

點滴比色法半定量測定鉛鋅礦中的鉛鋅銅

鞍山分局實驗室

在我們所分析的礦石中，隨各礦區不同，鉛鋅礦中的雜質含量以及雜質成分均各有不同，因此我們主要是研究一種其他離子均不干擾的快速點滴法。蘇聯學者 Н. А. Тананаев 曾介紹“點滴比色法”，這種方法僅需將試樣經過簡單的處理，即可在濾紙上由所得的斑點判斷元素的含量。我們學習了湖南分局檢驗室微化分析的經驗，吸取蘇聯的先進方法，在原有經驗的基礎上，研究了用點滴比色法半定量測定鉛鋅銅的方法。試驗結果證明，這一方法不僅簡單、迅速，而且準確度也很高，現將此一方法總結介紹如下。

點滴比色法之儀器及操作技術：點滴比色法一般在濾紙上進行。根據濾紙上所生成的斑點深淺，判斷測定元素的含量。其所用儀器為：

(1) 濾紙——普通定性濾紙即可。但要求其厚薄量要均勻，以免由於濾紙之質地不同，而影響色列之正常發展。一般結構太松之濾紙，由於斑點之擴大而減少了反應靈敏度，不常用。

(2) 毛細管——以直徑 3mm 之玻璃管將其末端拉成管徑為 0.2~0.4mm 之毛細管，如圖 1。在毛細管上刻一標記，將其置於溶液中，液體即自動上升至標記處，其量為一定。

(3) 攪拌用玻棒——將玻棒末端拉尖即可，如圖 2。

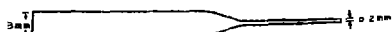


圖 1



圖 2

為了得到較高的靈敏度以及有規律的發色，因此

操作時毛細管所吸取之溶液不必過滿。

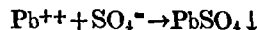
一般在濾紙上形成之沉澱，均分佈在濾紙小孔中，因此若用水洗滌時，沉澱即不再移動而固定於原位置。未沉澱之各離子，則由於水之洗滌而繼續向外擴散。基於這個原理在點滴比色分析中，洗滌時僅需將吸有蒸餾水之毛細管端觸在沉澱（斑點）之中心處，水即可將干擾離子由沉澱中洗出。

(一) 鉛的分析

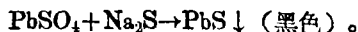
1. 基本原理：

Н. А. Тананаев 推荐用 Pb^{++} 與 S^{2-} 反應作為 Pb 的點滴比色反應。

若在濾紙上加一滴 H_2SO_4 ，再在 H_2SO_4 上加一滴試液，有鉛存在時，立即在濾紙上生成白色 $PbSO_4$ 沉澱。



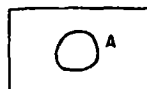
以水洗去其他陽離子，在 $PbSO_4$ 沉澱上加一滴 Na_2S 立即發生下列反應。



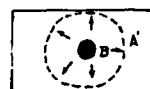
黑色之深淺與含量有關，斑點之直徑也與含量有關。

2. 干擾離子：

在上述方法中，各陽離子之行爲可由圖 3 之 I、II、III、IV 簡單表示之。



I 加一滴硫酸，形成無色斑點 A。



II 再加一滴 H_2SO_4 洗滌，不與 SO_4^{2-} 生成沉澱的各陽離子繼續向外擴散，形成 A' 無色斑點。

註：引作標準的溶液，係用 10ml 王水蒸發至 5ml 總體積而得，故根據標準來估計，有系統偏高現象。再者每一縱列係一個人做，故必須經各自縱列來看，才能說明問題。以下各表同。）

* 鉛的測定方法對含 $Pb < 0.20\%$ ，且含鐵較高時，方法的靈敏度較差，原因在於 $PbSO_4$ 的溶解度與洗去鐵離子之間的矛盾，在洗去鐵的過程中，把 Pb^{++} 也帶走了，使得 PbS 疊消失在 Fe_2S_3 中。

銅的測定方法，我們在試驗成功後，尚未經大批生產的驗證。

鋅的測定方法，曾經大批生產考驗，用定量分析結果檢查，合格率完全令人滿意。



- III. 在 A 上加一滴試液，
Pb 即形成白色沉澱
斑點 B，其他陽離子
由於不能與 SO_4 發生
沉澱，即沿箭頭所示
方向向外擴散，分佈
在 A、B 之間。
- IV. 加 $\text{Na}_2\text{S}_3\text{B}$ 斑點轉變
成黑色 PbS ，分佈在
週圍各陽離子與 S^-
生成有色環 C。

