

# 天然水中重金屬总量 鋅、銅、鋁、砷的野外快速測定法

地質部物探研究所化探室

普查金屬矿床的水化学找矿法是地球化学探矿的一种新方法。虽然远在20余年前阿留金就应用水化学法企图发现金、銅、鋅等矿床〔1〕以及E. A. 謝尔蓋也夫第一个研究並指出了水中或矿元素的分佈与矿体間的关系，但直到近年来A. A. 布洛特斯基才首先近似地指出普查金屬矿床的水化学法的理論基础及应用方法〔3〕〔4〕，同时並提出水化学找矿法是目前所有地球化学探矿方法中找最“深部”矿的方法也即可以用于找寻盲矿体〔5〕。

由于水中成矿金屬元素的含量很低，因而必須具备高灵敏度的分析方法，水化学法也就是在近代物理化学分析方法的基础上得到了应用与发展。目前国内在进行水化学找矿时多半为采集大量水样加以蒸发然后用光谱分析測定干涸残渣中的金屬含量。这种方法不仅耗时多，容易遭受玷污，而且水的化学成分由于儲存过久也容易变质，同时又不能直接在野外得出結果。我們参考了有关文献〔6〕〔7〕〔8〕〔9〕〔10〕採用有机溶剂萃取法、斑点法，在水源处或野外队上可以直接測定天然水中重金屬总量、鋅、銅、鋁、砷等离子的含量，由于分析結果的及时就有可能指导下一步工作的开展，如合理布置重見取样，加密取样及布置其他方法等。

重金屬总量、鋅、銅、鋁、砷都是找寻多金屬硫化矿床的极重要的水化学找矿标志〔4〕，但在实际应用时必須根据各調查区的具体地質条件及一部分試驗結果确定那些标志在该区有效，以便仅对这些有效的找矿标志进行分析减少分析工作量。

考虑到B. I. 克拉斯尼柯夫〔11〕，哥尔德斯密脫，华倫〔12〕等人分別提出的水中上述这些元素的平均含量 並將其之归納如下。即：Cu为 $n-100r/l$ ，Zn为 $n-10^2r/l$ ，Pb为 $nr/l$ ，Σ M可依次推得約为 $n-10^3r/l$ ，Mo为 $n \cdot 10^{-1}-nr/l$ ，而砷則还缺乏实际数据。我們所制定的直接測定水中这些离子的分析方法灵敏度一般都达 $2r/l$ 左右，基本上可滿足水化学找

矿的要求。对水中銅、鋁的測定需要更高灵敏度时可採取累加提取的技巧，对于砷則採用二氧化錳共沉淀法予先濃集水样提高灵敏度至 $0.25r/l$ 。

由于萃取法所需設備简单，測定速度又快，精确度也能滿足水化学找矿的要求，因而可以認為是一种很值得推广的水化学分析方法。下面分別叙述天然水中重金屬总量、鋅、銅、鋁、砷的野外快速測定法。

## 水中重金屬总量的測定

### 1. 方法原理

根据銅、鉛、鋅等元素能与二苯硫代縮二胺基脲（简称打薩宗）反应形成紅色絡合物並能將其之萃取至四氯化碳中。測定的进行是根據混色法，在此法中过量未起作用的打薩宗不需除去，所得到的顏色为重金屬打薩宗盐的紅色与打薩宗溶液的綠色二者的混色。反应在 $PH \sim 5.8$ 时进行，此时銅为完全提取，鋅为不完全提取而鉛的提取則更不完全。天然水中含有能氧化打薩宗的物質（如鉄、亚硝酸、高錳酸根等）存在时可加入盐酸羟胺以防止打薩宗的氧化。

### 2. 適用条件

本法可用于測定天然水中 $2-20000r/l$ 的重金屬总量。方法的灵敏度可达 $2r/l$ 。

### 3. 試 剂

（1）二苯硫代縮二胺基脲（打薩宗）：为了增加反应的灵敏度必需进行市售打薩宗的純化以除去其中的氯化产物 $C_6H_5-N=N-CS-N=N-C_6H_5$ 。一般可用下法进行純化：称1克打薩宗溶于100毫升氯仿中，有不溶解物用玻璃过滤坩堝过滤，將溶液放入500毫升分液漏斗中，加入10毫升3%抗坏血酸（аскорбиновая кислота）与100毫升純化过的錳氯化鈉（1:100），振盪二分鐘。待液面分清后将下面的氯仿层經活塞移入另一分液漏斗中。並注意錳氯化鈉水溶液层中不要剩留有氯仿滴子。在盛氯仿的漏

