

离子选择电极在化探找矿中的应用

——岩石、土壤中氟、氯(溴)、碘的连续测定

王真光 符中其

概 况

离子选择电极是一种新的电化学分析工具。

由于它具有简单、快速、灵敏、选择性好等优点,因此在工农业生产、医药卫生、环境保护以及工业过程的自动控制等方面,都得到了广泛的应用。

近年来,离子选择电极开始用于地质找矿,并已取得了初步成效,(例如,用离子

选择电极测定土壤、岩石中的氟、氯(溴)、碘)从而为化探在厚层覆盖条件下寻找盲矿,特别是某些热液矿床,提供了一个新的有效手段。

目前国内已正式生产多种离子选择电极及其配套设备,使这一分析方法进入了一个新的发展阶段。

国产GSP—76—01型离子选择电极的性能见下表。

电 极 名 称	形 态	pH范 围	工作温度, °C	测量范围(克分子)	主要干扰离子
氟离子选择电极	全固态	加TISAB*	0~80	$10^{-1} \sim 10^{-6}$	氢氧根
氯离子选择电极	"	2~12	0~80	$10^0 \sim 5 \times 10^{-5}$	碘、溴、硫、铍
溴离子选择电极	"	2~12	0~80	$10^{-1} \sim 5 \times 10^{-5}$	碘、硫、铍
碘离子选择电极	"	2~12	0~80	$10^{-1} \sim 5 \times 10^{-7}$	硫、氟
汞离子选择电极	"	2~12	0~80	$10^{-2} \sim 10^{-8}$	硫、碘
氟根离子选择电极	"	中性或碱性	0~80	$10^{-1} \sim 10^{-8}$	硫、碘
硫离子选择电极	"	2~12	0~80	$10^{-1} \sim 10^{-7}$	汞、铜
银离子选择电极	"	2~12	0~80	$10^{-1} \sim 10^{-7}$	汞、铜
铅离子选择电极	"	3~11	0~80	$10^{-1} \sim 5 \times 10^{-7}$	硫、银、铜、汞
铜离子选择电极	"	3~11	0~80	$10^{-1} \sim 5 \times 10^{-7}$	硫、银、汞
镉离子选择电极	"	2~12	0~80	$10^{-1} \sim 5 \times 10^{-7}$	硫、银、铜、汞
钾离子选择电极	PVC膜	2~12	0~50	$10^{-1} \sim 10^{-5}$	铍、硫
钙离子选择电极	PVC膜	3~8	0~50	$10^{-1} \sim 10^{-5}$	锌、亚铁、钡、镁
钠离子选择电极	玻璃膜	2~12	0~80	$10^{-1} \sim 10^{-5}$	
铵离子选择电极	透气膜	7~13	0~50	$10^{-2} \sim 10^{-6}$	
平板 pH 电极	玻璃膜	2~11	0~80	pH 3~11	
硝酸根离子电极	液 膜	2~11	0~50	$10^{-1} \sim 10^{-5}$	碘、溴、氯、高氯酸
硝酸根离子电极	全固态	2~12	0~80	$10^{-1} \sim 10^{-8}$	碘、溴、氯、高氯酸

*TISAB为离子强度调节缓冲液。

离子选择电极所用仪器比较简单, 仅需配用一台高阻直流毫伏计。国产DD-2型电极电位仪、PXD-2型通用离子计(精度1mv)以及PZ-5、PZ-8直流数字电压表(精度0.1mv)均可代用。测定装置见图1。

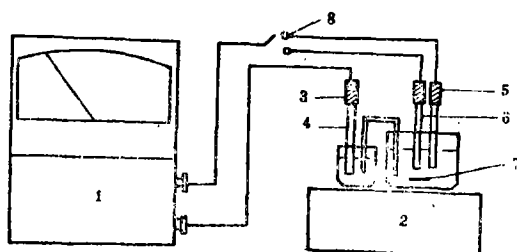


图1 离子电极测定装置示意图
1 离子计; 2 磁力搅拌器; 3 甘汞电极; 4 盐桥; 5 氟电极;
6 盐桥; 7 搅拌棒; 8 控制开关

原理

离子选择电极的应用基础是测定电极在溶液中的薄膜电位。但薄膜电位不能直接测定, 所以要将离子选择电极与参比电极(通常采用甘汞电极)组成原电池, 进而测量其电池的电动势。

