

置换光度法测定纯银中银量的研究

许昌继电器厂 樊炎生

纯银中银的百分含量测定是一般电器工厂对进厂纯银材料的主要检查项目。我室原沿用哈尔滨电表厂提供的测定方法——硫氰酸铵滴定法。该方法仅适用于中低含量的银合金中银量的测定，对于99.90%以上含银量的测定，即使在控制操作条件尽量严格的情况下，仍难免存在一定的误差，且其误差经常超出国标误差范围，给纯银的分析带来了困难。目前，对于高纯银中银含量的测定较为理想的方法是原子光谱吸收法，但一般电器工厂实验室尚不具备这一分析手段。为此，实验者参考有关资料，对电解银及纯银中残量银+主量银的测定方法进行了研究。经反复实验，取得了比较理想的结果。实验证明，该方法能有效控制测定误差保证在纯银材料所规定的误差允许范围以内，从而保证了测定结果的可靠性与准确性；对电器工厂，尤其是继电器行业工厂纯银材料的分析具有一定的实际意义。

1 测定原理

置换光度法测定纯银中银量的基本原理是：利用定量的氯化钠将样品中的主银量以氯化银的形式沉淀分离、而残余的银则与铜试剂—铜—三氯甲烷萃取剂反应，置换该三元体系中的铜，根据残银置换出等量的铜引起的显色溶液吸光度的减少，通过纯银检量线求出。然后根据残银量（置换铜）求出氯化钠标准溶液对银的滴定度，进而计算出样品中的主银量；最后将残银量与主银量相加，即可得出所测样品中银的百分含量。

2 试验

2.1 仪器与试剂

- (1) 721型分光光度计或72型分光光度计。
- (2) 硝酸(1+1)溶液，
- (3) 硫酸(1+1)溶液；
- (4) 氯化钠饱和溶液：称取优级纯氯化钠316.0克、溶于881.0毫升的蒸馏水中，混匀备用。
- (5) 氯化钠标准溶液：吸取氯化钠饱和溶液17.30毫升于1000毫升容量瓶中定容，摇匀备用。
- (6) 铜试剂—铜—三氯甲烷萃取剂
称取电解铜($\text{Cu} \geq 99.90\%$)5.0000克于300毫升锥形瓶中，用硝酸20.0毫升溶解。驱

尽氮的氧化物，蒸干后加入5.0毫升硫酸溶解盐类，蒸干至冒烟。冷却后，用水溶解盐类，移溶液于500.0毫升分液漏斗中，加水稀至50毫升。用氨水调节PH值 ≥ 10 ，加入铜试剂(0.1%)溶液10.0毫升，摇匀；加入100.0毫升三氯甲烷(分析纯)溶液，剧烈振荡2分钟。分层后，有机相移入于棕色磨口瓶中，如此反复3~5次，但必须保证水相中仍有过量的铜存在。只有这样，才能保证有机相中铜与铜试剂等量。合并铜试剂—铜—三氯甲烷溶液，加入少量无水硫酸钠，摇匀、避光保存。使用时，用三氯甲烷溶液将此母液吸光度调整至0.490~0.505。测定时将其准确调至0.500即可。(经验方法是：吸取母液10.0毫升，以45.0~50.0毫升纯三氯甲烷溶液稀释)。

(7) 纯银标准溶液：称取标准纯银(Ag=99.99%)0.1000克，以硝酸(1+1)10.0毫升、低温溶解。驱尽氮的氧化物；稍冷，移溶液于1000毫升容量瓶中，定容。摇匀，备用。此溶液含银10.0微克/毫升。

