

# 斑点分析法在化探寻找铜镍矿床中的应用

高令奇 胡国濂

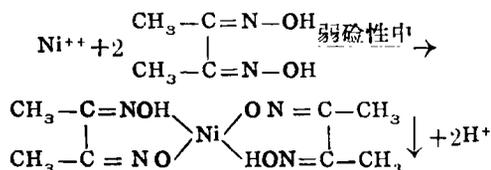
斑点分析法系由冶金部地球物探矿队实验室在1957年结合野外生产的要求,和北京地质勘探学院协作进行试验的。同时也试制成功了适合本方法所用的斑点仪。1957年末肯定了方法的步骤,并大致确定了流速、滤纸、提出剂及沉溶剂等几个重要的问题。于1958年4月又在野外进行了现场实验,证明该方法效果良好,可以应用于野外大量生产。根据实验结果我们首先把它应用在寻找铜镍式的镍矿床上,测定铜镍两个元素。

## 一、镍的斑点分析法

### (一) 方法概述与操作步骤

#### 1. 方法概述:

斑点分析法对镍的测定是基于Ni<sup>2+</sup>与二甲基乙二醛在弱碱性环境中生成二甲基乙二醛镍的红色沉淀而进行的。其反应式如下:



二甲基乙二醛镍在PH<3时很易溶解,当PH=4-5时沉淀反应进行非常慢,实际等于未起沉淀反应。只有在PH=6以上才有明显的沉淀反应生成,在PH=8-10时是沉淀反应最好的条件。当PH=10.2以上沉淀将开始溶于浓氨水中。

用王水溶解土壤样品,有两个作用:一个作用是将土壤样品中的镍提取出来,另一个作用是将Fe<sup>2+</sup>氧化成Fe<sup>3+</sup>,然后以酒石酸钾钠来掩蔽Fe<sup>3+</sup>、Al<sup>3+</sup>、Cr<sup>3+</sup>等离子,用麝香草酚蓝作指示剂,以1:2的氨水调节至蓝色,然后使试液逐渐的在一定速度下,通过用二甲基乙二醛的丙酮溶液浸过的滤纸。这时在滤纸上在所控制的一定面积内出现了二甲基乙二醛镍的红色沉淀斑点,根据斑点颜色的深浅与标准斑点色阶对比,确定土壤样品中镍的含量。以r/g为单位表示原始结果。

经试验之后,本方法可以测定土壤和岩石中的硫化镍及部份砷酸镍。其测定范围为0.00075%-0.125%的镍量。再高的镍量可以通过冲淡试液浓度

或减少吸取试液体积及减少称样量来达到目的。

#### 2. 所需试剂及操作步骤

##### ① 所需试剂

- 王水(稀王水) 1:2, 1份浓王水加2份水混合
- 麝香草酚蓝 0.04%微碱性水溶液
- 氨水 1:2, 1份浓氨水加2份水混合
- 酒石酸钾钠 30%水溶液
- 二甲基乙二醛的丙酮溶液2%
- 硫酸镍或纯金属镍GR或AR

##### ② 操作步骤

用量取勺量取0.4克土样(或岩样)放入20cc、尖底溶解管内,加入3-4ml稀王水,加热,使之沸腾至王水蒸发到2ml以上。放冷,用不含镍的水稀释5ml,并振荡均匀,放置15-25分钟,澄清后从中吸取0.2ml清液,放入白瓷点滴板的坑内,加酒石酸钾钠溶液1-2滴搅匀,加入1滴麝香草酚蓝指示剂,用氨水调至蓝色。这时把用二甲基乙二醛丙酮溶液浸过的长条滤纸(长20公分宽1公分)放入斑点仪夹缝中,旋紧斑点仪帽并调节三通管内水柱至一定高度,然后将调成弱碱性的试液从点调板上移入斑点仪孔内,再打开下面的两路活塞,使试液在一定流速内通过滤纸(这里要求的一定流速应预先调好)。等试液流完后,旋开斑点仪帽将滤纸往前移动一下,再进行下一个样品。每条长20公分的滤纸可做10个样品,俟其干后(但不得在太阳光下晒干)与标准斑点色阶对比,确定样品中镍的含量,并把含量写在如表1格式的原始记录本上。

表1.

金属测量分析结果原始记录 第 页

测线号	测点号	分析日期 月 日	分析结果		复查结果		工作 编号	备注
			相当色阶 r/g	相当色阶 r/g	相当色阶 r/g	相当色阶 r/g		

主管 审核者 组长 制表 分析员

### (二) 标准斑点色阶的制备

#### 1. 标准溶液的配制:

1000V/ml的A号溶液:称取0.1克(或相当

0.1克純鎳的硫酸鎳)純金屬鎳,用稀硝酸在溶解管內溶解(或用水溶),使其全部溶解後移入100 ml的容量瓶中,用不含鎳的水稀釋至刻度混勻。

100 v/ml的B号溶液:吸取A号溶液10 ml放入另一个100 ml的容量瓶中,用不含鎳的水稀釋至刻度混勻。

2. 空白土样溶液的制备:

在工作地区首先取估計为正常場的土样,按第2节的操作步驟进行分析,把分析結果为零的若干个样品試液归併到一瓶子里,作为空白土样溶液使用。使用的目的是使标准斑点色阶与样品結果的測定条件一致。

3. 标准液用量計算法:

$$v = \frac{Q \Delta}{a}$$

V—所配标准斑点色阶应吸取标准液的毫升数 (ml)

△—分析元素在土样中的含量 (γ/g)

Q—取样量 (g)

a—所用标准液的濃度 (γ/ml)

4. 标准斑点色阶的配制:

根据按上式計算好的应吸取标准液的毫升数,分別吸取不同濃度之标准液,放入溶解管或比色管內,在每个加入标准液的溶解管或比色管內,各加4 ml放入白瓷点滴板的坑內,按照第二节所述之操作步驟进行,做出标准系列。标准系列可每半月配制一次。标准系列也可以按照表2直接配制。

表2.

γ/g	7.5	15	25	40	50	75	100	150	200	250	375	500	750	1000	1250
γ/gl	0.6	1.2	2	3.2	4	6	8	12	16	20	30	40	60	80	100
所用标准溶液之体积	0.3	0.6	1.0	0.16	0.2	0.3	0.4	0.6	0.8	1.0	0.15	0.2	0.3	0.4	0.5
标准液浓度	1ml ⇄ 10r			1ml ⇄ 100r			1ml ⇄ 1000r								

5. 成果換标方法:

①由 γ/ml 換算成 γ/g 按下式換算

$$\frac{\gamma/ml \text{ 数} \times 5}{0.4} = \gamma/g \text{ 数} \text{ (按第二节所述取样量及稀釋体积計算)}$$

②由 γ/g 換算成百分含量按下式进行:

$$\gamma/g \text{ 数} \times 0.000001 \times 100 = \% \text{ 含量} \text{ (1 } \gamma = 0.000001 \text{g)}$$

(三) 其他元素的干扰及其消除方法

据一些文献記載,Cu、Co也可以和二甲基乙二脞脞生成可溶性的絡合物。Cu是褐色的,并且当氨水多一些时,此褐色加重。应当注意的是这两种元素沉淀以前,因此它将由消耗二甲基乙二脞脞而易影响鎳的完全沉淀。根据試驗結果Cu量在0.1以下可以不考虑其干扰。有的文献中談Co量小于鎳量的5 000倍等于鎳量时都不干扰,根据我們的試驗結果,鈷量等于鎳量的0.5—1倍时,都不干扰,因为鈷和二甲基乙二脞脞所生成的沉淀为黃色,結果把白色的濾紙稍变黄了一些。但是这个反应在PH=8—10时,鈷試液与二甲基乙二脞脞进行反应(相当500γ/g鈷),沉淀很不明显。因此在鎳量測量中,当鈷量等于或小于鎳量时,鈷只因消耗二甲基乙二脞脞試剂而起干扰作用。另外也有的文献說,当溶液中沉有Co<sup>++</sup>和Fe<sup>+++</sup>时則可生成Co<sup>++</sup>和Fe<sup>+++</sup>的二甲基乙二脞脞的沉淀。而Fe<sup>++</sup>在PH=10以上时可与二甲基乙二脞脞生成可溶

性的紅色絡合物。在PH=6—9时此絡合物不生成。

对于Fe<sup>++</sup>、Al<sup>++</sup>、Cr<sup>++</sup>等离子,在PH=8—10时,其氢氧化物要发生沉淀,且此时溶液中Ca<sup>++</sup>、Mg<sup>++</sup>离子多时也会发生沉淀。因此鎳的紅色斑点被沾污,影响与标准斑点比較的結果。对上述各种干扰元素与二甲基乙二脞脞的作用及其在碱性溶液中的特性看来,形成可溶性絡合物的元素將因消耗沉淀剂而起干扰,而对形成有色或白色沉淀的元素会使二甲基乙二脞脞鎳的紅色沉淀不易观察。所以我們需設法消除这些干扰元素的影响。

一般在鎳矿床上土壤样品中的Cu和Co量比之Ni量是少的多,因此在实际工作中可不考虑它的干扰作用(特殊情况例外,最好預先測定一下土壤样品中的Cu、Co的含量)。所以一次浸濾紙就够了,不必浸二次。

在某些岩石样品中,因Ni<sup>++</sup>的离子半徑与Mg<sup>++</sup>相同(0.78A),因此在結晶的磷酸鹽系中,次要元素鎳应与鎂共同富集于早期形成的、类質同象的鉄鎂矿物晶格中,所以有时Mg的含量較多,以至在中和到碱性时,將析出其氢氧化物的白色沉淀盖在二甲基乙二脞脞鎳的紅色斑点上,影响了結果的观察。有的文献中談,当氨离子(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)濃度过小时,Mg<sup>++</sup>仍可生成Mg(OH)<sub>2</sub>白色沉淀,对Mg<sup>++</sup>的干扰可以借加入NH<sub>4</sub>Cl来阻止Mg(OH)<sub>2</sub>的沉淀。

