

YCH-1型岩石矿物结晶水和二氧化碳分析仪

董骥、张志新、安付生、吴苏斌

(地质部勘察技术研究院)

徐 瑞 芳

(岩矿测试技术研究所)

岩石矿物中的结晶水和二氧化碳的测定通常用双球管灼烧和直接吸收法。这两种方法不但称样量多、分析时间长,而且劳动强度大、精度低。目前大多数已采用仪器分析法。

我们认为凯第尔⁽¹⁾电解法仪器,结构简单,操作方便,价格低廉,而且精度较高。因此研制以铂-五氧化二磷-水体系来测定微量水和二氧化碳分析仪器,更有其现实意义。

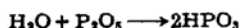
近年来,地质系统有不少单位从事这方面研究,并取得了一定的成果。我们综合了国内外仪器的特点,自1979年7月开始研制以铂-五氧化二磷电解池为转换元件的YCH-1型岩石矿物结晶水和二氧化碳分析仪。较好地改良了方法中存在的问题,并实现了仪器化。经过生产实际考验,于1980年十二月在京通过鉴定。仪器主要特点是:设计具有扩张型外壁式电解池,选用特制的聚四氟乙烯材料作骨架,电解池电化性能好,易于加工和再生;气路系统均用O型圈密封;并在氢氧化锂置换剂前装有载气补给系统,加快了转化速度,又提高了二氧化碳的测量精度;电子线路稳定可靠,具有自动控制终点、自动扣除本底及灵敏度可调等功能;测量结果直接数字显示。

一、方法原理

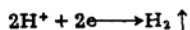
YCH-1型岩石矿物结晶水和二氧化碳分析仪是依据法拉第电解定律设计的,即电解0.5克分子水(9.01克)需96500库仑电量。

样品经过高温(950—1000℃)灼烧后,释放出水蒸汽和二氧化碳气体来。由载气送入电解池,被五氧化磷所吸收,生成偏磷酸,并电解生成氢和氧。其电化反应成动态平衡式:

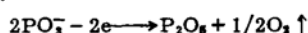
吸收反应:



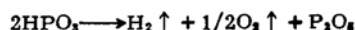
电解反应, 阴极:



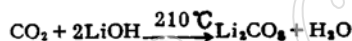
阳极:



即:



转化反应:



P₂O₅与水反应先生成偏磷酸,然后形成焦磷酸、三聚磷酸和正磷酸,它们的电解产物均与偏磷酸相同。

计算公式:

$$H_2O\% (CO_2\%) = \frac{Q \cdot GN \cdot 100}{96500 \cdot W} \quad (1)$$

GN——为H₂O(CO₂)电化当量(克)

$$GN_{(H_2O)} = 9.01 \quad GN_{(CO_2)} = 22$$

Q——电解消耗的电量(库仑)

W——样品重量(克)

$$Q = C \cdot n \quad (2)$$

C——标定系数。

n——积分仪显示数字

二、仪器结构及主要技术性能

1. 仪器外形结构由气路系统, KW-1型温度控制仪和 JS-1型数字积分仪三部份组成,如图1所示;

2. 仪器测量原理(图2)

图2中[工作]和[校准]开关是用来调整终点电流设置的。当开关放在[校准]位置时,电解池被短路。调整[终点电流调节]和[终点调节],可以使控制器工作在选定的终点电流值。[电解电流调节]是限制电解电流不要过大,以免造成击穿。[本底调节]是为自动扣除本底而设置的,配合[终点电流调节]和[终点调节]使之积分仪扣除此本底值。[K值调节]是调节积分仪灵敏度的,根据输入大小任意选定。

