

AC-1型固体电导仪研制报告

陈志钦 薛方山 高仕扬 姜雅琴 马元颌

测试固体样品的电导,已被认为是一种热分析技术,近年来已被广泛地应用于化学实验室的研究工作中^[1,2]。

1960年苏联Л.Г.Берг用电导热分析法研究盐类的热行为。美国从70年代初见到这方面的报导,近三、五年来发展很快,美国热化学学报总编辑 W.W.Wendlandt 等人接连发表文章,涉及内容很广泛,从电导仪的研制到研究报告,包括测粉末样品电导仪、高压直流电导仪以及电导与D.T.A联合使用,与D.S.C联用,与T.G联用^[6]等,用来研究金属水合盐体系中的四相点过程和热分解过程,碘化汞金属化合物的热色反应,铵盐的晶形转变以及有机材料(聚苯乙烯,聚己烯四酞酸,聚己烯基醋酸等)的导电性能。

电导热分析法在国内尚未见到报导。我们从1975年开始使用电导配合 DTA 研究盐类的脱水和热分解过程,我们将热分析法用

于铵光卤石体系中四相点过程的测定⁸。在此工作的基础上,我们参考 W.W.Wendlandt发表的AC固体电导仪资料^[2],经过一年的反复试验,研制成功AC-I型固体电导仪。

由于气压对电导测定(四相点)有直接影响^[6]。我们地处高原,本地区大气压为583毫米/Hg,这给研制工作造成一些困难,为此我们设法加深电导池(利用其自生压力)和提高仪器的灵敏度到 $10^{-2}\mu A$ 。从国外报导的资料看我们的仪器接近于国外同类型仪器的水平。

一、仪器概述

1.AC-I型固体电导仪是参考 W.W.Wendlandt 所发表的AC固体电导仪资料^[2]研制而成,仪器原理方框图如图2,原资料方框图如图1,本仪器与原文介绍有如下不同之处:

(1)W.W.Wendlandt 利用数字万用

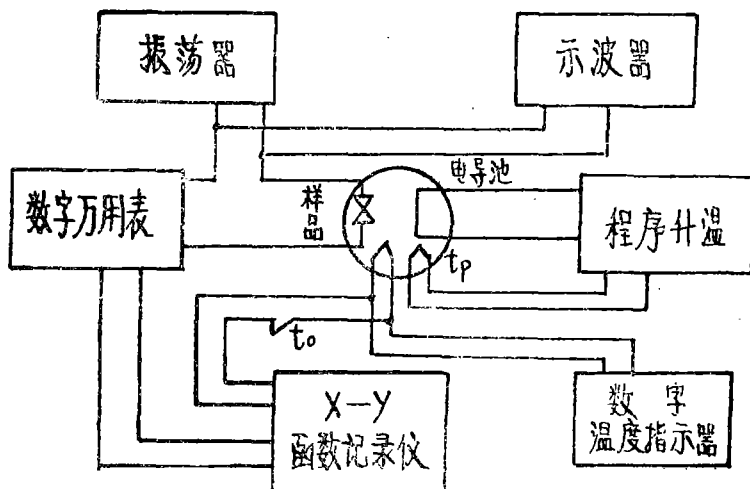


图1 原资料AC电导仪原理框图

表作为电导信号的检测，而国产数字万用表不能作为信号检测，故我们自行设计检测单元，数字万用表用作监视和测量。

(2) 原资料示波器用来直接监视振荡器的波形。我们用来监视经检测单元放大后的

AC信号，这样的改动扩大了监视范围，可以监视直接流过样品的电流变化—电导变化。

2. 仪器组成(见图2)：

整机分三大系统：讯号检测系统、程序升温加热系统、监视系统。

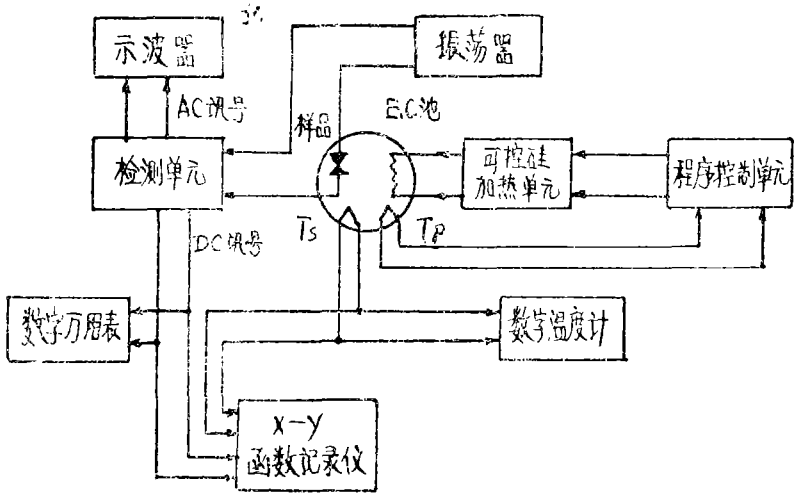


图2 AC-I型固体电导仪原理框图

(1) 检测系统：由音频振荡器、讯号检测单元、X—Y函数记录仪三部分组成。

(2) 程序升温加热系统：由程序控制单元、可控加热单元、加热炉三部分组成。

(3) 监视系统：由数字万用表、示波器、数字温度指示器三部分组成。

3. 仪器工作原理(见附图2)：由音频振荡器产生一个标准频率(100Hz)、一定幅度(0.1~1V)的交流电压。使该讯号电流流经被测样品，在未升温前样品电导为零，随温度升高，被测样品产生热分解(四相点变化或晶形转变)，从而引起流过样品的电流变化，经由检测放大单元输入x-y函数记录仪的y轴上。由测温热电偶Ts产生的热电势输入x轴，同时记录温度，从而记录了对应于不同温度的电导变化曲线。

Tp为控温热电偶，与程序控制单元、可控加热单元、EC池(加热炉)组成升温加热系统达到等速升温的目的。

数字温度指示器监视炉温变化，数字万用表监视和测量DC信号，示波器监视加入

样品并经检测单元放大后的AC信号。

4. 整机技术指标：

(1) 程序控制单元和可控加热单元：

温度范围：室温—550℃

升温速率：0.5℃/分；1℃/分；2℃/分；5℃/分；10℃/分；20℃/分

控制方式：比例(P)、积分(I)、微分(D)—可控硅。

(2) 检测单元：

测量范围：0— $\infty \Omega^{-1}$ 共分四档测量

灵敏度： $10^{-2} \mu A$

档数	一	二	三	四
范围	0~ $15 \cdot 10^{-5}$	0~ $13 \cdot 10^{-3}$	$10^{-8} \sim 10^{-2}$	$10^{-5} \sim \infty$

零点漂移：折合到输入端 $\leq 1 \mu V/12$ 小时

(3) 加热炉：电源电压110V 功率300W

(4) 工作条件：温度：室温

电源：220V $\pm 5\%$

50Hz ± 1 Hz

总电流：约 4 A

(5) 其它配套产品指标：略

二、仪器整体与电路设计

1. 整机组装的三大系统九个单元中采用了定型产品配套、改装、自行设计相结合的办法。其中配套产品有：

LZ—3 系列 x-y 函数记录仪一台

XD—2 型讯号发生器一台

PY—5 型数字温度指示器一台

PF—2 型数字万用表一台

325 型示波器一台

2. 程序控制单元的改装(见附图 3、4)：

该单元目前国内无成品可购，据了解全

电子式控温还在试制阶段，故我们采用机械与电子相结合的升温系统，参考上海天平厂 C.D.R-1 型差动差热分析仪中的程序升温单元，利用 DW-702 精密温度控制器拆去毫伏定值器 增加程序讯号发生改装而成。

