

地质实验

一九七七年 第三辑

地质实验编写组主编

限国内发行

地质出版社

地 质 实 验

第 三 辑

地质实验编写组主编

地 质 出 版 社

地质实验

第三辑

(限国内发行)

国家地质总局书刊编辑室编辑

地质出版社出版

地质印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

1977年4月北京第一版·1977年4月北京第一次印刷

印数1—7,500册·定价0.60元

统一书号: 15038·新202

目 录

岩矿分析

- 内外结合搞实验 光谱分析开新颜……………陕西省地质局区测队实验室光谱组 (1)
- 金滴电极在正向极谱中的应用——铜的测定
……………黑龙江地质局 吴振铎 刘玉春 陈永乐 (5)
- PAR—H₂O₂—V₂O₅三元络合物测钒、PAR—SnCl₂—K₂Cr₂O₇无汞盐测铁
……………河北省地质局第四地质大队实验室 吕志成 吴光正 (8)
- 用簇分析方法探讨光谱的激发机理……………内蒙古地质局实验室 马克健 (16)
- 金的野外普查速测法……………湖北省鄂西地质实验站 (21)
- 用水杨基荧光酮富集铈和钽矿石中微量铈和钽的测定
……………湖南省地质局实验室 李锡安 (25)
- 氟硅酸钾容量法测定岩石矿物中二氧化硅的点滴经验
……………湖南省地质局实验室 肖吉清 赵秀茹 (31)
- 碘离子选择电极的制备、性能及磷矿中测定碘的应用
……………新疆地质局实验室电极组 (35)
- 简易密闭溶矿在岩矿分析中的应用
……………广东省地质局中心实验室 吴桂流 潘孝林 张秀华 (42)
- 关于亚铁标准溶液浓度的保持和标定问题……………四川省地质局中心实验室 熊功乡 (45)
- 苯芴酮光度法测定微量锡的改进——用十六烷基三甲基溴化铵提高灵敏度
……………四川省地质局西昌实验室 黄荣级 (46)
- 菱铁矿磨屑斑点比色法及其半定量分析盒……………西南地科所六室 夏荣灿 谢德贵 (50)
- 某鞍山式铁矿可溶铁测定方法的改进……………山东省地质局实验室 魏善良 (52)

综合利用

- 用离析—浮选—磁选方法处理西南某地镍铁矿
……………峨眉矿产综合利用研究所选矿室 (54)
- 硫酸氢铵法从低品位胶磷矿中综合回收铀、磷的初步研究
……………广东省地质局第九实验室选冶组 (58)
- 三线碱渣在磷矿选矿中应用……………辽宁省地质局中心实验室 (65)

岩矿鉴定

离子交换膜电渗析法鉴定矿石中铀赋存状态的研究

.....甘肃省地质局第十实验室 成都地质学院 (67)

利用光电倍增管半导体装置测定矿物反射率.....湖南省地质局四一四地质队 (74)

数理统计在重砂分析应用中的几点体会.....吉林省地质科学研究所岩矿室 (81)

技术革新

燃烧法定硫晶体管自动滴定控制器.....湖北省地质局第一地质队实验室 (89)

毛细管自动电解提纯汞.....陕西地质局第二地质队 陈杏芳 (91)

粗、中碎自动筛分机.....四川省地质局 403 队实验室 刘 云 赵珍国 (92)

介绍一种测定反射率用的细孔控光器.....安徽省地质局实验室 (93)

光谱分析吹样装置的新途径.....辽宁省地质局实验室 (95)

钼酸铵沉淀剂废液再利用.....湖南省地质局 403 队实验室 (101)

内外结合搞实验 光谱分析开新颜

陕西省地质局区测队实验室光谱组

我们光谱组，经过无产阶级文化大革命和批林批孔运动，同志们在三大革命斗争实践中经受了锻炼，在工作中以阶级斗争为纲，坚持党的基本路线，结合工作实际，狠批了洋奴哲学、爬行主义和关门搞科研、关门搞实验的修正主义路线；坚持科研为无产阶级政治服务，为工农兵服务，与生产劳动相结合的方针。通过“走出去”、“请进来”，加强野外与室内、宏观与微观的紧密结合，实验人员与地质化探人员一起分析研究情况，共同搞实验，共同整理资料，使我们的工作目的性更加明确，共同语言越来越多，思想感情上和认识上发生了显著变化。几年来我们坚持技术革新，改革成功七项设备工具，为革命钻研业务技术，认真读马列和毛主席的书，总结实践经验，编写了《区测普查样品的光谱分析》专辑，并且为批判地吸取国外有益的东西，翻译了几十万字的技术资料。由于坚持政治与业务的统一，分析水平有所提高，在地质人员的共同努力下，使化探工作收到的地质效果愈来愈好。光谱分析工作面貌发生了变化。

