

Instytut Chemii UMCS
Zakład Chemii Analitycznej i Analizy Instrumentalnej
Kierownik: doc. dr hab. Kazimierz Sykut

Kazimierz SYKUT, Anna FRANČZAK

**Uniwersalny oscylometr 100 MHz, konstrukcja
i przykłady jego zastosowań**

Универсальный осциллометр 100 МГц, конструкция и примеры его применения

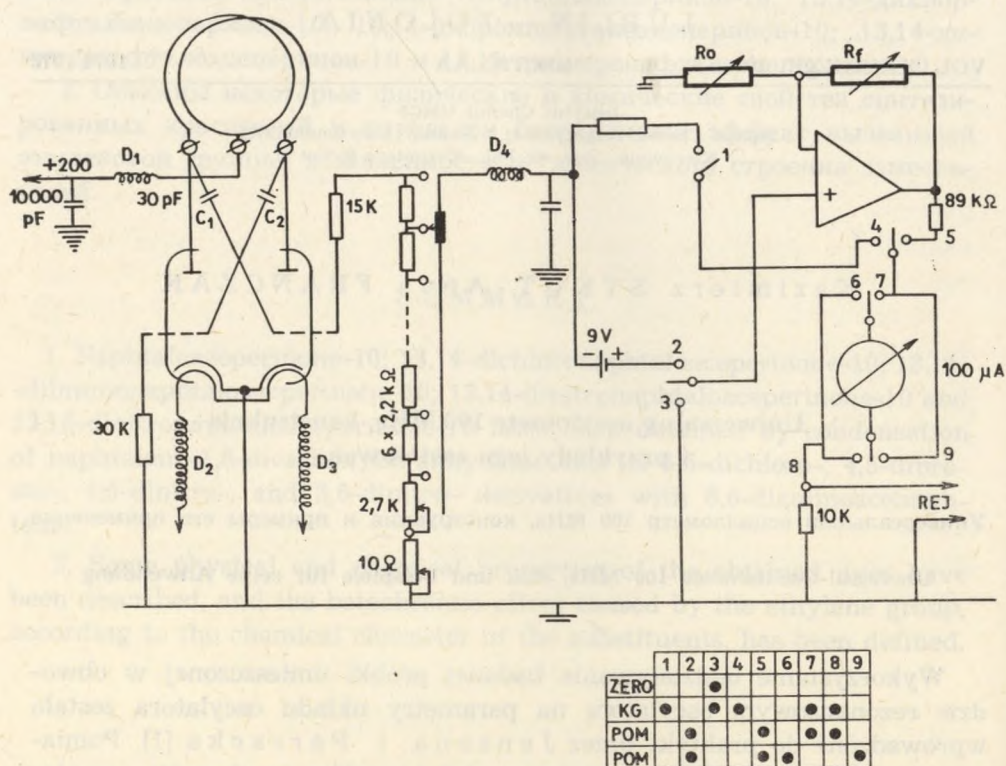
Universal-Oszillometer 100 MHz, Bau und Beispiele für seine Anwendung

Wykorzystanie oddziaływania badanej próbki umieszczonej w obwodzie rezonansowym oscylatora na parametry układu oscylatora zostało wprowadzone do praktyki przez Jensena i Parracka [1]. Pomiarzy zmiany częstotliwości, wartości napięć i prądów w obwodzie oscylatora dostarczają informacji zarówno o zmianach przewodnictwa, jak i stałej dielektrycznej badanej próbki.

Do badania tych zmian znajdują zastosowanie oscylometry z tzw. pojemnościowymi komórkami pomiarowymi (C). W przypadku zmian przewodnictwa pomiary można prowadzić w przedziałach przewodnictwa, które odpowiadają nachylenym odcinkom charakterystyk czułości. Dla charakterystyki typu S występuje jeden obszar, dla charakterystyki o kształcie „dzwonu” — dwa obszary, dla bardziej złożonych przebiegów — kilka obszarów pomiarowych. Nieliniowość charakterystyk wpływa na kształt krzywych miareczkowania, które zmieniają się dla danego układu wraz ze stężeniem. Komórki pomiarowe typu indukcyjnego (L) wykazują tylko efekty związane ze zmianą przewodnictwa próbki. Oscylometry z indukcyjnymi komórkami pomiarowymi są mało rozpowszechnione mimo szeregu ich zalet.

Teorię miareczkowania oscylometrycznego, a także konstrukcję przyrządów, omawiają monografie Cruzego-Hubera [2], Pungora [3], Łopatina [4].

