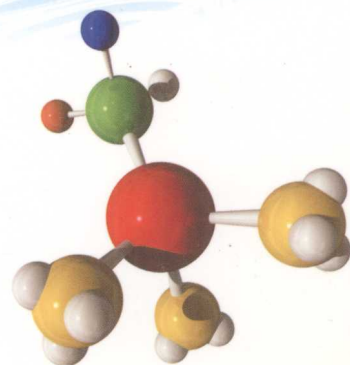


中国地质大学学术著作出版基金资助

元素现场快速分析方法的研究及应用

盛绍基 戚文玲 杨 祥 黄慧萍 著

中国地质大学出版社



中国地质大学学术著作出版基金资助

元素现场快速分析方法 的研究及应用

盛绍基 戚文玲 杨 祥 黄慧萍 著

中国地质大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

元素现场快速分析方法的研究及应用/盛绍基,戚文玲,杨祥,黄慧萍著. —武汉:中国地质大学出版社,2004.12

ISBN 7-5625-1970-6

I. 元…

Ⅱ. ①盛…②戚…③杨…④黄…

Ⅲ. 元素-快速分析-方法-应用

Ⅳ. O652

元素现场快速分析方法的研究及应用 盛绍基 戚文玲 杨祥 黄慧萍 著

责任编辑:段连秀

技术编辑:阮一飞

责任校对:张咏梅

出版发行:中国地质大学出版社(武汉市洪山区鲁磨路388号)

邮编:430074

电话:(027)87482760

传真:87481537

E-mail:cbb@cug.edu.cn

经 销:全国新华书店

http://www.cugp.cn

开本:787毫米×1092毫米 1/16

字数:250千字 印张:9.25 图版:4

版次:2004年12月第1版

印次:2004年12月第1次印刷

印刷:中国地质大学出版社印刷厂

印数:1—700册

ISBN 7-5625-1970-6/O·66

定价:25.00元

如有印装质量问题请与印刷厂联系调换

前言

长期以来, 在我国的地质找矿中都是将野外采集的矿石样品送到省局岩矿测试中心或地质队化验室进行分析测试, 其中包含着样品运输、加工、称样、矿石分解、测定、数据处理, 到最后发测试报告等一系列环节, 而且, 所测试的元素往往很多, 矿种也较复杂, 所用的测试仪器及方法多种多样。而在一些交通工具发达的国家和地区, 采用的是热气球或直升飞机, 将研制的各种小型测试仪器送到野外现场进行岩矿测试。但由于其价格昂贵, 则大多数地区难以做到。这样就使得提交测试结果所需的时间较长, 其分析成本也较高。针对以上情况, 笔者为实现快捷、低廉的野外现场测试目标, 进行了多年的研究, 建立了多种简便、快速、微型、经济, 适于野外现场测试的分析方法。如微珠比色法, 微量滴定法, Au、Ag 和 Cu 试纸法, 以及野外现场矿石分解方法。

微珠比色法是采用均相显色、异相析出的技术, 将萃取比色的有机相体积浓缩到 $10\mu\text{L}$ 左右来进行目视比色。它将其原显色体系的灵敏度提高了 2~3 个数量级, 该方法适于低品位矿石以及水样中痕量元素的测定。它大大减少了试剂用量, 其比色这一步的成本低于一分钱, 故有人称之为“一分钱的比色法”。

微量滴定法是一种将通用的、可靠的常量滴定改为微量滴定的方法。它可以节省大量试剂, 降低成本, 减少对环境的污染, 同时, 也保留了容量分析法的准确度。该方法适于野外高品位的矿石样品的测定。

Au、Ag 试纸法是一种类似于用 pH 试纸来测定 pH 值的方法。它选用鸡蛋皮为吸附材料、显色载体, 并借此来进行目视比色。Cu 试纸法是用特制滤纸吸附、显色和比色的方法。这些方法基本上体现了微量分析技术和原理。笔者认为, 微量化学和微量分析是减少污染、减低成本、具有前途的研究内容, 特别适合于野外现场测试。并且, 在设计这些方法中, 尽可能地考虑使用一种显色剂、同一种材料做吸附剂、同一类测试方法测更多的元素以及用同一类溶样技术等, 力求减少野外携带试剂的种类和数量。当然, 在我们涉及的诸多方法中, 有些方法也许能在地质、矿山、环保测试中得到应用; 有些方法也许还有些局限, 有待于进一步完善、改进和扩大; 也许目前有更为快速简便的方法。不管怎样, 值得高兴的是这些方法和每一个数据都是我们师生从实验中得出来的, 它凝结了 20 多年来师生们辛勤的劳动和心血, 是一些最为原始的资料和经验的总结。

参加这项研究工作的还有: 陈飞、范熙、吴超、李品光、岳冠华、周效鹏、周青、戚卫峰、谈建文、杨艳秋、肖茂山、赛春梅、郑小红、钟俊、陈小金、刘立平、李小红、谢燕、陈冬梅、卢红梅、唐玉新、刘振英、黄学萍、罗浩红、侯红军、王怀颖、白小平、张伟庆、谢

邦优、林荣钦、陈军、林灏才、吴岳池、王海刚、付文瀚、黄惠南、张雪华、左明、孙利锋、张瑾、晏高华、查晓峰、吕爱玲、靳兰兰、熊立新、鄢明国、罗有福、王秀季等。如果我们的工作对社会有所贡献的话，参加这项工作的师生们一定会感到自豪。