回顾我室的化探光谱分析，这几年内外结合的主要作法和体会，概括起来是：

（一）抓住主要矛盾，把区测光谱工作的重点转移到化探分析上来

地质队建立实验室是实验工作面向野外的重要步骤。我们体会：野外队的实验室能否密切与野外配合，自觉地、主动地去解决地质工作中存在的有关问题，则是野外实验工作坚持什么方向，执行什么路线的重要问题。通过这几年的实践，对于这个问题，我们有比较清楚的认识。我们队1956年建立实验室时就配备了光谱分析，随着区测地区的转移，光谱组曾在两个省的八个县区经历了九次搬迁，但是由于过去路线不对，方向不明，虽然身在野外搞分析，但走的仍然是城市大实验室的老路。地质人员管送样，我们管分析，工作中缺少共同研究；我队搞区测化探，任务最多的是半定量，但分析人员爱的不是半定量，想的不是怎样改进半定量分析技术去满足地质区测要求，而往往去搞那些脱离生产任务的需要，适用面又很窄的方法试验，解决不了化探工作急待解决的光谱半定量中堆积的大量问题。

无产阶级文化大革命后，到处涌现出的社会主义新生事物，使我们受到很大教育。结合本职工作，使我们认识到：当前的光谱半定量就类似医疗卫生界的常见病，而化探光谱分析则是常见病中的多发病。我们区测普查光谱分析人员，就应该把注意力主要集中到化探光谱分析上。认识解决了，方向对了头，工作添劲头。我们为了熟悉化探对分析的要求和掌握化探光谱分析的现状，采取走出去，请进来，搞调查研究。我们上山到分队去，了

解化探采样、成果整理对分析要求的特点和分析结果在使用中的问题，并到兄弟实验室参观学习，请分队化探人员到实验室来，了解光谱分析现状，提出分析要求。去年开始，还和地质人员一起共同整理部分资料。与此同时，还收集了一些实验室在不同条件下的上万个样品的原始记录数据，数理统计方法计算研究。通过这些工作，了解到化探对分析数据的要求特点是：分析数据能正确反映元素在区域的真实起伏变化。一是分析数据的报出下限和识辨率要尽可能反映元素在自然界中的真实分布形态（正态或对数正态分布）；二是数据的分析误差要低于元素含量真实变化的起伏。要适应这些要求，分析方法必须保持高的灵敏度和识辨率及较好的重现性。对照我室过去的化探光谱分析，正是在这些方面存在着较多的问题。

经过一年多的内外调查研究，基本熟悉了化探的特殊要求和进一步掌握了化探光谱分析的现状。但这仅仅是我室区测光谱工作转移重点的开始。对找出来的问题有没有信心解决；如何解决；则是重点能否真正转移的关键。开始时，有的分析人员认为化探样品这么多，只能搞光谱半定量方法，半定量的特点就是快而不准，故解决问题的关键是减少采样量和缩减分析项目；化探人员则认为分析水平这么差，如果减少采样量和缩减分析项目，会出现更多的问题。针对这些认识，我们学习了毛主席关于“矛盾着的两方面中，必有一方面是主要的，他方面是次要的。”根据毛主席的教导，和化探人员一起解剖一些问题较多的化探实例，认真分析在样品数量和分析质量这对矛盾中，到底何者是矛盾的主要方面。大安幅是文化大革命前我队试测的第一幅一比五万图件，出现了一些沿测线方向的化探异常（我室一直是按测线上的顺序样号分析），背景高低也因分析人员而起伏，音沟矿区化探样品，室内在夏秋两季分析，背景起伏随分析季节变化。通过分析这些典型例子，大家认识到，在样品数量和分析质量这对矛盾中，分析质量是影响化探效果的主要方面。使我们认识到，必须在提高分析质量上下功夫。我们大胆改革了过去的整套化探光谱分析流程。一九七三年用撒样法作化探分析，且改变了原来的暗室操作和读谱方法，开始摸索适用于大批化探分析的质量控制措施；一九七四年用双片放大仪代替单片放大仪读谱，并着手试验适用于化探分析用的黑度仪快速测量方法；一九七五年对化探成图元素全部改用黑度仪快速测量代替双片读谱，试行了较严格的质量控制措施，使报出数据的重现性质量接近近似定量水平，相对误差一般在百分之二十到五十。当分析数据的重现性质量较好地满足了化探要求后，我们又立即着手开展提高某些元素分析灵敏度的试验工作。

通过这几年的实践，使我们深深体会到：只有路线对了头，分析工作才会一步一个脚印，工作越做越扎实。就从大批化探样品分析数据的重现性质量来看，97%的分析数据的相对误差值：一九七三年以前为228%，一九七三到一九七四年下降到165%，一九七五年再下降到59%；相对误差的平均值，一九七三年以前为62%，一九七三到一九七四年下降到43%，一九七五年再下降到25%，接近近似定量水平。

（二）冲破旧框框，在提高化探效果上下功夫

这几年在化探分析中，为了提高分析数据在应用中的效果，大胆冲破了光谱分析中的一些旧框框，采用了一般禁用或不常用的作法。在用黑度仪快速测量代替读谱过程中，我们用固定工作曲线，且把曲线的低含量部分拉直延长，用控制样和内检系统抽查样来校正