Przegląd literatury oscylometrycznej opracowany przez Kluga, dru-



Ryc. 1. Schemat generatora i układu pomiarowego

kowany w bieżących numerach HSI [5] wskazuje na uniwersalność metody ze względu na szerokie możliwości jej zastosowań, m. in. do badania kinetyki reakcji chemicznych, struktury hydratów i solwatów, zjawisk wymiany jonowej, stechiometrii związków kompleksowych, oznaczania ilościowego związków nieorganicznych i organicznych, oznaczania wody i wilgoci. Na uwagę zasługuje także zastosowanie metody oscylometrycznej do kontroli procesów technologicznych.

Prototyp oscylometru 100 MHz został skonstruowany w r. 1961 i zastosowany do badania równowag w układzie: ciekły SO_2 — woda — siarczyny alkaliczne (w zatopionych rurach szklanych), miareczkowania oscylometrycznego, kontroli kolumn jonowymiennych [6] i innych pomiarów.

Dalszą, kolejną wersją omawianego przyrządu była aparatura do automatycznego miareczkowania oscylometrycznego [7], która była wykorzystana w prowadzonych przez nas badaniach [8].

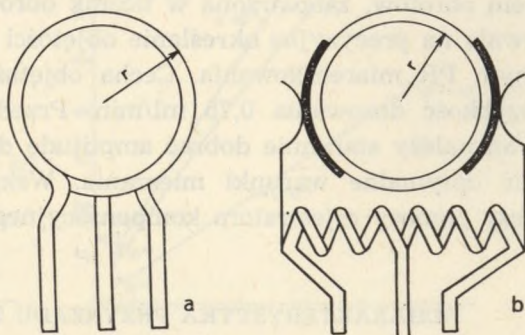
Doświadczenia, uzyskane podczas 10-letniego użytkowania prototypów oscylometru, doprowadziły do skonstruowania obecnej jego wersji — uniwersalnego oscylometru 100 MHz.

OPIS UKŁADU OSCYLOMETRU

W skład układu oscylometru wchodzi: 1) stabilizowany elektronicznie zasilacz, 2) układ generatora w.cz. z komórkami pomiarowymi, 3) układ pomiarowy, 4) dodatkowe wyposażenie do prowadzenia automatycznego miareczkowania.

Stabilizator elektroniczny zbudowany został w układzie szeregowym ze wzmacniaczem sterującym typu kaskodowego [9]. Dostarcza on napięcia zasilającego +200 V, 40 mA. Dodatkowe napięcie — 150 V do zasilania wzmacniacza operacyjnego stabilizowane jest lampami jarzeniowymi.

Generator w.cz. zbudowany jest w układzie, który można określić jako multiwibrator z indukcyjnościami w anodach (ryc. 1). Generuje on pasmo częstotliwości w obszarze 100 MHz. Indukcyjność anodową stanowi zwojnica o 1,8 zwojach z odczepem w środku, nawinięta z grubo srebrzonego drutu miedzianego o $\phi = 1,8$ mm. Zwojnica ta może być wymieniona na zwojnicę z uchwytyami, umożliwiającą stosowanie pojemnościowego naczynka pomiarowego (ryc. 2ab).



Ryc. 2. Zwojnice naczyniek pomiarowych: a — indukcyjnego, b — pojemnościowego

Zwojnice umieszczone są w obudowie, która stanowi ekran i jednocześnie służy do umocowania naczyniek pomiarowych. Konstrukcja układu oscylatora została tak wykonana, że zmniejszono do minimum pojemności anoda — anoda i anoda — masa. Dławiki D_1 , D_2 , D_3 zabezpieczają przed przenikaniem drgań w.cz. z obwodu oscylatora do pozostałych części aparatury.

Wielkością pomiarową odwzorowującą wpływ badanej próbki jest prąd siatki. W obwodzie siatki umieszczono dzielnik napięcia pozwalający na dobranie spadku napięcia równego napięciu baterii kompensacyjnej (9 V). Wstępne ustalenie napięcia kompensacji (poz. KG) polega na pomiarze spadku napięcia na dzielniku przy pomocy miernika „M”. W pozycji (POM) skompensowane napięcie przyłożone jest do dodatniego wejścia wzmacniacza operacyjnego.