因篇幅所限，书中省去了部分方法的参考资料，这些资料主要是地质出版社出版的《岩石矿物分析》（第三版）、（原）广东地质矿产局中心实验室编写的《矿物岩石化学分析》（内部资料）、程广禄等著的《有机分析试剂手册》、张孙玮等著的《有机试剂在分析化学中的应用》及科学出版社出版的《多析化学手册》等。

由于我们的业务水平、工作经验十分有限，书中难免有不妥之处，请各位专家、读者多提宝贵意见。本项目得到国土资源部地质调查局的资助和指导，在此深表感谢！

作 者

2004年12月19日

目 录

第一章 测试方法简介	(1)
第一节 微珠法简介	(1)
第二节 微量滴定法概述	(4)
第三节 试纸法简介	(9)
第二章 Au 的测定	(11)
第一节 微珠析出比色法	(11)
第二节 Au 试纸完全吸附法测 Au	(16)
第三节 Au 试纸不完全吸附法快速测 Au	(21)
第四节 氢醌微量滴定法及碘量法	(23)
第三章 Ag 的测定	(27)
第一节 微珠析出比色法测 Ag	(27)
第二节 Au 试纸不完全吸附法测 Ag	(28)
第三节 Ag-1,10-菲啰啉-Cd 试剂三元络合物萃取光度法测痕量 Ag	(30)
第四节 微滴法测定高品位矿石中的 Ag	(33)
第四章 Cu 的测定	(36)
第一节 微珠比色法测矿样中的 Cu	(36)
第二节 试纸法测 Cu	(39)
第三节 碘氟微量滴定法	(40)
第四节 试纸法连续测定矿样中的 Au、Ag 和 Cu	(42)
第五章 Pb 的测定	(47)
第一节 Pb 的微珠法测定	(47)
第二节 EDTA 微量滴定法连续测定 Pb 和 Zn	(52)
第六章 Zn 的测定	(56)
第一节 PAN 微珠法测 Zn	(56)
第二节 Zn 的 EDTA 微量滴定法	(58)
第七章 Mn 的测定	(60)
第一节 5-Br-PADAP 微珠法测定痕量 Mn	(60)
第二节 Mn 的 EDTA 微量滴定法	(64)
第八章 Fe 的测定	(67)
第一节 Fe 的微珠比色法	(67)
第二节 Fe 的 EDTA 微量滴定法	(69)
第九章 Ca 和 Mg 的测定	(72)
第一节 Ca 的微珠比色法	(72)
第二节 Mg 的微珠比色法	(74)

第三节	石灰石中 Ca、Mg 的 EDTA 微量滴定法	(75)
第十章	其他金属元素的测定	(78)
第一节	微珠法测 Cd	(78)
第二节	微珠法测 Sb	(84)
第三节	微珠法测 Bi	(89)
第四节	微珠法测 Sn	(94)
第五节	微珠法测 Pt 和 Pd	(98)
第六节	微珠法测 Cr	(108)
第七节	微珠法测 Co	(110)
第八节	微珠法连测 Ni 和 Cu	(111)
第九节	微珠法测痕量 Hg	(113)
第十一章	其他非金属元素的测定	(116)
第一节	微珠法测 As	(116)
第二节	微珠法测 Te	(120)
第三节	微珠法测 P	(122)
第十二章	矿石的分解及离子的分离	(126)
第一节	碱性系统中两性元素的表现	(126)
第二节	封闭溶矿测 Au 条件的选择	(128)
第三节	矿样中多元素小体积分离方法的研究	(129)
参考文献		(141)
后 记		(142)

第一章 测试方法简介

第一节 微珠法简介

1. 微珠法的来历

在 20 世纪 70 年代,化探样品 Au 的分析还没有好的方法,其原因在于化探样品 Au 的分析要求 ω_{Au} 测到 0.3×10^{-9} ,而一般的分析方法是难于达到这个要求的,这就促使分析工作者去研究适合于化探样品 Au 分析的新方法。笔者曾探讨过纸色谱法、小体积萃取比色法、将 Au 溶液通过聚四氟乙烯为载体的反相色层萃取的小吸附柱上直接显色的柱色谱法、乙醚萃取蒸干化学光谱法等,以及他人研究了活性炭吸附发射光谱法、泡塑吸附泡塑显色法等,取得了大量的成果。在这一点上,可以说是化探找 Au 促进了分析方法的发展。

有些方法,如发射光谱法被生产单位普遍采用,完成了大量化探 Au 样。但某些方法还存在着很多的不足,如有的方法灵敏度虽高,但不太稳定;有的方法操作比较复杂且成本比较高;有的方法操作虽然简单,但是灵敏度仍达不到要求。在诸多方法中,笔者认为比色分析法比较简单,一般分光光度法比色溶液体积在 50 mL 左右,采用灵敏度高的显色剂最低可检出 $1 \sim 2 \mu\text{g}$ 。如果将比色体积缩小到 1/1 000,采用 50 μL 有机相萃取比色,那么可测至 $1 \sim 2 \text{ ng}$,检出限降至原有的 1/1 000。同样在目视比色法中,体积缩小到 1/1 000,检出限也可以降至原有的 1/1 000,比如称取 10 g Au 样,经过浓缩富集,在小坩埚中目视比色,能检出 $1 \sim 2 \text{ ng}$,就可以达到化探 Au 样的测定要求。