板间系统误差。尽力降低数据的报出下限，分析结果中铅、镍等元素报到 1 ppm。还努力提高分辨率，双片读谱能达到 20—30% 的分辨率时，即报出 1、1.2、1.5、1.8、2 等数据；黑度仪测量报出两位有效数字，即小于 1 ppm 的保留两位小数，1—10 ppm 保留一位小数，大于 10 ppm 报整数。在质量检查和评定上，不是按几倍误差来检查分析的偶然误差，而是对每块相板都校正系统误差；评定分析质量的优劣，不是看室内的合格率，而是按测区（一个图幅或一个矿区）重复采样，分布在全过程重复分析后作方差分析检验。野外实践证明，这样报出的分析数据，能较好地满足现代化探数学处理方法对分析数据的精度要求。

化探采样数量能下降吗？我们和地质人员反复讨论过这个问题，紧密联系以往的区测化探和我队的具体情况进行了分析。我队是一个老区测队，建队初期，野外室内都有“苏联专家”，无产阶级文化大革命以来，联系我队实际对刘少奇贩卖的“洋奴哲学”、“爬行主义”系统进行过批判，但应看到现行规范和方法中，仍存留一些苏修的形而上学的东西。遵照毛主席“在生产斗争和科学实验范围内，人类总是不断发展的，自然界也总是不断发展的，永远不会停止在一个水平上。因此，人类总得不断地总结经验，有所发现，有所发明，有所创造，有所前进。”的伟大教导，认真回顾和总结以往的经验教训，采取对比批判、大胆试验的作法，决心冲破那些束缚区测化探工作发展的旧框框，多快好省地搞区测化探工作。首先对比了区域化探中以往搞“路线顺便金测”与现在推广的水系分散流方法。并具体解剖了一个“路线顺便金测”漏矿和一个分散流能提供找矿信息的实例：某地铅岭山中型铅锌矿床，是一比二十万区测中通过自然重砂提供线索找到的，可是当时的“路线顺便金测”却没有反映。大家分析，如果当时采用分散流法，就不致于漏掉。恒口幅一比五万区测中找到的有远景的钽矿，在分散流中就有较好的指示。经过这样的对比分析，我队一九七三年全面转作一比五万区测时，都用分散流代替了“路线顺便金测”方法。一个图幅的区域化探采样量由过去的一万多下降到二、三千个。这个数字还在逐年下降；一九七三年一幅图三千多个样品，平均每平方公里八—九个采样点；一九七四年开始的石坡幅下降到二千七百多个样品，平均每平方公里六、七个采样点；七五年开始的山阳幅再下降到一千四百多个样品，每平方公里三、四个采样点。采样数量减少了，化探的效果呢？由于分析水平显著提高和在资料整理上下了功夫，化探效果一幅比一幅好。接着又对比了异常加密和矿区化探。过去搞的线稀，点密的网格布样，死板的按线，点采单个样品，大家觉得那种布样方案，在矿化分布异常形态不清楚的情形下，带有较大的主观性和盲目性，样品代表性差，“噪音”严重。有一个分队曾在一个七平方公里搞加密化探，用 100×10 的网格采了七千多个基岩样品，资料整理时发现样点过密，“噪音”（样品代表性和分析质量）过重，尽管室内全部返工读谱，野外又按测线搞了线滑动平均，成果质量仍然不好。后来选择其中二平方公里面积按 100×50 抽样，用较精确方法重新分析，用面滑动平均方法整理资料，就取得了较好的效果。另有一个地区的基岩化探，用面滑动平均法整理资料中发现，就是由于一个高点（单块样品）而影响一片。经过这样分析、试验、对比，大家决心冲破旧规范和老框框的束缚，摸索新的矿区化探布样方案。现在我队在异常加密和矿区化探中，布样多采用近似正方形网格，尽量均匀布样，从一个采样点周围随机取几个小样组成一个样品，这样作后，能取得较好的化探效果，而采样数量却大幅度下降，每平方公里由过去的一千多个样品减少到一、二百个样品。小河口幅是我队过去试测的第二幅 1/5 万图幅，共采了八万多个化探样品，现在一幅图超不过两万，而且还有继续下降的趋

勢。

化探分析项目是内外结合反复讨论过的另一个问题。我们体会，从区测化探的性质上讲，应该尽可能地多分析一些项目，但限于目前的化探分析方法，尤其是发射光谱分析的灵敏度较低，难以完全适应区测化探的要求。虽然过去我室也发过很多“全分析”报告，实际上没有真正满足野外提出的“全”分析要求。这几年来，对于化探分析项目，我们采取内外协商确定。为方便内外，我们还将化探分析数据报出下限要求和化探分析方法灵敏度，汇编了一个表格，供分析人员提高分析灵敏度和化探人员提分析项目时参考。在区域化探中，首先注意那些化探上有指示意义、光谱撒样灵敏度又能达到的元素（即能报出Ⅰ、Ⅱ类数据）的项目；对于只能报出Ⅲ类数据的元素，在读谱时注意扫视，以免漏掉中、高异常和矿化点。对于那些分析灵敏度特低，连Ⅲ类数据都报不出的元素，一般暂不列入大批区域化探样品的分析项目。而对于那些化探上有指示意义，光谱分析灵敏度低的元素，尽可能采用其它方法弥补。如分散流样用自然重砂弥补；土壤、基岩样用其它专门方法弥补。在异常加密和矿区化探中，更是针对性地确定分析项目。最近几年，我室化探光谱分析很少发过几十项、甚至全分析报告，最后确定成图的分析项目一般不超过四、五个元素。

