

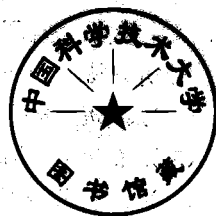
# 斑点分析法在地球 化学探矿中的应用

高 令 奇 編 著

冶 金 工 业 出 版 社

# 斑点分析法在地球 化学探矿中的应用

高令奇 編著



冶金工業出版社

斑点分析法在地球  
化学探矿中的应用

高令奇 編著

— \* —

冶金工业出版社出版(北京市灯市口甲45号)

北京市书刊出版业营业登记证出字第093号

通州区印刷厂印 新华书店发行

— \* —

1959年8月北京第一版

1959年8月北京第一次印刷

印数 3,020 册

开本 787×1092· $\frac{1}{4}$ ·15,000字·印张8

— \* —

统一书号15062·1788 定价0.14元

56.

G1

## 目 录

|                     |    |
|---------------------|----|
| 前言.....             | 1  |
| 一、化探工作对分析方法的要求..... | 2  |
| 二、斑点分析法的特点.....     | 3  |
| 三、仪器设备及使用方法.....    | 4  |
| 四、分析前的准备工作.....     | 8  |
| 五、分析成果的整理.....      | 9  |
| 六、分析方法.....         | 9  |
| (一) 镍的斑点分析法 .....   | 9  |
| (二) 钴的斑点分析法 .....   | 15 |
| (三) 铜的斑点分析法 .....   | 18 |
| (四) 铅的斑点分析法 .....   | 22 |

## 前 言

在社会主义总路线的光辉照耀下，我国人民都在人人鼓足干劲，个个力争上游，为了在十五年，或者更短的时间内在主要的工业产品产量方面赶上和超过英国，而日以继夜地忘我地劳动着。因此，我们祖国的一切事业都在飞跃地发展。而我国的化探工作也不例外。特别是在大跃进以来，化探工作有了很大的发展。

自从党中央提出以钢为纲，大搞铜铝，发展我国尖端科学的伟大号召以来，作为地质勘探工作中的先进方法之一的化探来说，如果再用老一套的方法和技术，是不能满足当前迫切需要的。因此，就要求化探工作，必须按照多快好省的方针，革新化探工作，特别是分析方法，它是整个化探工作中的关键。因此在我国目前缺少光谱仪器的情况下，必须大力发展快速的，效果良好设备简单的化学分析方法。这个小册子中所要介绍的斑点分析法也就是根据这样的要求而制定出来的新方法。这些新的分析方法经过野外生产的实践证明，其优点是：成本低，效率高，设备及操作均简单，灵敏度高，效果良好。可以大胆地推广使用。据此可以预料到，斑点法将会逐渐地代替比色分析法。

这本小册子的目的是推荐有关镍、钴、铜、铅的斑点分析法。供当前进行化探工作的单位参考推广。以便多快好省地为冶金工业寻找资源。但由于作者的水平有限，经验不足，错误和不当之处在所难免，希望读者多加批评指正。

## 一、化探工作对分析方法的要求

地球化学探矿方法，主要是根据对大量的土壤、岩石、植物灰、干固水渣等样品的分析，来确定这样一些具有一定代表性的样品中某一种或几种指示元素的含量，借助这些样品含量的差异来发现地球化学异常（即分散量），来找到用肉眼所看不到的地下矿体。但是由于许多元素在上述样品中的正常和异常含量往往是很低的，它们之间的差异并不十分显著。因而，要想区分两者之间的差别，从而发现地球化学异常，就必须要求有高灵敏度的分析方法。一般对有色金属方面要求分析方法的灵敏度必须达到  $10^{-4}\%$  上下。而对稀有和稀散元素必须达到  $10^{-8}\%$  以上。否则，对发现异常进一步找到矿将是非常困难的事情。

除此之外，还要求分析方法也必须具有良好的重现性和具有相当的精确度，以保证所取得的异常有充分可靠的程度。因此对化学分析方法要求平均相对误差在  $30\sim 40\%$  以内，是必要的，也是合适的。