问题是萃取过程中,哪怕水相体积只有 2 mL,在 5 mL 比色管中进行萃取,由于水的乳化作用、管壁的粘附、有机萃取剂在水中的溶解等,因而 50 μL 的有机萃取剂常被损失掉。如何能够既保证比色的体积大大地缩小,又能使那么少的有机萃取剂不被损耗掉则是降低检出限的分析技术的关键。

对此,我们进行了长期的摸索,直到 1986 年才取得突破。当时,我们采用相析的技术,即先将有机萃取剂溶在水相中,用乙醇、丙酮或醋酸助溶;然后,加水于混合体系之中,改变了介质成分,使有机相自动析出,显色萃取一步完成。操作简单而又快速,当有机相析出时将 Au 和显色剂的配位化合物萃取至有机相中,即可谓均相显色、异相析出,析出的有机相呈细小的微粒浮于水溶液面上,摇动容器(坩埚),将它们聚拢成油珠。有机相的体积 10 μL ,甚至 5 μL 也可以在小坩埚中操作, $1 \sim 10 \text{ ng}$ Au 的标准色阶鲜明、清晰。不过 5 μL 的有机相体积太小,难以观察,而且 Au^{3+} 离子的氧化还原电位较高,易受空气和环境中的影响,故操作要求十分地小心。如果有机相在 10 μL 以上,就比较容易观察和操作了。

在以上所说的小体积比色法中,使用的显色剂是 TMK(硫代米蚩酮),这是 Au 的显色剂中最灵敏的显色剂之一,并且干扰元素比较少,被许多分析工作者采用。有机提取剂不能溶于水,但要溶于有机溶剂乙醇、丙酮之中,而且要有较大的粘度,便于聚拢成珠。作者选择过磷酸三丁酯、醋酸丁酯、乙酸乙酯、丁醇、异戊醇、环己醇等,最后选择了辛醇,它除了

具有上述优点外, Au-TMK 配合物在辛醇中还十分稳定, 4 小时内也不褪色, 放置 24 小时, 仍可进行比色 (多余的 TMK 黄色褪去)。在比色一步操作十分简单, Au 经过富集、灰化、王水分解后, 水浴蒸干, 在小坩埚中加 2 滴 5% KCl, 2 滴缓冲溶液, 1~2 滴含有辛醇、TMK 的乙醇溶液, 补加 2 滴乙醇成均相, 加 2 滴水使有机相析出, 摇动坩埚使有机相成带色的小珠, 与标准色阶对照进行比色测定, 成本十分低, 1 g TMK 可测 10 万个以上的样品。在成批的样品检测中与化学光谱法结果十分吻合, 合格率在 96% 以上。用于化探样品的分析得心应手。

这个方法测试成功后, 应给它取个名字, 曾经设想为油珠法、浮珠法、液珠法、小珠法、析珠法、相珠法等, 但不能体现“微量”二字, 最后命名为“微珠析出比色法”, 简称“微珠法”。名称提出后, 得到了广大分析工作者的认可, 一直沿用至今。

2. 微珠法的应用进展

微珠法应用于化探样品测定 Au, 得到原地质矿产部科技司的肯定, 顺利通过部科技司的评审鉴定, 并在地质系统推广应用。不少的省局推广了这个方法, 采用此法的实验室完成了大量化探样品中 Au 的测定。

应用此法不仅可以测定化探样品中的 Au, 也可用于测定常量 Au, 只须将操作手续略加改变即可。测化探 Au 样必须将 Au 样分解后的全部溶液经活性炭动态吸附后, 或者泡塑在全部溶液中吸附后测定; 而测常量 Au 样品, 则取小部分溶液通过吸附后测定, 高品位的 Au 样有时需要将溶液稀释 5 倍、10 倍后分取少量溶液测定。标准色阶由测化探样品的 0~10 ng 改为 0~1 μg 。比如含 Au 10 g/t 的样品王水分解定容 200 mL, 分取 1 mL 用一小块泡塑在坩埚中吸附 1 分钟, 将泡塑灰化后微珠比色法测定。用此法测定常量 Au 适用于找矿及野外现场测定, 我校的肖敬东、地科院的蔡新平教授等用此法在野外找到过中型和大型的金矿。室内一般采用其他方法, 有时也可使用此法测出样品中 Au 的大致含量作为参考, 以便决定下一步操作手续。笔者曾经用氢醌容量法测一高品位金矿样品, 当加入联苯胺指示剂时, 不显黄色, 而是蓝色沉淀, 故取 0.1 mL 待测溶液用微珠测定金品位为 200 g/t。知其大致含金量后, 减少分取待测溶液的体积经活性炭吸附氢醌容量法测出 Au 为 185 g/t。

中国地质大学安黛宗教授等使用微珠法测过矿区地下水中的 Au, 取 2 000 mL 地下水酸化后通过泡塑吸附柱, 灰化泡塑测 Au, 发现金矿区的地下水含金在 2~10 ng, 即 0.001~0.005 ng/mL, 相当于 $1 \times 10^{-12} \sim 5 \times 10^{-12}$ g/mL, 无金矿的地下水测 Au 的含量在 2 ng (0.001 ng/mL) 以下。

微珠法应用于测 Au 在黄金开发上起到一定的作用, 同样也能应用于其他元素和其他样品的分析。10 多年来, 有人应用此法测定其他元素在各种杂志上发表论文近 20 篇。