去年我组与重砂组和野外同志经过认真总结分散流化探、自然重砂方法的实践效果和光谱分析及重砂鉴定方法的特点，共同搞了一项新的大规模试验，将一个图幅的自然重砂野外淘洗的灰砂，取一部分作光谱分析后，对比灰砂光谱分析、自然重砂鉴定、分散流化探三种成果图件，初步取得了一些效果。预计这个试验有一定前途：能为分散流样品提高某些元素的化探光谱分析灵敏度找一个途径；可缩减部分重砂鉴定工作量，把鉴定的重点缩小到灰砂分析元素异常区去搞清矿物问题。目前这个试验还在进行，估计通过实践后，有可能摸索出来一个比较完善的方法来。

（三）加快化探分析速度，从技术革新上挖潜力

区测光谱分析的任务较大，我组六、七名光谱分析人员，每年要承担三、四个1/5万图幅和一个综合分队的分析任务。全组同志鼓足革命干劲，决心象大庆、大寨人那样，在正确路线指引下，把有限的全部精力都用在干社会主义上。在任务面前，我们不是靠添人增设备，而是迎着困难，创造条件上，从技术革新上挖潜力。

针对大批化探样品搞技术革新。我们首先在撒样法上下功夫改进，为了减轻劳动强度，将站立操作改为坐着操作；为了减少操作工序和灰尘，提高样品的松散性，安装了电动投样器，成功地代替了原来的刮样翻斗工序；目前正在试安电弧恒流装置。

为了充分发挥半米光栅光谱仪的作用，我们翻砂了重底座和大轨道，安装了电动板移和调换了电极架，使仪器能更方便地搞大批化探样品分析。

用黑度仪测量代替读谱后，出现的问题是测量劳动强度大和分析速度慢。我们便从测量到查对结果的全部工序中都搞改革：直接在测量时减背景，在质量图上求校正系数，用黑度格值对照表查含量。最近又提出：将一台单片放大仪改成黑度仪，还在酝酿黑度仪自动测量的革新途径。

从一九七〇年以来在设备工具改革方面,已经成功的七个项目,都在化探分析中发挥了积极作用。

上面是我组化探光谱分析坚持内外结合开门搞实验的初步体会,也是我们提高解决地质问题能力的新起点。

金滴电极在正向极谱中的应用—铜的测定

黑龙江地质局 吴振纭 刘玉春 陈永乐

在极谱分析中,常规使用的指示电极是滴汞电极。在测定时,由于电极表面的不断增长,带来了其大小相当于 $10^{-5}M$ 金属离子还原电流的充电电流,这就使经典极谱的测定灵敏度很难超过 $10^{-5}M$ 。滴汞电极的充电电流和毛细管噪音也是近代极谱进一步提高测定灵敏度的障碍。在实际工作中,平均每进行一次经典极谱测定需要消耗100—200滴汞,特别是生产单位,这样大量被污染的汞的纯制再生,也给人们带来麻烦和危害。因此寻找合适的固体电极来代替滴汞电极是极谱分析进一步发展以及实际工作的需要。

我们从实际工作出发,经反复试验,提出用金滴电极代替滴汞电极,进行铜的正向极谱测定(铅、锌分析将另文报道),得到了良好的波形(如图1所示),免除了滴汞电极所带来的充电电流和毛细管噪音,使铜的分析灵敏度提高到0.1ppm(由于试剂带来的空白电流较大,没有进行更高灵敏度的试验),并且免除了大量汞的污染,从而实现了铜、铅、锌的无汞极谱分析。

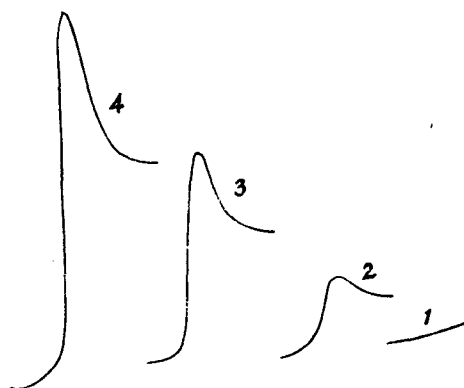


图1 铜的极谱波形

1—0mgCu/50ml; 2—1mgCu/50ml;
3—3mgCu/50ml; 4—5mgCu/50ml。

LP55极谱仪 $S = \frac{1}{150}$

实 验 部 分

一、金滴电极的特性

1. 在极谱分析中,当用对称球形固体电极时,其瞬时扩散电流是:

$$i_d = nFADC \left(\frac{1}{r_0} + \sqrt{\frac{1}{\pi Dt}} \right)$$

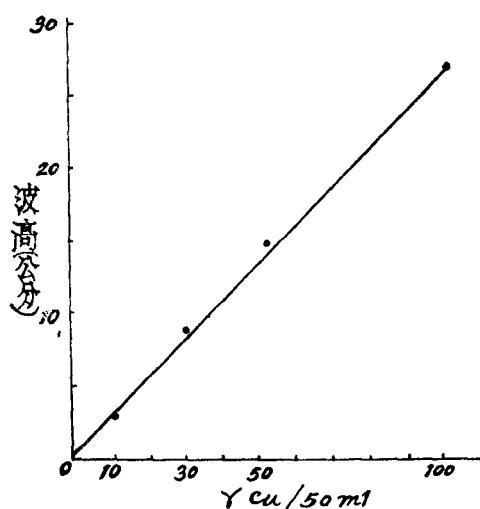


图 2 铜的工作曲线
JP-1型示波极谱仪 $S = 1$

n —离子的电子数

F —法拉第常数

D —扩散系数

r_0 —球形电极半径

C —离子浓度

A —电极表面积

由式中可看出：当电极表面积固定不变时，扩散电流 i_d 和离子浓度 C 成正比（如图 2 所示）。

2. 由于金滴电极的表面积是固定不变的，因此就从根本上消除了滴汞电极所带来的充电电流和毛细管噪音。

3. 当待测离子浓度不变时，增加电极表面积 A ，扩散电流 i_d 也随之增加，从而也可以提高测定灵敏度。

我们做成直径为 1.5 毫米左右的金滴电极，可比一般每滴 3—4 秒的滴汞电极的灵敏度提高三到五倍左右（表 1）。

表 1 铜的分析灵敏度对比（Lp55 极谱仪）

编 号	滴汞电极（普通极谱部分）			金滴电极（导数极谱部分）		
	分 路	波高 (cm)	Cu %	分 路	波高 (cm)	Cu %
矿 样 1	1/30	2.12	0.20	1/30	3.20	0.23
矿 样 2	1/30	3.00	0.26	1/30	3.80	0.27
铜 5 毫 克	1/100	3.50		1/100	4.16	

4. 金的熔点是 1063°C ，因此可以很方便地在一般的酒精灯上把金丝灼成表面光滑匀称的滴状电极（参看金滴电极的制备）。

5. 由于金的化学稳定性，所以金滴电极长期暴露于空气中，或者浸于水溶液中，都不容易被氧化或侵蚀，金滴电极表面积和光泽度就可以保持不变，同时也方便于更新。

6. 在进行极谱测定时，在金滴电极上不呈现溪流，所以不用加抑制剂。

二、金滴电极的制备

用直径 0.2 毫米的分析纯金丝，于末端折成三折，长 2 厘米，然后穿入一玻璃管中，在酒精灯的氧化焰中，把折成三折的金丝灼成滴状，如图 3 所示，并把玻璃管的末端灼封密闭。等冷至室温后插入水中，检查是否漏水。最好于蒸馏水中放 3—4 天。如果发现漏水，必须于酒精灯上重新灼封之。

测定时如果发现波形不好，可以用 1:1 硝酸浸数分钟，进行电极更新。

三、样品分析

试 剂

1. 氨底液：200 克氯化铵溶于 1000 毫升浓氨水中，摇匀。

2. 亚硫酸钠溶液, 20%。
3. 标准铜溶液, 0.5毫克Cu/毫升。

仪 器

1. 883型笔录式极谱仪
2. JP—1型示波极谱仪
3. LP55型极谱仪
4. 指示电极: 上述制备的金滴电极。

操作手续

称取0.1—0.5克样品, 置于100毫升烧杯中, 在电热板上经盐酸、硝酸分解后, 用盐酸赶尽硝酸, 最后蒸至湿盐状。用水洗入50毫升容量瓶中, 加氨液12毫升和20%亚硫酸钠溶液4毫升, 用水稀至刻度, 摇匀。取一部分清液于—0.2——0.65伏特间照图。

样品分析结果列于表2、表3中。

外检及原分析结果皆用滴汞电极为指示电极, 其它为金滴电极。

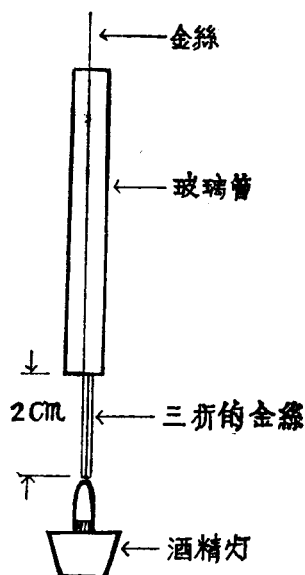


图3 金滴电极的制备

表2 几种不同极谱仪的测定结果

分析号	外 检 结 果 (Cu%)		原 结 果 (Cu%)	883 极 谱 仪 (Cu%)		LP55极谱仪 (Cu%)			JP-1示 波极谱仪 (Cu%)
						普通极谱	导 数 极 谱		
1	0.21		0.23	0.19	0.21	0.21	0.25	0.23	0.24
2	0.35	0.36	0.39	0.37	0.36	0.34	0.33	0.36	0.40
3	0.45	0.44	0.49	0.47	0.49	0.49	0.46	0.46	0.47
4	1.11	1.13	1.16	1.25	1.28	1.27	1.17	1.09	1.07
5	0.86	0.76	0.86	0.96	0.95	0.89	0.93	0.87	0.93
6	0.06	0.06	0.06	0.05	0.05	0.06	0.05	0.05	0.07