电池的电动势与溶液中被测离子的活度, 在一定范围内符合能斯特方程式:

$$E = E_{\text{膜}} - E_{\text{参}} = E^{\circ} - E_{\text{参}} + \frac{2.303RT}{nF} \log a_i$$

$$\text{即 } E = E^{\circ}_{\text{参}} + \frac{2.303RT}{nF} \log a_i \quad (1)$$

当被测离子和干扰离子同时存在时, 其电位通常以下式表示:

$$E = E^{\circ} + \frac{2.303RT}{nF} \log [a_i + k_{ij}(a_j)^{n/m}] \quad (2)$$

式中, k_{ij} —选择常数; R —气体常数; T —绝对温度; F —法拉第常数; i —被测离子; a_i —被测离子的活度; n —被测离子的价数; j —干扰离子; a_j —干扰离子的活度; m —干扰离子的价数。

k_{ij} 是溶液的组成和离子强度二者的函数。 k_{ij} 愈小, j 离子引起的干扰就愈小, 则电极对被测离子的选择性也就愈高。

实际上, 式(2)中 $k_{ij}(a_j)^{n/m}$ 这一项

是很小的, 可忽略不计, 而用(1)式代之。

由公式中可以看出, 温度影响电位, 测定过程中应当控制温度一致。

当试液中被测离子的浓度较低和离子强度恒定时, 活度便可近似地看作浓度。因此在25℃时, 式(1)可简化为:

$$E = E^{\circ} + 59.16 \log C \quad (3)$$

即在一定条件下, E 与 $\log C$ 呈线性关系。因此, 按照预先制作的工作曲线, 便可求出被测离子的浓度。

实验

(一) 仪器和试剂

仪器

1. CSB-F-1型氟离子选择电极 (长沙半导体材料厂)
2. GSP-76-01型氯、溴、碘等离子选择电极 (江苏泰县无线电厂)
3. 参比电极, 217型甘汞电极 (上海光学仪器厂)
4. PHM52型数字pH计 (丹麦)
5. DD-2型电极电位仪 (江苏泰县)
6. GSP-76-02型磁力搅拌器 (江苏泰县)

试剂

1. 碳酸钠—碳酸钾—氧化锌混合熔剂 (6:3:1) 或碳酸钠—氧化锌 (8.5:1.5) 混合熔剂。于瓷研钵中研细、混均。

2. 柠檬酸钠—硝酸钾缓冲溶液 (pH5.5~6.0)。60克柠檬酸钠和20克硝酸钾溶于800毫升蒸馏水中, 用1:1硫酸调节pH5.5~6.0, 加水稀释至1升。

3. 氟、氯、溴、碘标准溶液。分别配制含F1.0毫克/毫升, 含Cl10毫克/毫升, 含Br1毫克/毫升、含I1毫克/毫升的标准溶液, 用前稀释。

4. 所用试剂均须分析纯, 硫酸、氢氧化钠、碳酸钠尽量采用优级纯。

(二) 样品分析

取1克试样于事先放有4~5克混合熔剂的30毫升瓷坩埚中, 搅匀, 再盖上少许碳酸氢钠 (0.5~1克), 置于已升至720℃的马弗炉中, 恒温灼烧30分钟。取出, 稍冷后, 加水浸取, 用玻棒将结块捣碎, 置沸水

浴中浸取。滴入 2~3 滴 0.1% KMnO_4 溶液，至紫红色，保温 5~10 分钟，使 I^- 氧化为 IO_3^- （若不测溴，可免去此步骤）。若紫红色退去，应补加 KMnO_4 ；若试液变绿，可滴加数滴无水乙醇。取下后，用蒸馏水洗净 50 毫升比色管中，稀释至刻度。充分搅匀，放置过夜或过滤。

