

库仑法碳酸盐含量自动分析仪的研制^{*}

沈吉^{**} 王楚 梁雪 殷洪山 瞿文川

(中国科学院南京地理与湖泊研究所 南京 210008)

摘 要

本文应用库仑原理,采用光电法控制反应终点,设计了一台能快速测定沉积物中碳酸盐含量的自动分析仪。该仪器具有分析速度快、精度高、电子控制与微机处理一体化等多项优点,广泛适用于石油、沉积、矿床、第四纪研究等领域。

关键词 库仑法,碳酸盐,自动分析

一、前 言

众所周知,沉积物中碳酸盐含量、种类是判别沉积相的重要指标,常规的化学分析方法在定量分析沉积物中碳酸盐含量及种类时既繁琐又费时^[1],远不能满足石油、沉积等领域大批量样品的测试(如石油勘探中一个钻孔的样品分析量就可达上万个);采用定容测压法测定碳酸盐含量时,由于压力传感器精度所限,因而分析精度不高。为此本文设计了分析速度快、精度高的碳酸盐含量自动分析仪。

二、仪器原理

本文设计的碳酸盐含量自动分析仪采用库仑原理^[2,3,4],用光电法控制反应终点,测定样品中的碳酸盐含量。具体过程如图1所示:

^{*} 中国科学院南京分院择优支持基金资助项目。

^{**} 通讯联系人。

1994年2月5日收到初稿,1994年3月31日收到修改稿。

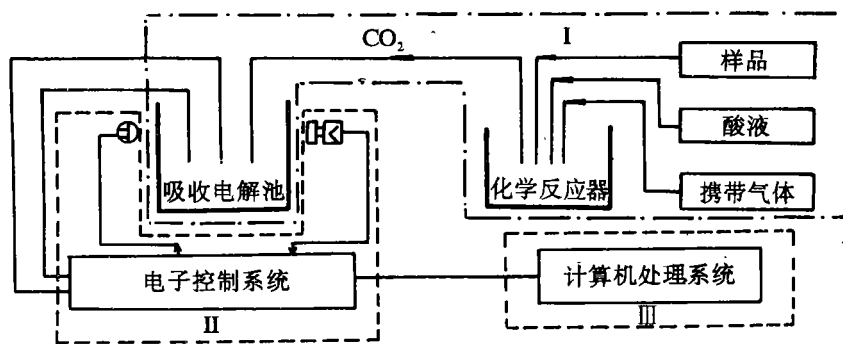


图1 仪器原理示意图

Fig. 1 Schematic diagram of instrumental principle

图1中吸收电解池的电解液组份为:

阴极(Pt)溶液: $(C_2H_5)_4NBr$ (四乙基溴化铵) + $(CH_3)_2SO$ (二甲基亚砜) + $H_2NCH_2CH_2OH$ (乙醇胺) + 百里酚酞 + H_2O

阳极(Ag)溶液: KI (碘化钾) + $(CH_3)_2SO$ (二甲基亚砜) + H_2O

各组份功能为: 四乙基溴化铵为支持电解质; 二甲基亚砜为溶剂; 乙醇胺为 CO_2 吸收剂; 百里酚酞为显色剂, 变色范围为 $pH=9.4 \sim 10.6$ 。

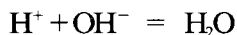
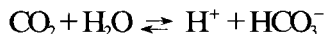
样品测试前, 阴极溶液呈无色, 光源发出的红光透过阴极电解液为探测器接收。探测器将接收到的光信号反馈到电子控制系统, 使电极放电, 电解过程如下:

阳极(Ag): $2Ag(s) \rightarrow 2Ag^{2+} + 2e^-$

阴极(Pt): $2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2 \uparrow$

阴极电解产生的 OH^- 使阴极溶液的 pH 值升高, 当 pH 值达到百里酚酞显色范围 ($pH > 9.4$) 时, 阴极溶液转化为兰色, 此时光源发出的红光与兰色溶液互补, 探测器接收到的光信号为零, 电极停止放电。

样品测试时, 将一定量样品装入化学反应器, 并注入酸液, 使样品中碳酸盐在短时间内反应完毕, 生成的 CO_2 气体在携带气体的携带下进入吸收电解池阴极溶液。阴极溶液中乙醇胺快速吸收 CO_2 , 产生如下化学反应:



此时阴极溶液的 pH 值降至小于 9.4, 溶液颜色由兰色变成无色。探测器开始接收到光信号, 并将其反馈到电子控制系统, 使电极电解。阴极电解产生的 OH^- 使阴极溶液 pH 值又超过 9.4, 溶液颜色由无色转化为兰色。当探测器接收到的光信号为零时, 电极停止电解。计

算机将电解所消耗的电量 q ($q = \int_0^t I dt$) 转换成 CO_2 的量, 进一步换算出碳酸盐的量, 并通过

输入样品重量, 最后打印出样品中碳酸盐的百分含量。

阴极溶液中乙醇胺吸收 CO_2 的量比关系为



根据测试条件实验, 阴极溶液中乙醇胺采用 3 mL, 其 CO_2 的最大吸收量为 2.16 g, 折合成纯碳酸钙为 4.91 g。仪器测试精度为 1 mg 碳酸盐, 最大误差范围为 $\pm 2\%$ 。