化探工作在整个地质勘探工作中主要是担负着普查寻找有成矿可能的远景地区，为进一步找矿勘探指明方向。所以这个工作量是相当大的，而又要求能及时得出结果。因此又要求分析方法必须是快速的，操作简单而易掌握的，成本低廉效果良好的分析方法。又因化探工作流动性很大，搬家很不方便，所以还要求整套设备要尽量轻便简易，能在野外进行工作等等。

根据上述化探工作对分析方法的要求，我们经过试验研

究制定了一套新的并符合上述要求的分析方法——斑点分析法。

## 二、斑点分析法的特点

(一)斑点分析法与溶液比色法比较起来,前者有许多优越的地方。正如上面所谈过的一样,斑点法灵敏度高。如镍的灵敏度为0.00075%。而溶液比色法的灵敏度仅能达到0.0125%。另外,是成本低,对镍来说,每分析一万个样品单就药品一项就比溶液比色法节约303元。如果再加上设备折旧费用的减少,和效率的提高就大大的降低了化探工作的成本。其次斑点法的效率是很高的。就拿镍来说,每人每个工作日(按八小时计算)可分析500~600个样品。而比之溶液比色法的效率提高了近一倍。斑点法再一个优点就是设备简单,操作容易掌握,很适合野外大量生产的要求。

(二)斑点法有两种操作方法。一种是同时沉淀法。就是将沉淀剂浸在色层滤纸上,使过滤和沉淀同时进行。这种操作方法的主要关键就是流速的控制。如果流速太快,使待测元素的离子来不及和滤纸上的沉淀剂作用结合,使结果偏低。如果流速太慢,虽然沉淀的很完全,但会降低工作效率。其次是流速要求在每一个时期必须掌握一致。否则会导致分析结果忽高忽低,影响工作质量。另外一种操作方法,是先沉淀后过滤的方法。这种操作方法是使待测元素的离子和沉淀试剂首先在点滴板上生成带颜色的沉淀。然后将沉淀和溶液一起移到斑点仪所控制的一定面积的滤纸上进行过滤(这里所用的滤纸不加任何处理)。因此它不受流速的控制,同

时在技术条件上就比较简单了。它比前一种操作容易掌握。

上述两种操作方法，不论那种对滤纸的要求都是一致的。对滤纸的要求首先是要均匀，而且不能太厚。其次是流速适当。

(三)斑点分析法的結果可以作半永久性的保存，以备在短时期内查核。溶液比色法则作不到这一点。

### 三、仪器设备及使用方法

本方法所用的仪器和一般设备都是比较简单的。而且这些仪器和设备在国内都可以买到，也可以自己制造。因此这就给顺利而尽快地展开这项工作奠定了有利的基础。

#### (一)一般设备：

|      |                              |
|------|------------------------------|
| 炭灰爐  | 圓型鉄片制成，口徑 20cm，高 30cm。       |
| 溶解盤  | 鉄絲或鉄片制成 80 孔。                |
| 水浴鍋  | 鉄片制成，長方形，50×20cm             |
| 量取勺  | 塑料或鋁片制成，規格：0.5，0.4，0.2，0.1克。 |
| 分析天平 | 1/1000。                      |
| 工業天平 | 200 克 最小砝碼 0.1 克。            |
| 馬蹄表  | 三个大針的。                       |

#### (二)仪器：

|     |                      |
|-----|----------------------|
| 溶解管 | 20ml，尖底，每 5 ml 处有刻度。 |
| 燒杯  | 200，800 毫升。          |

|      |                       |
|------|-----------------------|
| 容量瓶  | 100, 1000 毫升。         |
| 点滴板  | 白塗 12 孔, 孔体積容 1.5 毫升。 |
| 移液管  | 0.5, 1.0, 5.0 毫升。     |
| 量筒   | 20, 100, 1000 毫升。     |
| 滴定管  | 100 毫升。               |
| 滴瓶   | 100, 50 毫升。           |
| 玻璃表皿 | 15 cm。                |
| 斑点儀  |                       |