斗中重复上述操作 4—5 次。

将含打薩宗的氫氧化鉍溶液收集在一起 (500 毫升分液漏斗中) 用 1:1 盐酸酸化並不断攪拌一直中和到打薩宗以絮狀沉出为止。所得到的固体打薩宗用滤紙过滤, 用含 1% 抗坏血酸的三次蒸餾水洗 2—3 次, 将聚集在滤紙上的沉澱放在空气中干燥。所得产物具有微晶結構。易于与滤紙分离並很好与很快地溶于四氯化碳。純化过的打薩宗固体应儲存于棕色广口瓶中放在暗处。

打薩宗 0.012% 四氯化碳溶液即称取上述純化过的固体打薩宗 0.06 克溶于 500ml 四氯化碳中。(用此溶液純化重金属总量及鋅的測定中所用的試剂)。

将上述溶液用  $\text{CCl}_4$  稀釋 10 倍即得打薩宗的工作溶液, 最好要每天新鮮配制。

(2) 醋酸盐緩冲液 PH~5.5: 混合 9 分 2N 的醋酸钠与 1 分 2N 醋酸 (5.7ml 冰醋酸以蒸餾水稀釋至 50ml 为 2N 之醋酸, 称 73.8 克醋酸钠溶于水並稀釋至 450ml 为 2N 之醋酸钠溶液)。連續数次用 0.012% 打薩宗溶液振盪使之純化, 直至有机液层呈綠色为止, 再用  $\text{CCl}_4$  洗至无色。

(3) 銅、鉛、鋅标准溶液 (Cu:Pb:Zn 混合液, 比例为 1:1:1) 0.3r/ml, 于 100ml 量瓶中用吸液管正确量入 10r Cu, 10r Zn, 10r Pb 然后用純化过的蒸餾水稀釋至刻度。

#### 4. 分析步骤

由于打薩宗的反应极为灵敏应特別注意到容器、試剂与蒸餾水的純度。容器在使用前用打薩宗来洗, 即在容器中放入 0.012% 打薩宗溶液, 振盪半分鐘, 一直洗到打薩宗的顏色不再变色为止。然后再用  $\text{CCl}_4$  与純化过的蒸餾水将容器洗净。

量取 10ml 水样放在 25ml 带玻璃塞的比色管中, 于水中加入 5ml 醋酸盐緩冲液, 混和后加入 2ml 0.0012% 打薩宗溶液, 搖盪一分鐘后比色。比色的进行是将所得顏色与同样处理的标准色阶的顏色进行比较。如果打薩宗溶液在搖盪后完全变紅, 则少取水样重新进行分析以得混色为止。由于本法对 Cu, Pb, Zn 不是完全提取因而建議不要深用打薩宗稀釋法。

如果打薩宗溶液未变色则取更大体积的水样重新进行分析。

量取 50ml 水样放在 125ml 分液漏斗中, 加入 5ml 醋酸盐緩冲液, 混和后加入 2ml, 0.0012% 打薩宗溶液, 搖盪一分鐘比色。

标准色阶为: 0 0.15 0.3 0.45 0.6 0.9 1.2

1.5 2.1 3 3.9 5.1 (单位为 r)

注: 如有氧化物存在需要加入 1ml 10% 盐酸羟胺时, 此盐酸羟胺溶液必須事先調节 PH 至醋酸盐緩冲液的 PH (~5.8)。

### 水中鋅的測定

#### 1. 方法原理

鋅的比色測定是根据鋅能与二苯硫代縮二胺基脲 (简称打薩宗) 反应形成紅色絡合物並能將之萃取至四氯化碳中。形成打薩宗鋅的反应在 PH~4.7 时进行。此时有硫代硫酸鈉存在以掩蔽对鋅的測定有干擾的元素, 在相当范围内可阻止銅、汞、銀、金、鈷、鉛和錳与打薩宗的反应。高量鉄的干擾可加盐酸羟胺或酒石酸鉀鈉除去。

#### 2. 適用条件

本法可用于測定天然水中 2~20000 r/l 的鋅含量。方法的灵敏度可达 2 r/l。水中銅含量不应超过鋅含量二倍以上否则会使結果增高, 因而需要事先进行銅、鋅分离。3 mg/l 下的鉄对測定沒有干擾, 超过 3 mg/l 以上时加入盐酸羟胺或酒石酸鉀鈉以阻止鉄的干擾。本方法的精确度为  $\pm 25\%$ 。

