

\* ~ ~ ~ ~ ~ \*  
《 经 验 介 绍 》  
\* ~ ~ ~ ~ ~ \*

### YCH-1 型岩石矿物结晶水和二氧化碳仪器分析的相对测量法及参数选择

自1980年 YCH-1 型岩石矿物结晶水和二氧化碳分析仪<sup>(1)</sup>问世后,通过实际应用,曾博得用户的好评;为了精益求精,我们又进行了改进,特别是电解池骨架选用特制材料后,电化性能大大改善。使用寿命大为提高。为了合理使用仪器,我们对测量方法和仪器工作参数选择专文加以论述,供实验人员参考。

#### 一. 相对测量法

相对测量法<sup>(2)</sup>是在绝对测量基础上而派生出来的。在一般的实验室条件下,可以进行绝对测量。而用相对法,岂不是弃长取短吗?固然如此,根据

YCH型具体仪器系统我们认为采用相对测量法还是有其优点的。

根据 Pt-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 电解池电化特性<sup>(3)</sup>可知,任何电解池均有本底电流存在,而影响本底电流的因素较多,除电解池本底电流外还有载气湿度平衡电流,因此它不是一个常数。所谓相对测量,即用标准样品求得仪器在一定条件下的标定系数,而未知样品即可根据此系数来求得。相对测量法的优点是不需准确扣除空白值,终点切割电流不要求与平衡电流相等。只要保持先后操作条件一致即可。因而操作简单、节省时间,且同样可达绝对测量法的精度。

**1. 相对测量法原理：**下图为水的实际电解曲线。图中*i*—电解电流；*i<sub>b</sub>*—空白电流；*i<sub>E</sub>*—终点电流（实际上是起始电流）；*t*—电解时间。

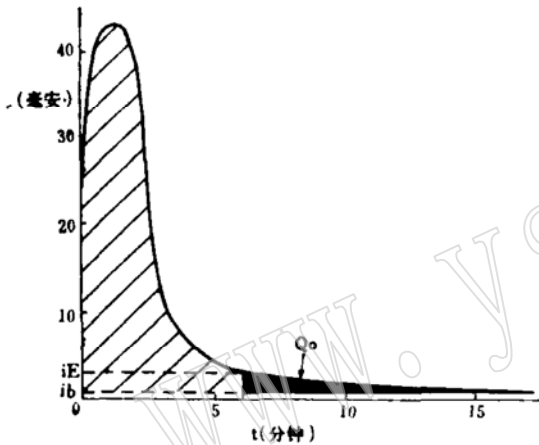
根据电量法原理可知：

$$X\% = KQ \dots\dots\dots (1)$$

式中*X%*—矿物中结晶水或二氧化碳百分含量；*K*—常数；*Q*—电解所消耗的电量，即阴影面积。

为了节省时间，在相对测量法中，往往选择终点电流高于空白电流，这样就损失一部分电量。令这一部分电量为*Q<sub>0</sub>*，即图中5黑影面积。对不同电解曲线而言，如*Q<sub>0</sub>*为一常数，则将*Q-Q<sub>0</sub>*代入式（1）则仍为一线性函数。

$$X\% = K(Q - Q_0) \dots\dots\dots (2)$$



水的实际电解曲线

我们取*Q-Q<sub>0</sub>*代表电解所消耗的电量，即相对电量，则公式（2）即为相对测量的基本公式。

相对测量法的具体步骤是先用标准样品（一般取含量大于10%的标准样品）测定仪器的标定系数。

$$C = \frac{X_0 \cdot W_0}{N_0} \dots\dots\dots (3)$$

式中*X<sub>0</sub>*—标准样品的含量；*W<sub>0</sub>*—标准重量；*N<sub>0</sub>*—积分仪读数，相当于电量*Q-Q<sub>0</sub>*。

未知样品可按下式算出

$$X\% = \frac{N \cdot C}{W}$$

式中*N*—积分仪读数；*W*—样品重量。

**2. 相对测量法的理论依据：**在YCH仪器系统中，电解现象是在电压变化下进行的。但当电解电流小于5mA时，则电解可以认为在恒电压下进行，

即符合恒电压电解公式<sup>(4)</sup>。

$$i = i_0 e^{-kt} + i_{空白} \dots\dots\dots (5)$$

$$Q = \int_0^t (i - i_{空白}) dt = \int_0^t i_0 e^{-kt} dt \dots\dots\dots (6)$$

如取*i<sub>0</sub> = i<sub>E</sub>*（一般为1—5mA）

$$\text{则 } Q_0 = \int_{t_E}^t i_{EC} e^{-kt} dt \dots\dots\dots (7)$$

由公式（7）可知，尽管电解电流有大小，但从终点电流下降至空白电流时，其电量相同。从而说明公式（2）是正确的。

**3. 实验结果：**称取含水3.58%的样品，各为10, 20, 40毫克。在电解电压分别为30伏和60伏时，测定其电解曲线。实验表明，电解电压为30伏时，5mA以下电解曲线稍有分散。但电压提高至60伏时，则5mA以下电解曲线是重合的。这说明电解电压为60伏或大于60伏，系统残留量（即*Q<sub>0</sub>*）为一常数。因此，取同一终点以及条件一致，其标准样品与未知样品的系统残留量相同，相互抵消，故对测量无影响。

我们用含水1%的矿物进行标定，取不同样量测定仪器标定系数。实验数据如下。测试条件为：电解电压60伏；终点电流3mA；扣除本底值0.5mA。

样重(毫克)	7.8	8.2
标定系数	$1.28 \times 10^{-3}$	$1.26 \times 10^{-3}$
样重(毫克)	10.4	13.9
标定系数	$1.27 \times 10^{-3}$	$1.28 \times 10^{-3}$

以上数据可以看出，仪器标定系数为一定值，且重现性很好。这说明相对测量是准确可靠的，而且有良好的线性关系。

## 二、仪器工作参数选择

测量精度与仪器工作参数有着密切关系。根据我们工作经验和分析，对YCH仪器系统几个主要参数如何选择作一简要介绍。

**1. 电解电压选择：**电解电压是电解池主要工作参数。主要考虑电解池时间常数<sup>(5)</sup>和水的残留量的影响。电解电压大于60伏时，电解池时间常数为一定值，电解至空白电流时，其水的残留量可以忽略不计，YCH仪器中设有两档电压，一档为30伏，供处理电解池用。另一档为60伏，供测量用。

**2. 终点电流选择：**终点电流值选择是相对测量中一个主要参数。终点电流的选择主要是尽量使仪器在恒终点或接近恒终点下操作。如选择终点电

流与空白电流相同,将大大延长测量时间。为节省时间,一般取终点电流值高于空白电流值。水终点电流一般为1-2mA,二氧化碳的终点电流为0.5-1mA。另外,终点电流而依空白电流而定,如空白电流增大,终点电流也相应地要提高。

3. 转化温度选择:文献<sup>[6]</sup>给出二氧化碳与氢氧化锂反应温度为210℃。我们发现此温度偏高。实验表明,选用转化温度200℃为宜。转化温度高于200℃,空白电流增大,且不稳定。

#### 参 考 文 献

1. 岩矿测试 1982年第二期
2. 久ハセキ 1979-3,31-33
3. 分析仪器 1973年第三期P46
4. 蒋光中, 仪器分析 p1447
5. 分析仪器 1972年第二期P47
6. Anal. Chcm. 37,116 (1985)

(地质部勘察技术研究院 董 骥 张志新 王桂荣)

www.yskw.ac.cn