarczym) zawiera się w granicach kilkuset złotych.



Fot. 1. Kulometr relaksacyjny wraz z układem wskaźnikowym.

Wygląd zewnętrzny aparatu przedstawia fot. 1. Skrzynka o wymiarach 330 na 240 na 175 mm wykonana została z blachy cynkowej twardej grubości 2 mm (łatwość obróbki). Na pokrywie aparatu zamontowany jest w mogącej obracać się bu-

do wle licznik oscylacji. Odczyt licznika odbywa się przez soczewkę umieszczoną w pokrywie oprawy, skalę licznika oświetla żarówka. Licznik zamontowany w powyższy sposób pozwala na wygodny odczyt w każdej pozycji bez przestawiania aparatu. Chassis aparatu daje się łatwo wysuwać z obudowy łącznie z płytą czołową. Licznik połączony jest z układem przy pomocy długich, elastycznych przewodów. Zastosowany system panelowy gwarantuje łatwy i szybki dostęp do każdej części aparatu (fot. 2). U dołu płyty czołowej zamontowane są kolejno (patrząc od lewej): neonowy wskaźnik zasilania,



Fot. 2. Wnętrze kulometru relaksacyjnego.

wyłącznik sieciowy W_5 , potencjometr wzmacniacza P_2 , gniazda wejścia G_3 , G_4 , G_5 , G_2 , G_1 , potencjometr dzielnika P_1 , wyłącznik licznika W_2 , wyłącznik napięcia kalibracyjnego W_1 . Obwody elektrolizy i wskaźnika polaryzacyjnego zamontowane są w osobnej obudowie uwidocznionej na fot. 1.

Obsługa aparatu.

Obsługa aparatu jest bardzo prosta i wygodna, gdyż sprowadza się do operowania jednym z wyłączników W_1 , W_2 , W_3 i stoperem podczas kalibracji.

N a g r z e w a n i e a p a r a t u. Aparat włącza się do sieci i pozostawia na 15—20 minut przy wyłączonym liczniku i włączonym napięciu kalibracyjnym. Gniazdo G_5 należy uziemić, gniazda G_1 , G_2 spiąć na krótko.

O k r e ś l a n i e i k o n t r o l a z e r a u m o w n e g o. Wyznaczanie wartości zera umownego wykonuje się zasadniczo przy pierwszym zdejmowaniu charakterystyki przyrządu. W wypadku zauważenia odchyłeń od wartości n_k należy kontrolować ją następującymi sposobami:

a) wykorzystując opory wejścia R_1 , R_2 jako dzielnik napięcia. Baterię 4,5 V włącza się plussem do gniazda G_3 , minusem do gniazda G_5 . Łącząc G_1 z G_4 i G_1 z G_3 otrzymuje się podział przyłożonego napięcia w stosunku 1:3. Ilości impulsów zarejestrowane w ciągu określonego czasu przy prawidłowym przebiegu charakterystyki powinny wyrażać się tym samym stosunkiem. Pomiar odbywa się przy pomocy wyłącznika W_2 (W_1 w pozycji pomiar, wejście odłączone).

b) Przy użyciu dwóch-trzech ogniw 1,5 V. Ogniwa włącza się pojedynczo do gniazd G_1 , G_2 i wyznacza ilość oscylacji na jednostkę czasu. Włączając następnie kolejno 1, 2, 3 ogniwa połączone w szereg otrzymuje się sumowanie oscylacji. W wypadku zauważenia odchyłeń układ koryguje się przy pomocy potencjometru P_1 . Po sprawdzeniu przebiegu charakterystyki określa się wartość zera umownego. W tym celu należy odłączyć ogniwa, gniazda G_1 , G_2 , spiąć na krótko i odczytać ilość impulsów zarejestrowanych przez licznik w ciągu minuty. Wartość ta jest szukaną wartością zera umownego.

K a l i b r a c j a a p a r a t u. Kalibrację przeprowadza się włączając przełącznikiem W_1 (pozycja K) baterię kalibracyjną do obwodu siatkowego. Następnie przełącznikiem W_2 włącza się licznik na okres 1 minuty i odczytuje wartość n_k ze wskazań licznika. W wypadku zauważenia rozkalibrowania układ koryguje się za pomocą potencjometru P_1 .