1. 氟、碘、氯连测：吸取上述清液 10 毫升于 25 毫升刻度比色管中，加溴甲酚绿指示剂 1 滴，新配的 2% 亚硫酸钠溶液 0.40 毫升，用 1:1 H_2SO_4 中和至黄色，再用稀 NaOH 释至兰绿色，然后再加 1 滴 10% H_2SO_4 ，兰绿色一消退，即加 5 毫升缓冲液，用水稀释至 20 毫升，摇匀。倒入 25 毫升烧杯中，放一粒搅棒，将予先经过活化的氟、碘电极插入，以甘汞电极作参比，拨动转换开关，同时测定氟和碘。然后换上氯电极测定氯。

2. 溴的测定*：另取 10 毫升清液，于 25 毫升比色管中，加一滴百里兰指示剂，用 H_2SO_4 和 NaOH 调节 pH 5~6，加缓冲液 4~5 毫升，用水稀释至 20 毫升，摇匀，用溴电极测定溴。

记录溶液的电位值，从标准曲线上查出氟、氯、溴、碘的含量，按下式计算结果：

$$X(\text{ppm}) = \frac{V_{\text{浸}} \times V_{\text{测}}}{G \times V_{\text{分}}} \times C$$

式中，X—氟、氯、溴、碘；C—从标准曲线上查出的含量（微克/毫升）；G—样品重量（克）； $V_{\text{浸}}$ —浸取液的总体积（毫升）； $V_{\text{测}}$ —测定溶液的体积（毫升）； $V_{\text{分}}$ —分取试液的体积（毫升）。

3. 标准曲线的制作：取 10 毫升空白试液，按照试样的操作步骤，调节酸度，加缓冲溶液后，采用连续加入法分别制作氟、氯、溴、碘工作曲线。以电位为纵坐标，氟、氯、溴、碘的浓度（微克/毫升）为横坐标，在单对数坐标纸上作曲线。

效 果

用卤素作为指示元素，在厚层覆盖条件下找盲矿，目前正处在摸索阶段。我们曾在甘肃、江西、广西、湖北、吉林和辽宁的一些已知矿床上进行了试验，取得了一定成效，其中两个较突出的例子示于图 2、图 3。

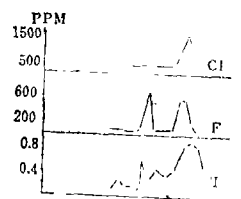


图 2 某金矿 44 剖面卤素异常示意图

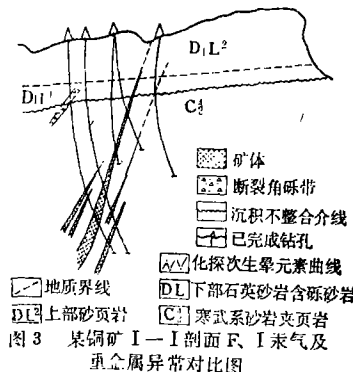
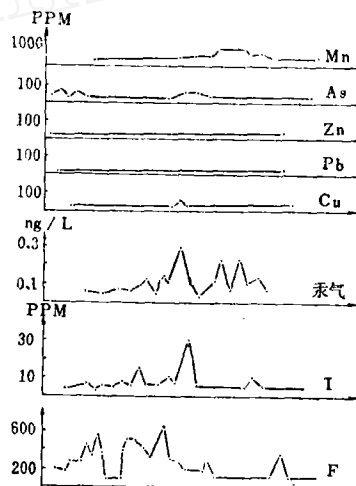
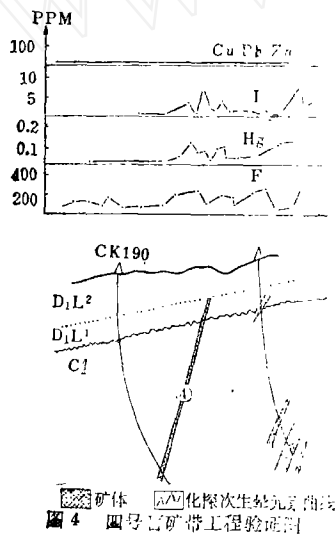