注: 外检及原分析结果皆用滴汞电极为指示电极, 其它为金滴电极。

表3 样 品 分 析 结 果

分 析 号	原 结 果 (Cu%)	外 检 分 析 结 果 (Cu%)		LP 55 极 谱 仪 (Cu%)
1	0.03	0.03	0.03	0.02
2	0.05	0.04	0.05	0.04
3	0.03	0.02	0.03	0.02
4	0.08	0.07	0.07	0.06
5	0.05	0.05	0.05	0.04
6	0.04	0.04	0.03	0.03
7	0.23	0.23	0.22	0.23
8	0.03	0.02	0.02	0.02
9	0.11	0.10	0.10	0.09
10	0.16	0.16	0.16	0.17
11	0.15	0.15	0.15	0.15
12	0.30	0.30	0.29	0.30
13	0.15	0.14	0.14	0.14

结 论

大量的矿样分析结果说明：用金滴电极代替滴汞电极做指示电极，进行铜的正向极谱测定（铅、锌、镉也分别获得良好波形和分析结果），免除了滴汞电极所带来的充电电流和毛细管噪音，使铜的分析灵敏度提高到 0.1ppm，并且除去了大量汞的污染，从而可以实现铜、铅、锌的无汞极谱分析。

PAR—H₂O₂—V₂O₅ 三元络合物测定钒

PAR—SnCl₂—K₂Cr₂O₇ 无汞盐测定铁

河北省地质局第四地质大队实验室 吕志成 吴光正

样品经碱熔、水提、酸化为 5 % 硫酸溶液，直接分取溶液，分别测定钒和铁。

方法采用在 0.5N 硫酸介质中，不经任何分离手续，直接于水相中显色测定钒。根据史慧明等同志的资料报导，试验采用 4(2-吡啶偶氮)-间苯二酚 (PAR)-过氧化氢-钒三元络合物体系比色法测定。铁在保留原重铬酸钾容量法的稳定、快速、准确等优点的基础上，废弃了用氯化高汞剧毒药品，而用 PAR 指示氯化亚锡的还原终点，对过量氯化亚锡作了试验，证明 1—2 滴的过量氯化亚锡对结果没有影响，而 PAR 的变色很清晰，方法较易掌握，从而避免了汞盐对环境的污染。

一、钒的测定条件试验

1. 试验方法：见标准曲线绘制的步骤。
2. 吸收曲线：按试验方法测绘吸收曲线如图 1 所示。钒的最大吸收峰位于 540 毫微米处，考虑试剂空白的影响，选用于 550 毫微米处进行测量。
3. 酸度的影响：于含钒 50 微克的溶液中，按实验方法加入不同量的 5N 硫酸进行显色，结果见图 2。由图 2 可知，5N 硫酸加入量在 0.5—6.0 毫升（相当于显色酸度为 0.05—0.6N 硫酸）范围内的结果是一致的。为消除干扰元素的影响，选择了较高酸度 0.5N 进行显色。
4. PAR 用量的影响：于含钒 50 微克的溶液中加入不同量的 0.03% PAR，以相应的试剂空白为参比，结果见图 3。PAR 加入量在 3—5 毫升范围内结果一致，考虑以过量为宜，故选用 0.03% PAR 加入量为 5 毫升。
5. 过氧化氢用量的影响：于含钒 50 微克的溶液中加入不同量 3 % 过氧化氢，结果见图 4。用量在 0.1—0.75 毫升范围内稳定，大于 0.75 毫升偏低，为此选择 3 % 过氧化氢加入量为 3—5 滴（0.2—0.3 毫升）。