P o m i a r y. Cztery zakresy pomiarowe aparatu (patrz tab. 3) pozwalają na stosowanie do oznaczeń prądów w granicach 2—50 mA. Po ustaleniu najkorzystniejszego w danym wypadku zakresu pomiarowego łączy się przewody idące od gniazd 1 obwodu elektrolizy z odpowiednimi gniazdami wejścia aparatu. Natężenie prądu elektrolizy ustala się za pomocą opornicy i miliamperomierza.

Gniazda 2 obwodu elektrolizy łączy się z odpowiednimi elektrodami naczynka pomiarowego lub generatora produktów elektrolizy. Przełącznik W_3 włącza w pozycji „0” dodatkowe ujemne napięcie 1,5 V na wejście przyrządu, powodując całkowity zanik oscylacji i dając tym samym zero właściwe aparatu. Po ustawieniu przełączników W_1 , W_3 w pozycji „P” i zanotowaniu stanu licznika, przyrząd przygotowany jest do rozpoczęcia oznaczenia.

Pomiar rozpoczyna się z chwilą przełączenia wyłącznika W_3 z pozycji „0” na „1”. W czasie trwania pomiaru można w miarę potrzeby regulować natężenie prądu elektrolizy, utrzymując go jednak w granicach danego zakresu pomiarowego. Można też bardzo łatwo przechodzić z zakresu na zakres notując wskazania licznika na każdym z zakresów. Możliwość zmiany natężenia prądu pozwala na skrócenie czasu oznaczenia przy uwzględnieniu specyficznych warunków istniejących w pobliżu punktu równoważnego¹⁸⁾. W chwili osiągnięcia punktu równoważnego stwierdzonego przy użyciu dowolnego układu wskaźnikowego kończy się pomiar przez przełączenie wyłącznika W_3 na pozycję zero. Po ukończeniu pomiaru odnotowuje się stan licznika i oblicza ilość impulsów zarejestrowanych w czasie trwania pomiaru (n_x). Wynik oznaczenia oblicza się uwzględniając odpowiedni równoważnik elektrochemiczny na podstawie wzorów:

a) przy korzystaniu z jednego zakresu pomiarowego

$$m = \frac{E}{F} \cdot \frac{n_x}{K_o}$$

b) przy korzystaniu z kilku zakresów

$$m = \frac{E}{F} \left(\frac{n_{x1}}{K_{o1}} + \frac{n_{x2}}{K_{o2}} + \dots \right)$$

gdzie m — ilość oznaczonej substancji w gramach,

$\frac{E}{F}$ — równoważnik elektrochemiczny oznaczanej substancji

$n_{x1, 2, \dots}$ ilość impulsów zarejestrowanych na poszczególnych zakresach,

$K_{o1, 2, \dots}$ stała kalibracji danego zakresu pomiarowego.

Zakresy pomiarowe zostały tak dobrane, by można było bezpośrednio przejść z zakresu 1 na zakres 4. Należy w tym celu zmniejszyć natężenie prądu zakresu 1 do ca 10 mA, wyłączyć prąd elektrolizy

i przełożyć przewód z gniazda G_4 do G_2 , odnotować stan licznika i kontynuować pomiar na zakresie 4. Operacja ta pozwala na 30-krotne zmniejszenie natężenia prądu. Zakresy pomiarowe (w zasadzie zbędne) 2, 3 wprowadzone, w celu umożliwienia oznaczeń przy prądach 10 i 15 mA w warunkach maksymalnej dokładności przyrządu.

Możliwości zastosowania i zalety przyrządu. Kulometr relaksacyjny przeznaczony jest w zasadzie do mikrooznaczeń związków organicznych. Dokładność tych oznaczeń uwarunkowana jest w pierwszym rzędzie czułością metod służących do oznaczania punktu równoważnego. Przy oznaczeniach kulometrycznych opartych na działaniu wolnymi halogenami stosuje się zwykle metodę „Dead-stop”, tzw. wskaźnika polaryzacyjnego, która w porównaniu z metodami potencjometrycznymi odznacza się znacznie większą czułością i szybkością ustalania się równowagi. Za pomocą tej metody można stwierdzić, że większość reakcji pomiędzy związkami organicznymi a halogenami, np. Br_2 , polegających na podstawieniu, a zwłaszcza utlenianiu przebiega w pobliżu punktu równoważnego bardzo wolno, a często nie dobiega do końca, zwłaszcza przy dużych rozcieńczeniach (podobnie przedstawia się sprawa przy innych typach reakcji). Operowanie w tych warunkach metodą kulometryczną opartą na zastosowaniu prądu o stałym natężeniu jest kłopotliwe, gdyż w pobliżu punktu równoważnego należy wyłączać i włączać prąd elektrolizy kilkanaście razy odczekując za każdym razem związania wydzielonego produktu.