Fe<sup>+</sup>离子的濃度在一般土壤样品中是不会很大的,因此加入少量的酒石酸鉀鈉就可以消除其干扰。

即使在含量多的岩石样品中，加入3—4滴30%的酒石酸鉀鈉溶液就足以阻止Fe<sup>3+</sup>的沉淀析出。至于Fe<sup>2+</sup>离子的干扰可以不考虑，因为在用王水溶解样品的过程中早已被氧化成Fe<sup>3+</sup>了。对于铁量很高的样品，可以增加酒石酸鉀鈉的濃度，最好不增加其体积。因为增加体积时会加长过滤時間，減低了生产效率。此外对于Al<sup>3+</sup>、Cr<sup>3+</sup>等离子也可以被酒石酸鉀鈉一起掩蔽。

#### (四) 方法的灵敏度及精确度

斑点法对镍的灵敏度要比比色法测定镍的灵敏度高的多。二甲基乙二脲的比色法对镍的灵敏度为0.0125%。这就是說斑点法的灵敏度比之比色法的灵敏度提高16.6倍。另外α-咪喃二脲的比色法对镍的灵敏度为0.005%，而斑点法比之α-咪喃二脲法的灵敏度提高了6.6倍。因此，在目前对镍量测量的方法灵敏度方面，是满足了化探对分析方法的要求。

关于斑点法对镍的测定精确度，我們用光电比色法作过对比，采取样品是用1/10000的天平，其余在样品处理上两个方法皆相同，斑点法与光电比色法对比結果如表3。

表3.

样品编号	Ni% 斑点法	Ni% 光电比色法	平均相对 誤差 %
1	0.0175	0.02	6
2	0.015	0.02	14
3	0.0075	0.01	14
4	0.004	0.005	11
5	0.015	0.025	26
6	0.025	0.035	18
7	0.015	0.02	14
8	0.02	0.02	0
9	0.015	0.02	14
10	0.0375	0.045	9

从表3可以看出斑点法的精确度，如果以光电比色法为标准，我們可以说斑点法对镍的测定精确度是比较高的。

表4是重现性試驗結果，从表4可以看出其最大平均相对誤差是不超过30%的，因此結論是精度合乎要求。

表4.

分析次数 样品编号	实际含量				最大平均相 对誤差
	40 r/g	150 r/g	250 r/g	375 r/g	
1	40r/g	40r/g	40r/g	40r/g	0%
2	100 "	100 "	75 "	100 "	14%
3	150 "	200 "	150 "	150 "	14%
4	200 "	150 "	200 "	200 "	14%
5	375 "	375 "	375 "	375 "	0%
6	0	0	0	0	0%

#### (五) 流速、滤紙、沉淀剂的溶解、溶剂等的选择問題

##### 1. 流速問題

上面已經談过，由于斑点法是一面进行反应一面过滤，因此控制溶液流过滤低的速度乃是斑点法重要的关键問題。由于流速不同就会导致方法的灵敏度有所高低。通过流速的控制，根据各地镍量背景值的不同及化探所要求的精度，也可适当的加快流速，稍为降低方法的灵敏度，这样就会大大的提高工作效率。

为了确定流速問題我們曾对40r/g、100r/g、150r/g、250r/g、375r/g等不同含量的样品进行了試驗。試驗結果列入表5。

表5.

时 間	实际含量 不同流速之 含量			
	40 r/g	150r/g	250r/g	375r/g
30~40秒	25 "	100 "	150 "	250 "
60~70秒	30 "	150 "	200 "	375 "
120秒	40 "	150 "	250 "	375 "
180秒	40 "	150 "	250 "	375 "

由上表可以看出，各种不同的流速对实际相同含量的測定結果是不同的。流速在60—70秒可使絕大部分镍沉淀。在镍量背景值較高的地区可以采用这种流速。流速在120秒时，镍已經完全沉淀。流速再增加到180秒，結果并没有变化。因此在镍量背景值較低的地区，可以采用120秒流速，不必再延長時間。但应当注意的是，在配制标准斑点色阶时的流速必須和生产中所采用的流速一致，否则会产生誤差。

目前我們采用三种方法相結合的办法来控制流速：

①用毛細管控制一部份流速。如果單用毛細管来控制全部流速是很困难的。因为我們在目前还没有找到对不同的流速应采用多大內徑的毛細管这个規律。而且現在市售的毛細管的种类还不多，一般都較粗，不能滿足要求。因此必須和下面两种方法結合起来才能控制流速。

②用三通管內的水柱来控制一部份流速。要想使流速快一些就把三通管內的水柱打高一些，增加管內压力，使流速加快。反之使水柱低一些，降低管內压力，減慢流速。

③通过双球U形管內的玻璃棉和滤紙的多少来控制一部份流速。这就是在双球U形管內除加入玻璃棉外，再加入適量的較硬的定性滤紙。它一方面起滤尘作用，不致使尘渣將毛細管堵塞，而另一方面它也將