2.2 72型分光光度计的波长选择试验

资料提供的仪器是721型分光光度计，其选择波长为430nm，而一般工厂常用的是72型分光光度计。资料指出，以72型分光光度计代替721型分光光度计、需进行波长选择试验。并且所选择的波长除波峰外尚存在波峰平台。试验者选取定量的银(30微克)，按方法操作。从420、425、430、435、440、445、450nm等不同波长进行比色试验、发现当波长在430nm时，减曲线出现波峰，且有波峰平台，见图1所示。从图1可以看出，当波长选择在430nm时，吸光度最小为-0.045，而在435nm时虽有平台，但吸光度并非最小。因此以选择波长430nm为宜。图1说明：72型分光光度计可以代替721型分光光度计进行银量比色测定。使该方法对一般工厂实验室更具有实用的广泛性。

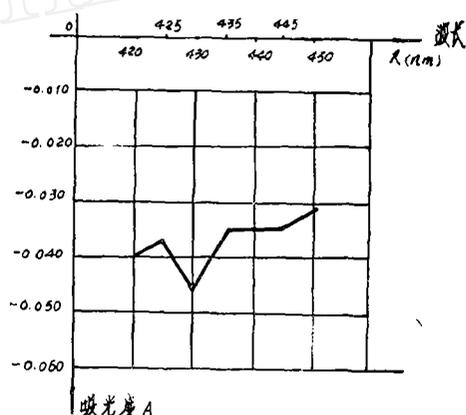


图1 波峰曲线选择

2.3 铜试剂—铜—三氯甲烷萃取剂稀释调整吸光度试验

新配制的铜试剂—铜—三氯甲烷萃取剂色泽为黄褐色，其在430nm波长处的吸光度为1.28。资料介绍，在进行银铜置换比色时，此萃取剂用作参比溶液，其吸光度应控制在0.500左右。为此应以纯三氯甲烷对三体系萃取剂进行稀释。以三氯甲烷为参比液将其吸光度调至

表1 萃取剂浓度稀释试验数据

序号	吸取萃取剂母液 (mL)	加入稀释剂三氯甲烷 (mL)	稀释后萃取剂吸光度值	参比液吸光度值	稀释后萃取剂三纯吸光度值
1	10.0	0	1.28	0.05	1.23
2	10.0	20.0	0.680 0.690 均0.635	0.05	0.635
3	10.0	30.0	0.610 0.610 均0.610	0.05	0.560
4	10.0	40.0	0.550 0.560 均0.555	0.05	0.505
5	10.0	50.0	0.500 0.490 均0.495	0.05	0.445

0.500。为了工作上的方便、取一定量的萃取剂母液(10.0毫升)逐次增加三氯甲烷的数量,直到萃取剂的吸光度为0.500时为止。此时把作为稀释剂的三氯甲烷数量记录下来,以备工作时用。这样一来就大大缩短分析周期,给比色测定带来了方便。由于每次均用一定数量的萃取剂、也相应减少了系统误差。实验数据如表1。

由表1看出,取10.0毫升萃取剂加入40.0毫升三氯甲烷进行稀释、吸光度值为0.505、符合比色要求。

2.4 纯银标准溶液($A_g = 99.99\%$)检量线绘制试验

吸取不同含量($A_g = 10.0$ 毫克, 20.0毫克, 30毫克, 40毫克)的银标准溶液按方法要求进行操作,测得其各自的吸光度值,在坐标纸上绘制曲线。这样的试验共进行4次、见图2所示。

由图2可以看出,以第4次的试验最为理想,其减曲线呈线性关系。这样通过试验测得的标准样品和分析试样的吸光度值后,即可在此曲线上求出标样(或分析试样)的残银含量。

2.5 测定方法

称取试样,标准纯银各1.0000克于100.0毫升烧杯中。加入硝酸(1+1)10.0毫升,溶解驱尽氮的氧化物。冷却,

移溶液于500毫升容量瓶中;以水稀至300毫升。准确加入氯化钠标准溶液100.0毫升,激烈振荡、静置10分钟后;用水稀至刻度。摇振20分钟,清液干滤。吸取滤液25.0毫升于125毫升分液漏斗中。加水15.0毫升,准确加入铜试剂—铜—三氯甲烷萃取剂30.0毫升,萃取2 min有机相以脱脂棉滤于1 cm比色皿中,在72型(或721型)分光光度计的、430nm波长处,以铜试剂—铜—三氯甲烷溶液为参比液(吸光度值为0.500)测定吸光度。