斑点儀之所以能進行半定量分析，主要是利用斑点儀嚴格地控制試液流速及限定試液在一定的面積內進行反應。因此，樣品中某元素的含量的高低與斑点儀所控制的一定面積上該元素化合物顏色的深淺成正比。目前我們所用的斑点儀（見下圖），是參照北京地質勘探學院所製造的色圖儀改進而製成的。現將儀器的組成部件和使用方法分別敘述如下。

#### ① 斑点儀的組成部件：

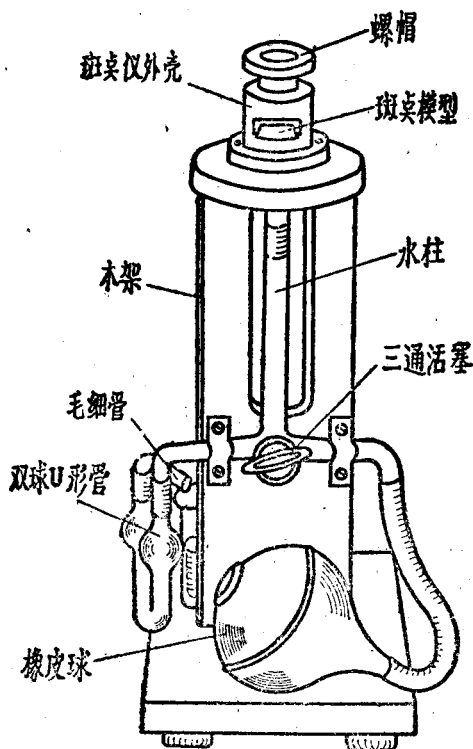
a. 斑点儀外殼：化學膠製成的，這種化學膠要求能耐酸鹼的侵蝕。使用時，用螺絲釘在木架上來放置斑点儀模型。若將上部螺帽旋緊，即可對帶試劑的（或不帶試劑的）濾紙施加機械壓力，限定出一定大小的斑點。

b. 斑點模型：用化學膠製成，同樣要求能耐酸鹼的侵蝕。分三種規格，（直徑 6 Ø, 8 Ø, 11.5 Ø mm）使用時放置在斑点儀外殼內和螺帽的下面，其作用如上所述。模型下端聯一透明膠管與水柱三通管的上端相接。

c. 水柱：它是由三通管的垂直管與斑點模型下端膠管相接後來控制的。其內徑約為 10 mm，它的作用是用來控制流速。而在整個水柱內要求消除氣泡。否則氣泡將會影響試液

流速。

d. 三通活塞：可与水柱、橡皮球、毛细管三者联接起来。实际为两路两通活塞。



e. 毛细管：用来控制流速，毛细管的口径要求使 0.4~0.5ml 试液能在（铜）90~120 秒和（镍）120~180 秒内流完。如果有适当口径的毛细管可以单用毛细管来控制流速，但目前这种毛细管还找不到，因此我们就用毛细管、水柱、

双球U型管三者互相結合来控制流速。

f. 双球U型管：第一个作用是能保証毛細管不被堵塞。第二个作用因其內放有玻璃棉和較硬的濾紙。所以也能控制一部分流速。这个部件是保証順利进行分析的重要条件之一。如果沒有这一部件，毛細管就会被濾下試液在一定pH值时所析出的沉淀給堵塞住。