起了控制流速的作用。

关于流速控制的方法问题还有待大家在使用中进一步的改进,以达到更方便、更容易控制的目的。

### 2. 关于滤纸的问题

对滤纸的适当选择也是一个很重要的问题。主要为均匀性,其次是滤纸的厚薄。如果滤纸不均匀,一方面会使滤纸浸不均匀,另一方面由于薄的地方流速快,使试液中的镍离子来不及和滤纸上的二甲基乙二醛结合,因此试液中的镍离子就有可能随水溶液被滤走,结果使薄的地方没有或很少量的二甲基乙二醛镍的红色沉淀。另外在厚的地方,试液流过的很慢,试液中的镍离子有充分的时间和二甲基乙二醛进行结合,所以在厚的地方就出现了红色较深的二甲基乙二醛镍的沉淀。因此在同一个斑点的面积上就出现了红白的花斑,无法与标准比较,很难确定镍的含量。其次即使是均匀的滤纸也不要太厚,太厚也会影响流速。另外在与标准比较时是用透视先进行,所以滤纸太厚是不适合的。我们要求既均匀又薄的滤纸。

在使用滤纸时要注意,滤纸不要一次浸的过多,最好是当天浸过当天使用。

### 3. 沉淀剂的溶解问题

我们会用丙酮,无水乙醇和乙醚作过二甲基乙二醛的溶剂。结果是丙酮最好,挥发度适当,同时二甲基乙二醛的溶解度适宜。无水乙醇溶解度小,挥发较慢,2%的二甲基乙二醛已达饱和,因此用无水乙醇作二甲基乙二醛的溶剂是不适宜的。我们会用无水乙醇之二甲基乙二醛溶液浸过的滤纸测出镍的含量普遍偏低。至于乙醚因其挥发性过大,因此也不适用。

### 4. 样品溶剂的选择

①用王水溶解样品,它的优点是提取能力较强,同时在溶解过程中还可以把 $Fe^{2+}$ 氧化成 $Fe^{3+}$ 。但因其对人身伤害较大,加之野外设备条件较差,因此操作人员在溶解样品的过程中经常受到蒸发烟雾的侵害,而且成本又较高。为了克服这些缺点,我们将浓王水改用为1:2的稀王水,用同体积的稀王水对样品中镍的提取程度无影响。浓、稀王水提取效率之比按如表6。

用稀王水溶解样品有几个好处:第一,降低成本;第二是对腐植质较多的样品,加入稀王水溶解时,腐植质被氧化较慢,不至使其泡沫跑出管外。沾污其他样品;第三,在溶解过程中,氧化剂随着样品的溶解和蒸发很快被消耗掉,这样在试液中就不至于存有影响

表6.

样品编号	浓王水3-4ml 分析结果		1:2稀王水3-4ml 分析结果		备注
	第一次	第二次	第一次	第二次	
1	150r/g	100r/g	150r/g	150r/g	稀王水是以1个体积浓王水和2个体积水混和。
2	100	100	100	150	
3	250	250	250	250	
4	250	250	200	200	
5	200	200	200	200	
6	250	250	250	250	
7	375	375	375	375	
8	50	40	50	50	

结果偏低的大量氧化剂;第四,1:2的稀王水对人身侵害程度较轻。

关于加热方法可以采用炭火加热或水浴加热。炭火加热的优点是溶解速度快,氧化剂被赶的干净,但也有它的缺点,就是对溶解管的损耗很大,特别是当天气较冷的季节就更严重。另外样品溶解的不够均匀。水浴加热的优点是样品溶解的均匀,溶解管的损耗率小,缺点是氧化剂赶不净,溶解速度慢,需要30分钟。如果用水浴加热可以减少称样量(0.2克)加2-3ml1:2的稀王水,这样就可以克服水浴溶解的第一个缺点。在天气较冷的季节最好采用水浴加热。对于两种加热方法我们也作过试验,其对镍的提取率相差不多。两种加热方法的提取结果如表7所示。

表7.

样品编号	炭火加热提取		水浴加热提取		备注
	第一次	第二次	第一次	第二次	
1	150r/g	150r/g	150r/g	150r/g	称样0.4克加1:2稀王水3-4ml把氧化剂赶净
2	100	150	150	100	
3	250	250	200	200	
4	200	200	250	200	
5	200	200	250	250	
6	250	250	250	250	
7	375	375	375	375	
8	100	150	150	150	
9	50	50	50	40	
10	0	0	0	0	

在我们工作地区无论哪种加热方法用王水(甚至浓王水)作溶剂,都不能使土壤样品中的全镍提取出来,一般只能提取全镍量的22-55%,最大可提取出全镍量的64%。根据土壤样品的物相分析结果,可以看出地土土壤中的硫化镍是极微的。物相分析结果如表8。

②有些文献中谈到用磷酸溶解样品,我们也考虑

表8.