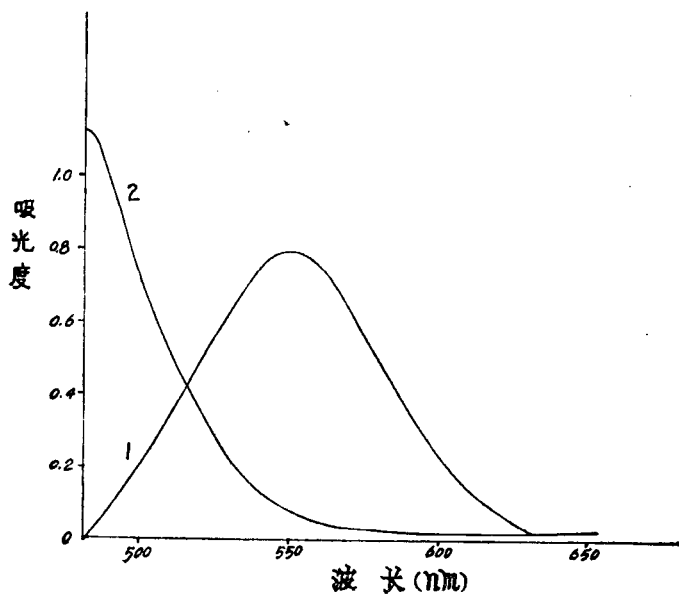


图 1 吸收曲线
1—钒的吸收曲线；2—试剂空白的吸收曲线

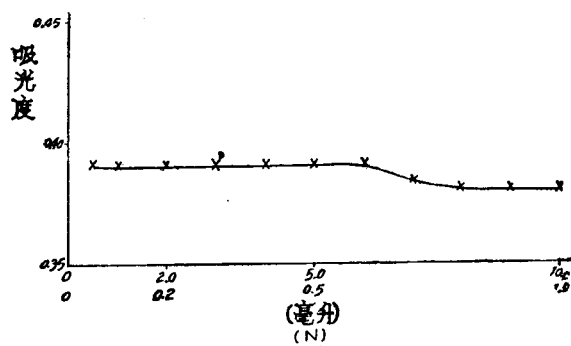


图 2 酸度的影响

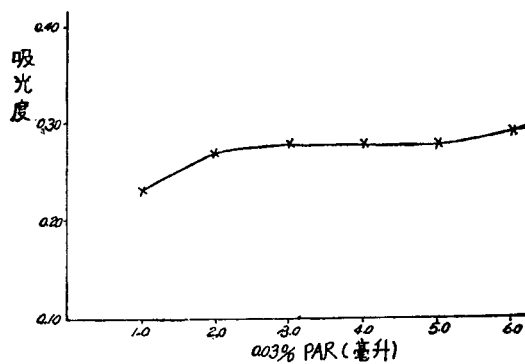


图 3 PAR用量的影响

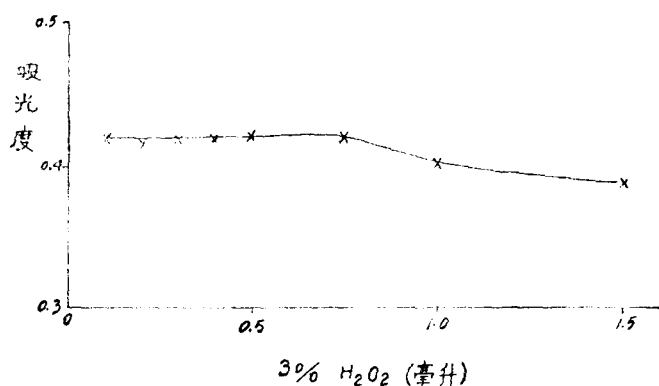


图 4 过氧化氢用量的影响

6. 显色后的稳定时间 测量显色后不同时间内的吸光度，结果见图 5 所示，可稳定5小时。

7. 显色温度及时间 PAR-过氧化氢-钒三元络合物的形成与温度关系较大，在室温下显色缓慢，经加热或保温可促使显色完全。我们对不同温度及时间作了试验。

(1) 沸水浴中加热时间的影响：显色后将比色管置于已沸腾的水浴中，放入后立即沸腾，测得 50 微克钒的吸光度如图 6 所示。在 1—6 分钟内显色完全且稳定，我们选择 1—3 分钟。

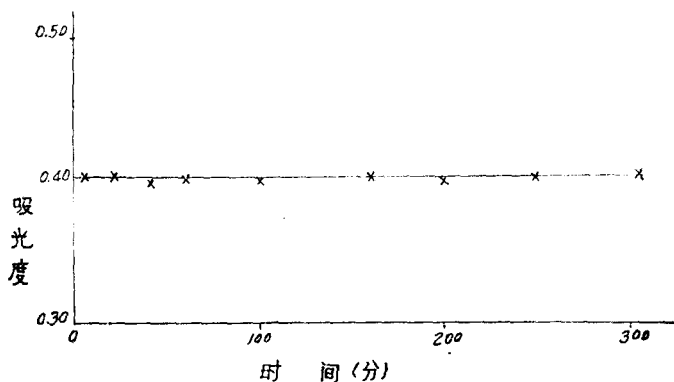


图 5 显色后的稳定时间

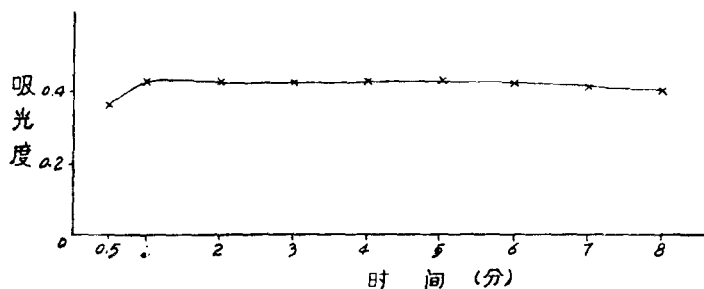


图 6 沸水浴中的显色时间

(2) 在不同温度水浴中经保温也可显色完全。试验证明, 在40—80℃的水浴中保温30—40分钟也可显色完全。我们选择在50—60℃的水浴中保温30分钟。室温下(15℃)放置5小时也可显色完全, 但8小时后结果就偏低, 中间只可稳定约3小时。