Wzmocnienie wzmacniacza K ustalają wartości oporników R_f i R_0

$$K = \frac{U_{wy}}{U_{we}} = \frac{R_f}{R_0} + 1$$

Pełne wychylenie miernika uzyskuje się przy napięciu wyjściowym 10 V, przy czym wartość napięcia dla rejestratora (Zeiss G_1B_1) wynosi 1 V. Dwie pozycje (POM) umożliwiają odpowiednie włączenie miernika przy wzroście, ewentualnie przy spadku przewodnictwa w czasie pomiaru.

Lampowy wzmacniacz operacyjny zasilany napięciem +200 V i -150 V zbudowany jest w układzie konwencjonalnym. Pozwala on przez odpowiedni dobór oporników R_0 i R_f na uzyskanie wzmocnienia 1:1, 1:2, 1:4, 1:6, 1:8, 1:10 oraz 1:20, 1:40, 1:60, 1:80, 1:100.

Układy: generatora i wzmacniacza są starannie ekranowane. Wypożyczenie dodatkowe stanowi automatyczna biureta tłoczka i mieszkadło wibracyjne. Biureta napędzana jest silnikiem synchronicznym z reduktorem obrotów, zaopatrzona w licznik obrotów i znacznik objętości, co pozwala na precyzyjne określanie objętości dodawanego roztworu i tym samym PR miareczkowania. Cecha objętości biurety wynosiła 0,0147 ml. Szybkość dozowania 0,75 ml/min. Przed przeprowadzeniem miareczkowań należy starannie dobrać amplitudę drgań mieszkadła, tak aby zapewnić optymalne warunki mieszania. Wskazania oscylometru zapisywano przy pomocy rejestratora kompensacyjnego $G_1 B_1$ (Zeiss).

CHARAKTERYSTYKA PRZYRZĄDU Z KOMÓRKĄ POMIAROWĄ

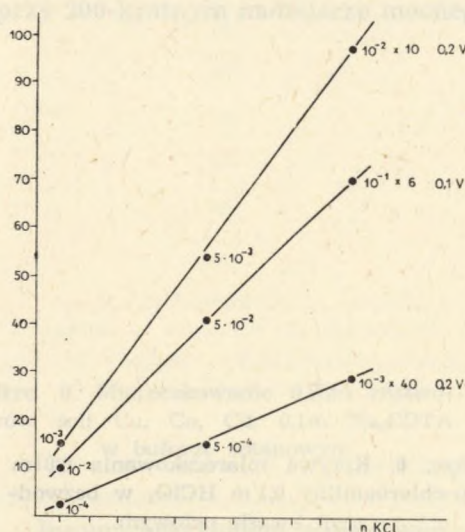
KOMÓRKA TYPU L

Zgodnie z teorią komórki indukcyjnej całkowita wartość prądu indukowanego w badanym roztworze jest proporcjonalna do jego przewodnictwa [2]. Moc pobierana z obwodu oscylatora jest proporcjonalna do masy roztworu przy założeniu, że masa ta znajduje się w obszarze pola jednorodnego. Zależność prądu siatki oscylatora związana jest ściśle z mocą pobieraną z oscylatora.

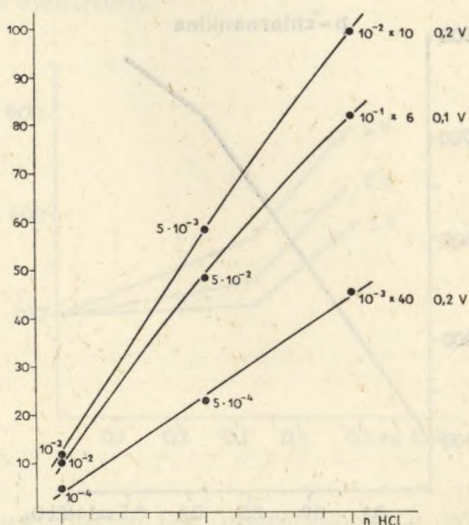
Głównym zadaniem, które starano się rozwiązać przy konstruowaniu układu oscylatora było uzyskanie liniowej zależności prądu siatki od pobieranej mocy dla szerokiego zakresu mocy.

Moc pobierana z układu oscylatora przez badaną próbkę roztworu zamienia się w ciepło [10, 11, 12]. Stwierdzono to, mierząc ilość ciepła Q wydzielonego w określonym czasie jako funkcję przewodnictwa właściwego roztworu κ , stosując kalorymetryczne naczynko pomiarowe [13]. W obszarze liniowej zależności Q od κ stwierdzono także liniowy przebieg zależności prądu siatki od przewodnictwa badanej próbki. Zależność ta spełniana jest ściśle przy pobieraniu niewielkich mocy z obwodu oscylatora. Dlatego też wraz ze znacznym wzrostem przewodnictwa roztworu zachowanie wyżej wymienionych proporcjonalności wymaga zmniejszenia masy roztworu pochłaniającego energię, tj. stosowania mniejszego naczynka pomiarowego.