样品 编号	硫酸 镍中 Ni%	砷酸 镍中 Ni%	全镍	王水中 可溶之 Ni%		备注
				可溶之 Ni%	王水可溶之 Ni 全镍 ×100	
1	痕	0.055	0.055	0.02	36%	样品取自 硫化铜镍 式镍矿体 上面
2	"	0.06	0.06	0.02	33%	
3	"	0.045	0.045	0.01	22%	
4	"	0.02	0.02	0.005	25%	
5	"	0.045	0.045	0.025	55%	
6	"	0.065	0.065	0.035	53%	
7	"	0.04	0.04	0.02	50%	
8	"	0.07	0.07	0.02	28%	
9	"	0.05	0.05	0.02	40%	
10	"	0.07	0.07	0.045	64%	

到磷酸一方面能掩蔽铜铁的干扰，另外还对操作人员的身体无大侵害，如果能用倒是比较好的溶剂。但经试验后，在用氨水中和调节酸度时，有磷酸盐的沉淀析出，无法解决，故未能采用。

### (六) 仪器设备成本及效率

#### 1. 仪器设备

本方法主要的仪器设备有下列几种：

- 溶解管（尖底的） 20ml
- 溶解盘（铁丝制成） 100孔

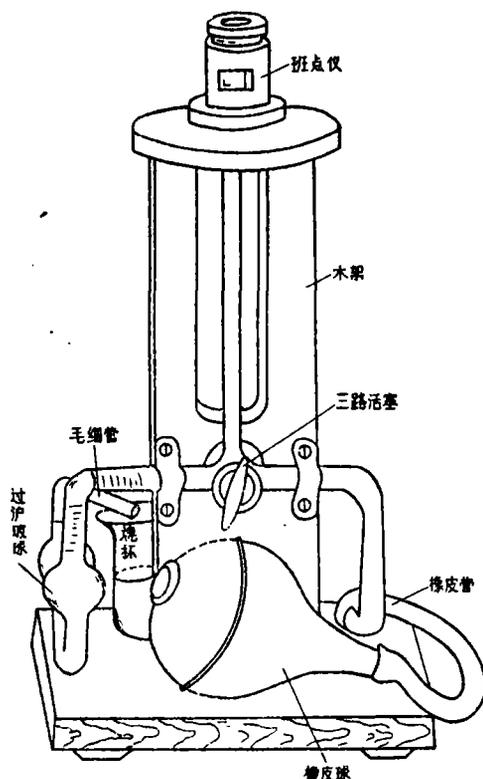


图1 斑点仪

- 下口瓶 5000CC
- 滴定管  $\left\{ \begin{array}{l} 100\text{ ml} \\ 50\text{ ml} \end{array} \right.$
- 滴瓶 50CC
- 表面皿  $\Phi 17\text{Cm}$
- 点滴板 12孔白瓷的
- 炭火爐 铁制无口的
- 吸液管  $\left\{ \begin{array}{l} 0.5\text{ ml} \\ 1.0\text{ ml} \end{array} \right.$
- 水浴鍋 铁制的80×60Cm
- 容量瓶  $\left\{ \begin{array}{l} 2000\text{ CC} \\ 100\text{ CC} \end{array} \right.$
- 斑点仪 见图1
- 量筒  $\left\{ \begin{array}{l} 1000\text{ CC} \\ 100\text{ CC} \end{array} \right.$

上述仪器和设备，除斑点仪外，其他都是普通仪器，国内都可以解决。斑点仪帽和底座都是用无色透明耐酸碱的塑料制成的；底座、支柱板和上座都是用木头和三合板制成的，所用各种胶管都是脱硫透明胶管；三通两路浮塞和洗耳球各医药公司都可以买到，因此根据附图也可自己试制。

#### 2. 关于斑点法成本比较

斑点分析法的成本比比色法低很多，单就藥品一項每分析一万个样品，就可以节省293.51元，加上仪器设备的减少和效率的提高，就大大降低了成本。

#### 3. 斑点法的效率

比色法目前每人每天可做320个样品；斑点法每人每天可分析500-600个样品。

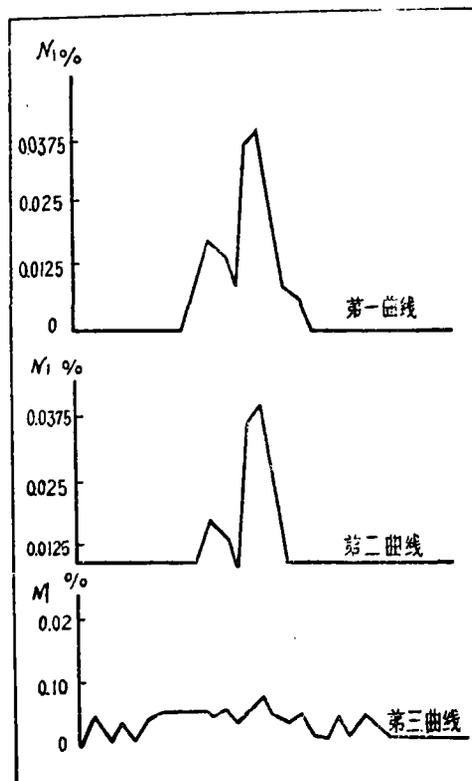


图2.