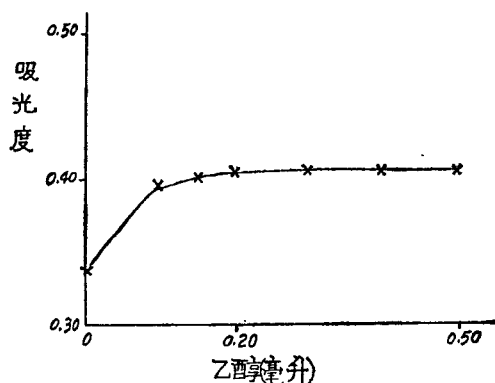


图 7 乙醇用量的影响

8. 乙醇用量的影响: 在试验过程中我们发现, 当 PAR 溶液中没有乙醇存在时, 在水浴上加热煮沸会发生溶液颜色全部褪色的现象。若在水浴上保温时, 则无此现象发生, 为此作了乙醇用量的影响, 结果见图 7 所示。乙醇加入量在0.2—0.5毫升范围内所得结果一致, 不加则偏低。我们认为: 乙醇的存在对试剂和三元络合物的稳定性有一定作用, 因此, 配制PAR时应含5%乙醇。

9. 标准曲线的绘制: 吸取五氧化二钒标准溶液 0、10、20、30、40、60、80、100 微克于50毫升比色管中, 加入 1 滴 1% 对硝基酚溶液, 滴加 10% 氢氧化钠溶液至黄色, 再滴加 5N 硫酸使黄色刚消失并过量 5 毫升, 滴加 1% 高锰酸钾溶液至稳定微红色, 保持 2—3 分钟。加入 3% 过氧化氢 3—5 滴和 5 毫升 0.03% PAR 溶液, 以水稀释至刻度, 摇匀。置沸水浴中加热 2—3 分钟或 50—60℃ 水浴中保温 30 分钟, 冷却至室温后, 于 550 毫微米处, 以试剂空白作参比, 2 厘米比色池, 测量吸光度。0—100 微克 V_2O_5 /50 毫升符合比耳定律, 克分子吸收系数 $\epsilon_{550} = 1.32 \times 10^4$ 。

10. 元素的干扰情况和消除 我们选择了在矿石中可能遇到的元素进行试验, 结果见表 1 所示。

从表 1 可知, 大量共存的阴、阳离子对测定影响不大。钼存在可使结果偏高, 但可用柠檬酸掩蔽。铜大于 20 微克时, 可用碱熔分离。大量铁和钨的存在干扰测定, 为消除铁、钨的干扰, 我们试验了以 2% EDTA 和 4% 氟化钠溶液进行掩蔽, 结果见表 2。

从表 2 结果可知, 2% EDTA 3—5 毫升可掩蔽 10 毫克铁, 但掩蔽钨的效果不好。而以 4% 氟化钠溶液 3—4 毫升单独掩蔽 10 毫克铁或 2 毫克二氧化钨均可获得满意的效果。考虑少量的 EDTA 对铜、钨干扰有一定的掩蔽效果, 因此选择氟化钠-EDTA 混合掩蔽剂。

表 1 元素干扰情况 (均加入50微克V₂O₅)

共存离子加入量 (毫克)		V ₂ O ₅ 回 收 值 (微克)	共存离子加入量 (毫克)		V ₂ O ₅ 回 收 值 (微克)
Zn ²⁺	0.50	50.0	Cr ³⁺	0.10	50.4
Ni ²⁺	0.25	50.0	Co ²⁺	0.03	50.0
W ⁶⁺	0.05	50.2	Ca ²⁺	0.02	50.3
Hg ²⁺	0.25	50.0	Mo ⁶⁺ ①	0.05	50.0
Ag ⁺	0.05	50.0	NH ₄ ⁺	90.0	50.0
As ³⁺	0.10	50.0	可溶性SiO ₂	90.0	50.0
Mn ²⁺	50.0	49.8	Ac ⁻	60.0	50.1
Li ⁺	0.25	50.0	H ₂ PO ₄ ⁻	90.0	49.9
Pb ²⁺	0.25	50.0	Cl ⁻	150.0	50.0
NO ₃ ⁻	150.0	50.0	酒石酸	15.0	49.9
K ⁺	20.0	50.1	草 酸	3.0	50.0

①全部试剂加入后,加入4%柠檬酸溶液1毫升

表 2 用EDTA和NaF掩蔽铁、钛干扰情况 (均加入V₂O₅50微克)

干 扰 元 素		掩蔽剂及其用量(毫升)		V ₂ O ₅ 回 收 值 (微克)
铁 (毫克)	二氧化钛 (毫克)			
10	0	2%EDTA 2		42.0
10	0		3	49.8
10	0		4	50.0
10	0		5	50.2
0	2		2	53.0
0	2		3	49.6
0	2		4	48.0
0	2		5	47.0
10	0	4%NaF 2		50.2
10	0		3	49.9
10	0		4	50.2
0	2		2	53.0
0	2		3	50.4
0	2		4	50.1
10	2		2	46.3
10	2		3	47.7
10	2		4	49.0
10	2		5	49.8
10	2		6	50.1
10	2	2%EDTA 1		
		4%NaF 4		50.1

二、全铁的测定条件试验

1. 试验方法

吸取25毫克标准铁溶液于250毫升烧杯中,加入8毫升盐酸,以水稀至40毫升。在电热板上加热至近沸,趁热逐滴加入10%氯化亚锡溶液使溶液由浅黄色变成无色,然后加入0.2%高锰酸钾溶液使溶液刚呈浅黄色。加入0.1%PAR溶液4滴,再慢慢的滴加10%氯