作为微珠法的发明者, 一直没有停止过对这一方法的研究, 多年来研究的测试方法已从单纯测 Au 扩大到测 Ag、Pt、Pd 等, 从贵金属扩展到测 Ca、Mg、Cu、Fe、Zn、Co、Pb 等贱金属元素, 从金属元素又扩展到测 CN^- 、 NO_2^- 、 S^{2-} 、 Br^- 、 I^- 、 PO_4^{3-} 及 AsO_4^{3-} 等阴离子和非金属元素; 从酸性系统扩展到碱性系统, 从一份溶液测一个元素扩展到多元素分析, 也用它测生物样品、水样品和其他材料分析。建立了几十种阴、阳离子的测定方法。有些元素, 如: Cu、Fe、Zn、Ca、P 等用于生物样品的分析, 每年要做 3 000 多样品的测定, 长期与其他方法对比, 质量和速度令人满意。

应用微珠法测水样和生物样尤为方便, 水样和生物样品中干扰元素较少, 特别是水样, 无需分解样品, 直接取 0.1 mL 水就可以很快地得出结果, 便于现场测定。有些阴离子, 如 NO_2^- 、

S^{2-} 很容易被空气氧化, 若采用微珠法现场测定, 就可避免此问题, 而且快速又简便。这两种离子有其专一性反应, 建立微珠法很容易, 干扰很少, NO_2^- 能发生偶氮反应, 与苯酚、苯胺及其衍生物易发生偶联, 生成带色的化合物; S^{2-} 易生成噻吩类化合物, 两个反应选择性好, 灵敏度也高。

微珠法也可应用于间接测某些元素或离子。如 Au 与 TMK 显色, 受 CN^- 干扰, 利用 Au 与 TMK 显色后的褪色间接测 CN^- , 可确定矿山氰化提 Au 后游离 CN^- 的含量或氰化尾液中 CN^- 含量。此法无疑对氰化提 Au 的选厂是很有参考价值的。微珠法中作为有机相的萃取剂将待测元素显色剂形成的配合物萃取到有机相中, 也可将待测元素的沉淀提取到有机相中。比如碲的微珠法, 是将碲还原为碲沉淀, 富集到微珠之中, 此时的有机相就不是萃取剂, 而是作为浮选剂, 因为有机相辛醇的粘度很大, 当辛醇析出时将沉淀带出水面, 通过微珠中沉淀物的多少测定碲的含量。

总之, 微珠法是一种优秀的微量分析技术, 在同仁们的共同努力下, 已经取得了一系列的研究成果。笔者的大量研究成果基本上都没有对外公布, 此次一并整理成册, 奉献给广大的读者。书中提供的各种方法均是笔者长年积累的第一手资料, 与其他作者已发表的文章所提供的方法如有差别, 我们可以进一步相互切磋, 共同提高; 如有相同, 则纯属科学之必然。

3. 微珠法的误差和灵敏度

微珠法采用目视比色, 人为的判断因素无疑带来测定误差, 但只要将待测元素的含量和各种试剂搭配恰当, 加上熟练的比色经验, 人为误差可以降低到最小程度。人的肉眼对颜色的分辨是相当敏锐的, 对最不容易分辨的黄色溶液, 在光度计上吸收值的敏感区 A 值为 0.200 ~ 0.300 之间。10 mL 比色管中, 人的肉眼也可以分辨出 A 值为 0.200 和 0.210 两种溶液, 如果俯视 10 mL 的比色管中的带色溶液, A 值为 0.200 和 0.205 的溶液也可以区分开。微珠法的标准色阶梯度较大, 待测元素微珠中浓度并不低。以测 Au 为例, 10 μ L 中 0.01 ~ 0.1 μ g 色阶相当于 1 ~ 10 μ g/mL, 如将此色阶的溶液按 $A = \epsilon CL$ 进行计算, 其吸收值如表 1-1。

表 1-1 微珠法比色色阶 ($\lambda = 550$ nm, 以空白为参比, 摩尔消光系数按 1×10^5 计)

序 号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Au 的浓度/(μ g/mL)	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	4.0	6.0	10.0
A 值(1 cm 比色池)	0	0.26	0.51	0.76	1.02	1.28	1.51	2.03	3.05	5.08
A 值(0.5 cm 比色池)	0	0.13	0.26	0.38	0.51	0.64	0.76	1.02	1.51	2.54

从表 1-1 可看出, 浓度差 0.5 μ g/mL, 1 cm 比色池的 A 值相差很大, 差值接近 0.26, 因此, 在 0.01 ~ 0.1 μ g/10 μ L 色阶的微珠, 色度相差悬殊, 人的肉眼很容易区别。假设样品显色后准确值在 0.05 μ g, 与标准色阶对照比色, 一般不会确定它为 0.04 μ g 或 0.06 μ g, 可能确定为 0.055 μ g 或 0.045 μ g, 相对偏差为 10%, 如更为细心和熟练比色, 能确定为 0.052 μ g 或 0.048 μ g, 相对偏差小于 5%, 因人为的观察带来的偏差小于 5% 是可以做到的。在微珠形成后, 加入 1 ~ 2 滴表面活性剂, 如肥皂水之类的物质, 使微珠体积收缩, 色度加深, 更有利于分辨。

微珠法操作比较简单, 影响因素比较少。影响微珠法测定的准确度除人为比色带来的偏差之外, 还与取量的准确性、萃取率以及方法本身其他元素的干扰有关。取量的准确性容易

做到, 0.1 mL 移液管长达 17 cm, 即使只取 0.01 mL, 只要认真操作, 相对标准偏差 (RSD) 小于 5%, 见表 1-2、表 1-3。

表 1-2 0.1 mL 移液管取 0.01 mL 水 RSD (室温 4℃)

