

化探工作中鎢的測定方法的改進

牟 宙

一、鎢的比色測定。在一般化驗室中都是用原水溶液比色，灵敏度只要达到100 μ g就可以了。但在化探工作中这样低的灵敏度是不够的，应达到1 μ g。这是一般比色法作不到的。过去曾采用“金屬地球化学探矿論文集”第一輯中的方法，用有机溶剂抽提，使它濃縮来提高灵敏度。但这样每天每人只能作三十个样品，效率太低，每次用砷溶还要消耗一个溶解管，成本也較高，操作困难。去年在工作中曾加以修改，白鎢用硫磷酸混溶加热，候冷却澄清中和成硷性后吸取比色；黑鎢用砷溶法加混合熔剂熔融、冲洗、稀釋，加試剂比色。这样的酸溶法每天每人可作140个样品；砷溶法只能作60—80个，方法上也存在問題，且精确度不合要求。例如：要較長时间的沸水浴加热，这样就使KSCN分解，产生COS、H₂S、S等，只要有微量的硫产生，就会溶入異戊醇中，使顏色变成深黃，同时也使亞錫鹽水解，产生黑綠色的氧化亞錫沉淀附于管壁，影响比色。在酸溶法中，因为用NaOH中和后，稀釋的体积沒有固定数字，因此結果也有誤差。今年在投入生产以前，將方法作如下修改：①加大酸度，取消沸水浴加热，改加濃鹽酸1ml与2ml，并將SnCl₄的用量由4ml改为2ml；②將酸法稀釋程度肯定，規定第一次稀釋到20ml，吸取溶出的液体5ml，加NaOH20%中和后，稀釋到10ml。但是用酸溶的方法灵敏度比砷法差（虽然比去年的方法灵敏度提高了1/4）。在生产中，为了提高其灵敏度又曾加以修改，將吸取作为比色用的溶液由1ml改为2ml，使灵敏度提高到与砷溶法相同。加入試剂的用量亦修改为加HCl3ml，加SnCl₄4ml，其他試剂的用量沒有变动。但是这样作仍是有問題的，因为試剂的濃度降低了，发色的速度和顏色的濃度也会有一定降低，尤其是異戊醇的使用效果不好，有較多的異戊醇混入溶液中，分离不出来，使異戊醇显得不足，仅呈环状浮在表面。因此，在比色时，从側面看去，異戊醇厚度最大、顏色应較深的比色管正中部份，反而显得比边上低，甚至无色。顏色的深淺不是随发色的深淺而定，而是随环的形狀厚薄来决定，这样不但比色困难，而且很易产生誤差。其次是中和后所生成的体积問題，因为只有10ml，除去3—4ml沉淀外，溶液

即使够作一次比色，但吸取也感到困难，在生产中当很快的吸取时，往往把鉄等沉淀吸入，使顏色不正（橙黃—紅），不能比色，更难以將原液再作一次复查，質量难以保証。

二、砷溶法。分析方法本身虽无問題，但效率很低，成本高。过去某些文献曾認為黑鎢用一般酸不能全部溶解，我們經过实验可以完全溶解，其基本情况如下：

1. 不能采用蒸乾手續。因为試管的边壁高，能冷却蒸气，起回溶作用，而鹽酸的沸点又在120℃，不易在水浴上加熱蒸乾。若用砂浴加热板等加热，对大批試样是有困难的，因此“用鹽酸煮解蒸乾后，用氢氧化鈉抽出”这一方案不能应用。

2. 用三氯化鉄还原，用有机溶剂提取比色，本来是一个提高灵敏度的方法，但是由于三氯化鉄本身为紫色，不能为異戊醇提取，不能比色。

3. 因土壤中常含大量有机物，用鹽酸煮解土样，不能使有机物破坏，因此会影响比色。虽然可在煮解时加过氧化氢氧化，使棕色退去，但要全部掌握有机物的色样是困难的。

4. 用硫磷酸在砂浴上加熱很易溶解，曾用黑鎢矿約10mg装入溶解管中，用5ml混酸在砂浴上煮解，使蒸发到体积約3ml时全部溶解。

三、試驗結果。以硫磷酸法比較滿意，其具体内容如下：

1. 試剂配制：

氯化亞錫：溶80克（SnCl₂·2H₂O）于1000ml濃鹽酸中。

硫氰化鉀：溶25克K（Na）SCN于100ml水中。

20%氢氧化鈉：溶200克NaOH（A.R.）于1000ml水中。

2%氢氧化鈉：用水稀釋20%NaOH10ml到100ml。

硫磷酸：加120ml磷酸，60ml硫酸于320ml水中。

2. 操作步骤：

用量勺勺取0.4g土样装入溶解管中，加硫磷酸5ml，插入溶解管中，于砂浴或加热板上加热，使体积約达3ml，取下用水稀釋到10ml振盪，略澄清，吸取上层液3ml，加20%NaOH中和至鉄等完全沉淀（总体积約15ml），振盪后，用2%的氢氧化鈉稀釋