g. 橡皮球：球內裝滿水，与三通活塞及水柱相联接，不断地供水給水柱，使水柱保持到一定高度。

s. 木架：它是用木头和七合板作成的，用它把斑点仪的各个部件联接起来。

#### ②斑点仪的使用方法：

首先把流速調好，把長条濾紙放入斑点仪的狭縫中，擰紧螺帽，此时將已經調整好的試液（或帶沉淀的試液即先沉淀法），用移液管移入斑点仪內，打开三通活塞，使水柱与毛細管联通。待試液过濾完畢后，擰开螺帽，將長条濾紙向前移动一段距离。再擰紧螺帽，即可进行下一个样品的測定。但每次要保持水柱在一定高度。等这一長条濾紙作完后，再更換下一条。但是每条濾紙的头上必須用紅或藍鉛筆标明样品号数，以免混乱不清，無法查对，造成报废等现象。待斑点干后（絕不允許在日光下晒干，以免斑点受氧化退色），与标准斑点色阶进行比較，确定样品中待测元素的含量，并把讀数記錄在原始記錄本上。

## 四、分析前的准备工作

### (一)濾紙的浸劑與剪裁

如果採用同時沉淀法，所用濾紙在分析前必須經過浸劑（就是把溶解在有機溶劑中的沉淀劑浸在濾紙上）。浸劑的方法是，首先把大張的濾紙剪成8開中張，然後把溶有沉淀劑的有機溶劑倒在15 cm直徑的表皿上（玻璃表皿），把中張濾紙在此溶液中浸一遍或幾遍後，把濾紙放在乾淨的白布上涼干。最後把中張濾紙再剪裁成1公尺寬20公分長的長條便可使用。而先沉淀法，則是把濾紙直接剪成小長條使用。

### (二)流速的調整

生產時的流速必須根據事先試驗的結果，在每日分析之前首先調好。要求所使用的各台斑點儀的流速必須一致，特別對同時沉淀法更為重要，必須嚴格控制。否則將會影響質量。

調速方法是：首先把水柱打到一定高度，然後再把三通活塞打開，使水柱和毛細管連通。這時看着表，記取毛細管尖端每滴下一滴所需的時間是多少。借此就可以知道約0.5毫升的試液有幾滴需要多長時間流完（一般要求2~3分鐘）。用這個方法把所掌握的各台儀器的流速調整一致後方可使用。

對於先沉淀法的流速要求可以放鬆一些。各台儀器流速少差一點也沒大關係。因為流速快慢只關係到效率的高低，

而对成果質量影响不大。

## 五、分析成果的整理

分析时所得出的結果記錄在如下格式的原始記錄本上。

金屬測量分析結果原始記錄 表 頁

| 測綫号 | 測点号 | 分析日期 |   | 分析結果 |   |     |   | 复 查 |   | 工作<br>編号 | 備 註 |
|-----|-----|------|---|------|---|-----|---|-----|---|----------|-----|
|     |     | 月    | 日 | γ/g  | % | γ/g | % | γ/g | % |          |     |
|     |     |      |   |      |   |     |   |     |   |          |     |
|     |     |      |   |      |   |     |   |     |   |          |     |

主管

审核

分析員

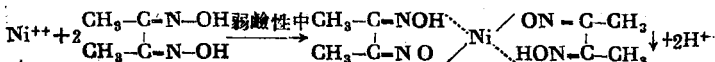
分析时直接得出的結果是以 γ/g 为單位記出的，但是我們最后作圖时要求以百分比作为單位。因此还要把以 γ/g 为單位的結果換算成以百分比为單位的原始数据。这样的原始数据經過質量檢查修改确定后就可以繪制成果原圖了。

## 六、分析方法

### (一) 鎳的斑点分析法：

#### 1. 方法概述与操作步骤：

①方法概述：斑点分析法对鎳的測定是基于  $\text{Ni}^{++}$  与二甲基乙二醛肟在弱鹼性介質中生成二甲基乙二醛肟鎳的紅色沉淀而进行的。其反应式如下：



二甲基乙二醛肟鎳在  $\text{pH} < 3$  时, 很易溶解。当  $\text{pH} = 4 \sim 5$  时, 沉淀反应进行非常慢, 实际上等于未进行沉淀反应。只有当  $\text{pH}$  等于 6 以上时, 才有較明显的沉淀反应生成。在  $\text{pH} = 8 \sim 10$  时是上述沉淀反应最良好的条件。当  $\text{pH} = 10.2$  以上时, 沉淀將开始溶于濃氨水中。