Dostosowanie ilości wydzielonego produktu do szybkości jego wiązania pozwala na łatwiejsze i dokładniejsze oznaczenie punktu równoważnego. Taką właśnie metodę pracy udostępnia kulometr relaksacyjny, pozwalający na prowadzenie pomiaru przy prądzie o dowolnie regulowanym natężeniu.

Przy zastosowaniu zewnętrznego generatora produktów elektrolizy problem dozowania odczynnika w pobliżu punktu równoważnego najlepiej daje się rozwiązać też powyższą metodą.

Zakres stosowanych natężeń prądu przy pomiarach wykonywanych za pomocą opisywanego kulometru nie jest w zasadzie ograniczony ze względu na możliwości stosowania dowolnego zakresu pomiaru przez włączenie odpowiedniego oporu do gniazd G_1 , G_2 . Dzięki temu przyrząd służyć może zarówno do makro, jak i mikroznaczeń, stosunkowo jednak niższa jego dokładność, w porównaniu z innymi typami układów kulometrycznych, predestynuje go do oznaczeń w skali mikro,

a nawet ultra mikro, gdyż w tym zakresie wyznaczanie ładunku z dokładnością 0,5—1% jest zupełnie wystarczające.

Należy podkreślić, że kulometr tego typu nadaje się specjalnie do wyznaczania małych ilości ładunku (ułamki kulomba) przy stosowaniu prądu o bardzo małym natężeniu, gdyż dokładność przyrządu nie zmniejsza się a pobór mocy zużytej na sterowaniu układu jest rzędu 10^{-10} — 10^{-12} W.

Kulometr relaksacyjny użytym być może do oznaczeń kulometrycznych przy kontrolowanym potencjale jednak w bardziej ograniczonym zakresie niż kulometr elektronowy.

Wprowadzona przez autora napięciowa kalibracja przyrządu pozwala na szybkie wyznaczanie stałej kalibracji i ciągłą kontrolę działania przyrządu.

Na dokładność pomiarów wpływa cały szereg czynników. W pracy podano analizę i sposób szacowania błędu pomiaru, co pozwala na wybranie odpowiedniej metody i uzyskanie maksymalnej dokładności wyników.

Jak stwierdzono we wstępie kulometr relaksacyjny służyć może także do pomiaru dużych oporności oraz siły elektromotorycznej.

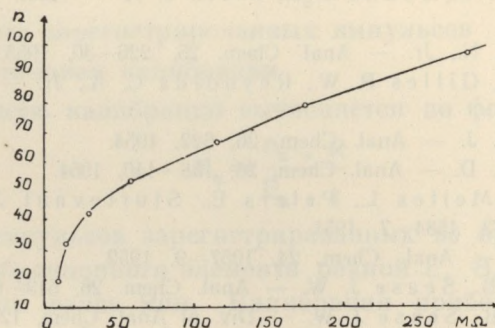
Pomiar siły elektromotorycznej polega na włączeniu badanego ogniwa do gniazd G_1 G_2 i wyznaczaniu zarejestrowanej w ciągu pewnego okresu czasu ilości impulsów. Dla SEM w granicach 0 — 2 V, przy włączonej baterii kalibracyjnej, należy włączyć badaną SEM minusem do gniazda G_1 , przy SEM 1 — 6 V plusem do G_1 . Wartość mierzonej SEM oblicza się na podstawie nachylenia charakterystyki roboczej.