(1) 基本工作原理(见图 3)：程序讯号发生器按照程序升温方式，给出毫伏讯号，如果温控热电偶与程序讯号发生器给出的毫伏值有偏差时，说明炉温偏离了给定值，此值经过微伏放大器送入 P.I.D 调节器，再可控硅能发器去推动可控硅执行元件调整电炉加热电流，使偏差消除，从而使炉温按一定的速度上升，达到线性升温的目的。

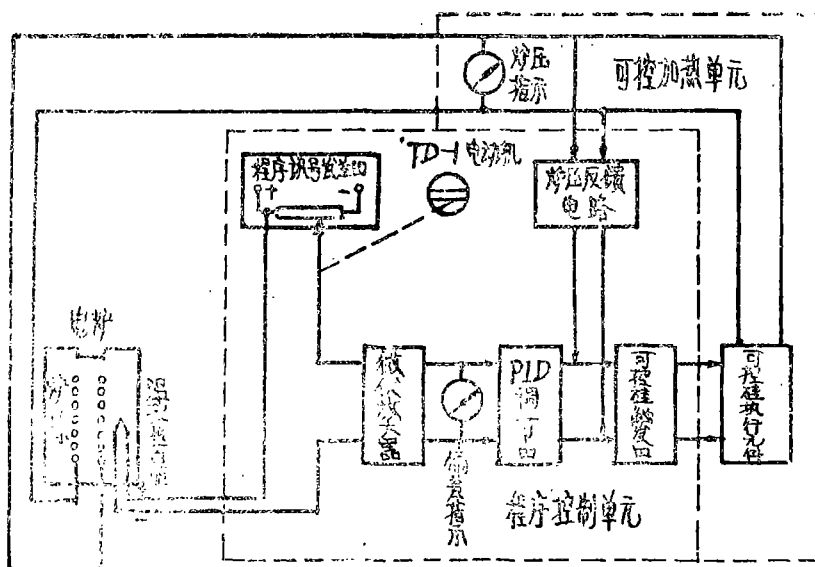


图 3 程序控制升温原理框图

(2) 程序毫伏发生器(见附图 4)：

程序毫伏发生器由直流稳压电源，精密多圈电位器，冷端温度补偿（配用 EU 热电偶）、TD-1 同步马达、六档齿轮变速箱及电

阻 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 W_1 、 W_2 组成，齿轮变速箱采用 13 级传动，按变速比 1:2:4:10:20:40 设计，升温速率与线性电位器转速关系为：

20℃/分	10℃/分	5℃/分	2℃/分	1℃/分	0.5℃/分
1/4 转/分	1/8 转/分	1/16 转/分	1/40 转/分	1/80 转/分	1/160 转/分

调整 W_2 可以校正每档的升温速率。

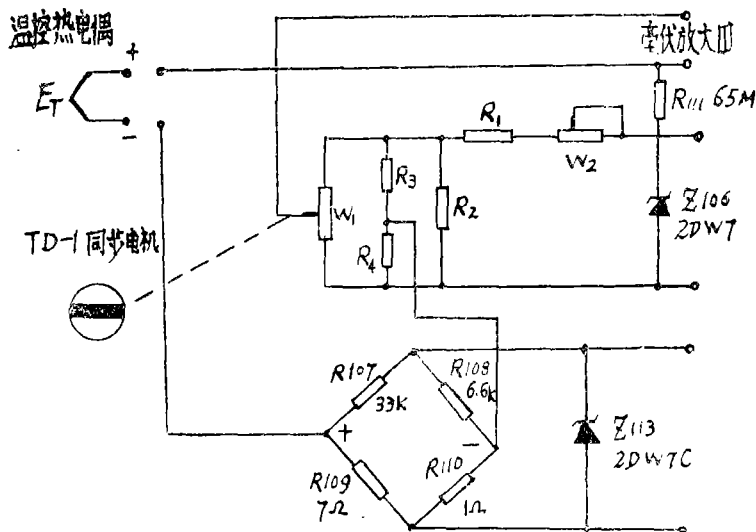


图 4 升温系统改装部分线路图

图中： $W_1: 330\Omega$ $W_2: 1.5\Omega$
 $R_1: 560\Omega$ $R_2: 10\Omega$ $R_3: 330\Omega$ $R_4:$