到20ml, 振盪后放置至澄清。吸取上层清液 2 ml, 加二氯化錫 (8%) 4 ml, 硫氫化鈉 0.5ml, 異戊醇 0.5ml, 放置30分鐘, 振盪澄清后, 比色。

3. 色阶配制:

配好1000或500 μ /ml, 50 μ /ml, 10 μ /ml, 1 μ /ml, 0.1 μ /ml的标准液, 吸取0.1 μ /ml标准液 0.3ml—2ml 放入各比色管中, 配成 .02—0.2 μ /ml 的色阶; 吸取 1 μ /ml标准液0.3—2ml 加入各比色管, 配成0.3—2 μ /ml 的色阶; 吸取10 μ /ml的标准液 0.5、1、2、4 ml 放入四个比色管中, 配成 5—40 μ /ml 的色阶, 用水稀释到 2 ml, 按上节操作步骤比色。

4. 結果計算:

$$W\% = \frac{x/2 \times 20/5 \times 10 \times 100}{S \times 1000} = \frac{2x}{400} = .005x$$

S: 試样重量 (以毫克計) = 400 毫克

X: 比色所得色阶的 μ 数, 即比色試液中鉍的含量。

5. 試驗結果: (如附表)

样 品 号	砷溶法結果 (%)	砷磷混酸法結果 (%)	誤 差
31	.0025	.0031	+ .006
82	.01	.0075	- .0025
153	.0075	.008	+ .0012
157	.0075	.004	- .0035
298	.004	.004	0
352	.025	.0075	- .0175
406	.004	.01	+ .006
605	.025	.0025	0
660	.0025	.0025	0
693	.004	.004	0

四、結論

1. 分析土壤中的鉍, 不論白鉍、黑鉍都可以用砷磷混酸法溶解。
2. 配制的色阶至少可以保持两个小时。
3. 砷磷混酸法灵敏度可达 .00015%, 精度也和砷溶法相同, 效率比砷法提高了四倍。
4. 鹽酸溶样不合适
5. 應該用異戊醇提取比色还原、不能用三氯化鈦还原。

野 外 化 探 工 作 中 的 用 水 問 題

以前在化探工作中, 野外分析一直是使用蒸餾水。今年某些野外队經過多次的試驗証明使用天然井水也可以不会影响質量。这样就降低了成本, 同时也减少了设备及运输的困难。

試驗方法: 在工作地区化驗室周圍的水井中取井水, 用欲测定的元素既定的方法步骤进行空白試驗。比如要测定銅, 取井水 5 ml (因为所用藥品及試液中的用水量都在 5ml 左右) 放入比色管中加 4ml 4% 的焦磷酸鈉溶液, 加一滴 0.04% 的麝香草酚藍指示剂, 用 1:1 的氨水調整到藍色 (即弱鹼性) 加 4ml 四羧化碳, 最后加入 1ml 0.2% 的二乙氨基二硫代甲酸鈉溶液, 盖上比色管盖, 猛烈振盪 2 分鐘, 看四羧化碳层中有否二乙氨基二硫代甲酸鈉的顏色出現 (帶色)。如果經過多次試驗都沒有銅的反应, 这种水就可以使用。测定其他元素也同样是按照欲测元素的既定方法步骤进行。

这种試驗最好是在踏勘設計时进行。如果在生产前的試驗中确定了这个問題, 那么生产中就可以不携带蒸餾鍋。

应注意的几个問題:

① 使用天然井水时必须与蒸餾水作对比校正。但是在生产之初, 即使用蒸餾水也要进行同样的試驗。尤其是新的蒸餾鍋多是用合金焊接的, 因此往往会有一部分重金屬的离子进入水中。过去工作中有过这样的教訓, 必須引起注意。

② 在生产中使用天然井水时, 必須經常进行試驗, 特别是在大雨之后。

③ 在一般天然井水中鈣鎂离子 (特别是鈣离子) 是普遍存在的, 有时还很多, 而我們的分析方法大多是在弱鹼性溶液环境中显色, 在这个环境中, 鈣鎂的氢氧化物就要发生沉淀析出, 使比色溶液混濁。要消除这种影响, 可使用絡合剂, 或把天然井水煮沸, 膨化, 这样能使水中的上述离子减少。后一方法比較經濟簡單。

④ 如果不携带蒸餾鍋时, 必須预备几个燒瓶 (2000CC 的蒸餾瓶), 以便生产中一旦出了問題时, 可用它来蒸餾少量的蒸餾水, 进行試驗, 找寻发生問題的原因。

高 令 奇