

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВОДЫ В СТЕКЛАХ И МИНЕРАЛАХ НА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ УСТАНОВКЕ, ИСПОЛЬЗУЮЩЕЙ КУЛОНОМЕТРИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ (отработка методики определения)

Куровская Н.А., Кадик А.А., Зуев Б.К., Филоненко В.Г. (ГЕОХИ РАН)

Kadik@geokhi.ru; Факс: (495) 938-20-54; Тел.: (495) 939-70-75

Цель исследования - отработка методики определения содержания воды в природных и экспериментальных стеклах и минералах на высокотемпературной установке, использующей кулонометрические сенсоры. Установка была разработана и создана ранее авторами и подробно описана в [1].

Сущность метода состоит в следующем. Вещество подвергается пиролизическому разложению в кварцевом реакторе в токе инертного газа (Ar). Выделившаяся вода с аргонном поступает в чувствительный элемент измерителя влажности, который представляет собой два металлических электрода, выполненных в виде геликоидальных неслепящихся спиралей, между которыми нанесена пленка P_2O_5 . Газообразная вода, проходя через элемент, адсорбируется фосфорным ангидридом с образованием фосфорной кислоты. К электродам подключен источник постоянного тока, величина напряжения которого превышает потенциал разложения воды, так что одновременно с поглощением воды происходит ее электролиз, сопровождаемый переносом заряда от одного электрода к другому. Сбор поступающей информации осуществляется платой сбора данных L-154 аналого-цифрового преобразователя (АЦП), установленной в компьютере. В процессе эксперимента выделяемая вода регистрируется в виде амперометрической кривой - функции тока от времени, которая может быть получена посредством АЦП. Пики на потенциометрической кривой соответствуют выделению воды из образца. Программное обеспечение (программа VAM) [2] позволяет производить интегрирование, т.е. определение площади пика над базовой линией, которая средствами программы VAM пересчитывается в количество воды в микрограммах в навеске образца.

Существует проблема качественных стандартов, содержащих малые количества воды. Поэтому при отработке методики предварительно были использованы пирофиллит ($Al_4[Si_8O_{20}](OH)_4$) с известным стехиометрическим содержанием воды (5 вес.%) и риолит с содержанием воды около 0.19 вес.%, определенными методами ИК-спектроскопии и манометрии (образец предоставлен сотрудниками Калифорнийского химико-технологического института). Для грубой оценки возможностей метода была использована дистиллированная вода: взвешенная в кварцевом контейнере капля воды помещалась в платиновую лодочку и анализировалась.

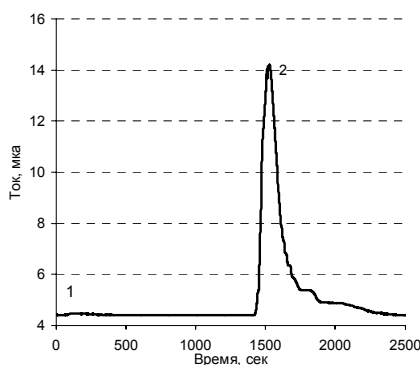


Рис.1. Амперометрическая кривая выделения воды из пирофиллита
1 – пик выделения адсорбированной воды (200 °C); 2 – пик выделения химически связанной воды (700 °C); навеска пирофиллита = 3.8 мг, $H_2O_{теор.} = 0.19$ мг

Методика проведения анализа образцов на содержание в них воды включает следующие основные моменты: прогрев установки; запуск инертного газа в систему; выход на стационарные значения остаточной влаги в потоке инертного газа; отжиг загрузочной кварцевой или платиновой лодочки в реакторе (холостой опыт); взвешивание образца и помещение его в лодочку; введение лодочки в зону реактора; регистрация выделенной влаги. Вначале лодочка с образцом вводится в зону реактора с температурой 200 °С для удаления адсорбированной воды. При этом на диаграмме регистрируется ее выделение (рис.1, пик 1).

При выходе кривой на фоновое значение лодочка с образцом быстро передвигается в рабочую безградиентную зону реактора с температурой, обеспечивающей полное выделение воды из образца. Для пиропилита эта температура составляла 700 °С, максимальная температура нагрева риолита составляла 1200 °С. Опыты с дистиллированной водой проводились при 200 °С. На рис. 1 пик 2 фиксирует выход химически связанной воды из пиропилита. Получены предварительные результаты (рис. 2).

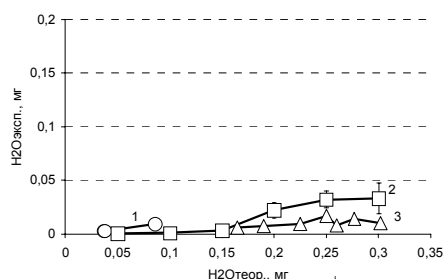


Рис.2. Результаты определения содержания воды в образцах
1 – риолит; 2 – дистиллированная вода; 3 – пиропилит

По оси абсцисс отложены содержания воды в навеске анализируемого образца, рассчитанные, исходя из стехиометрического состава (пиропилит) или процентного содержания воды, определенного другими методами (риолит), по оси ординат - содержания воды, определенные авторами. Результаты показывают, что во всем исследованном интервале содержаний воды в навеске от 0,03 до 0,3 мг экспериментально определенные значения содержания воды ~ на порядок меньше теоретических для всех образцов. Это имеет место и в интервале содержаний воды < 0,1мг, хотя этот интервал (0,001 - 0,1мг) считается оптимальным для работы кулонометрической ячейки. Причины снижения чувствительности ячейки в измеренной области содержания воды пока не ясны.

Таким образом, необходима дальнейшая отработка методики в зависимости от различных факторов (скорость потока газа, скорость нагрева образца, подбор более подходящих стандартов с низкими содержаниями воды и т.д.).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 05-05-64391

Литература

1. Кадик А.А., Зуев Б.К., Куровская Н.А., Филоненко В.Г. Создание высокотемпературной установки с использованием электрохимических сенсоров для определения малых содержаний воды в стеклах и минералах // Электронный научно-информационный журнал «Вестник Отделения наук о Земле РАН». №1(22) 2004.
URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2004/informbul-1_2004/term-44.pdf
2. Коротков А. С., Ягов В. В., Зуев Б. К. // Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57. №4. С. 406.

Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(24) 2006

Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2004 года (ЕСЭМПГ-2006)

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2006/informbul-1_2006/elaborat-5.pdf

Опубликовано 1 июля 2006 г

© Вестник Отделения наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2006

При полном или частичном использовании материалов публикаций журнала, ссылка на «Вестник Отделения наук о Земле РАН» обязательна