



地球物理勘探方法小丛书

化探中的野外快速 比色分析方法

地質出版社編

地質出版社



地球物理勘探方法小丛书
化探中的野外快速比色分析方法

編者：地質出版社
出版者：地質出版社
北京宣武門外永光寺西街3号
北京市書刊出版業營業許可証出字第050号
發行者：新华書店
印刷者：地質出版社印刷厂

印数(京)3001-4900册 1958年12月北京第1版
开本 31"×43" 1/32 1959年3月第2次印刷
字数 24,000 印張 $1\frac{3}{16}$ 插頁 1
定价(8) 0.11 元 統一書号：T 15038·613

目 录

前 言	1
I. 化探中的野外快速比色分析方法	2
一、化探中分析方法的特征	2
二、操作方法的特点	2
三、特殊的仪器设备	4
四、仪器设备及共用途	5
五、铜、铅、锌的比色分析方法	7
六、土壤中微量钼的比色分析方法	16
七、镍的比色分析方法	20
八、铬的比色分析方法	23
II. 化探中的铜、镍斑点比色分析方法	27
一、仪器与工具	29
二、操作方法	32
参 考 文 献	33

前 言

这本小册子，介绍了地質部地球物理勘探研究所地球化学探矿研究室所制定的野外快速比色分析方法，及冶金部地球物理探矿队实验室所制定的銅鎳斑点比色分析方法，目的是推荐这些方法，使目前各地进行金屬量測量的大量样品分析时，加以采用。在普查工作中，金屬量測量一般要求采用光譜分析观测多种元素，但是由于光譜仪太貴，数量也很少，因此这里推荐的分析方法，对推进和开展化探工作，仍有其重要的意义。在詳查工作中，以及某些对光譜分析不灵敏的元素或需要更高分析灵敏度的元素，比色分析当然有其独特的作用。

地質出版社

I. 化探中的野外快速

比色分析方法

地質部地球物理勘探研究所地球化學探礦研究室

一、化探中分析方法的特征

地球化学探矿方法是在一定面积上按一定要求采取大宗土壤或岩石样品，然后测定这些样品中的某一元素，或若干元素的含量，按含量的差别来发现地球化学异常。许多元素的正常含量与异常含量常常是很低，其中的差别也并不十分显著，因而它对分析方法的灵敏度的要求较高，通常要求测定 $10^{-4}\%$ 上下，或更低；也必须具有良好的重现性，以保证所得异常的可靠性，因而其相对误差应在 30% 左右。

地球化学探矿工作中所采的样品是很多的，而且往往要求能及时的提供分析数据。这样所使用的分析方法必须是快速的，费用低廉，设备简单，并能在野外进行工作。

为此，我们制定了若干元素的野外快速比色分析方法，基本上能满足上述要求，它们的灵敏度高，重现性好，操作步骤简便；为便于在野外流动性较大的条件下工作，不但简化了分析步骤，同时也采用了一些特殊的仪器设备。

二、操作方法的特点

在一般化学分析中通常总要遇到称量样品，分解样品，制备成溶液，分离，测定等各项操作。而于此所述的野外快速比色分析方法基本上也按这程序进行，但把有些操作简化

了，把有些步驟合併了，达到了簡便迅速的目的。以下所述的几个分析方法大致都按下列步驟进行。

用感量 1/1000 克的天平 称取一定 量的样品，依次移入溶解管中，这些溶解管是每二十个一組按次插在試管架上的。然后由滴定管加入一定体积的酸，用攪棒攪勻后將溶解管依次移至溶解盤上，將溶解盤連同溶解管放在炭爐或打气爐上加熱。待样品溶解完成后，將溶解管重新依次放回試管架上。用蒸餾水稀釋至一定体积，攪勻后靜置过夜使溶液澄清。在这里就省去了容量瓶，並略去了過濾的手續及相应的仪器設備，于是用吸液管吸出一定体积的清澈試液至比色管中，加入必要的試剂，显色后提抽入有机溶液或在水溶液中比色。

为了便于分离干扰元素，比色大都在有机液中进行，但为求工作方便因此不將有机液与水溶液分开，只待有机液澄清后，从側面进行比色。

按照这一步驟操作时，可以依下列公式計算样品中的待测定的金屬的含量。

$$\text{含量}(r/g) = \frac{x \cdot V_1}{W_s \cdot V_2}$$

于此 x 为比色时所得相当于标准系列的 r 数。

V_1 为样品溶解后加水稀釋之总体积。

W_s 为所称样品重量。

V_2 为吸出用以比色的溶液之毫升数。

例如称样为 0.5 克，溶解后稀釋至 20 ml，吸出 1 ml 溶液进行比色測定，比色結果相当 3 r ，則

$$\text{含量} = \frac{3 \times 20}{0.5 \times 1} - \frac{60}{0.5} = 120 \text{ r/gm.}$$