圖 3 分析鉛時各陽離子
的行爲。

由圖3看來，能存在於B斑點上者僅為 Ba 、 Pb 、 Sr 等離子，而 Ba 、 Sr 在用 Na_2S 處理時，均不能變成黑色斑點，因此任何陽離子不能干擾上述反應。

根據我們的試驗陰離子中 Cl^- 能干擾上述反應，在每 5ml 溶液中有 1ml 比重 1.19 HCl 時， PbSO_4 即不生成；而與其他離子一起向外擴散，最後得到黑色環。這可能是由於酸度高減少了 SO_4^{2-} 的濃度，而 Pb^{2+} 與 Cl^- 的絡合物又過分穩定之故。

因此在試樣分解後，要避免大量之 Cl^- ，其他陰離子如 SO_4^{2-} 在試樣分解過程中要避免生成。

3. SO_4^{2-} 濃度與酸度的影響：

II. A. Тананаев 在原有方法中，建議在濾紙上先滴一滴 2N 硫酸，根據我們的實驗，在有 CH_3COO^- ， Cl^- 等能與 Pb 生成絡離子的陰離子存在時，2N 硫酸所含之 SO_4^{2-} 不足以沉澱 Pb^{2+} ，增加至 1:1 硫酸時， Pb^{2+} 即開始沉澱成 PbSO_4 而不向外擴散。

酸度大時， SO_4^{2-} 濃度減少，對斑點的集中也極為不利。

4. 分析方法：

試劑：(1) H_2SO_4 (1:1)

(2) 硫化鈉 0.1N

(3) 標準鉛溶液：根據測定的範圍配製硝酸溶液。

操作方法：稱取 0.5 克試樣入磁坩堝中溶解於 5ml HCl 中，加熱溶解蒸發至濕鹽狀，加入 5ml 20% 醋酸鈉，煮沸 2 分鐘，溶液澄清後，在濾紙上加 1 滴 1:1 硫酸，以毛細管吸取一定體積之溶液，以毛細管管端插在斑點之中心處，使試液緩緩下降再加一滴 H_2SO_4 ，以水洗滌二至三次，在中心處用吸滴管加一滴 Na_2S ，根據黑色之深淺判斷鉛之含量。（注意上述操作均需用毛細管吸取溶液，將其觸在濾紙上，使液體自由下降）。

標準色列則以標準鉛按上述操作方法進行。表 1

列舉了鉛的化學分析與點滴比色法結果之比較。

試樣號	點滴比色法	標準法
1	0.4~0.7%	0.7%
	0.4~0.7%	0.42%
4	<0.2%	0.20%
6	<0.2%	0.12%
8	<0.2%	0.08%
10	<0.2%	0.02%
K1	0.1~0.3%	0.20%

由表中結果來看，此方法具有較好之準確度，尤其在礦石等級界限問題上，完全可用上述方法來解決。

(二) 鋅的測定

1. 方法原理：

方法係在微酸性溶液中，在有 Cu^{2+} 離子存在下，使 Zn^{2+} 與 Cu^{2+} 與 $[\text{Hg}(\text{CNS})_4]^-$ 形成 $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ 和 $\text{Cu}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ 共沉澱，從其沉澱的紫色深淺和量的大小，來估計鋅的含量。

2. 條件試驗：

對於這個方法的條件曾考慮過下列幾個問題，並做了試驗。試驗是取標準溶液進行的。試驗時溶液的體積均調整為 5ml，考慮到地質要求的分界綫為 0.1%，故試驗均取相當於 2 克樣時的 0.1% 的鋅，亦即 2mg。

(1) 酸度試驗：

關於 $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ 和 $\text{Cu}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ 的沉澱條件，文獻介紹均係在中性或酸性中進行。為便於我們溶樣後之條件，用控制 HCl 量做了試驗。結果列如下表：

條件：加入 Zn 2mg； $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 1% 的 0.5ml FeCl_3 300mg。

測得結果 $\text{Zn}\%$ (以 2 克樣作基礎)

順序	酸度(ml)		甲	乙	丙
1	比重 1.19HCl	0.25	0.15	0.16	0.10
2	” ”	0.50	0.13	0.14	0.09
3	” ”	1.0	0.12	0.12	0.08
4	” ”	1.5	0.11	0.09	0.07
5	” ”	2.0	0.09	0.07	0.07

試驗指出，共沉澱之顏色隨酸度之增加而減弱，也說明了在酸度較低時，反應較為靈敏。

(2) 銅的影響：

鑑於銅本身能成 $\text{Cu}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ 黃色沉澱，特

做了試驗，結果見下表：

條件：引入 Zn 2mg. HCl 0.25mg. FeCl₃ 300mg，
測得結果 Zn% (以 2 克樣為基礎)