三、 仪器各组成部分及其功能

1. **化学反应部分:** 由化学反应器和吸收电解池组成。化学反应器是一可封闭型反应罐 (图 2), 其功能是完成沉积物样品和稀酸的反应, 并将生成的 CO_2 气体携带进入吸收电解池; 吸收电解池由正负电极和电解液组成, 外带一搅拌装置 (图 3), 其功能是快速吸收化学反应器内生成的 CO_2 气体, 并使电解液由兰色转变为无色。

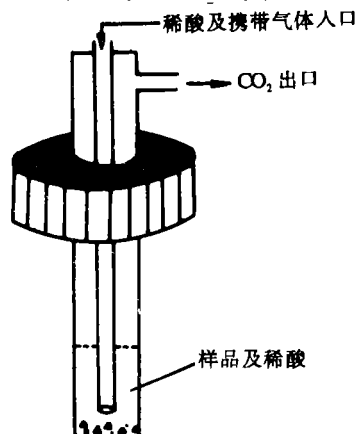


图2 化学反应器

Fig. 2 Chemical reactor

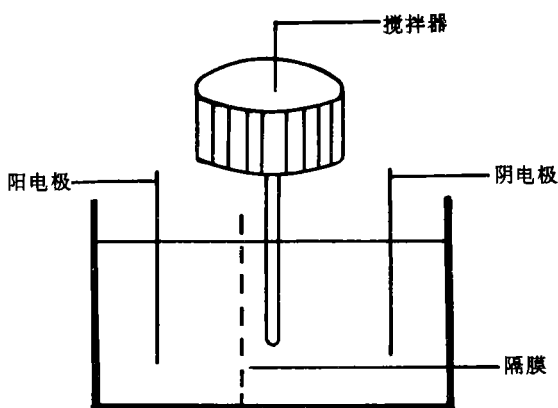


图3 吸收电解池

Fig. 3 Absorptive electrolytic cell

2. **电子控制系统:** 包括光源、光信号探测器、AD转换和电解电极控制等。其功能是根据电解液颜色变化对透过光的影响, 控制电极电解。

3. **计算机处理系统:** 包括单片机和打印机, 其功能是将电解所消耗的电量 (q) 转换成碳酸盐的量, 并通过输入样品重量, 最后打印出样品中碳酸盐的百分含量。

4. **携带气体装置:** 包括气体发生器、 CO_2 过滤器 (图 4), 其功能是产生一定压力的不含 CO_2 的气流, 携带反应生成的 CO_2 气体进入吸收电解池。

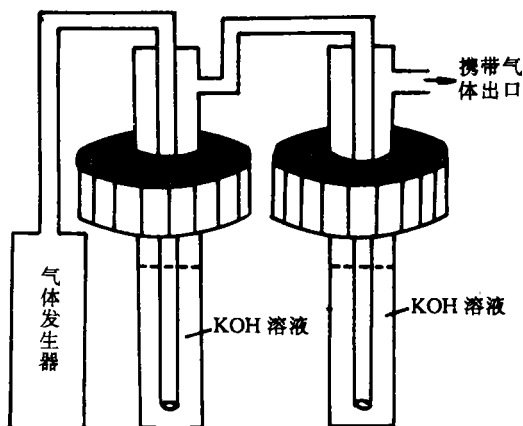


图4 携带气体装置示意图

Fig. 4 Equipment of carrying gas

四、 仪器的特点

该仪器在设计和使用方面具有如下特点:

1. **分析速度快。**使用强碱性乙醇胺快速吸收 CO_2 , 并采用衰减电流电解, 大大提高了分析速度 (每个样品分析时间为 3~4 分钟), 因而对需要进行大量样品测试的石油、沉积、地质和第四纪研究等领域十分适合。
2. **分析精度高。**应用库仑原理, 采用光电法控制反应终点, 使分析精度远超过采用定容测压法的同类型仪器。
3. **携带气体装置。**它不仅缩短了分析时间, 而且消除了空气中 CO_2 的干扰, 提高了测试精度。
4. **电子控制系统与微机处理一体化。**使仪器体积大大减小, 整个操作过程实现了自动化。
5. **自动分析仪的计算程序中增设了误差自动消除程序。**从而可防止仪器长期使用过程中产生的系统误差。
6. **该仪器具有多功能特点。**改变反应液和吸收电解液成分后, 可适用于其它元素或矿物的测定。目前这一仪器功能的扩展工作正在进行之中。

参 考 文 献

- [1] 王明德编著。《分析化学》, 山东教育出版社, 济南, 1983: 561-629。
- [2] 严辉宇编著。《库仑分析》, 新时代出版社, 北京, 1985: 304-310。
- [3] 张金锐编著。《微库仑原理及其应用》, 石油工业出版社, 北京, 1984: 156-172。
- [4] 方建安, 夏 权编著。《电化学分析仪器》, 东南大学出版社, 南京: 365-417。

Design and Application of an Automatic Analyzer for Coulometric Determination of Carbonate

Shen Ji Wang Chu Liang Xue Yin Hongshan Qu Wenchuan

(Nanjing Institute of Geograph & Limnology, Chinese
Academy of Sciences, Nanjing 210008)

Abstract

By applying Coulometric principle this paper designs an instrument which can analyse automatically the content of carbonate in sediments. This instrument uses the photo-electrochemical effect to control the end point automatically. It has the specificity of quick analysis, high precision and automation, so it can be widely used in the analysis of deposits and the study of such field as petroleum industry, sedimentology and quaternary geology.

Key words Design, carbonate, automatic analysis