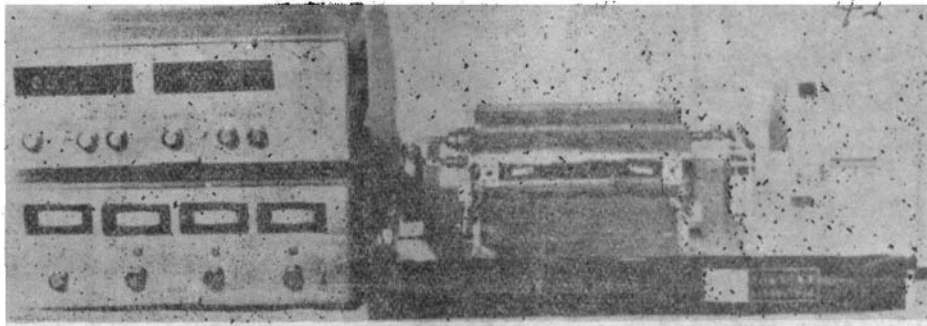


图 1 仪器整体外形图

图右面为气路系统，左面上为数字积分仪，下面为温度控制仪

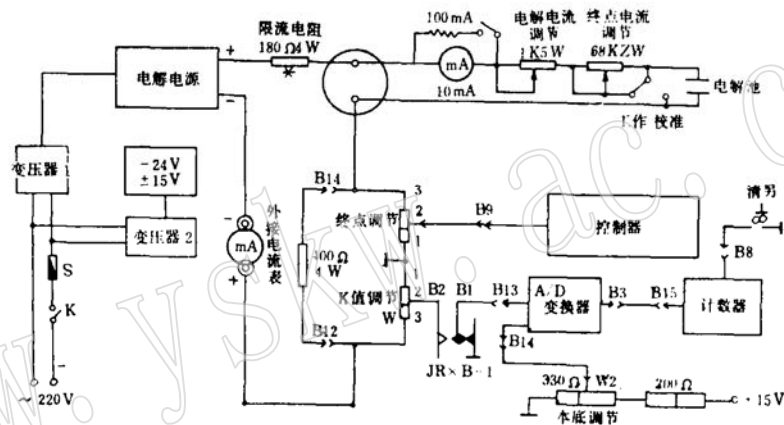


图 2 测量系统线路图

3. 气路系统

载气由钢瓶输入总阀三通开关，再由微量调节阀输送到管炉和电解池。载气流量为 30—40 毫升/分，补给载气流量为 20—30 毫升/分。

4. KW-1 型 (图 3) 温度控制仪

仪器配有低温炉、高温炉、净化炉和转化炉四个控温组。所控温度连续可调，稳定度 $\leq 2^\circ\text{C}$ 。电路采用 EV_2 和 EA_2 热电偶作为感温元件，所产生的热电势用 EFZX-110 型毫伏表指示温度。同时把该电势输入到比较放大器，用以调制触发电路，进而控制可控硅两端的输出电压，达到稳定控温的目的。

5. JS-型数字积分仪 (图 4)

仪器由控制器、V/F 变换器和计数器三部份组成。控制器采用高放大倍数集成运算放大器构成电平甄别电路，用以准确控制积分仪的起止时间。V/F 变换器由 A_1 、 A_2 低温漂、高增益集成运算放

大器，分别组成积分运算放大器和比较器。晶体开关管 Q 为一电平开关，为积分电容器 C 提供放电通路。本电路特点是加入积分增量电阻 R_i ，大大提高转换精度。在积分运算放大器的输入回路中，利用求和积分的原理实现自动扣除本底电流。用 W 调节扣除本底电流的大小。仪器输入电压范围为 0—10 伏。转换频率范围 0—1000 周。转换精度 0.1%。

6. 仪器主要技术指标：

- (1) 测量范围 0—2 毫克 (一次样品中的含水量)
- (2) 分析时间一次样品连测约十分钟。
- (3) 系统密封性室温 17.5°C ，相对湿度 70%，三分钟渗进空气中水份为 3.88 微克。
- (4) 仪器最小检出量为 0.015 毫克，二氧化碳为 0.01 毫克。
- (5) 仪器精度标准绝对偏差 $\sigma < 0.1$ 。