称取 0.01 mL 纯水重量/g	0.0100, 0.0099, 0.0100, 0.0098, 0.0099, 0.0095, 0.0096, 0.0103, 0.0102, 0.0104, 0.0099, 0.0098, 0.0101, 0.0097, 0.0101, 0.0099, 0.0100, 0.0099
S(标准偏差)	0.000 21 ($\bar{x}=0.009 94$)
RSD	2.11%

表 1-3 0.1 mL 移液管取 0.1 mL 水 RSD (室温 4℃)

称取 0.1 mL 纯水重量/g	0.1012, 0.1003, 0.0993, 0.0991, 0.0999, 0.0996, 0.1012, 0.0997, 0.1001, 0.0997, 0.1006, 0.1000, 0.0997, 0.1005, 0.0999, 0.0997, 0.1003, 0.1001, 0.1002, 0.1000, 0.0999
S(标准偏差)	0.000 45 ($\bar{x}=0.100 48$)
RSD	0.45%

在实际应用中, 取标准和样品溶液最好用同一根移液管, 以消除不同移液管带来的系统偏差。另外, 也可将标准配成不同浓度的系列, 用同一支移液管分取同一体积的不同浓度的标准溶液, 如都取 (同取) 0.1 mL, 这样取量带来的偏差就更小, 这就克服了取量越小带来的偏差越大的弊端。

对于化探样品中 Au 的测定允许相对误差范围是相当宽的, 1.0×10^{-9} 以下为 100%, 500×10^{-9} 以下为 50%, 因此微珠法是能满足测定要求的。但是对于常量样品分析, 相对误差要求比较小, 那么目视比色法就难以达到要求了。如将微珠取出进行毛细管池分光光度比色或光纤光度比色, 其成本要高, 操作也复杂, 是否需要, 有待于进一步的研究。

微珠法受体积大小的限制, 相同量的待测元素微珠体积越大, 微珠色越浅; 体积越小, 微珠色越深, 灵敏度越高。因此, 要求选择高灵敏的显色剂, 一般显色反应摩尔消光系数在 1.0×10^5 以上, 比色体积 10 μL , 待测元素 1~2 ng 的体系, 显色后可以在色珠中反映出来, 而摩尔消光系数在 1×10^4 左右, 待测元素 10 ng 才有少许的颜色。化探 Au 样品能测至 0.3×10^{-9} , 是称取了较多的样品, 10 g 或 20 g 样品通过分离富集才达到的。因此, 每一种元素测定的检出限根据控制微珠的体积、摩尔消光系数的大小, 以及称样量多少来决定。

第二节 微量滴定法概述

在化学分析中, 容量法, 包括络合滴定、氧化还原滴定等测量高品位样品中元素的含量仍然是有效的测定方法。容量法经过几代分析学家们的研究, 在理论上打下了坚实的基础, 在应用上许多方法成为化学分析经典的可靠方法。而且容量法操作并不复杂, 部分元素分析仅在待测溶液中加入掩蔽剂、缓冲溶液等直接滴定即可得到测定结果, 部分元素分析需经过简单的分离, 如沉淀、吸附、离子交换等操作后再用标准溶液滴定。容量法不需精密仪器、设

备简单、投资少、方法的准确度高、误差比较小，在一些中小型实验室仍然是测定高含量元素的主要方法。

容量法的缺点是所用的试剂量较大，废液多，对环境污染大，所用的玻璃器皿体积也较大，进行野外现场测定时不便于携带。从这一点出发，我们改用微量滴定法，将所用的试剂，分取待测元素的体积，掩蔽剂、缓冲剂等都缩小到 1/100 进行微量体积的滴定。不仅大大地节约了试剂，降低了成本，而且给环境造成的污染也减小到最小程度，更可贵的是使它成为野外现场测定的方法。

在容量法中，尤其是 EDTA 络合滴定，其用途十分广泛。EDTA 可以和几十种离子络合，通过调节溶液不同的 pH 值，加入不同的掩蔽剂，或者通过简单的分离达到单独测定各个元素的目的。在野外现场测定中，不可能携带大量器皿和试剂。因此，使用 EDTA 容量法能够做到一种试剂多能、多用。本书是以 EDTA 微量滴定法为主测定各种不同的元素。

微量滴定法早在 20 世纪 40~50 年代就被化学分析工作者们使用过，但应用并不广泛。其原因可能是微量滴定要求操作比较严格，不太好掌握；常量滴定已经成为分析家们的习惯，加上当时环保意识没有现在强，微量滴定法没有得到足够的重视。因此，用微量滴定法（简称微滴法）代替常量滴定法（简称常量法），必须对滴定的误差、试剂用量、仪器的改进、测定范围、终点的观察等进行透视和分析。既要保持常量法操作简单、精度高的特点，又要达到微量滴定的目的，使它能成为野外现场测量的方法。