#### 4. 地質效果

斑点法灵敏度较比色法高，对較弱的異常也不会漏掉，有时可以从中找到有意义的異常以后可以填图；而比色法使異常范围改变，只能在矿体上方得到鐳異常（图2中第一曲线所示为斑点法，而第二曲线为比色法，其結果異常变小）（图3、4）。

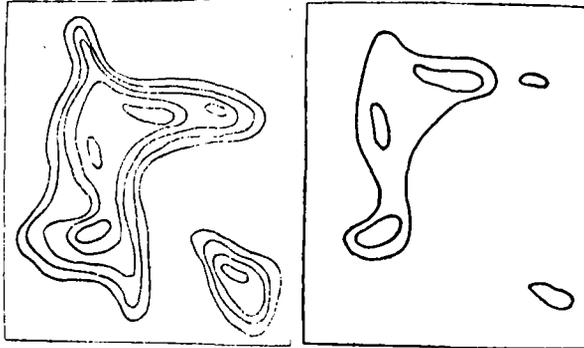


图 3.

图 4.

## 二、銅的斑点分析法

### (一)方法的概述与操步作驟

#### 1. 方法概述

銅的斑点反应是借在微碱性溶液中与二硫代乙二醯胺（又名二磺乙二胺 Rubenic Acid）生成醴橄綠（黑綠色）的沉淀。反应是很灵敏的，同时能产生沉淀的还有Ni与Co，Ni可产生紫藍色沉淀，Co产生褐色沉淀，对Ni有干扰。銅的斑点反应除上述的試剂外，还有二乙基代氨基甲硫羧酸鈉及 $\alpha$ -安息香酮脲等。

#### 2. 操作步驟

試剂：

1:2王水，3份HCl与1份HNO<sub>3</sub>混合后，加二倍水混和25%檸檬酸鈉混和液（在 $1/100$ 工业天称称取29g檸檬酸鈉（C.P）加100ml水，加20ml0.04%茴香蘭）。

0.04%茴香蘭：称0.4克茴香蘭用数滴5%NaOH潤湿，加少量水研磨至溶解后稀釋到1.000ml。

1:2NH<sub>4</sub>OH；1份濃氨水加2份水混勻。

1:5醋酸混和液：1份濃醋酸（C.P）加五倍水，以此溶液配8%NaAc（即每100ml此溶液加8gNaAc（C.P）濾紙。

用量取勻量0.4克土样（当銅量較高时可取0.2克），置于20ml（或10ml）溶解管中，加1:2稀王

水3ml，在炭爐上加熱10分鐘，將溶液濃縮到122ml，取下稍冷，加水稀釋至5ml，振盪，放置澄清，用0.5ml移液管吸取上层清液0.2ml，放入点滴板上，加1滴25%檸檬酸鈉混合液攪勻，加1:2NH<sub>4</sub>OH至变藍，用移液管攪勻移入流速已調整为1—2分鐘并放有二硫代乙二醯胺濾紙的斑点仪上，扭紧螺帽，將活塞打开，使水柱通到毛細管，待斑点仪上溶液流尽后，打开螺帽，移动濾紙，調整水柱再做第二个試液的斑点。

### (二)标准溶液、标准斑点的配制方法：

銅标准溶液配制方法与鐳标准溶液配法相同，最好是用99.99%的电解銅来配制。电解銅是以稀HNO<sub>3</sub>（1:1）溶解。需配制1000 $\mu$ /ml、100 $\mu$ /ml、10 $\mu$ /ml三种銅的标准溶液，标准溶液最好是用蒸馏水配制。

空白土样配法与鐳相同，要保証空白土样中没有或极少銅的含量。标准斑点色阶为：

$\mu$ /g 25、50、75、100、150、200、250、375、500、750、1000；

$\mu$ /ml 2、4、6、8、12、16、20、30、40、60、80。

### (三)干扰元素消除方法的討論

我們主要对消除Ni的干扰方法进行試驗，但还未找到很成熟的方法，鐳对銅的干扰从下表可以看出非常严重。

表10

加入之Ni量	加入之Cu量			备注
	50 $\mu$ /g Cu	250 $\mu$ /g Cu	750 $\mu$ /g Cu	
加50 $\mu$ /g Ni	300 $\mu$ /g	600 $\mu$ /g	1,500 $\mu$ /g	Cu与Ni之量都計算成相当土壤中含的 $\mu$ /g数
加100 $\mu$ /g Ni	500 $\mu$ /g	750 $\mu$ /g	2,000 $\mu$ /g	
加500 $\mu$ /g Ni	1,000 $\mu$ /g	1,750 $\mu$ /g	> 2,000 $\mu$ /g	
加1,000 $\mu$ /g Ni	1,250 $\mu$ /g			

为消除Ni的干扰，我們实验三种方法：

第一种方法是用E. D. T. A（絡合剂Ⅲ）。在微碱性中能与絡合剂Ⅲ生成絡合物的元素很多，如Cu、Bi、Co、Ni、Zn等，Fe\*在絡合剂Ⅳ存在下，也可被掩蔽而不生成Fe(OH)<sub>3</sub>沉淀，但这些絡合物的絡合常数不同，鐳的絡合物要比Cu的絡合物稳定的多，如果Cu与二硫代乙二醯胺生成的沉淀比Cu与E. D. T. A生成的絡合物更为稳定，而且稳定得多时，才有可能在Cu的測定中用它来作为Ni的掩蔽剂。这些絡合常数目前在文献中查不到，因此只有通