#### 3. 試 剂

(1) 0.0012% 二苯硫代縮二胺基脲之四氯化碳溶液 (同前)。(2) 醋酸盐緩冲液 (PH~4.7), 混合等体积之 2N 醋酸及 2N 醋酸钠 (57 毫升冰醋酸以蒸餾水稀釋至 500ml 为 2N 之醋酸; 称 82 克醋酸钠溶于水並稀釋至 500ml 为 2N 之醋酸钠溶液), 用 0.012% 打薩宗溶液提純。(3) 硫代硫酸鈉 25% 水溶液即 25 克  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  溶于 100ml 水中。(4) 盐酸羟胺: 10% 水溶液並將之調节至醋酸盐緩冲液的 PH (~4.7)。(5) 标准 Zn 溶液, 100r/l 称 0.0500 克分析純細粒狀鋅溶于 8ml 1:1 盐酸中, 將溶液移入 500ml 容量瓶中用水稀釋至刻度, 取此溶液 1ml 以 0.02N 盐酸稀釋至 100ml 为 1 r/ml 之工作溶液。

#### 4. 分析步骤

由于二苯硫代縮二胺基脲的灵敏度很高, 对于容器的洁净, 試剂与蒸餾水的純度一如水中重金属总量的測定中所述, 必需予以特別注意。

取 10ml 水样放在带有玻璃塞的 25ml 比色管中, 于水中加入 5ml 醋酸盐緩冲液, 混和, 加入 1ml 25% 硫代硫酸鈉溶液, 重新混和, 然后正确加入 2ml, 0.0012% 打薩宗溶液, 搖盪一分鐘后比色。如果水样的顏色比最純含量标准色阶的顏色还浅时, 取更多体

积的水样重新进行分析。

量取 50ml 水样放在 125ml 分液漏斗中，加入 5ml 醋酸盐缓冲液，混和，加入 1ml 25% 硫代硫酸钠溶液（所取水样中含铜量超过 2r 时应多加硫代硫酸钠溶液），重新混和，然后正确加入 2ml 0.0012% 打萨宗溶液摇匀一分鐘后比色。如在比色时发现颜色不正常有黄色时示有氧化物存在，此时应重新进行分析即在 50ml 水样中首先加入 1ml 10% 盐酸羟胺溶液然后一如上述步骤进行 Zn 的测定。如果比色时水样的颜色超过标准溶液的最高色阶的颜色，应重新少取水样进行分析而不应采用打萨宗稀释法，因为 PH~4.7 时对铜的提取是不完全的。

标准色阶为：0 0.1 0.2 0.3 0.5 0.75  
1 1.5 2 3 4 5 (单位为 r)

### 水中铜的测定

#### 1. 方法原理

比色测定铜是在氨溶液中根据铜与二乙基代氨基甲硫羧酸铜相互作用生成黄色的二乙基代氨基甲硫羧酸铜并用四氯化碳提取此化合物。比色的进行是将所得颜色与同样处理的标准溶液或与做造标准色阶的颜色进行比较。

#### 2. 适用的条件

本法可用于测定天然水中 2~20000 r/l 的铜含量。方法的灵敏度达 2r/l。在铜含量 >20 r/l 时，取 10ml 水样进行测定。在此情况下测定可在矿化度不超过 8 克/升的水中进行。20 mg/l 以下的铁，15mg/l 以下的锰，10 mg/l 以下的铅与锌对本测定没有干扰。

在铜含量小于 20 r/l 时，取 100 毫升水样进行测定。此时测定可在矿化度不超过 1.5—2 克/升的水中进行。10 mg/l 以下的铁离子，2 mg/l 以下的锰离子，1 mg/l 以下的铅与锌都对测定没有干扰。水中有有机物质的存在对测定有干扰。在强矿化或在含有机物质的水中测定铜时，四氯化碳层在摇后由于形成细小的不相混的滴状稳定的乳浊液因而而难与水层分开。此时可少取水样进行铜的测定。

#### 3. 试剂

- (1) 酒石酸铜钠溶液：50%水溶液即50克酒石酸铜钠溶于 100 ml 水中并在分液漏斗中加入少许二乙基代氨基甲硫羧酸铜与 CCl<sub>4</sub> 震摇纯化。(2) 氨水，不含重金属杂质。(3) 二乙基代氨基甲硫羧酸铜 0.1%水溶液，0.1 克此试剂溶于100ml 水中。
- (4) 氯化碳。(5)标准铜溶液，100 r/l 称 0.0500 克