图 3 某铜矿 1—1 剖面 F、I 汞气及重金属异常对比图

*若碘含量大于 10 ppm 时，氯也在此测定。

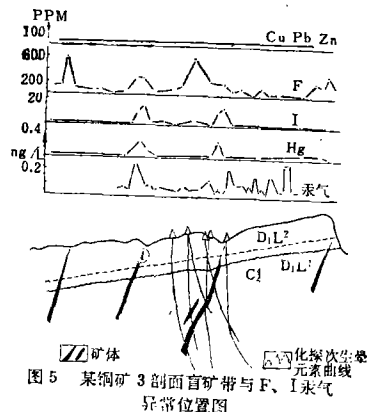
两江铜矿产于寒武系地层，其上部的莲花山组盖层厚达100多米，一般金属元素Cu、Pb、Zn、Mn、Ag在地表均无异常反映，故用常规化探方法难以开展工作。我们配合广西冶金地质272队，采用卤素和汞气测量相配合的方法，在两江外围地区作了面积性试验，取得良好的找矿效果。从已知区试验看，盲矿和构造部位均有氟、碘、汞异常反映，而在盲矿体上方，则主要出现它们的综合异常。通过未知区的钻探验证，证明后一类异常见矿的可能性很大。如1—1剖面，原来并未予测出④号盲矿带，但其上方却出现明显的氟、碘、汞综合异常，且呈带状分布，经CK190钻孔验证，见到了富矿体（图4）。3号剖面与1—1剖面相隔100米，两者异常出现的位置相对应，且异常相类似，证实了④号矿带的存在（图5）。



另外，在0—1剖面上方，氟、碘、汞气均无异常，仅根据构造条件布钻，没有见矿。这就从两方面证实了在两江地区运用氟、碘、汞气测量找铜矿，是行之有效的。

讨 论

本法存在的主要问题是 S^{2-} 、 Ag^{+1} 对氯、溴、碘电极的影响和 Al^{+3} 对 F^{-1} 的干



扰。 $I^{-1} > 0.05$ 微克/毫升时，Br的测定也受到严重干扰。 Cl^{-1} 、 Br^{-1} 、 I^{-1} 对 F^{-1} ， F^{-1} 和 Cl^{-1} 对 I^{-1} 、 Br^{-1} 均不干扰。 I^{-1} 对 Cl^{-1} 虽稍有影响，但一般岩石、土壤中含碘极微，而氯则较高，故其影响可忽略不计。

本法采用碳酸盐—氧化锌烧结样品，故硫已被氧化为硫酸锌。银及多数金属阳离子在浸取时以氢氧化物和氧化物形式沉淀，唯铝为两性，小部分进入溶液，对 F^{-1} 测定有影响。但试验证明，用碳酸盐—氧化锌烧结后，转入溶液的铝不超过试样含铝量的5%，采用大体积稀释时，铝的沉淀更完全。加入5毫升柠檬酸盐缓冲液，足以掩蔽部分转入溶液中的 Al^{+3} 。在浸取时，加入高锰酸钾将 I^{-1} 氧化为 IO_3^{-1} ，可消除 I^{-1} 对 Br^{-1} 、 Cl^{-1} 的干扰。

溶液的pH值对电极也有影响。pH = 4~6时，氯、溴、碘电极的电位较稳定。氟电极要求的pH值较严：pH > 8， OH^{-1} 干扰 F^{-1} ，使结果偏高；pH < 4， H^{+1} 与 F^{-1} 结合，生成HF或 HF_2^{-1} ，使结果降低。最佳的pH值范围是5~7。为保证 F^{-1} 与 Cl^{-1} 、 Br^{-1} 、 I^{-1} 能在同一次试验中测定，本法选择pH = 5.5~6。

采用离子选择电极测定岩石、土壤中的F、Cl、Br、I，其灵敏度（ppm）为：F—50，Cl—200~500，Br—20，I—0.5~1。根据岩石中Cl、Br的克拉克值，电极的灵敏度仍需进一步提高。