测定天然水中微跡鎳的地球化学野外方法

地質部物探研究所化探室

天然水中的鎳含量，根据一些不完备的資料估計約为十亿分之几，通用的丁二肟測定方法須經过事先濃縮再在水液相內显色的步驟始能測定如此低的鎳含量，故不适于在野外直接使用。由于这一原因，过去一直缺少一个能直接在野外測定天然水中微跡鎳的快速而簡单的方法〔1〕。在国內所进行的水化学探矿工作中已經提出了制定直接測定天然水中微跡鎳的快速方法的要求〔2〕。

鎳能与呋喃二肟形成可溶于有机溶液並呈現黃色的絡合物，此反应极灵敏。在有机液內能用肉眼檢出0.2*ppm*的Ni。已根据此一反应制定出測定鎳的新的比色方法〔3，4，5，6〕。在本文作者之一过去的工作中〔6〕改善了α—呋喃二肟法測定鎳的条件，解决了銅的干扰問題，因而使这一方法有可能推广使用。目前所制定的測定天然水中微跡鎳的方法，即以作者之一过去的工作为基础而提出的。

根据作者之一的实驗，使用2毫升氯仿提取Ni(Ⅱ)，α—呋喃二肟絡合物，可用肉眼檢出低达0.2γ的Ni。当Ni含量达0.5γ时，可在氯仿液內生成可靠而显著的淡黃色，故欲在天然水中測出0.002*ppm*的鎳，並获得可靠的結果，就需用200毫升水样，用2毫升氯仿提取Ni(Ⅱ)α—呋喃二肟的絡合物。这样的提取极不完全，根据Gahler〔3〕，水液相为60毫升，有机液相为5毫升时，Ni的回收率为100%，而当水液相为150毫升，有机液相为5毫升时，回收率仅为63%，此时我們所遇到的並非单純Ni(Ⅱ)α—呋喃二肟在有机液相与水液相內的分配問題，而是一个提取效率的問題，在水液相体积极大，而有机液相体积极小时提取效率在很大程度上决定于氯仿小滴与水液的接触机会，此机会随搖盪的时間及猛烈程度而有很大变化，故用小体积的氯仿在大体积水溶液中提取Ni(Ⅱ)α—呋喃二肟时，不唯提取率很低，且重現性亦极差。另外在野外工作时，为提取200毫升水样中的鎳，需使用較大的器皿（500毫升分液漏斗），携带及操作皆甚不便利。

由于上述原因，有必要制定出一个更有效的新的提取技术，作者在本文中所提出的提取方法可称之为累加提取方法。此系将水样分成50毫升的数份，連續加入与同一氯仿溶液相搖盪，这样則水液始終保持着不大的体积，因而提高了提取效率，解决了上述提取不完全的困难。用此方法在200毫升水样中可以可靠的檢出0.002*ppm*的Ni。