Uzyskanie liniowych zależności odróżnia opisywany tu układ od oscylometrów z komórkami indukcyjnymi [14]. Zależności wskazań oscylometru od stężenia roztworu dla KCl i HCl ilustrują ryc. 3 i 4.

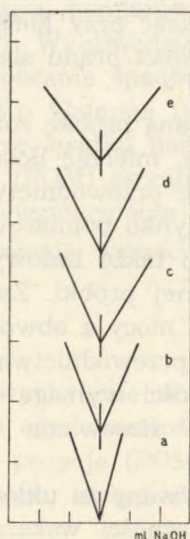


Ryc. 3. Zależność wskazań oscylometru od stężenia roztworu KCl

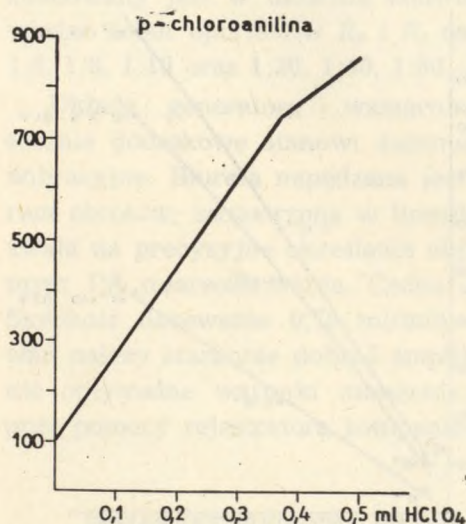


Ryc. 4. Zależność wskazań oscylometru od stężenia roztworu HCl

Dla każdej prostej podano wartości stężenia oraz wzmocnienie i zakres pomiarowy rejestratora. Wyżej wymienione przebiegi rejestrowano w sposób ciągły, wprowadzając do roztworu o określonej normalności roztwór odpowiedniego elektrolitu z biurety tłoczkowej (opis w tekście). Pomiary te wykonano w naczynku o średnicy wewnętrznej 28 mm i ob-



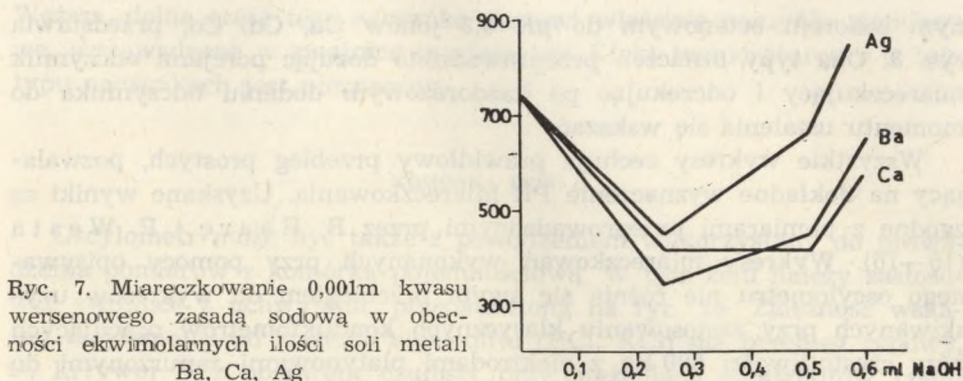
Ryc. 5. Krzywe miareczkowania 0,05n HCl/4n NaOH w obecności elektrolitu obojętnego KCl, a — bez KCl, b — 0,5n KCl, c — 1n KCl, d — 1,5n KCl, e — 2n KCl



Ryc. 6. Krzywa miareczkowania 0,01m p-chloroaniliny 0,1m HClO_4 w bezwodnym kwasie octowym

jętości próbki 10 ml. Przy zastosowaniu naczynka z polistyrenu o średnicy 20 mm i objętości próbki 5 ml liniowe zależności uzyskuje się w obszarze stężeń do 2n dla KCl i 0,4n dla HCl ($1 \cdot 10^{-5} < \kappa < 0,2$). W obszarze tym uzyskuje się więc praktycznie liniową zależność wskazań oscylometru od przewodnictwa roztworu.