三、特殊的仪器设备

如上所述，在这些分析方法中尽可能的縮減或簡化操作步骤，因而所用的仪器设备也得到相应的减少，並采用了一些特殊的仪器设备。

茲將在一般化学分析中不常采用的仪器及设备的规格及用途说明于后：

一、溶解管 形状与 $16 \times 150 \text{ mm}$ 之硬质玻璃试管相同，但在 5, 10, 15, 20, 25ml 处具有刻度。这种溶解管在溶解样品时代替烧杯之用，在溶解完成后可加入蒸馏水稀释至一定刻度，于是具有容量瓶之用途。数量见各分析方法。

二、比色管 为具有磨砂玻璃塞之 $16 \times 150 \text{ mm}$ 之硬质平底玻璃管，如图 1 每隔 1 ml 有一刻度，总体积为 25ml。由于一般采用侧面比色，因此要求各比色管具有相同的直径，玻璃白净无色。需用数量见各分析方法。

三、溶解盘 为用以插放溶解管放在炭爐或打气爐上加热之用。系由铁片制成，如图 2 所示，上层为每边 140 mm 之方形铁片，具有 20 个直径 18 mm 之圆孔，下层为与上层大小相同之方形铁盘，

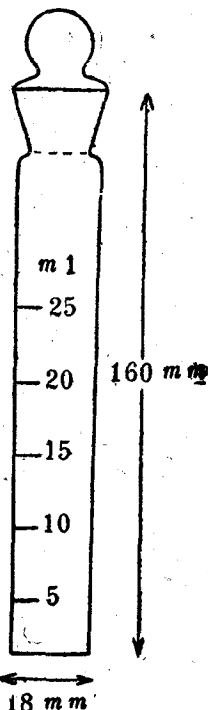


圖 1. 比色管

每边高 30 mm, 以便盛砂之用。四角各焊一鉄棒, 以連結並支撑上下層。

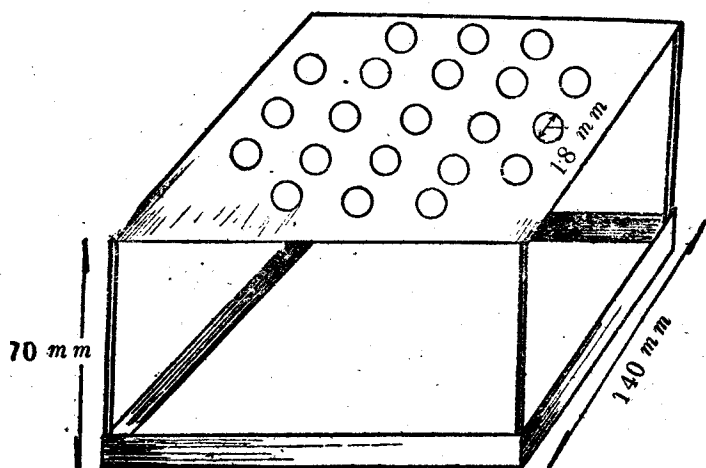


圖 2. 溶 解 盤

另一种溶解盤的結構与上述者相同, 但为加热温度較高时之用。因此在下層鉄盤上与上層的圓孔相对应的位置上具有 20 个直径 15 mm 之圓孔, 以便溶解管插入后其底部直接与火焰相接触。

四、仪器設備及其用途

以下設備大致在每一种分析方法中多要用到, 有些是必要設備, 有些是輔助設備。于此將每种方法中共同的仪器設備开列数量, 其他在每一个方法中加以說明。

(1) 天平，感量 1/1000 克，用以称量样品及药品等。1 架。

(1) 台秤，载量 200 克，感量 0.1 克，称试剂之用，1 架。

(3) 滴定管及滴定管架，50 ml，酸用，作加试剂之用，数量随各分析方法而定。

(4) 吸液管，10 ml，或 5ml 一支，配制标准溶液时用，1ml 或 2ml 具有 0.01 ml 刻度各 2 支，吸取试液之用。

(5) 量筒，100 ml，配制试剂时用。

(6) 烧杯，100 ml，500 ml，1000 ml，各 2 个，配制试剂时用。

(7) 容量瓶，500 ml，2 个，配制标准溶液用。

(8) 试剂瓶，容积，数量按各方法中开列之试剂的数量而定。

(9) 滴瓶，同上。

(10) 试管架，插放比色管及溶解管之用，木制，每架可插放 20 支试管，数量随比色管及溶解管而定。

(11) 炭炉或打气炉，2~3 个，加热之用。

(12) 圆底烧瓶及冷凝管，用以制取蒸馏水，烧瓶以 2000~3000 ml 者合宜，冷凝管可用 50 cm 左右者，1 至 2 套，视需要蒸馏水之数量而定。另一套为回收有机溶液之用。