纯铜丝溶于 5 毫升 1:1 硝酸中蒸发使干，加入 10 ml 1:1 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 并将溶液蒸发至三氧化硫白雾逸出为止。冷却后于容量瓶中稀释至 500 ml。取此溶液 1 毫升以 0.02N 盐酸稀释至 100 毫升为 1r/ml 之工作溶液。(6) 茴香兰 0.05% 水溶液。

#### 4. 分析步骤

测定水中微迹的铜时应该特别注意所用试剂，容器与蒸馏水的纯度。

取 10 毫升水样放在带有玻璃塞的 25 毫升比色管中，于水中加入 0.5ml 50% 酒石酸铜溶液，1 滴茴香兰溶液，加入氨水至水溶液呈蓝色，再加入 0.5ml 0.1% 二乙基代氨基甲硫羧酸铜与 1ml CCl<sub>4</sub>。将试管中的溶液猛摇一分鐘然后将所得的 CCl<sub>4</sub> 溶液的颜色与标准色阶的颜色相比较，此时自旁边观察 CCl<sub>4</sub> 的颜色。假如水样的颜色较相当于样品中 0.1r Cu 的标准色阶还浅时则重新进行测定。取更大体积的水样进行分析。

为此在 125ml 分液漏斗中加入 50ml 水样，加入 2ml 50% 酒石酸铜溶液。加入 4 滴 0.05% 茴香兰，用浓 NH<sub>4</sub>OH 调至蓝色，然后加入 1ml 0.1% 二乙基代氨基甲硫羧酸铜、1ml CCl<sub>4</sub>，猛摇一分鐘，待溶液分层后，将 CCl<sub>4</sub> 层放在比色管中与标准色阶比色。

标准色阶为：0 0.1 0.2 0.3 0.5 0.75  
1 1.5 2 3 4 5 (单位为 r)

### 水中铝的测定

#### 1. 方法原理

在酸性溶液中有弱还原剂如氯化亚锡存在时，五价铝与硫氰化钾(或铵)生成琥珀色或橙红色的硫氰化铝的络合物，用与水不相混的有机溶剂如异戊醇—四氯化碳混合液，乙醚或乙酸丁酯等进行提取后比色。

#### 2. 适用的条件

可用本法测定天然水中 2 r/l 以上的铝含量。硫氰化铝络合物用有机溶剂提取时，铁、铝、钛、锰、镍、钴都没有干扰。在所取测定用的样品中含铜量超过 25r 时在水液与有机抽取液的交界面上即有硫氰化铜的白色沉淀出现，此时可加 1 ml 硫脲即(10%)可免除此种干扰。某些元素如 Cr, V, W 等引起干扰的量在水化学找矿中极难遇到故可不予考虑。

#### 3. 试剂

- (1) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2:1)，混合二份浓硫酸与一份蒸馏水。(2) 异戊醇—四氯化碳混合液，混合等体

积之巽戊醇与四氯化碳。(3) 酒石酸鉀鈉 50% 溶液, (4) 硫氰化鉀溶液 25% 水溶液, 即 25 克 KCNS 溶解于 100 毫升蒸餾水中。(5) 氯化亞錫 20% 水溶液即 20 克  $\text{SnCl}_2$  溶解于 100 ml 2N HCl 中。每週配制一次。(6) 硫脲 10% 水溶液, (7) 标准鉍溶液 0.01% 称 0.075 克分析純  $\text{MoO}_3$  溶于少量氫氧化鈉稀溶液中, 稀釋至数十毫升, 加入盐酸直至溶液呈酸性, 稀釋至 500 毫升。取此溶液 1 ml 以 0.02N 盐酸釋至 100 ml 得 1 r/ml 之工作溶液。

#### 4. 分析步驟

取 50 ml 水样放在 125 ml 分液漏斗內, 加入 2 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2:1) 混合, 加入 2 ml 巽戊醇——四氯化碳混合液, 搖盪 1 分鐘。待液面分清后棄去有机层。如果有有机层有顏色用巽戊醇——四氯化碳溶液重复提取至有机层无色为止。

于分液漏斗的溶液中加入 1 ml 50% 酒石酸鉀鈉溶液, 2 ml 25% KCNS 溶液与 1 ml 20%  $\text{SnCl}_2$  溶液, 每加入一种試剂即应将液体混和。然后正确地加入 1 ml 巽戊醇——四氯化碳混合液, 将漏斗中的液体搖盪一分鐘。待液面稍分清后将有机层倒入比色管中比色。