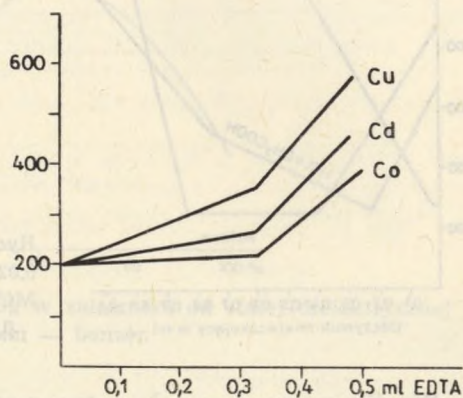
Bardzo duży wpływ na odtwarzalność wskazań ma naczynko pomiarowe. Najlepsze efekty uzyskuje się przy zastosowaniu naczynek z po-



Ryc. 7. Miareczkowanie 0,001m kwasu wersenowego zasadą sodową w obecności ekwimolarnych ilości soli metali Ba, Ca, Ag

listyrenu lub polipropylenu o kształcie ściśle cylindrycznym, zamocowanych w sposób sztywny wewnątrz zwojnicy oscylatora.

Układ kompensacji i duża czułość przyrządu pozwalają na przeprowadzenie miareczkowań przy dużym nadmiarze elektrolitu przewodzącego (ryc. 5). Stwierdzono, że miareczkowania można prowadzić nawet przy 200-krotnym nadmiarze mocnego elektrolitu.



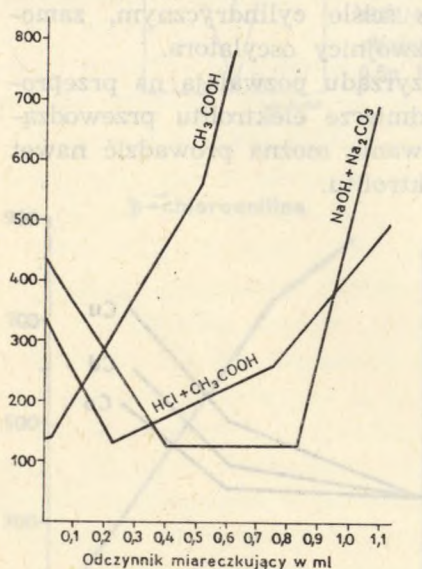
Ryc. 8. Miareczkowanie 0,05m roztworów soli Cu, Co, Cd, 0,1m Na_2EDTA w buforze octanowym

Innym przykładem zastosowań oscylometru jest miareczkowanie w bezwodnym kwasie octowym (ryc. 6). Przebiegi miareczkowania kompleksometrycznego szeregu jonów metali ilustrują ryc. 7 i 8. Oznaczanie Ag, Ba, Ca (ryc. 7) przeprowadzono metodą zubożenia wydzielonych w czasie helatacji jonów wodorowych. W tym celu dodawano ekwimolarnie ilości soli tych metali do 10 ml około 0,001 m kwasu wersenowego. Wydzielone jony wodorowe odmiareczkowano zasadą.

Drugi sposób oznaczania, polegający na bezpośrednim miareczkowaniu kompleksometrycznym roztworem wersenianu w roztworze zbuforowa-

nym buforem octanowym do pH 5,3 jonów Cu, Cd, Co, przedstawia ryc. 8. Oba typy oznaczeń przeprowadzono dozując porcjami odczynnik miareczkujący i odczekując po każdorazowym dodaniu odczynnika do momentu ustalenia się wskazań.

Wszystkie wykresy cechuje prawidłowy przebieg prostych, pozwalający na dokładne wyznaczenie PR miareczkowania. Uzyskane wyniki są zgodne z pomiarami przeprowadzonymi przez R. Haarę i P. Westa (15—16). Wykresy miareczkowań wykonanych przy pomocy opisywanego oscylometru nie różnią się swym przebiegiem od wykresów używanych przy zastosowaniu klasycznych konduktometrów pracujących przy częstotliwości 800 Hz z elektrodami platynowymi zanurzonymi do roztworu (ryc. 9).



Ryc. 9. Krzywe miareczkowania: a — 0,02n $CH_3COOH/0,1n$ NaOH, b — 0,02n $HCl + 0,02n$ $CH_3COOH/0,1n$ NaOH, c — 0,02n NaOH + 0,02n $Na_2CO_3/0,1n$ HCl

Wyliminowana została zatem powszechnie znana podstawowa niedogodność metody oscylometrycznej, polegająca na zmianie kształtu krzywych miareczkowania wraz ze stężeniem.