此种提取方法亦可应用于測定天然水中其它微跡金屬含量。

試剂及設备

标准鎳溶液（儲存液）100*γ/ml*，称取0.100克純鎳絲溶于少量硝酸中，蒸发至干，加入2毫升6N盐酸，溶解后稀釋至100毫升。

标准鎳溶液（工作液）1*γ/ml*，吸取1毫升标准鎳儲存液于100毫升容量瓶中，用0.1N稀盐酸稀釋至刻度。

α—呋喃二肟的酒精溶液，0.1%；

酒石酸鉀鈉，化学純，10%水溶液；

盐酸羥胺，化学純，5%水溶液；

硫代硫酸鈉，化学純，20%水溶液；

氯仿，化学純；

銨水，6*m*；

酚酞指示剂，0.1%酒精溶液。

提取器，系用普通125毫升梨形分液漏斗改制而成，在分液漏斗側面焊結一支10×40毫米的支管，可参閱图1。

量筒　50毫升，1个。

燒杯　100毫升，4个，为携带时节省地位亦可装备一套100，150，200，250毫升的燒杯，套置在一起。

移液管，5毫升，直形帶刻度，4支。

滴定管，25毫升，2支。

滴瓶　30毫升，2个。

帶玻塞比色管，25毫升，10支。

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

分 析 步 驟

用量筒量取50毫升水样，倾于100毫升燒杯中，加入5毫升10%酒石酸鉀鈉溶液，2毫升5%盐酸羥胺溶液，2滴酚酞，逐滴加入6*m* 銨水，直至溶液呈淡紅色，（PH8.0—9.5），加入4毫升20%硫代硫酸鈉，4毫升α—呋喃二肟的酒精溶液，将溶液傾入提取器中，加入2.5毫升氯仿，猛烈搖盪半分鐘，待氯仿液下沉后，将提取器傾斜，使氯仿流入支管，打开活塞，放去水溶液，但保留最后之1—2毫升，使漂浮于水液面上的氯仿滴不致損失，如氯仿內已呈显著的淡黃色，即可将之放入比色管內与标准系列进行比較，如氯仿液內无色，或顏色不够显著，可再用量筒量取50毫升水样，按上法加入酒石酸鉀鈉，盐酸羥胺，調节PH，加入硫代硫酸鈉及α—呋喃二肟后，将水溶液傾入提取器內，加入0.5毫升氯仿，並将支管內原存的氯仿傾入水液中，再猛烈搖盪进行提取，此項操作可連續进行，直至氯仿液內呈現明显的淡黃色为止。

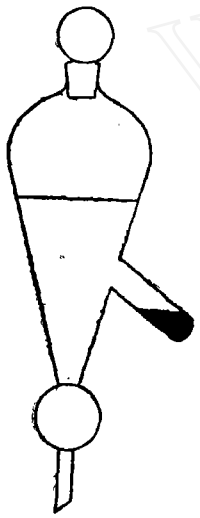

图 1. 累加提取器

每加一次水样（50毫升），須加0.5毫升氯仿，以大致补償氯仿由于溶解于水而遭受的損失。

标准系列的配制：自滴定管內放入标准 Ni 溶液（1*r*/*ml*）0.25，0.5，1，1.5，2 毫升于带塞比色管中，加水稀釋至5毫升，加入1毫升酒石酸鉀鈉，0.5 毫升5%盐酸羥胺，1滴酚酞指示剂，加入 6*m* 銨水将 PH 調至8—9.5，加入1毫升20%硫代硫酸鈉，2毫升α—呋喃二肟的酒精溶液，2毫升氯仿。猛烈搖盪半分鐘。

用此法所能測出的水样中 Ni 含量的下限如下：

加入水样量	灵敏度（氯仿呈明显的淡黃色）
1×50	0.01*ppm*
2×50	0.005*ppm*
3×50	0.0025*ppm*
4×50	0.001*ppm*

实 驗 結 果

在蒸餾水* 中加入一定量的 Ni，用累加提取法进行測定，其結果見表1。

表 1

水样量（毫升）	加入Ni量（r）	測出Ni量（r）
1×50	4.0	4.0
2×50	4.0	4.0
3×50	4.0	4.0
4×50	4.0	4.0
4×50	1.0	1.0
4×50	0.5	0.5

为了将累加提取結果与在大体积水溶液中一次提取結果进行比較，取蒸餾水 100, 150, 200 毫升，在其中各加入4*r* Ni，分别加入10% 酒石酸鉀鈉10, 15及20毫升，5%盐酸羥胺 4, 6 及8毫升，酚酞 4, 6及8滴。逐滴加入銨水将PH 調至 8—9.5，加入20%硫代硫酸鈉8, 12及16毫升，α—呋喃二肟8, 12及16毫升，傾于500毫升分液漏斗中，加入氯仿 3, 3.5 及4毫升，猛烈搖盪2 中分鐘。待液面分清后再加入2毫升氯仿**，稍搖匀，用一小团棉花塞在分液漏斗頸內，将氯仿液滤入比色杯中，在CΦ—4型分光光度計上測量其消光率，使用波长为438*mm*細縫 0.1*mm*，

另取蒸餾水50, 100, 150, 200毫升，在其中各加入4*r*Ni，在提取器內进行累加提取。每次取水50毫升，操作步驟同前，在最后所得氯仿液內亦加入2毫升氯仿稀釋，並滤入比色杯，在分光光度計上測量其消光率。