1. 对误差的分析

常量法使用滴定管是 25 mL 或 50 mL，烧杯或锥形瓶是 250 mL，待测元素的取量 25mg（一般使用 25 mL 胖肚移液管），标准滴定液一般也控制在 25 mL 左右，滴定时溶液的总体积一般在 100 mL 左右，常量法滴定中标准溶液过量 1~2 滴是正常的事，这带来的误差——滴定误差很小。如 1 mL 溶液按 20 滴计，1 滴体积 0.05 mL，滴定误差 $0.05/25 \times 100\% = 0.2\%$ 。当标准滴定液的体积比较小，在 0.5 mL 以内，如表 1-4 中的 3 号，标准液的体积为 0.25 mL，有效数字只有一位，相差一滴带来的误差达 20%。这就是为什么容量法只适用于测高含量的样品，而不适用于测低含量样品。采用微滴法是将所用的试剂，滴定溶液的总体积等都缩小到 1/100，如果微滴法每一滴的体积仍是 0.05 mL，那么造成的相对误差 $0.05/0.25 \times 100\% = 20\%$ ，这不符合分析测定的要求。如果将滴定管的每一滴减少至 0.005 mL，标准滴定溶液稀释 10 倍，滴定体积控制在 2.5 mL，那么 $0.005/2.5 \times 100\% = 0.2\%$ 。两种方法滴定误差的对比见表 1-4。

表 1-4 滴定的相对误差对比

方 法 号	常 量 法				微 滴 法			
	1	2	3	4	5	6	7	8
元素含量/mg	25	2.5	0.25	0.25	0.25	0.25	0.025	0.025
标准液体积/mL	25.00	2.50	0.25	0.25	1.25	2.50	0.250	2.50
标液浓度/(mg/mL)	1	1	1	1	0.2	0.1	0.1	0.01
滴定总体积/mL	100	100	100	1	2.0	3.0	1.0	3.0
一滴溶液体积/mL	0.05	0.05	0.05	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005
一滴造成的相对误差/%	0.2	2	20	2	0.4	0.2	2	0.2

可见,要实现微滴法,必须有两个条件:一要将滴定管的每一滴减少到 0.005 mL,标准滴定液的体积控制在 2 mL 左右,标准滴定液的浓度以稀释 5~10 倍为宜;二要使用精密滴定管,它可以读到小数点后 3 位,如 0.125 mL,有效数字为小数点后的两位。微滴法测定误差就和常量法的差不多,保持了常量法测定的准确性。

2. 终点的观察

观察常量法的终点,是在大容器中进行,如 250 mL 烧杯和锥形瓶。终点的突跃变化主要依据反应物浓度的变化。将常量法改为微滴法,反应物的浓度并无太大的变化,而只是将观察的体积变小。由体积 100 mL 溶液改为 1~3 mL 溶液在 10 mL 小烧杯中观察颜色变化,其终点的突跃仍然是敏锐的。如果微滴法的标准滴定液的浓度稀释在 10 倍以下,那么标准滴定液的浓度,在体积为 1 mL 的被滴定溶液中,比常量法体积为 100 mL 的被滴定溶液浓度大 10 倍,因此滴定终点相对来说更加敏锐,不过是将人们的观察习惯由大体积改为小体积观察。反应的机理、酸度等其他条件无明显的改变。只要观察者习惯了,完全可以和常量法的效果一致。

3. 适用范围及试剂用量

常量法是毫克级的,取量一般在 10 mg 以上,而微滴法是微克级的,取量在 10 μ g 以上至 500 μ g,标准滴定液在 0.100 mL 以上。每滴体积 0.005 mL,0.1 mL 有近 20 滴。相对误差仍是较小的。试剂的用量可将操作规程指出的用量缩小至 1/100,如缓冲溶液在常量法中加 10 mL,微滴法只需要 0.1 mL,即用塑料滴瓶滴两滴即可,其他的试剂,如掩蔽剂用量也只需 1~2 滴。样品的分解,常量法称取 0.5 克样酸溶或碱熔,定容 100 mL 或 250 mL,分取 10 mL 或 25 mL 即 50 mg 样品进行测定,而微滴法只需取常量法的 1/100,0.1 mL 或 0.25 mL 即可。当然,样品处理量也可以适当地减少,比如称取 0.1 g 样酸溶或碱熔定容 50 mL 或 100 mL,所用的酸和碱也可适当减少。再分取 0.25 mL 或 0.5 mL 进行测定。样品的分解不可能也缩小至 1/100,因为受天平称量准确性的限制。称量太少既不易操作,称量也不准确。但适当地减少至 1/2~1/5 是可行的。在同一份溶液中,分取测 1 个元素的溶液量很少,剩余的溶液就可以测更多的其他元素,实现同一溶液中测定多个元素的操作。

4. 移液管的使用

常量法使用的移液管比较大,一般是胖肚移液管 10 mL 以上,而微滴法使用 1 mL 以下的刻度移液管。一般认为,移液管越大越好,误差较小,而 1 mL 以下的移液管用来取标样等是不准确的,误差较大。其实不然,移液管的准确性并不在于移液管的大小,而在于其本身的质量和使用方法。目前市售的 1 mL 以下的刻度移液管如 0.1 mL、0.2 mL、0.5 mL 的刻度移液管(天津玻璃厂制造)就相当准确。关键在于使用方法。如果使用不当,就会带来较大的误差。即使用胖肚移液管也是如此。刻度移液管上部刻有“快”和“吹”字样,操作时必须按照厂家的要求使用。“快”表示将移液管垂直自由快速放出溶液,“吹”表示移液管中的最后一滴应该用吸耳球吹出。移液管中的溶液放出的流速对取量有较大的影响,流得快,滞留在管壁上的溶液多,放出量少;流速慢,滞留在管壁上的溶液少,流出量多。即使用胖肚移液管同样存在这个问题,使用胖肚管要求使用时垂直 15 秒钟以上,而操作人员往往忽视了这一点,因此,同样存在取量误差。取不同的移液管将放出蒸馏水在天平上称量 20 次,计算平均取量和 RSD 等,结果见表 1-5、表 1-6。