标准色阶为: 0 0.1 0.2 0.3 0.5 0.75

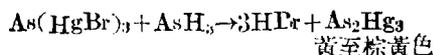
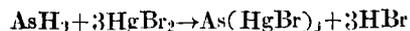
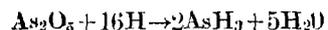
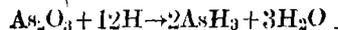
1 1.5 2 3 4 5 (单位为 r)

### 水中砷的測定

#### 1. 方法原理

比色法測定砷是在盐酸或硫酸溶液中氫的作用下将砷还原成气态的砷化氢 ( $\text{AsH}_3$ ), 此气体用溴化汞或氯化汞試紙吸收生成黃至棕黃色的砷化汞色斑, 比較試紙上斑点的顏色以確定砷的含量。

反应式为:



如果所得到的有色化合物用碘化鉀溶液处理时則由于形成相当的碘衍生物而使顏色强度增大。

为了消除  $\text{SbH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{PH}_3$  与溴化汞試紙的作用可使混有这些气体的砷化氢事先通过盛有浸透醋酸鉛的玻璃絲的管子以消除其干擾作用。

如果在天然水中砷含量很少时 (<4r/l) 則需事先在弱酸的环境中用二氧化錳共沉澱法濃縮, 此时錳

与砷一起完全共沉澱于二氧化錳沉澱上。

#### 2. 方法適用的條件

当天然水中砷含量不超过 100 r/l 时此法可測定  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{As}^{5+}$  的总量。当砷含量超过 100 r/l 时, 必需事先将分析水样稀釋。应用本法直接測定的灵敏度为 4 r/l。採用預先濃集水样的二氧化錳共沉澱法时, 灵敏度可达 0.25 r/l, 100 mg/l 以下的  $\text{H}_2\text{S}$ , 3ug/l 以下的錳, 100 mg/l 以下的磷对測定无影响。

#### 3. 儀器與試劑

儀器請參考本所: “測定土壤及岩石中砷的野外快速分析方法” 一文中所述。

試剂: (1) 1:1  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 。(2) 固体氯化亞錫, (3) 錳粒: 不含砷, 如果表面被氧化則在使用前需用 1:3 HCl 洗滌。(4) 醋酸鉛, 玻璃絲: 5 克  $\text{Pb}(\text{AC})_2$  溶在 100 ml 水中, 再加 2 ml 醋酸使溶液澄清。將玻璃絲在此溶液中浸透, 干后即可应用。(5) 溴化汞試紙, 取溴化汞 5 克溶在 95 ml 酒精中。將紙密均匀的定性滤紙很快地通过此溶液使之均匀的潤湿, 將滤紙懸掛在木架上空气干燥, 待干后切去四边濃度不均匀的部分約 1.5~3cm。然后将滤紙切成 1cm<sup>2</sup> 的小方片, 切时应保持方向一致。將切好的溴化汞試紙保存在暗处不要見光以免溴化汞分解。(6) 砷的标准溶液: 0.1320 克  $\text{As}_2\text{O}_3$  溶于 5 ml 10% 氫氧化鈉溶液中。用水稀釋至 100 ml, 此溶液每毫升含有 100 r 的砷。取此溶液 1 ml 于 100 ml 量瓶中加入 2 滴 10% 氫氧化鈉溶液然后用水稀釋至刻度即为 1 r/ml 之工作溶液。

#### 4. 分析步驟

首先准备好測定砷用的儀器裝置, 在玻璃管中放入浸透醋酸鉛的玻璃絲, 在塑料做的螺絲帽中压入溴化汞試紙。于 60 ml 广口瓶中量入 25 ml 水样, 盆边攪拌加入 1:1 硫酸 6 ml 及少量固体氯化亞錫。然后再加入 2~6 克不含砷的錳粒 (視錳粒表面积的大小而定) \* 並很快用預先裝好溴化汞試紙的斑点儀器严密裝于广口瓶上。在室溫放置三小时並間或搖盪使之作用完全, 然后取出試紙將所得斑点与同样条件下制得的标准溶液的斑点或人工标准斑点进行比较。

标准色阶为: 0 0.25 0.5 1 2 3 5 (单位为 r)

如果没有呈現顏色斑点时必需用二氧化錳共沉澱法預先濃集水样。(此处从略)

\* 測定完毕后应将 Zn 粒洗淨, 放在器皿中使下可供下次試驗之用。