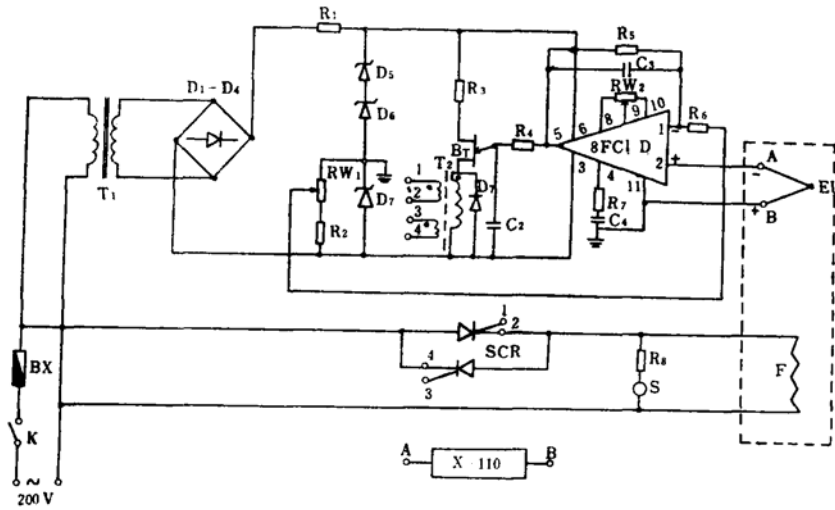


图 3 温度控制线路图

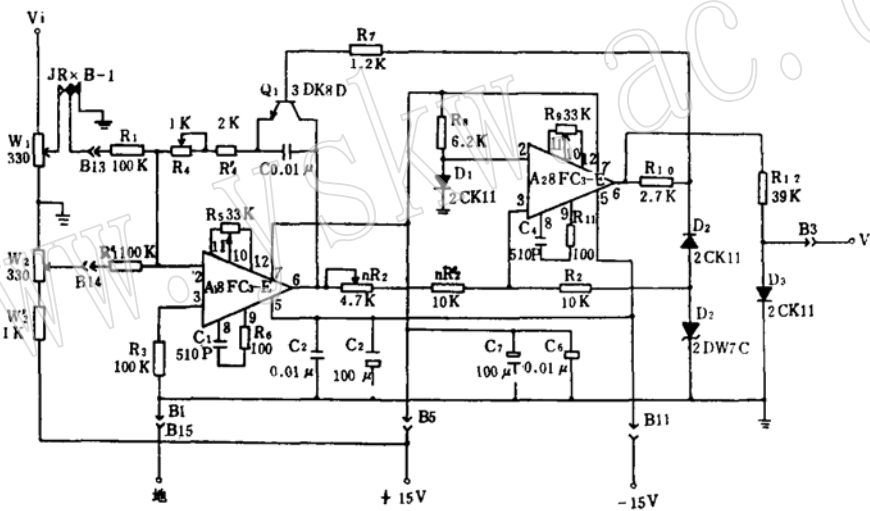


图 4 积分仪线路图

(6) 环境20—40℃，相对湿度80%。

(7) 电解池寿命可连续工作 200 次左右。

三、实验部分

1. 电解池：电解池是仪器的核心。性能好坏，首先决定于电解池的性能如何。我们综合国内外电解池的特点，设计一种扩张段外壁式电解池，采用填充玻璃聚四氟乙烯轴心，轴外径为 10 毫米。铂丝直径 0.3 毫米，铂丝间距 0.15—0.2 毫米，电解池有效长度为 85 毫米。绕好的电解池浸泡在(1:9)磷酸丙酮中片刻，取出后，在红外灯下(或低温)烘干，按同样步骤浸泡 2 次，之后，接入系统，并电解至终点。