过多次試驗求出来。从試驗中証明以下問題：

1. Cu与E. D. T. A可生成絡合物，但其稳定性較之Cu与二硫代乙二醯胺的化合物差，但这差別在微碱性溶液中并不很大，所以当E. D. T. A存在时，Cu与二硫代乙二醯胺的沉淀不是很完全的。

2. Ni与E. D. T. A可以生成很稳定的絡合物而且較Ni与二硫代乙二醯胺化合物的稳定性大的多，在E. D. T. A量足够时，相当土壤中含Ni 750r/g都可以被掩蔽。

由于这样就使干扰問題不能很满意的解决，也就是Ni虽可以被掩蔽，但同时却使Cu的沉淀不完全。尤其当Ni量很高时，这問題更是困难。我們也曾試驗不同濃度的E. D. T. A (由0.5%—5%)，但还是无法解决 (Ni的含量低时，問題可以解决)。

由于上面这些原因，我們覺得E、D、T、A是不适于应用到二硫代乙二醯胺斑点法測定Cu中来消除Ni、Co的干扰。

第二种方法是用HAc (含NaAc)。这种消除方法比前法好一些，是借Ni、Co与二硫代乙二醯胺的在HAc中不能形成沉淀的作用，(但在微碱性溶液中产生沉淀后，用HAc不易溶解)。在我們的試驗中，HAc常易过量，因此，降低了溶液的pH值，不利于銅完全沉淀，使結果偏低。后来加入8% NaAc，此时Ni的沉淀不能形成，銅仍可生成沉淀，但这么小体积的溶液很难控制使pH达到一致，由于这种原因，使結果的重現性不很好 (表11)。

表11

編 号	結 果 %			斑点法的 相对誤差
	比色法	斑点法 1	斑点法 2	
1	0.025	0.04	0.02	33%
2	0.0375	0.10	0.008	85%
3	0.075	0.12	0.09	14%
4	0.025	0.04	0.006	74%
5	0.075	0.09	0.12	14%
6	0.10	0.03	0.20	74%
7	0.175	0.03	0.12	60%
8	0.15	0.30	0.08	58%
9	0.15	0.03	0.03	0%
10	0.10	0.12	0.06	33%

本法分析手續基本与第一节談的操作步驟相同，只是在氨水中和后，应特別小心地以1:5 HAc (含8% NaAc) 再中和到剛变黄，然后移入斑点仪上。

我們覺得这方法是可以用的，但还需要做更多的試驗，求出适于大量生产控制pH的最簡單方法。

第三种方法是以二甲基乙二醯肟除去鐵，在除去

的同时还进行測定，达到既消除Ni又測定Cu、Ni的目的。方法是將吸取的0.2ml溶液加1滴30%酒石酸鉀鈉以1:2 NH<sub>4</sub>OH中和 (尚香藍为指示剂) 后，通过上层有二甲基乙二醯肟濾紙，下层是二硫代乙二醯胺的濾紙，这样在未沉淀Cu以前，Ni先被測定出来。

本法主要問題在于：

1. 通过第一层濾紙时，Cu<sup>2+</sup>要被下层的濾紙所吸附，因而减少Cu的含量。这种現象可能与濾紙性質、Ni的沉淀量有关，尙待进一步試驗証明。

2. Ni的沉淀不很完全，这样在Cu的沉淀中，还可以見到Ni的紫藍色沉淀。

3. 下层Cu的斑点不很均匀，中圈有一小圈沒有沉淀。

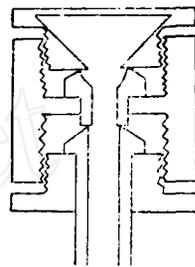


图 5

在我們試驗中，如何校正因此而减少的Cu<sup>2+</sup>，尙未得出完滿結果。未沉淀的Ni<sup>2+</sup>对Cu的測定有影响，可以用HAc-NaAc消除，HAc-NaAc对Ni的沉淀没有什么影响。Cu的斑点不均匀的問題如果用特制的双层斑点仪帽 (图5，即两种試紙不是直接碰在一起，并从下层斑点圓圈的中心向四周扩散并向下过滤) 而且下层的二硫代乙二醯胺濾紙稍用水潤湿就可以解决下层Cu的沉淀有小白圈的問題。

(四)方法的灵敏度与重現性

本法灵敏度較二乙基氨基甲硫羧酸鈉比色法的灵敏度高，比色法仅能达到.005%，本法可以达到.001%，目前根据我們工作需要，只要.0025%即可。

在不含Ni时不用HAc用HAc-NaAc处理重現性較好，如下表：

表12

編 号	第一次分析	第二次分析	相对誤差
1	0.10	0.10	0%
2	0.02	0.024	8%
3	0.03	0.04	14%
4	0.08	0.10	11%
5	0.03	0.03	0%
6	0.20	0.28	16%
7	0.16	0.20	11%
8	0.24	0.24	0%
9	0.10	0.20	33%
10	0.15	0.20	20%