Pomiar dużych oporności polega na włączeniu badanej oporności do gniazd G_1 G_2 i wyznaczeniu wartości zera umownego. Zmianę wartości zera umownego wywołaną włączeniem mierzonej oporności do gniazd G_1 G_2 można wytłumaczyć oddziaływaniem swobodnego potencjału siatki lampy na potencjał siatka — katoda, którego wpływ zaznacza się coraz wyraźniej wraz ze wzrostem oporności obwodu siatkowego. Metodą tą można w bardzo prosty sposób mierzyć oporności od 10 — 300 M Ω . Wyniki pomiarów odczytuje się z wykresu kalibracyjnego. Rys. 9 przedstawia krzywą kalibracyjną. Na osi rzędnych naniesiono wartości zera umownego, na osi odciętych oporność załączoną do gniazd G_1 G_2 . Średnie nachylenie charakterystyki

(w granicach 30 — 280 M Ω) wynosi 0,5 imp/M Ω min. Dokładność pomiaru ocenić można na ± 2 M Ω .

Metodę tę można z powodzeniem zastosować do pomiaru oporności elektrod szklanych bez obawy o ich polaryzację, stosując do pomiaru ogniwo:

badana elektroda szkl. — bufor — elektroda drug. rodz., którego SEM wynosi zero. Metodę można stosować także do pomiarów pH, jednak pomiar jest mało dokładny.



Rys. 9. Krzywa kalibracyjna pomiaru oporności.

Dalszą niewątpliwą zaletą opisywanego przyrządu jest fakt, że budowa jego jest nieskomplikowana i daje się zrealizować przy minimalnym koszcie i użyciu dostępnych materiałów w przeciętnych warunkach laboratoryjnych; przez co usunięto w dużym stopniu niedogodność metody kulometrycznej, polegającą na skomplikowanej aparaturze opartej na całym szeregu dodatkowych przyrządów pomiarowych.

Ponad 1000 pomiarów przeprowadzonych przez autora w czasie prób eksperymentalnych i oznaczeń analitycznych pozwala stwierdzić, że opisywany kulometr relaksacyjny cechuje także niezawodność działania i łatwość obsługi.

Lublin, dnia 19 listopada 1955 r.

PISMIENNICTWO

- 1 Szebelledy S., Somogyi Z. — *Z. anal. Chem.* 112, 313, 323, 322, 385 391, 395, 400, 1938.
- 2 Trisin J., F. — *Z. anal. chim.* 3. I. 21, 1948.
- 3 Carson W. N., Jr. — *Anal. Chem.* 22, 12, 1565, 1950.
- 4 Reilley C. N., Cooke W. D., Furman N. H. — *Anal. Chem.* 23, 7, 1030, 1951.
- 5 Reilley C. N., Adams R. N., Furman N. H. — *Anal. Chem.* 24, 6, 1044—5, 1952.
- 6 De Ford D. D., Johns C. J., Pitts J. N. — *Anal. Chem.* 23, 7, 941. 1951.
- 7 Carson W. N., Jr. — *Anal. Chem.* 25, 226—30, 1953.
- 8 Wise E. N., Gilles P. W., Reynolds C. A., Jr. — *Anal. Chem.* 25, 1344, 1953.
- 9 Lingane J. J. — *Anal. Chem.* 26, 622, 1954.
- 10 De Ford D. D. — *Anal. Chem.* 26, 138—140, 1954.
- 11 Bogan S., Meites L., Peters E., Sturtevant J. M. — *J. Am. Chem. Soc.* 73, 1584—7, 1951.
- 12 Meites L. — *Anal. Chem.* 24, 1057—9, 1952.
- 13 Ehlers V. B., Sease J. W. — *Anal. Chem.* 26, 513—6, 1954.
- 14 Ehlers V. B., Sease J. W. — *Div. of Anal. Chem. 124-th Meeting Am. Chem. Soc. Chicago Ill. sept., 1953.*
- 15 Sykut K. — *Ann. UMCS, Sec. AA, VI, 6, 47, 1951.*
- 16 Sykut K. — *Ann. UMCS, Sec. AA, VIII, 9, 83, 1954.*
- 17 Kramer W. K., Fischer R. B. — *Anal. Chem.* 26, 2, 415, 1954.
- 18 Michalski E. — *Wiad. Chem.* 10, 492, 1955.

РЕЗЮМЕ

Автор используя принцип Крамера и Фишера построил новый тип релаксационного кулометра. Этот прибор регистрирует при помощи счетчика количество электричества, которое протекает через исследованную электрическую цепь.