铂丝也可用黄金丝代替，效果一样。

2. 氢氧化锂：事先在 250℃ 烘 1—2 小时，赶走水份。接入系统，再在 200℃ 通入载气，直至电流降至 1 毫安以下。

3. 载气：高纯氮气

4. 实验条件

根据所测样品的含量大小和湿度不同，实验条件不尽相同，即扣除本底电流值和选择终点电流值是不同的。不论用绝对测量法或相对测量法，通常均以标准样品回收来确定实验条件。我们采用相对测量法⁽²⁾和连续流动程序，即样品边分解边电解。设仪器标定系数为 C。

$$C = \frac{X \cdot W}{n} \quad (3)$$

式中 X ——样品中结晶水或二氧化碳的含量，
 W ——样品重量（毫克），
 n ——积分仪读数。

当扣除本底值和终点电流值确定后， C 值即为定值，不随电量变化而改变。则未知样品的含量可从公式（3）求出：

$$X = \frac{C \cdot n}{W} \quad (4)$$

为了测量准确起见，仪器标定系数宜用高含量样品测定出。

5. 实验数据和测量精度

矿样含 H_2O 1.63%， CO_2 0.67%，称样量为 10 毫克。实验条件：本底电流为 1 毫安，二氧化碳为 1 毫安。终点电流为 3 毫安，二氧化碳为 1.5 毫安。根据 8 次实验得出绝对偏差为 $H_2O = 0.06$ ， $CO_2 = 0.07$ 。矿样含 H_2O 2.00%， CO_2 5.61%，称样量 10mg。实验条件：本底电流为 1 毫安，二氧化碳为 1 毫安。终点电流为 3mA，二氧化碳为 3 毫安，根据 8 次实验得出绝对偏差为 $H_2O = 0.06$ ，

$CO_2 = 0.11$ 。

结果对照 表 3

矿样号	H ₂ O%		CO ₂ %	
	本法	原结果	本法	原结果
210391	1.71	1.83	17.14	17.00
210392	1.62	1.60	24.15	24.04
210465	1.03	1.12	39.70	39.78
P-11-H	1.16	1.29	4.57	4.24
209190	4.10	4.34	12.35	12.40

6. 本仪器在高温炉后装有高锰酸根、或钒酸银⁽²⁾，银丝和铜丝等物，以消除卤族元素和硫等干扰。

7. 电解池再生和试剂更换

当电解峰值电流下降，本底电流增高，电流回终点很慢，说明电解池已经疲劳，需要再生。打开电解池，用热蒸馏水刷洗，烘干，重新涂膜后再用。如果出现铂丝有黑污垢物较多时，可松开铂丝，用绸布擦去污物，清洗骨架，重新绕制即可。

氢氧化钾置换剂经几个月使用，逐渐变黄，则需要换入新的试剂。高锰酸银经卤素和硫污染以后变成褐色，则需要更新。

参 考 文 献

- [1] Anal. Chem., (1959) 31, 2043.
 [2] 岩へせま (1979) 3, 139-141.
 [3] Anal. Chim. Acta (1972) 60, 183.

本文工作由宁乃勇、王桂荣、张玉芬、孙忠信、吕振明参加。

YCH-1 Water and Carbon dioxide analyser for Rocks and Minerals

Dong ji, Zhang Zhixin, An Fusheng, Wu YiBin, Xu Ruifang

Abstract

YCH-1 analyzer is based on coulometric electrolysis by which small amounts of water and carbon dioxide in rocks and minerals can be determined simultaneously. A small quartz combustion tube was used for igniting the sample. The tube was filled with $AgMnO_4$ which can remove sulfur and halogens during ignition. Nitrogen was used as carrier gas. The carbon dioxide evolved was introduced into a tube containing specially prepared lithium hydroxide and an equivalent amount of water was displaced and then determined. The electrolytic cell was made of special materials. Electrolysis currents were automatically integrated by calibrated voltage to frequency and pulse counters. The absolute standard deviations were less than 0.1% for 8 determinations of 1.89-2.11% of H_2O and 5.45-5.79% of CO_2 .