所得結果見表2及图2。

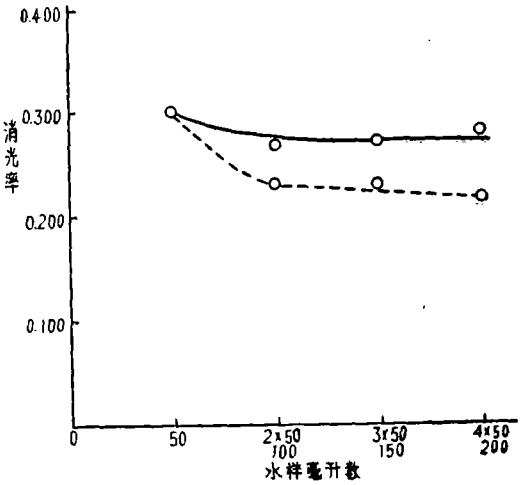

图 2. 累加提取Ni与一次提取Ni所得結果的比較
——○——○—— 累加提取
……○……○…… 一次提取

* 所用在玻璃器皿內餾出的一次蒸餾水，用提取法进行四次提取，在分光光度計上測量結果含有鎳

** CΦ－4型分光光度計的比色杯容量約为3—4毫升故加2毫升氯仿稀釋，便于进行測量。

（下轉第26頁）

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

压力足，能充分排出岩粉，減少事故，給切削具創造有利剋取条件。

4. 軸心压力和防止合金脫落崩刃問題。軸心压力开始由輕到重，鑽进加压不能忽大忽小，深井时可达900公斤，加压均匀，給进把一个回次应由一人操作，淺井时最大压力达1200公斤。合金出刃底出刃2.5—3公厘，外出刃1公厘，內出刃1.5公厘。

为了防止合金脫落崩刃，应加强質量檢查制度，出刃高度相同，並禁止用榔头鉗子撞碰合金。如井內有崩刃合金、鑽粒、杂物等一定要扫淨，降机上鑽桿必須使用升降机和給进把緩緩降下，特別是岩石硬、岩粉少时更应注意。

採取岩心时，用鉛綫与石粒混合採取，操作正确时可保百分之百採上来，而且很牢固。

三、小口徑鑽粒鑽進的操作技術

鑽粒鑽进規范

(9—10級岩石)

井　徑 (公厘)	双次投量 (公斤)	时　間 (小时)	水　量 (公升/分)	压　力 (kg/cm^2)
75	①2.5—3 ②1.5—1.2	3—3.5	35—25	30—35
58.5	①2—2.5 ②1—1.5	2.5—3	30—20	〃

1. 投砂量：在小徑鑽进中以分两次投砂为宜，因为一次供給鑽粒，投砂多，水量不易掌握，岩矿心磨損大，岩心呈錘体上細下粗，效率低。

2. 水量：鑽进中两次定水，即中途調整一次，保持井徑一致，其水量可事先找好水，即未合立軸前，从机上鑽桿定好送水量，这样就免于在井內找水不均，影响效率。

3. 压力：使用鋼絲繩或經过热处理的鑽粒，其压力为30—35公斤/平方公厘，即75公厘总压力480公斤—560公斤，58.5公厘总压力330公斤—385公斤。

4. 鑽头水口200—220%，这样可以增加純鑽时間，水量易掌握，鑽粒不易排起。

5. 井內清洁：鑽粉应保持在0.1米以下，这是防止事故的关鍵措施。

6. 採岩心时送水量先小后大，逐步增加，鉄絲与石粒混合採岩心，防止鑽粒採岩心造成夾鑽事故。

7. 鑽进中如阻力較大，不可强行开車，上下活动緩緩开車，正常鑽进中开半付皮帶，傳动皮帶不易过紧，井內发生異状时应及时关車。

8. 鑽头壁厚：75公厘的鑽头以12%—15%为适当，58.5公厘的鑽头以10%—12%为适当。

9. 水泵作用良好，保持足够水量水压。

10. 鑽具下鑽前要細致檢查是否有損坏地方。

(上接第20頁)

表 2

水样量（毫升数）	消　光　率
100	0.231
150	0.225
200	0.221
1×50	0.302
2×50	0.270
3×50	0.271
4×50	0.277

結　論

1. 制定了应用α—呋喃二肟測定天然水中微跡Ni的地球化学野外方法，採取水样200毫升，可以极可靠的檢出低至0.002*ppm*的Ni。

2. 提出了一种新的提取技术——累加提取方法，並設計了相应的仪器，使用此种技术可以显著的提高提取效率，使得測定的誤差在标准系列讀数一級之內，实际的回收率达90%，所用設备体积大大縮小，适于野外工作要求。

參考文献

〔1〕 Т. П. Попова, Современные методы полевого определения микроэлементов в природных водах при гидрохимических поисках, Геохимические поиски рудных месторождений, pp 337—43, Гост. 1957.

〔2〕 丁淇、艾貽年，用水化学方法普查鎳矿，地質与勘探，20, 1958.

〔3〕 A. R. Gahler, A.M. Mitchell, Colerimetric detesmination of nickel with α—furildioxime. Anal. Chem. 22, 500, 1951

〔4〕 В. М. Пешкова, Г. А. Гончарова, Е. А. Грибова, α—Фурилдиоксим как реактив для весового и колориметрического определених никеля. Ж. anal. хим, 8, 114, 1953.

〔5〕 C. G. Taylor, Determination of small quantities of nickel with α—furil dioxime, Analyst, 1, 369, 1956.

〔6〕 謝学錦，測定土壤及岩石中鎳含量的地球化学野外及室內快速比色方法，地球物理探矿研究所实驗报告，1958（未刊稿）

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net