Прибор применяется для кулометрических полумикро и микро обозначений и определяет количество заряда от 0,1 — 10 кул. с точностью до 0,3—0,6 %. Четыре пределы измерения позволяют работать при токах от 2—50 ма. Другие пределы измерения могут быть легко получены через добавочные сопротивления (табл. 3). На рис. 2 приведена схема прибора. Часть А (рис. 2) представляет основное кулометрическое устройство, В — цепь электролиза, С — усилитель импульсов со счетчиком, D — источник питания.

Внешний вид установки представляют фотоснимки 1 и 2.

Кулонометрическое устройство основано на генераторе релаксационных колебаний построенном на лампах 6SJ7 и 13202X. Число импульсов генератора зарегистрированных в течение определенного времени пропорционально количеству электричества протекающего через исследованную цепь.

Количество электричества вычисляется по формуле

$$Q = \frac{n_x}{K_o}$$

n_x = число зарегистрированных импульсов

K_o = постоянная калибрации

Постоянную калибрации вычисляется по формуле

$$K_o = \frac{n_k \cdot R}{E_k \cdot t}$$

n_k — число импульсов зарегистрированных во время t сек. при Э. Д. С. калибрационного элемента равной E_k В. и применении сопротивления входа R_{om} . Калибрация прибора и измерения повторительны и быстры.

Кроме того прибор применять можно для измерения больших сопротивлений от 10 мгом—30 мгом и определения электродвижущей силы в пределах от 0—6 В.

ZUSAMMENFASSUNG

Der Verfasser beschreibt einen neuen Typus des Relaxationscoulometers, wobei er sich auf den Elektronencoulometer von Kramer und Fischer stützt.

Dieser Apparat registriert mit Hilfe eines Zählers die Elektrizitätsmenge, die den untersuchten Messkreis durchfließt. Er dient zur Durchführung coulometrischer Bestimmungen von Substanzen in der Halbmikro- und Mikroskala und bestimmt die Elektrizitätsmenge von 0,1 bis 10 Coulomb mit einer Genauigkeit von 0,3 bis 0,6%. Vier Messbereiche lassen Messungen mit der Stromstärke von 2 bis 50 mA durchführen. Andere Messbereiche sind leicht zu gewinnen durch Anwendung zusätzlicher Widerstände (s. Tafel 3). Ein Schema dieses Apparats zeigt Abb. II.

Teil A (Abb. II) stellt die eigentliche coulometrische Messanordnung dar,

Teil B — den Messkreis,

Teil C — den Verstärker mit Zähler,

Teil D — den Spannungsspeiser.

Die coulometrische Messanordnung ist ein Relaxationsschwingungsgenerator, der mit der Penthode 6 SJ 7 und der Spannungsregelröhre 13202 X arbeitet.

Die Menge der Impulse des Generators, die in einem bestimmten Zeitabschnitt rejestriert wird, ist proportional der Elektrizitätsmenge, die den Messkreis durchfließt.

Die Elektrizitätsmenge Q wird an Hand der Gleichung berechnet;

$$Q = \frac{n_x}{K_o}$$

n_x — Menge der rejestrierten Impulse.

K_o — Kalibrationskonstante des gebrauchten Bereichs.

Die Kalibrationskonstante wird nach der nachstehenden Gleichung berechnet;

$$K_o = \frac{n_k \cdot R}{E_k \cdot t}$$

worin n_k die Zahl der rejestrierten Impulse in der Zeit t Sek., bei EMK des Kalibrationselements E_k Volt, und den Eingangswiderstand des Apparats R Ohm bedeutet.

Die Kalibration des Apparats und die Messungen lassen sich schnell durchführen und sind reproduzierbar.

Ausserdem kann der Apparat zur Messung hoher Widerstände von 10 bis 300 MΩ und elektromotorischer Kräfte von 0 bis 6 Volt benutzt werden.

ANNALES
UNIVERSITATIS MARIAE CURIE SKŁODOWSKA
LUBLIN — POLONIA

VOL. VII.