順序	加入 Cu ⁺⁺ (mg)	甲	乙	丙
1	0.25	0.13	0.11	0.09
2	0.75	0.12	0.12	0.10
3	1.25	0.12	0.10	0.11
4	2.5	0.16	0.13	0.12

從結果可看出，Cu⁺⁺ 的含量較高時，結果略偏高，主要是由於黃色的 Cu[Hg(CNS)₄] 沉澱與紫色的二者共沉澱混在一起影響了對結果的估計。

(3) 鐵含量的影響：

根據文獻介紹：Fe(CNS)₃Hg(CNS)₂ 為紅色晶體，沉澱條件也相近。一般鉛鋅礦中的含量有相當高的，雖然考慮到紅色沉澱可以洗去，不影響量的觀察，但試驗目的在於看看是否會因此影響對 Zn 的估計。試驗結果列於下表：

條件：引入 Zn 2mg. CuSO₄·5H₂O 1%的0.5 ml. HCl 0.25ml.

測得結果 Zn% (同上)

順序	加入 F ₂ Cl ₃ (mg)	甲	乙	丙
1	0	0.15	0.12	0.13
2	50	0.14	0.11	0.13
3	100	0.15	0.11	0.15
4	200	0.14	0.10	0.11
5	300	0.13	0.10	0.10
6	400	0.12	0.10	0.14
7	600	0.09	0.09	0.08
8	1000	0.07	0.07	0.06

試驗結果指出，鐵的絕對含量大於 (FeCl₃) 600 mg 時，結果有顯著偏低現象。

(4) 鎘的影響：

文獻介紹：Cd⁺⁺+Cu⁺⁺與 [Hg(CNS)₄]⁻ 形成紫色沉澱與 Zn⁺⁺+Cu⁺⁺ 和 [Hg(CNS)₄]⁻ 形成沉澱相似。考慮到鉛鋅礦中可能有 Cd⁺⁺ 故也做了試驗，結果列於下表：

條件：引入 Zn 2mg. FeCl₃ 300mg. HCl 0.25ml. CuSO₄·5H₂O 1%0.25ml.

測得結果 Zn% (同上)

順序	加入 Cd mg.	甲	乙	丙
1	0.5	0.10	0.10	0.10
2	1.0	0.11	0.11	0.10
3	2.0	0.10	0.10	0.11

4 4.0 0.10 0.10 0.12

試驗結果指出，在分析條件下，鎘含量增至 4.0mg，對結果沒有影響。

(5) 鉍的影響：

文獻介紹：Co[Hg(CNS)₄] 為藍色沉澱，Zn⁺⁺+Co⁺⁺ 和 [Hg(CNS)₄]⁻ 形成藍色結晶，當有鐵時，Co⁺⁺+Fe⁺⁺⁺ 和 [Hg(CNS)₄]⁻ 形成黑色或紫色沉澱。考慮鉛鋅礦床可能有鉍，故作了試驗，結果列於下表：

條件：除無鎘外，同上表

測得結果 Zn% (同上)

順序	加入 Co ⁺⁺ (mg)	甲	乙	丙
1	0.45	0.09	0.10	0.10
2	0.90	0.13	0.12	0.10
3	1.80	0.15	0.15	0.13
4	3.60	0.18	0.18	0.16

試驗指出，當鉍量在 0.90mg 以下時，對鉍測定影響不大再高時，影響頗為顯著。

3. 結論：

(1) 方法試驗了在用加入 Cu⁺⁺ 使 Zn⁺⁺ 成 [Hg(CNS)₄]⁻ 鹽共沉澱中酸度，Cu⁺⁺ 量、鐵、鎘和鉍的影響，並且確定了酸度較低時，反應較靈敏。銅在 1.25mg 以下無影響，鎘在 4.0mg 以下無影響，鉍在 0.90mg 再高時，影響測定。

(2) 如鉛鋅礦中含銅不高，可用作鉍之半定量測定。在試驗條件下，沉澱顯色的靈敏度為在 5ml 中 1mg。

4. 分析方法

(1) 必需試劑：

① (NH₄)₂[Hg(CNS)₄] 溶解 10 克 Hg(NO₃)₂ 於 100ml 蒸餾水中加入 HAC 4ml，加熱溶解後，再加入 NH₄CNS 10 克。

② 1% 的 CuSO₄·5H₂O 溶液。

③ 王水

(2) 操作步驟：

稱取試樣 2 克置於 30ml 瓷坩堝中，加入王水 10 ml 置電熱板上溶解之，逐漸蒸發至將乾，取下，加入硫酸銅溶液 5~8 滴，加入蒸餾水調整體積至 5ml，溶液靜置至澄清。