## (五) 其他問題

1. 流速 流速是斑点法的主要問題，本法应用的流速与Ni 斑点法相同，为1—2分鐘，一般选择1.5分鐘（指流尽0.5ml水所需的时间）。我們曾对50r/g、250r/g、750r/g的Cu 进行实验，每一个含量作不同流速試驗（平衡三次），結果如表13。

表13

流 速	加入之Cu量		
	測定之Cu量	50r/g	250r/g
60—70秒	50	250	750
90秒	50	250	750
155秒	75	250	750

从以上結果看出1—1.5分鐘的流速是足够了，因此在我們操作步驟中規定流速为1—2分，一般选择1.5分鐘。

2. 濾紙問題 在Cu的斑点測定中，濾紙問題較大。在二硫代乙二醯胺溶液中浸濾紙时，要求在潮湿时濾紙兩面都浸一次，如果需要浸第二次，要待风干后，一次全部浸入溶液中，否則將非常不均匀。

3. 沉淀剂 在第（一）节里談过，除本法采用的試剂外，还有其他一些試剂如二乙基代氨基甲硫羰酸鈉（一乙胺硫代甲酸鈉）及 $\alpha$ -安息香酞肟等，我們对这二种試剂进行了一些試驗：

二乙胺硫代甲酸鈉与Cu在微碱性溶液中生成出褐色到棕色沉淀，反应极为灵敏，Fe、Mn等也可以与此試剂反应，可以用檸檬酸鹽或酒石酸鹽与焦磷酸鈉来掩蔽。焦磷酸鈉除可消除Fe的影响外，也可消除Ma的影响。镍与此試剂也可以反应，但不灵敏（在比色法中1,000rNi只增加Cu量約5r左右），因此在本法中Ni不是主要干扰元素。可以不加考虑。此試剂是水溶性有机試剂，因此如果將溶液溶解，会影响Cu沉淀不好，灵敏度低。对这种水溶性沉淀剂，应預先將沉淀在点滴板上配好，再放入斑点仪上过滤，此时沉淀是一种密膠形式，在初滤中可被濾紙所凝聚而形成斑点。在这种操作方法中，流速不是特別主要問題，只要沉淀不跑滤就可以，濾紙是需要足够緻密，而且有强的凝聚作用。

本法手續略述如下：

样品溶解澄清，取澄清液0.2ml于点滴板上，加

2滴檸檬酸鈉—焦磷酸鈉混合液，（10%檸檬酸鈉与4%焦磷酸鈉等体积混合，加体积1%的0.01%茴香藍），用1:2NH<sub>4</sub>OH中和到变藍，加兩滴到三滴2%二乙胺硫代甲酸鈉水溶液，攪均匀，移入斑点仪上，流干后，加0.2ml水，抽干，洗去吸附的Fe、Mn絡合物。

本法优点是灵敏度高，濾紙不用預先处理，操作快，Ni的影响不显著，干扰元素少，但由于色阶递增情况不明显，因此，在比色观察时困难，难以保証質量可靠。現未采用。

$\alpha$ -安息香酞肟：此試剂不溶于水，可溶于丙酮、乙醇等，与Cu生成草綠色沉淀，在酸性濃氨中沉淀被溶解。沉淀条件很严格，难掌握，所以大量生产中难以使用。且在土壤溶液中发现pH，虽已調整好，且Cu量很高（0.3%）而Ni量很微（0.04%），Cu的沉淀仍不出現，原因还未弄清。另外Ni虽不生成有色沉淀，但有无反应尚未弄清。因此此法也尚未采用。

在我們的試驗中，將濾紙先浸入3%的丙酮溶液，用酒石酸鈉掩蔽Fe<sup>3+</sup>，以茴香藍指示pH，以NH<sub>4</sub>OH（1:2）調整到变藍，在斑点仪上进行紙上反应。

## (六) 經濟效果

实践証明，仅是藥品消耗部份（对比色法中經常容易损坏的价格昂贵的比色管未加以計算）每一万点就可以节约503.76元，如果全年工作以五万点計，可以节约1027.68元，藥品消耗成本降低80%。

## (七) 初步結論

1. 本法适用于在Cu-pb-Zn矿床中寻找Cu的分散量。在Cu-Ni型矿床中寻找Cu，本法困难較多，需要消除Ni（或Co）的干扰，今后在这方面还需考虑其他Ni与Co的干扰較小的斑点法，如二乙胺硫代甲酸鈉。

2. 利用特制双层斑点仪上进行CuNi一次測定的方法需要繼續进行研究，目前基本上可采用。

从以上两种方法初步投入生产的效果来看，斑点法較之比色法具有多、快、好、省的优点的，也是化探分析工作中一个重要的改进方向。因此，应加强对其他元素方法的試驗研究。对Cu、Ni的斑点法应大力推广。至于个别具体問題則有待大家共同摸索試驗。