SECTIO AA

1952

1. Jarosław Ościk: Badania nad warunkami rozdziału chromatograficznego pirydyny i jej metylopo pochodnych. Część II. Wpływ polarnych rozpuszczalników na wielkość i selektywność adsorpcji zasad pirydynowych na węglu aktywnym.
Studies of conditions of chromatographic separation of pyridine and its methyl-derivatives. Part. II. Effect of polar solvents on the extent and selectivity of adsorption of pyridine bases on activated carbon.
2. Jarosław Ościk: Badania nad warunkami rozdziału chromatograficznego pirydyny i jej metylopo pochodnych. Część III. Wpływ apolarnych rozpuszczalników na wielkość i selektywność adsorpcji zasad pirydynowych na węglu aktywnym.
Studies of conditions of chromatographic separation of pyridine and its methyl-derivatives. Part III. Effect of apolar solvents on the extent and selectivity of adsorption of pyridine bases on activated carbon.
3. Armin Teske: Elementarne wyprowadzenie wzoru Einsteina na średni kwadrat przesunięcia i warunku ograniczającego.
Elementare Ableitung der Einsteinschen Formel für das mittlere Verschiebungsquadrat.
4. Armin Teske: Metodologiczny aspekt badań nad ruchami Browna.
Methodologische Betrachtungen zur Brownschen Bewegung.
5. Mieczysław Subotowicz: Półprzewodnikowy mechanizm fotoemisji katody złożonej.
Halbleitersmechanismus der Photoemission des zusammengesetzten Kathode.
6. Danuta Stachórska: Zmiany temperatury i kondensacja przy rozprężeniach adiabatycznych powietrza nasyconego parą.
On temperature changes and condensation accompanying adiabatic expansions of vapour-saturated air.
7. Andrzej Waksmundzki — Stanisław Pęksa: Fenyl-hydroksykwasy jako odczynniki w analizie nieorganicznej Część II. Kwas tropowy jako odczynnik w analizie nieorganicznej.
Phenyl-hydroxy acids as the reagents in inorganic analysis. Part II. Tropic acid as reagent in inorganic analysis.

ANNALES
UNIVERSITATIS MARIAE CURIE SK
LUBLIN--POLONIA
VOL. VIII SECTIO AA

1953

1. Andrzej Waksmundzki i Janusz Barcicki: Odwapnione utwory kredowe jako ziemia odbarwiająca.
The bleaching properties of „decalcinated chalk deposits“.
2. Włodzimierz Żuk: Pomiar strumieni jonów dodatnich lampą elektrometryczną przy zastosowaniu dużego oporu siatkowego.
Measurements of the intensity of positive ion beams by an electrometer tube with high resistance in the grid circuit.
3. Andrzej Waksmundzki i Bohdan Szucki: Fenylohydroksykwas jako odczynniki w analizie nieorganicznej. Część III. Kwas hydroksy-cynamonowy jako specyficzny odczynnik na jony rtęciowe.
Phenyl-hydroxy acids as the reagents in inorganic analysis. Part III. Hydroxy-cinnamic acid as a specific reagent for mercurous ions.
4. Stanisław Szpikowski: Kilka uwag dotyczących doświadczalnego wyznaczania stałej dyfuzji termicznej dla izotopów.
Some Remarks Concerning the Experimental Determination of the Thermal Diffusion Constant for Isotopes.
5. Wojciech Dymek, Jan Moszew, Maria Wojtaś: O reakcjach metylo-benzylketonu z analizą i olejkim fenylogorocycznym.
Reaktionen von Methyl-benzylketon mit Anilin und Phenylsenföl.
6. Wojciech Dymek, Juliusz Malicki, Antonina Waksmundzka: Syntezy 2,4-dwuaryloaminochinazolin i ich pochodnych (II).
Synthesen von 2,4-Diaryloaminochinazolinen und Derivaten derselben (II).
7. Andrzej Waksmundzki i Henryk Romanowski: Kolorymetryczna metoda wykrywania i oznaczania hydrazynu kwasu izonikotynowego za pomocą epichlorhydrinu.
A colorimetric method for the detection and determination of isonicotinylnyl hydrazine with epichlorhydrine.
8. Włodzimierz Hubicki i Rudolf Cienciała: Amperometryczne oznaczanie kadmu za pomocą kwasu 2-nitro-1-hydroksybenzeno-4-arsonowego.
Amperometrische Bestimmung von Kadmium mit Hilfe von 2-Nitrophenol-arsonsäure-4.
9. Kazimierz Sykut: Kulometryczne mikrooznaczanie rodanków.
Coulometrische Mikrobestimmung von Rhodaniden.

Adresse:

UNIERSYTET MARII CURIE-SKŁODOWSKIEJ

BIURO WYDAWNICTW

LUBLIN

Plac Stalina 5

POLOGNE