(13) 分液漏斗，回收有机溶液时用。

(14) 温度计，100°C 一支。

(15) 玻璃搅拌。

五、銅、鉛、鋅的比色分析方法

銅、鉛、鋅三个元素在有色金屬矿中常常会一起發現，因而在地球化学探矿中常要求同时测定这三个元素。此方法为在同一个样品溶液中分別測定这三个元素。

样品的溶解應該依据具体样品的性質而选择所用的溶剂，依照我們的經驗单独利用硝酸或鹽酸来溶解已可以获得滿意的結果，必要时可以用王水，最好在开始工作时各作10~20个样品分別用不同酸溶解，加以比較，以选择其中滿意的一种。

(一) 銅的分析方法

(甲) 二乙硫代羧酸鈉法。

样品溶液在焦磷酸鹽或檸檬酸鹽存在下，以氨水調节酸度在 pH 9.5 左右，此时二价銅与二乙硫代羧酸鈉

$$\text{S}-\text{C} \begin{cases} \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \text{S}-\text{Na} \end{cases}$$
 形成棕色的二乙硫代羧酸鈉的沉淀，此沉淀易溶于多种有机溶剂，如四氯化碳之中。于此將此銅化合物抽提入有机溶剂中，以所得之黄棕色溶液与标准溶液比色。

試剂:

硝酸，化学純，比重 1.42，或鹽酸，化学純，比重 1.17。

焦磷酸鈉，化学純，4 % 水溶液。

麝香草酚蘭，0.05 % 水溶液，貯于帶滴管之滴瓶中。

檸檬酸鈉，化学純，5 % 水溶液。

二乙硫代羧酸鈉，0.2 % 水溶液，保存于棕色瓶中；可

保存数星期。

标准銅貯存液, 100 r/ml。溶解 0.1964 克純淨的未風化的 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 晶体于水中, 加入 4.15 ml 鹽酸(或 1.5 ml H_2SO_4)然后于 500 ml 容量瓶中稀釋至刻度, (溶液之酸度为 0.1 N)。

或称取 0.050 克純銅絲溶于少量硝酸中, 蒸發至干, 加入 4.15 ml 鹽酸(或 1.5 ml 硫酸)及水, 加热使微沸, 于 500 ml 容量瓶中稀釋至刻度。

标准銅工作液, 10 r/ml, 吸取 100 ml 貯存液于 100 ml 容量瓶中, 以 0.1 N 鹽酸稀釋至刻度。

氨水, 化学純, 6 N。普通市售之氨水大都含有重金屬, 在測定微跡銅时产生干扰。在野外最簡易之純制方法为取一潔淨之小干燥器, 注入一斤氨水, 于瓷板上放置一燒杯貯有不含重金屬之蒸餾水, 然后將干燥器加盖密閉, 放置一夜, 燒杯中之蒸餾水因吸收氨气而成为氨水。

四氯化碳, 化学純。

需用仪器①:

溶解管, 120 支。

比色管, 120 支。

滴定管, 50 ml, 4 支。

吸液管, 10 ml 1 支, 5 ml, 2 ml, 1 ml 各一至二支。

具有滴管之 50 ml 滴瓶 2 个, 为貯存 麝香草酚蘭及氨水之用。

① 于此所列之仪器为需用数量随分析方法而变动之仪器, 其中溶解管与比色管兩項, 系以每日 100 个測定为准, 工作量增加时应相应增加。

分析步驟:

称取 0.5 克样品于溶解管中, 加入 4 ml 濃硝酸, 加熱沸騰 20 分鐘, 冷却, 以蒸餾水稀釋至 20 ml 刻度, 攪勻, 靜置过夜。吸取 1 ml 清液入比色管中, 加入 4 ml, 4% 焦磷酸鈉, 2 滴麝香草酚蘭, 滴加氨水調节 pH 至溶液呈藍色, (此时 pH 約为 9.5), 加 4 ml 四氯化碳, 加 1 ml 二乙硫代羧酸鈉溶液, 猛烈搖盪半分鐘, 在四氯化碳層內比色。

标准系列:

吸取 0, 1, 2, 5, 10, 15, 20, 50, 100 r Cu 于比色管內, 按照上述步驟加入各种試剂及相同的操作, 配制标准系列。如對样品含量範圍已獲得一規律, 可以選擇合用的一般标准, 並适当的插入标准, 以便比色結果为正确。例如已知一般样品在比色时常在 2~20 r 之間, 則可配制 1, 2, 3, 5, 7.5, 10, 12.5, 15, 20, 25 r 的系列。

按照上述分析步驟比色所获得的对应于标准系列的 r 数乘以 40 即得样品中銅含量的 r/g 数。如含量太高或太低, 不能比色时可另吸适宜量的溶液依上述步驟另行測定, 另行計算其含量。

討論及注意之点:

(1) 倘样品中含鈣較高时, 加入焦磷酸鈉有焦磷酸鈣沉淀产生, 此时可改用檸檬酸鈉作絡合剂, 但由于鉄之檸檬酸絡合物具有極深之黃色, 致使調节 pH 时产生困难。此时可按經驗估計加入氨水使 pH 接近 9 左右, 然后取出 1 滴溶液在白瓷板以麝香草酚蘭檢查之, 並繼續調节至 pH 为 9.5 以上。或改用打薩宗法。

(2) 标准系列如放置時間稍久，由于水溶液中析出之微量沉淀进入四氯化碳而形成渾濁，妨碍比色，可重新搖盪数下，再行比色。

(乙) 二苯硫卡貝松（打薩宗）法定銅。

打薩宗为一紫黑色結晶，溶于四氯化碳时得一綠色之溶液，它与稀酸(0.1 N)中之銅作用則生成紫紅色之絡合物。以一定量的打薩宗溶液作用于試液时由于所含銅的不同，因而生成紫紅色的絡合物的量也相应而不同，于是与未作用之打薩宗之綠色相混而使四氯化碳層之顏色按含銅量由低而高分別呈綠色，藍色，紫紅色等不同之色調。与标准系列的色調对比可以測出其含銅量。

試剂：

打薩宗，0.002%、(重量/体积)，之四氯化碳溶液，此溶液極易氧化變質，应逐日配製新鮮溶液。或先配成0.01%的濃溶液，然后每日稀釋备用，但濃液也应保存于冷、暗的地方，不要保存过久。

檸檬酸鈉，5%水溶液

氨水，同二乙硫代羧酸鈉法。

鹽酸，化学純，6 N。

甲基橙，0.05%水溶液。

儀器設備同上法。

分析步驟：

以二乙硫代羧酸法同样的步驟溶解样品，制成溶液。

吸取1 ml 清澄溶液于比色管中，加入1 ml 檸檬酸鈉，二滴甲基橙，加入1 滴氨水使溶液呈中性，滴加鹽酸至甲基橙

呈紅色，加入計算量的 6 N 鹽酸使溶液之酸度為 0.1 N。加入 4 ml 0.002% 之打薩宗溶液，猛烈搖盪 1 分鐘，與標準系列比色。

標準系列的配制：于比色管中分別加入 0, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 5.0 rCu，按分析步驟加入相應之試劑。

按上述步驟稱樣量及吸液量比色所得之數值乘以 40 即得樣品中含銅的 r/gm。如含量不在系列範圍之內，可另吸適當體積的試樣溶液另行測定。按公式計算其含量。倘估計其含量超過標準系列不多時，則可在原比色管中繼續加入一定體積的打薩宗溶液再行搖盪後比色。但應另行計算。其含量，計算方法如下。

$$\text{含量 (r/gm)} = \frac{x \cdot V_3 \cdot V_1}{W_s \cdot V_2 \cdot V_4}$$

于此 x 為比色時相當於標準系列的 r 數。

V_3 用以比色時樣品中所加打薩宗溶液之總體積。

V_1 樣品溶液之總體積。

W_s 樣品重量。

V_2 吸出比色之樣品溶液的體積。

V_4 標準系列所用的打薩宗的體積。

例如樣品重 0.5 克，稀釋至 20 ml，吸取 1 ml，樣品溶液所用打薩宗原先為 4 ml，又加入 4 ml 共 8 ml，標準系列用打薩宗 4 ml，比色結果相當於 2 r 則

$$\text{含量} = \frac{2 \times 8 \times 20}{0.5 \times 1 \times 4} = \frac{320}{2} = 160 \text{ r/gm}$$

注意之點：

打薩宗能与多种重金屬作用而生成有色之化合物，但在 0.1 N 的酸性溶液中，除鋇外其他元素皆不可能与打薩宗作用。但在这一酸度时銅与打薩宗之作用亦較緩慢，因此加入打薩宗后必須猛烈搖盪以保證作用完全。