从表 1-5、表 1-6 不难看出,只要操作得当,即使是 0.1 mL 移液管也是相当准确的。而

表 1-5 移液管取量误差 (水温 25℃)

编 号	1	2	3	4	5	6	7	8
移液管类型	胖肚移液管		刻度移液管					
移液管体积/mL	25	10	5	2	1	0.5	0.2	0.1
平均重量 $\bar{x}/g$	24.804 4	9.865 9	4.996 0	1.993 3	0.999 8	0.507 4	0.199 8	0.100 3
RSD/%	0.027	0.216	0.139	0.046 9	0.140	0.141	0.622	0.866
最大量/g	24.817 5	9.914 6	5.010 4	1.994 6	1.000 8	0.509 4	0.201 5	0.102 1
最小量/g	24.788 3	9.891 5	4.981 8	1.992 2	0.998 2	0.506 0	0.198 2	0.099 2

表 1-6 同一支移液管取不同的量

编 号	1	2	3	4	5	6
移液管体积/mL	5	5	5	1	1	1
分取体积/mL	5	2.5	0.25	1.0	0.2	0.1
平均重量 $\bar{x}/g$	5.003 5	2.517 0	0.253 8	0.999 8	0.205 0	0.102 8
RSD/%	0.149	0.086	2.22	0.140	0.506	1.58
最大量/g	5.016 0	2.518 9	0.262 3	1.000 8	0.206 3	0.105 9
最小量/g	4.996 8	2.514 1	0.247 4	0.998 2	0.203 6	0.099 5

刻度移液管按分度放出溶液,误差较大,放出量越小,误差越大,这是放出溶液的流速较慢而引起的。因为厂家是按快速流出来确定体积,而按分度放出溶液不可能快,因此导致误差。了解这一特性,在使用刻度移液管时要得到准确取量,必须考虑上述因素,取 0.1 mL 最好使用 0.1 mL 刻度移液管,而不要使用 0.2 mL 或 0.5 mL 移液管放出 0.1 mL。采用微量滴法时,使用微量移液管,操作人员必须细心和熟练操作,才能得到准确结果。

5. 滴定管的改进

使用精密滴定管可读到小数点后 3 位,有 2 位有效数字,满足微量滴法的要求,但是滴定管本身流出 1 mL 达到 200 滴是不可能的,必须经过改进。方法也很简单,将注射器的小号针头套在滴定管的下端,溶液从针头流出,液珠由小变大极易观察也很好控制(见图 1-1)。

当滴定的标准液体积较大时,可直接用滴定管滴定,临近终点时,可再将针头套上去,使用很方便,1 mL 溶液可达近 200 滴,而且每一滴的体积都近似一致。经过改进后,滴定误差就可以得到有效的控制。

6. 两种方法的结果对比

(1) Zn 的测定:采用 EDTA 容量法,二甲酚橙为指示剂,取标准溶液和待测样品溶液,分别用常量法和微量滴法进行标定和测量。结果见表 1-7~表 1-9。

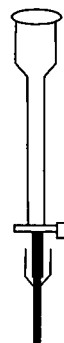


图 1-1 微量滴定管

表 1-7 用 Zn 的标准溶液标定 EDTA

编 号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
方 法	常量法				微滴法					
Zn 取量/mg	25	25	25	25	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
EDTA/mL	24.60	24.50	24.52	24.54	0.200	0.202	0.200	0.201	0.200	0.200
T/(mg/mL)	1.108 7				0.997 5					

表 1-8 样品中 Zn 的测定

编 号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
方 法	常量法					微滴法				
样品/mL	25	25	25	25	25	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
EDTA/mL	27.22	27.30	27.26	27.30	27.30	0.223	0.225	0.225	0.224	0.224
样品含量/(mg/mL)	1.111 5					1.117 2				

表 1-9 EDTA 稀释 5 倍后, EDTA 的标定及样品中 Zn 的测定

编 号	1	2	3	4	5	6	7	8
方 法	微滴法标定 EDTA				微滴法测样品中 Zn			
标准 Zn 及样品量/(mg/mL)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
EDTA/mL	0.98	0.97	0.97	0.98	1.07	1.09	1.08	1.09
滴定度及含量/(mg/mL)	T=0.205 1 mg/mL				X=1.111 0 mg/mL			

(2) Cu 的测定: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 容量法, 称取 1 g 矿样, 加王水分解, 蒸近干, 加 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 分离 Cu^{2+} , 分取溶液测 Cu^{2+} , 结果见表 1-10。

表 1-10 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的标定及样品中 Cu 的测定 (标准 Cu 溶液 2mg/mL)

编 号	1	2	3	4	5	6
方 法	常量法			微滴法		
标准 Cu 量/mL	10	10	0.1	0.1	0.1	0.1
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ /mL	30.92	31.37	0.300	0.293	1.453	1.457
T/(mg/mL)	0.646 8	0.638 0	0.667	0.682 6	0.138	0.137
样品取量/mL	10	10	0.1	0.1	0.1	0.1
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ /mL	16.68	16.69	0.159	0.158	0.764	0.785
Cu 的含量/%	53.94	54.10	53.03	53.92	52.72	53.78