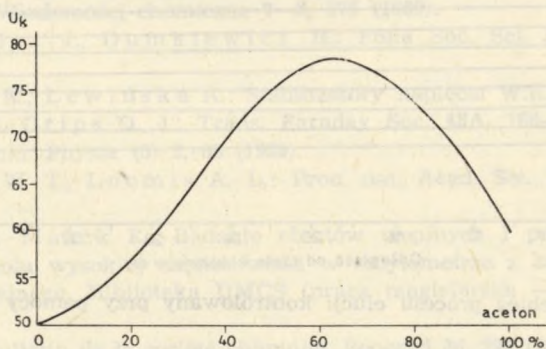
Jak wspomniano wyżej, pochłanianie energii pola w.cz. prowadzi do wzrostu temperatury roztworu. W przypadku miareczkowań prowadzonych w roztworach rozcieńczonych efekt ten nie wpływa na powstawanie dostrzegalnych błędów w odczycie położenia PR. W przypadku roztworów dobrze przewodzących, gdy stwierdza się przyrost temperatury roztworu należy stosować termostatowane naczynko pomiarowe.

Pomiary oscylometryczne mogą być także prowadzone z większymi objętościami roztworów w naczynkach cylindrycznych o dwu średnicach.

Węższa, dolna część tego naczynka stanowi właściwe naczynko pomiarowe, wprowadzone w zwojnicę oscylometru. Efekt temperaturowy w tego typu naczynkach jest nieznaczny.

KOMÓRKA TYPU C

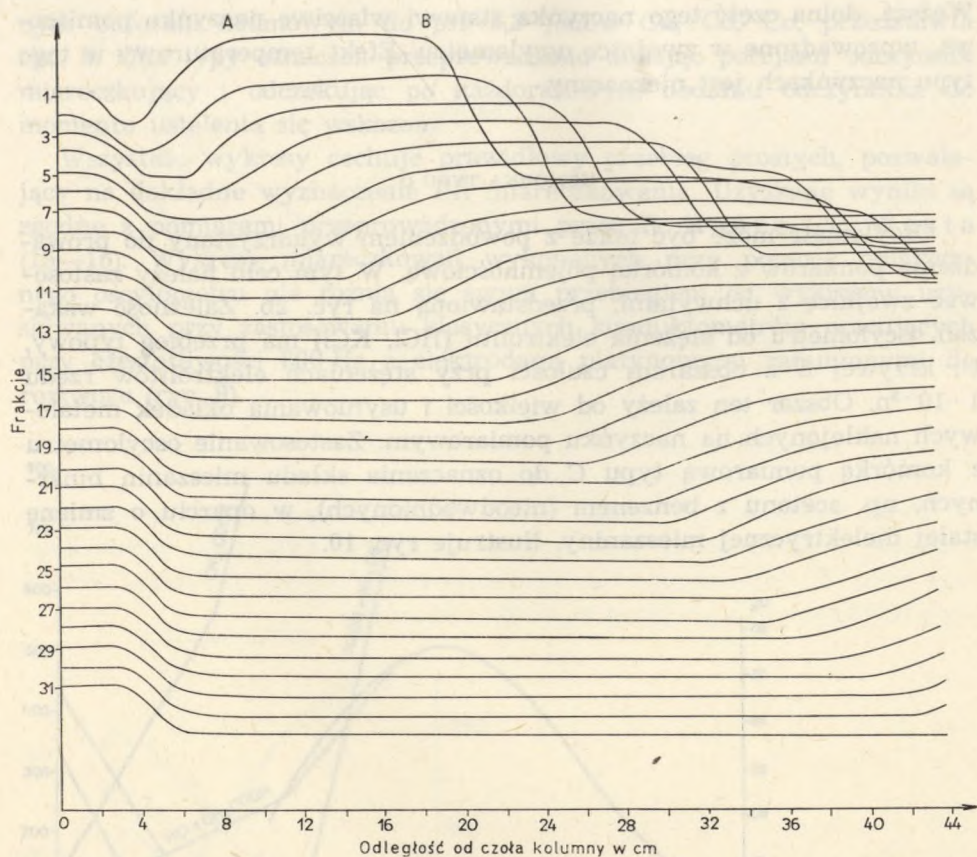
Oscylometr może być także z powodzeniem wykorzystany do prowadzenia pomiarów z komórką pojemnościową. W tym celu należy zastosować zwojnicę z uchwytyami, przedstawioną na ryc. 2b. Zależność wskazań oscylometru od stężenia elektrolitu (HCl, KCl) ma przebieg typowy, t.j. krzywej *S* z obszarem czułości przy stężeniach elektrolitów rzędu $1 \cdot 10^{-3}n$. Obszar ten zależy od wielkości i usytuowania okładek metalowych naklejonych na naczynku pomiarowym. Zastosowanie oscylometru z komórką pomiarową typu C do oznaczania składu mieszanin binarnych, np. acetonu z benzenem (nieodwodnionych), w oparciu o zmianę stałej dielektrycznej mieszaniny, ilustruje ryc. 10.