另取定性濾紙一張，在白濾紙上滴一滴汞硫氰化鉍溶液，而後用毛細管吸取試液至一定量，使一端接觸於量之間，任其慢慢滲開。滲完後，再加一滴汞硫氰化鉍溶液靜止片刻，而後用水洗去紅色鐵鹽，即

露出紫色斑點，與在同紙上所 做之標準溶液進行比色。

(3) 標準溶液之置備:

在含有與操作方法相同的情況下，溶液中含有 1% $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 5~8 滴， FeCl_3 300mg， HCl (比重 1.19) 0.5ml 及不同量的 Zn 色列為 1mg, 2mg, 4mg, 8mg, 14mg, 20mg, 40mg, 60mg, 100mg。

5. 驗證:

方法經用有定量分析結果之試樣進行驗證，結果列於下表。方法在生產上曾分析過二千多次，按照半定量允許誤差計算，鋅含量在 5% 以下者 (5% 以上得少秤樣) 質量合格率達 98% 以上。

鋅半定量驗證結果		Zn%
試樣號	定 量 結 果	半定量結果
2	0.07, 0.06	0.09
4	1.30, 1.28	1.50
6	0.50, 0.53	0.70
7	0.21	0.21
8	0.78, 0.81	0.87
10	2.74	3.50
11	2.24	2.20
12	5.79	5.0, 4.6
14	3.44	4.20

生產中密碼檢查結果對照表 Zn%			
定 量 結 果	半定量結果	定 量 結 果	半定量結果
2.30, 2.60	2.53	1.00	1.20
0.47	0.42	0.07	0.08
2.56	2.10	0.18	0.15
0.50	0.45	1.59	1.43
0.24	0.25	0.70	0.75
0.34	0.33	0.23	0.23

(上接28頁)

樣決定於被測物質的物理化學性質和現在測定定量物質的技術。例如，如果微量滴定管滴下一滴大於 0.01~0.02ml，而滴管的最小刻度大於 0.02ml 而溶液的滴定度超過了 2~3mg 的欲測物質時，那末用半微量容量法測定含量低於 0.1~0.2% 的物質就不可靠了。故擺在相應計劃生產部門的任務不僅要產生一些刻度到 0.01ml 的微量移液管，具有不大於 0.02ml 的最

(三) 銅的測定

1. 基本原理: 文獻上介紹用 Benozine 作為銅之點滴分析試劑，但所生成之顏色為綠色，色列不夠明顯，且對溶液的 PH 要求較為嚴格。

diethyl dithio carbamate 與銅在氨性溶液中生成棕色沈澱，反應極靈敏。

我們研究了上述反應在點滴比色分析上的應用，發現雖有痕跡的銅存在，在濾紙上仍可得到極明顯的棕色斑點，色列極為明顯，比色範圍可自 0.02~0.5%。

2. 干擾離子。

Zn , Pb 與試劑生成白色沈澱不干擾 “點滴比色法”。

Ni 及 Co 僅在大量存在時，才生成綠色斑點，少量之 Ni 及 Co 不干擾， Fe^{+++} 干擾。

Cl^- , NO_3^- 不干擾。

因此在上述反應中，基本上沒有什麼干擾元素。

3. 酸度的影響。

在氨性溶液中， OH^- 濃度雖有不同，但對色列影響極小，因此在操作過程中沒有必要嚴格控制酸度。

4. 分析方法

所需試劑: 1. diethyl dithio carbamate 1% 水溶液 (新配製)。

2. 氨水 (比重 0.90)。

分析方法: 秤取試樣 0.5g 加 4ml HCl , 1ml HNO_3 分解試樣蒸發將干時，加氨水 5ml，攪拌，沉澱下降後，以毛細管在液面吸取一定量之溶液，先在濾紙上加一滴 diethyl dithio carbamate 在試劑上用吸滴管加一滴試液，立即呈現棕色斑點，根據斑點深淺判斷含量。

標準色列以標準銅如上配製。

由上法所做之結果與化學分析結果也甚符合。

小刻度 1, 2.5 和 10ml 的微量滴管及生產一些容積為 10ml 的比色管，(170×11%) 還要生產一些用耐熱玻璃做成的相當容積的器皿，例如容積為 10, 25, 50, 100 和 150ml 的燒杯，容積為 100 和 150ml 的錐形瓶，直徑為 2.5~3cm 的漏斗等。

丙鑑吾譯自礦物原料化學分析和物理化學分析方法一書 51~54 頁 方以規校