本方法是用稀王水溶解样品, 其作用有两个: 一个作用是將土壤或岩石样品中的鎳提取出来。另一个作用是將  $\text{Fe}^{++}$  氧化成  $\text{Fe}^{+++}$  离子。因为  $\text{Fe}^{+++}$  离子可被酒石酸鉀鈉同  $\text{Al}^{+++}$ 、 $\text{Cr}^{+++}$  等离子一起掩蔽。并用麝香草酚藍作指示剂 用氨水調节以达到  $\text{pH} = 8 \sim 10$  的目的。最后可使試液在限定的流速下, 通过二甲基乙二醛肟濾紙。这样在斑点仪与濾紙上控制的一定面积內, 就出現了二甲基乙二醛肟鎳的紅色沉淀斑点。根据斑点顏色的深淺与标准斑点色阶对比确定样品中的含量。

## ②所需試剂及操作方法:

### a. 試剂

稀王水      1:2      即 1 份濃王水加 2 份水混合。

麝香草酚藍 0.04% 微鹼性水溶液。

氨水      1:2      1 份濃氨水加 2 份水混合。

酒石酸鉀鈉 30% 水溶液。

二甲基乙二醛肟的丙酮溶液      2%。

硫酸鎳或金屬鎳      GR 或 AR。

### b. 操作方法

用量取勻量取 0.4 克土壤或岩石样品, 放入 20 ml 溶解管內, 加入 3~4ml 稀王水, 加热使之沸騰至王水蒸發到 2ml 以下, 放置冷却, 用不含鎳的水稀釋到 5ml 并振盪均

勻。放置 15~25 分鐘，澄清后从中吸取上層清液 0.2ml，放入白瓷点滴板的坑內，加 1~2 酒石酸鉀鈉溶液并攪拌均勻，再加 1 滴麝香草酚藍指示剂，用氨水調至藍色。这时把浸有二甲基乙二醛肟的長条濾紙放入斑点仪夾縫中，旋紧斑点仪帽并調好流速，然后将已經調好的試液从点滴板的坑內用移液管全部移入斑点仪內。再打开下面的活 塞。使約为 0.5ml 的試液在 3 分鐘內流完。待試液流畢之后，打开斑点仪帽并同时关闭活 塞將濾紙向前移动一个距离便可进行下一个样品的測定。这样連續进行每人每个工作日可完成 500~600 个試样。最后使斑点干后（不得在太陽下晒干以免受氧化退色）与标准斑点色阶对比。确定样品中鎳的含量，并把比色結果的数据填写在如下格式的原始記錄本上。

斑点分析結果原始記錄

第 頁

| 測樣号 | 測点号 | 分析日期 |   | 分析結果        |   | 复查結果        |   | 工作編號 | 備註 |
|-----|-----|------|---|-------------|---|-------------|---|------|----|
|     |     | 月    | 日 | 相当色阶<br>r/g | % | 相当色阶<br>r/g | % |      |    |
|     |     |      |   |             |   |             |   |      |    |
|     |     |      |   |             |   |             |   |      |    |
|     |     |      |   |             |   |             |   |      |    |

主管

审核者

分析員

制表

## 2. 标准斑点色阶的制备

### ① 标准鎳溶液的配制

1000 $\gamma$ /ml 的 A 号溶液，称取 0.1 克（或相当于 0.1 克純鎳的硫酸鎳）純金屬鎳放入 20ml 溶解管內，用稀硝酸加热溶解。使其完全溶解后移入 100ml 的容量瓶中。用蒸餾水稀釋到刻度并混合均匀。