5.1 Ω

3. 自行设计单元电路

(1) 检测放大单元:

对检测放大单元的要求: 适应于输入讯号大动态范围变化。要有较强的抗干扰性

能, 要有好的稳定性和足够的放大倍数。

根据要求我们在输入电路中设置衰减器, 对不同范围的输入讯号采用分档测量, 并经交流放大、相敏检波和直流放大。检测单元框图如图 5, 经试验证明, 各项性能达到设计要求, 有较好的稳定性, 抗干扰性能良好。见基线稳定测试图 6。

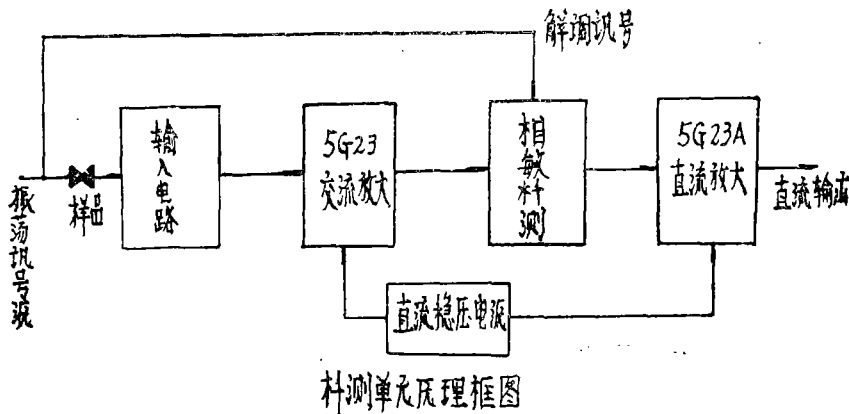


图 5 检测单元原理框图

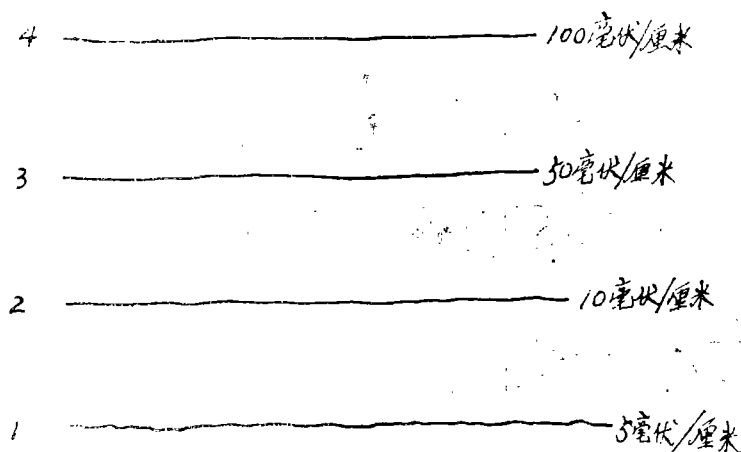


图6 基性稳定性测试

电路设计(见电气原理图7):

输入电路: 根据实验结果证明, 不同的样品在加热过程中电导度变化悬殊, 故造成输入放大器的讯号动态范围很大, 所以采用输入电路分档测量, 逐档衰减, 一、二两档灵敏度较高, 三、四两档灵敏度较低(其中一档灵敏度达 $10^{-2}\mu A$), 输入电路采取电阻分压法, 取得电导变化讯号, 图中的电压电阻值是为使每一种样品的电导变化曲线按排在同一记录纸上而设置的。

交流放大级: 该级选用5G23集成运算放大器, 加有深度负反馈, 其反馈量大小设有 W_2 电位器调节, 从而改变放大倍数, 采用变压器耦合输出, 便于与下一级相敏检波匹配。