(二) 鉛的比色分析方法

打薩宗在 pH 9.5 以上，有氰化物存在时，仅与鉛作用生成紫紅色絡合物，由比較此紫紅色与未作用之綠色混合之各种色調，可以作鉛之比色測定。

試剂：

标准鉛貯备液，1000 r/ml, 0.160 克干燥硝酸鉛溶解于 0.1 N 硝酸中，于容量瓶中以 0.1 N 硝酸稀釋至刻度。

或称取 0.100 克純鉛粒，溶解于 1 ml 硝酸中加水稀釋，煮沸，驅除氮的氧化物，于 100 ml 容量瓶中稀釋至刻度。

标准鉛工作液，吸取 1 ml 貯备溶液于 100 ml 容量瓶中，以水稀釋至刻度。每日配制新鮮溶液。

檸檬酸鉍，50 gm 溶解于 100 ml 水中，加氨水使溶液 pH 达到 9.5 以上（以 pH 試紙檢驗），加打薩宗溶液 A 数毫升在 250 ml 分液漏斗中搖盪，放出打薩宗溶液，再加入打薩宗溶液至搖盪后打薩宗維持其綠色不变，放出打薩宗，加入数毫升氯仿搖盪，如氯仿液变成綠色，放出，重新加入氯仿搖盪至無为止。

氰化鉀，10 克溶于 100 ml 水中，如發現有空白值可先配成氰化鉀之饱和溶液（50 克溶于 100 ml 水中。然后依照处理檸檬酸鉍之方法用濃打薩宗提純，然后稀釋至 10%。

鹽酸羥胺，20 克溶于 100 ml 水中。如空白值較显著時，依下法提純之。

20 克鹽酸 羥胺溶于 65 ml 水中，加入數滴 ml——甲基紫指示剂，加入銨水至溶液呈黃色，加入 1 ml 5 % 二乙硫代羥炭酸鈉，移入分液漏斗，加入數毫升氯仿抽提，至最后一次加入之氯仿放出后与銅溶液搖盪不呈黃色为止。然后在鹽酸羥胺溶液中加入鹽酸至轉變至紅色，並以重蒸餾水稀至 100ml。

氨水，同銅的分析方法。

打薩宗(溶液 A，提純試剂用) 5 mg 溶解于 1 升氯仿中，保存在涼暗處。

打薩宗，30 mg 溶于 1000 毫升氯仿中，加入 1 % 的酒精，使其較為穩定，保存冷暗處。

儀器設備：

比色管，120 支。

滴定管，4 支。

其他同測定銅的方法中所列。

分析步驟：

由測定銅的同一溶液中吸出清液 1 ml 于比色管中，加入 1 ml 檸檬酸銨，1 ml 鹽酸 羥胺 2 滴麝香草酚藍，滴加氨水至呈藍綠色(pH~8.5—9)加 1 ml 氰化鉀，4ml 打薩宗，猛烈搖盪 1 分鐘。与标准系列比色。

标准系列的配制如后：于比色管中分別加入 0, 0.5, 1, 2, 3, 5, 7 r 标准鉛，按分析步驟加入試剂以配制之。

按上述步驟所得比色的結果乘以 40 即样品中之含鉛量

r/gm。如含量不在系列範圍內可另取溶液測定，倘含量超出系列不多時，可再加入一定體積之打薩宗溶液搖盪後比色，另行計算其含量，計算法如銅的打薩宗方法中所列者。

注意之點：

(1) 氰化鉀系劇毒藥品，使用時必須注意安全。因此建議除在其他指標如 Cu, Zn 等不能得到異常的情況外，盡量避免使用此法。

分析中一切含有氰化鉀之廢液必須加入碳酸鈉溶液鹼化後，加入計算量的硫酸亞鐵破壞後，在遠離水源處倒於深土坑中，以土掩蓋。

(2) 在高 pH 時打薩宗將溶入水溶液而使打薩宗的氯仿液層的顏色減弱，而比色時發生錯覺，因此 pH 應控在 8.5 ~ 9 之間。

打薩宗測定鉛的靈敏度很高，而一般試劑中皆有微量之鉛而使有很高之空白值，因此對各種試劑必須測定其空白值，必要時將試劑提純。

儀器及蒸餾水亦常由於沉污而產生空白值。必須注意，蒸餾水必要時應兩次蒸餾。

(三) 鋅的分析方法

在 pH 4~5.5 之間有硫代硫酸鈉存在時只有鋅能與打薩宗作用而生成紫紅色化合物，由打薩宗液的色調可以作為比色測鋅的依據。

試劑：

打薩宗，0.002% (重量/體積) 四氯化碳溶液。