100 $\gamma$ /ml 的B号溶液：吸取A号溶液 10ml 放入第二个 100ml 的容量瓶中，用蒸馏水稀释到刻度混合均匀。

10 $\gamma$ /ml 的C号溶液：吸取B号溶液 10ml 放入第三个 100ml 的容量瓶中，用蒸馏水稀释到刻度混合均匀。

### ②空白土样溶液的制备

在工作地区首先取估计为正常场的土壤样品按照第②节所叙述的操作步骤进行分析。把分析结果为正常场的那部分样品试液归併到一个瓶子里，作为空白土样溶液使用。使用空白土样溶液的的目的是使标准斑点色阶与样品分析结果的测定条件取得一致。

### ③标准液用量可用下述公式计算

标准液用量的计算公式为：
$$V = \frac{Q \times \Delta}{a}$$

式中  $V$ ——所配制标准斑点色阶应吸取标准液 溶的毫升数 (ml)。

$\Delta$ ——分析元素在土壤样品中的含量( $\gamma$ /g)。

$Q$ ——称样的重量(g)。

$a$ ——所用标准溶液的浓度( $\gamma$ /ml)。

### ④标准斑点色阶的制备

根据按公式计算好的，应吸取标准液的毫升数，分别吸取不同毫升数之不同浓度的标准溶液分别放入 15 个比色管内，然后在上述 15 个比色管内各加入 4ml 空白土样溶液并用不含镍的水稀释到 5ml，振荡均匀。分别吸取 0.2ml 放入点滴板的坑内，按上节的分析方法作出标准斑点色阶。15 个标准色阶系列为：7.5, 15, 25, 40, 50, 75, 100, 150, 200, 250, 375, 500, 750, 1000, 1250 $\gamma$ /g。标准斑点色阶可每半个月作一次。

### ⑤ 成果換算方法

由  $\gamma/\text{ml}$  換算成  $\gamma/\text{g}$  按下式進行：

$$\gamma/\text{ml} \text{ 数} \times \text{試液体積数} / \text{样品重量} = \gamma/\text{g}.$$

·  $\gamma$  讀作“伽偶”在化学上代表重量單位， $1\gamma = 0.000001\text{g}$ 。

由  $\gamma/\text{g}$  換算成百分含量按下式進行：

$$\gamma/\text{g} \times 0.000001 \times 100 = \%.$$

### 3. 干扰元素及其消除方法：

根据一些文献記載 Cu、Co 等元素也可以和二甲基乙二醛肼生成可溶性的絡合物。Cu 是生成褐色的絡合物。并且当氨水多一些时褐色可加深。而 Co 在生成絡合物的顏色方面的干扰还不是主要的。它主要的干扰作用在于：在鐳元素沉淀之前它可以消耗二甲基乙二醛肼試剂，因此降低了鐳試剂、二甲基乙二醛肼的濃度，导致待測定的鐳离子沉淀不完全。根据試驗結果 Cu 量在 0.1% 以下可不考虑它的干扰作用。也有的文献記載 Co 量在小于鐳量甚致在等于鐳量时在斑点的顏色方面并没有什么干扰現象。根据我們的試驗結果，Co 量等于鐳量的 0.5~1 倍时，在斑点的顏色方面都不干扰。但必須保証有足够过量的二甲基乙二醛肼試剂。因为在一般鐳矿床上鈷的含量很少超过鐳量。因此一般可以不加考虑鈷的干扰。

另外当溶液中存有  $\text{Co}^{++}$  和  $\text{Fe}^{+++}$  时，則可生成它的二甲基乙二醛肼的絡合物。而  $\text{Fe}^{++}$  在  $\text{pH}=10$  以上时也可与二甲基乙二醛肼生成可溶性的絡合物，但此絡合物的溶解度頗大。在  $\text{pH}=6\sim5$  时，不能生成此絡合物。

对于  $\text{Fe}^{+++}$ 、 $\text{Al}^{+++}$ 、 $\text{Cr}^{+++}$  等离子在  $\text{pH}=10\sim8$  时，它們的氫氧化物是要發生沉淀的。并且此时溶液中的  $\text{Ca}^{++}\text{Mg}^{++}$  离子也要以其氫氧化物的形式出現。这样一来，鐳的紅色斑