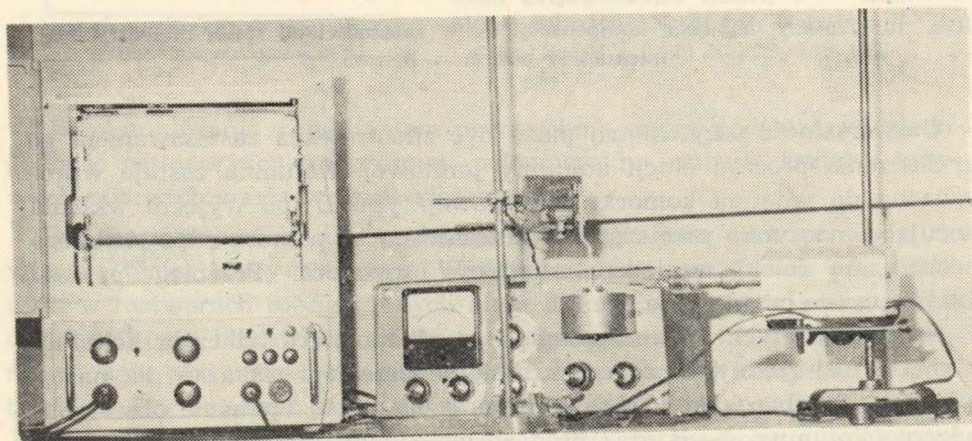
Ryc. 10. Zmiany napięcia kompensacji U_k w zależności od stałej dielektrycznej mieszaniny aceton — benzen

Uniwersalność oscylometru może być zilustrowana zastosowaniem go do śledzenia procesu elucji kolumny jonitowej. Kolumna zostaje wprowadzona do wnętrza komórki pomiarowej typu L (po wyjęciu wkładki mocującej naczynko pomiarowe) i przesuwana za pomocą odpowiedniego mechanizmu (blok) względem zwojniczy oscylatora. Przebieg procesu elucji w czasie przedstawia ryc. 11.

Na osi odciętych podano odległość strefy pomiaru od czoła kolumny w cm, na osi rzędnych naniesiono kolejne przebiegi wskazań dla następujących po sobie frakcji. Na wykresie zaznacza się wyraźnie obszar obsadzenia kolumny *A—B* oraz próg stężeniowy u czoła pasma. W czasie procesu elucji widać wyraźnie przesuwanie i rozciąganie się pasma.



Ryc. 11. Przebieg procesu elucji kontrolowany przy pomocy oscylometru



Ryc. 12. Wygląd zewnętrzny oscylometru i urządzeń pomocniczych

Opisywany oscylometr cechuje prosta konstrukcja i niezawodność działania, sprawdzona przez autorów w ciągu wieloletniego użytkowania. Wygląd zewnętrzny uniwersalnego oscylometru 100 MHz wraz z urządzeniami pomocniczymi uwidoczniiony jest na ryc. 12.