相敏检波级: 为增强抗干扰能力, 减小小讯号检波失真, 该级采用三极管二极管相结合的相敏检波电路, 同时该级电路采取与地悬浮, 消除地线来的干扰, 并便于与下一级差动输入直流放大级相相接。输出设有衰减电位器, 调节合适可避免下一级过载。

直流放大级: 该级仍选用5G23集成运算放大器直流讯号, 输入采用差动输入形式, 加有深度负反馈, 提高了共模抑制比, 零点漂移小, 输出讯号较稳定。

直流电源: 根据5G23集成运算放大器的供电要求, 采用分立元件装成的 $\pm 15V$ 一般电子稳压电源。

(2) 可控硅加热单元(见图8):

根据炉子需要的加热功率300W、电压110V, 在设计时采用二只3G5.300V可控硅组成单相全波可控整流电路。本单元设有炉压指示、启动停止等继电器控制, 便于使用操作。

三、E.C池和加热炉组装

E.C池和加热炉构成仪器的加热系统。整个炉体为不锈钢结构, 采用铝结构炉块内加热方式。炉块高7cm, 直径4cm, 用300W, 110V电阻丝加热。铝炉块既是炉子的加热块又是E.C池的载体。将压片样品放在两片铂金电极之间, 一起置于E.C池内, 一片电极连接在铝块上接地, 另一片铂金电极用铂金丝通过一根直径3cm的绝缘瓷管引出, 在瓷管上装一轻质弹簧保证给样品以坚实的压力。热电偶不能与炉块接触, 以避免来自50Hz的干扰。在炉子上部罩一玻璃罩, 以防止空气流动影响炉温, 或必要时充以惰性气体(见图9)。

四、实 验

1. 样品制备: 取大约50毫克的被测样品, 放入压片机的铸模中, 用大约 2000 磅/时² 的压力压成片, 成片直径 5 毫米。多数化合物压片无困难, 如果碰到压片有困难的化合物, 可加入助模剂如KBr等。我们在测 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 时, 大约加入 5 % 的 Al_2O_3 作为助模剂, 取得了很好的结果, 如图10, 这结果与Bepr所给出的结果相一致。

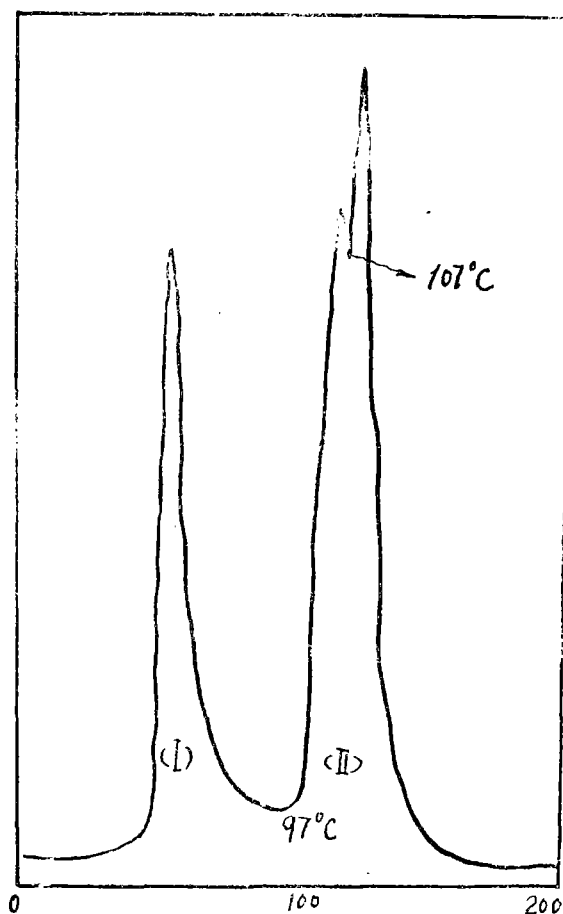
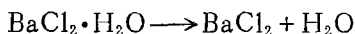
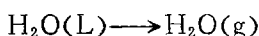
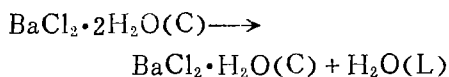