备注: 表中数据由不同的初学人员操作。

从表中不难看出, 采用微滴法测定的结果和常量法的结果相符合, 所用的试剂和操作步

骤也完全相同,所不同的是:①微滴法滴定溶液的体积和试剂用量是常量法的1%;②要求操作人员操作更加细致和严格。当然,微滴法不能简单地将常量法微缩,微滴法也有其自身的特点,每一种方法每一个元素的测定都有它们的关键和技巧,这些关键和技巧将在每种元素测定方法中讨论。

7. 小结

微滴法只需将滴定管稍为改进,就可节省99%的试剂,降低了测试成本,减少了污染,在实际应用中,效果良好,测定结果与常量法基本一致,特别是野外现场多元素的测定,携带大量的大容器玻璃仪器和药品是很麻烦的,应用微滴法,实现野外现场测定就成为可能。

第三节 试纸法简介

使用pH试纸测定溶液的酸度是分析化学中最为简便的方法。有人使用试纸法测定溶液中的碘和定影液中的Ag。建立此类方法的关键是反应的专一性,即待测元素和显色剂的反应不受其他元素的干扰。在分析化学中,专一性的反应是很少的,淀粉和碘生成蓝色可以说是专一性的反应,但也受氧化还原剂的影响,而用硫化物试纸测Ag,干扰元素很多,因此,只适用于测定影液中的Ag,不能用于测矿样溶液中的Ag。要建立试纸法测定其他的元素是相当困难的。

1. 测Au、Ag试纸法

随着黄金开发的发展,测Au的样品数量巨增,要求野外现场测Au的方法越快速简单越好。目前,野外现场测Au的方法有微珠法、泡塑比色法等,这两个方法都需要用泡塑或者活性炭吸附分离,将它们灰化后再用少量王水分解灰分进行比色测定。如果直接分取溶液进行泡塑吸附在泡塑上显色或直接分取溶液进行微珠比色,结果很不可靠,只有少数矿样,如不含其他矿物的石英脉矿就可以这样做。一旦有干扰,显色就不正常了。有没有类似pH试纸测溶液酸度那样测Au的方法呢?这是长期困扰着我们的问题。因为试纸要能吸附Au而不受其他贱金属离子的干扰,又要是白色的,Au显色后变成红色或其他颜色而不受试纸底色的干扰。也就是说,要像泡沫塑料一样能吸附Au,又要克服泡塑的缺点,因为泡塑易受贱金属离子的干扰,大量的Fe、Cu、Co等都使泡塑变色,而这些离子又氧化TMK显色剂,使色调不正常。经过长时间的探索和实验,我们找到了一种物质,就是鸡(鸭)蛋皮,它是由蛋白质组成的,蛋白质又由20多种氨基酸组成,其中有几种氨基酸,如半胱氨酸、胱氨酸和蛋氨酸是含硫的氨基酸,而Au又是亲硫元素,它们能和Au离子生成配合物,将Au吸附在鸡蛋皮上。由于这三种氨基酸在蛋皮上所占的比例不大,因此蛋皮的吸附能力比泡塑的吸附能力差,一些贱金属离子不被吸附或者很易洗去,这就使得蛋皮吸附金属离子很有选择性,或者说,只有亲硫性特别强的离子如Au、Pt、Pd、Hg、Ag才被吸附。这样笔者就建立了蛋皮测Au、Ag的技术。

测试方法又可分为固定体积法(完全吸附法)和固定时间法(不完全吸附法)。固定体积法是在少量含Au溶液中加入一小片蛋皮振荡,使Au全部吸附在蛋皮上;固定时间法是将蛋皮在大量的含Au溶液中摆动一定的时间,Au不完全吸附,Au浓度高的溶液中吸附多,Au浓度低的溶液中吸附少,在吸附后的蛋皮上加显色剂使Au显色与标准色谱对照比色来确定金矿石的品位。

蛋皮也能吸附 Ag, 可以控制不同的酸度和不同的介质, 显色 Ag, 或者银矿石分解不用王水, 只用硝酸, Au 不进入溶液中达到测 Ag 的目的。或者采用简单的分离技术将 Au 分离除去测定 Ag。此法因目视比色精度不及容量法, 只能粗略地决定金矿石的品位。测定结果的准确性在较大程度上依靠操作者的熟练程度。但是此法快速, 不必灼烧吸附剂, 而且原料十分易得, 家家户户都有此原料, 即使是野外, 鸡(鸭)蛋也是好找的。更为有意义的是, 它几乎不受贱金属的影响, 在大量的 Cu、Fe、Sb 之中也不受影响, 而且, 能使用同一种吸附材料和同一种显色剂测定 Au 和 Ag。这个方法对找金矿来说, 无疑是一个便利的野外现场测试的方法, 对指导找金是有意义的。

2. Cu 试纸法简介

吸附 Cu 的试纸采用特制的滤纸, 吸附含 Cu 的溶液后, 加显色剂在试纸上显色与标准参考色板对照比色测定 Cu。此法是应广大野外分析人员要求而最新建立的方法。此法更为快速、简单, 而且无其他元素之干扰; 但与试纸吸附溶液的量 and 酸度及显色剂的浓度有关, 因此要求操作者在试纸的制作和测定操作上应严格控制一致。

上述 Au、Ag 和 Cu 的试剂法虽说比其他方法简便, 但仍比 pH 试纸测酸度麻烦, 只能说它们是类似 pH 试纸的方法, 进一步的研究工作也许能使试纸法更为完善和测定更多的元素。