PIŚMIENNICTWO

1. Jensen F. W., Parrack A. L.: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **18**, 595 (1946).
2. Cruzek K., Huber R.: Hochfrequenztitration. Verlag Chemie, GMBH, Weinheim 1957.
3. Pungor E.: Oscillometry and Conductometry. Pergamon Press, London 1965.
4. Лопатин Б. А.: Кондуктометрия. Редакционно-издательский отдел Сибирского отделения АН СССР, Новосибирск 1964.
5. Klug O.: Oscillometric and Dielectrometric Methods in the Analytical and Physical Chemistry (Bibliography) Femipari Kutato Intezet Kiadvanyai. Budapest nr 6, 345 (1964). — Hungarian Scientific Instruments, nr 13, 16—17, 18—19, 22, 24 (1968—1972).
6. Zwiercan S.: Oznaczanie oscylometryczne lantanowców. Biblioteka UMCS (maszynopis), Lublin 1969.
7. Sykut K.: Wiadomości chemiczne **7—8**, 475 (1969).
8. Dumkiewicz J., Dumkiewicz R.: Folia Soc. Sci. Lubl. sectio C, **14**, 35—51 (1972).
9. Lewiński K., Lewińska A.: Stabilizatory napięcia W.K.L. Warszawa 1965.
10. Forman J., Crips D. J.: Trans. Faraday Soc. **42A**, 186—193 (1946).
11. Justi E.: Ann. Physik (5) **2**, 65 (1929).
12. Richards W. T., Loomis A. L.: Proc. nat. Acad. Sci. (USA) **15**, 587—593 (1929).
13. Kowalska-Malek E.: Badanie efektów cieplnych i przewodnictwa elektrolitów w polu wysokiej częstotliwości w oscylometrze z komórką pomiarową typu indukcyjnego. Biblioteka UMCS (praca magisterska — maszynopis), Lublin 1970.
14. Klug O.: Bulletin de la société chimique. Beograd **36**, 297 (1972).
15. Hara R., West P. W.: Anal. Chim. Acta **11**, 264 (1954).
16. Hara R., West P. W.: Anal. Chim. Acta **17**, 72 (1955).

РЕЗЮМЕ

Настоящая работа подробно описывает принципы действия и конструкции универсального осциллометра 100 MHz, оборудованного измерительными ячейками индукционного и ёмкостного типа. Зависимость показаний осциллометра для измерительной ячейки индукционного типа практически является пропорциональной удельной проводимости раствора для интервала проводимостей от $1 \cdot 10^{-5}$ до $0,2 \text{ см}^{-1} \text{ ом}^{-1}$. Это отличает его от описанных до сих пор в литературе.

Приведённые диаграммы десяти осциллометрических титрований протекают аналогично диаграммам получаемым из кондуктометрических

ких измерений. Благодаря этому устраняется общеизвестное неудобство осциллометрического метода, состоявшее в изменении формы кривых титрования вместе с концентрацией.

В работе излагается влияние температурных эффектов. Зависимость показаний осциллометра оборудованного измерительной ячейкой ёмкостного типа от проводимости раствора имеет форму кривой типа S с областью максимальной чувствительности ряда $1 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1} \text{ ом}^{-1}$. Эта область зависит от величины и положения металлических обложек наклеённых на измерительные ячейки. Универсальность применения осциллометра представлено также на примере контроля элюции ионообменных колонн и анализа двухкомпонентной смеси органических соединений.

Описанный осциллометр отличается простотой конструкции и надёжностью действия проверенной авторами в многократном применении (в течение многих лет).

ZUSAMMENFASSUNG

In der Arbeit sind genaue Wirkungsprinzipien und Bau des Universal-Oszillometers 100 MHz, das mit Messzellen vom Induktions- und Kapazitätstyp ausgestattet ist, beschrieben. Die Abhängigkeit der Oszillometeranzeigen für Induktionszellen ist praktisch proportional der spezifischen Leitfähigkeit der Lösung für einen Leitungsbereich von $1 \cdot 10^{-5}$ bis $0,2 \text{ cm}^{-1} \text{ Ohm}^{-1}$, was es von denen bisher beschriebenen unterscheidet.

Die wiedergegebenen Kurven von 10 verschiedenen oszillometrischen Titrationen haben einen analogen Verlauf wie die bei konduktometrischen Messungen. Dadurch wurde der allgemein bekannte Nachteil der oszillometrischen Methode beseitigt, der auf der Änderung der Titrationskurven mit der Konzentration beruht. Es wird der Einfluss von Temperatureffekten erörtert.

Die Abhängigkeit der Oszillometeranzeigen mit Kapazitätzelle von der Leitfähigkeit der Lösung hat die Form einer S — Kurve mit maximalem Empfindlichkeitsbereich für Leitfähigkeitswerte von etwa $1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \text{ Ohm}^{-1}$. Dieser Bereich hängt von Grösse und Lage der Metallbeläge auf dem Messgefäß ab. Die Allseitigkeit der Anwendung des Oszillometers wird am Beispiel der Kontrolle von Ionenaustauschssäulen und der Analyse von binären Gemischen organischer Verbindungen aufgewiesen.

Das beschriebene Oszillometer ist einfach im Bau und zuverlässig, was die Autoren während jahrelanger Benutzung feststellen konnten.