图10 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 脱水E·C曲线

2. 结果和讨论:

以 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的电导测量为例说明仪器的性能。

$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{C})$ 在加热脱水过程中有一个四相点电导峰和一个 $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 脱水电导峰(图11)。



溶液是一个传导相。在大约50°C时电导开始增加, 经历大约90°C时的极大后, 峰值迅速回到基线(图11 a), 形成一个四相点电导峰。结果与图11 b 文献^[2]一致。当继续加热到大约120°C时电导重新开始增加, 一直延续到大约 140°C 时再回到基线再次形成 $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的脱水电导峰。这结果与图 3 C 的结果一致^[6], 但与图 11 b 的结果不一致。其原因我们认为:

1. 文献结果(图11 b)系在常压下, 用 100Hz, 1V 作用电势, 灵敏度为 1 微安的条件下测得的结果。只测出 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{BaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 的四相点电导峰。

2. 文献结果(图11 c)系在一个大气压且样品严格密封的条件下, 用灵敏度 10^{-3} 微安高压直流电导仪测得的结果。不但测出了 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的一个四相点电导峰, 而且同时测出了 $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的脱水电导峰。其主要原因是样品密封, 当 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 脱水形成四相点的同时形成水蒸气分压, 水蒸气分压抑制了 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 脱水时水蒸气的扩散。

3. 我们的仪器也能测出 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的两级电导峰, 这是因为西宁地区大气压只有583毫米汞柱, 如果采用在常压使用的仪器相同条件是测不出 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的加热电导的。为解决这一问题, 我们加深 E C 池的深度为 8 mm, 以提高水蒸气分压, 同时提高仪器的灵敏度, 结果就测出了 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的两级电导。

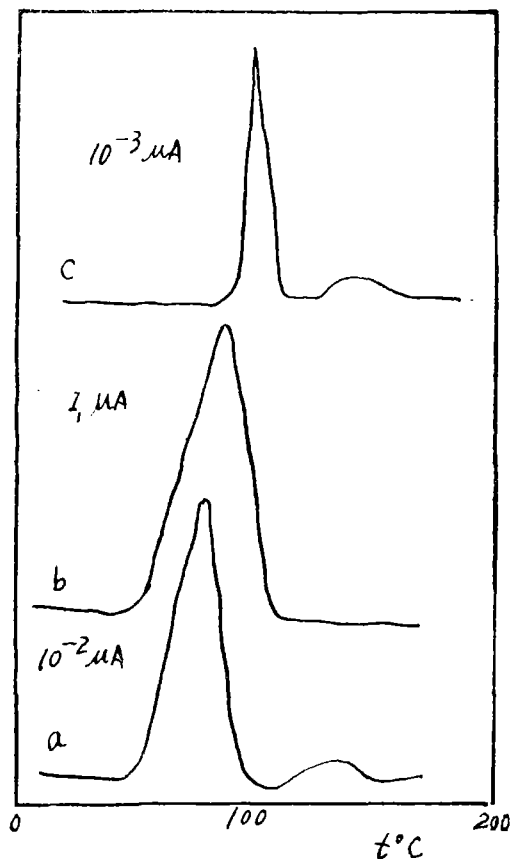


图11 $\text{BaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 电导曲线

参 考 文 献

1. И. Г. Беpr · Ж · Heopr. 1960.5.3.676.
2. W. W. Wendlandt. Thermo. Chimica. ACTA. (1971) VOL. 21. 291—294.
3. 本所原物化组铵光卤石离解压测定研究报告。
4. 本所浓溶液组关于锂光卤石加热电导—热分析研究报告。
5. «J. Therm anal», 1975. 7(1) 119—124.
6. J. R. Williams Thermo- chimica. ACTA. 7 (1973) 261—268.