检量线的绘制:吸取纯银标准溶液(10微克/毫升)1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0毫升于5个125毫升分液漏斗中。加水至40.0毫升;准确加入30.0毫升铜试剂—铜—三氯甲烷溶液;以下按方法操作,以测得的吸光度绘制检量线①(减曲线)。

根据纯银检量线求出试样和标样中的残余银量,再由标准纯银样品求出氯化钠标准溶液对银的滴定度;以滴定度求出样品中主银含量。最后将二者相加,即为该试样中银的总含量:

$$A_g\% = A_{\text{残}}\% + A_{\text{主}}\%。$$

氯化钠标准溶液对银滴定度的求法:

假定标准银样品残银量为30微克,试样残银量为25微克,则1.0000克样品中残银量分别为:

注:

①由于该方法为银置换铜试剂—铜—三氯甲烷中的铜,因而残银量亦愈多,置换出的铜量愈多。显色体系中铜量的置换减少导致吸光度值相应地逐渐变小。因此标准银的检量线为减曲线。

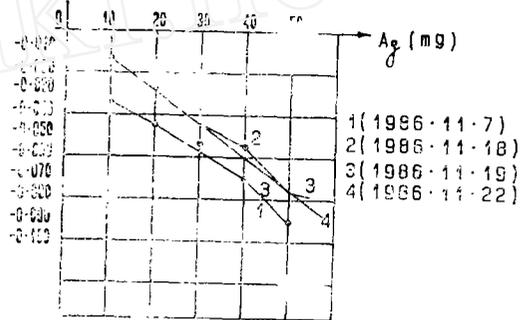


图2 4次检量线曲线

标准纯银 $30 \times 500 / 25 = 600$ 微克,

分析试样 $25 \times 500 / 25 = 500$ 微克,

已知标准纯银含银为 99.99%。故 1.0000 克标准纯银含银为 0.999900 克即 999900 微克。
 999900 微克 - 600 微克 = 999300 微克即为 100.0 毫升氯化钠沉淀分离的主银量。氯化钠标准溶液对银的滴定度即为:

0.999300 克 ÷ 100 毫升 = 0.00999300 克 / 毫升

又, 1 克测定试样中残银为 500 微克, 则 1 克试样中总含银为 500 微克 + 999300 微克 = 999800 微克, 即为 0.999800 克。由此可得测定样品中含银 (百分含量) 为:

$$\text{Ag \%} = \frac{0.999800}{1.000000} \times 100\% = 99.98 (\%)$$

3 结论与讨论

依照上述方法, 试验者采用标准纯银 (Ag = 99.99%) 为标准样品, 以我室 86—012、86—013 两批纯银丝为试样进行试验, 测得数据如表 2。

表 2 置换光度法测定纯银中银含量结果

样品名称	测定结果				原含量 (Ag%) 硫氰酸铵滴定法	误差 (%)
	残银量 (微克)	主银量 (微克)	1 克中总银量 (微克)	Ag %		
纯银标样	44 +克样 880	999020	999900	99.99		
86—012	20 +克样 400	999020	999420	99.942	99.96	-0.018
86—013	10 +克样 200	999020	999220	99.922	99.91	+0.012

由表 2 可以看出, 本测定方法与原硫氰酸铵滴定法相比较, 具有分析误差小、准确度高的优点。因此, 该方法目前是除原子吸收光度法外, 测定纯银中银含量较为理想的方法。

通过方法验证实验发现, 置换光度法测定纯银中银含量在正常工作中应考虑以下两个问题, 并予以解决:

- 标准样品检量线工作一段时间后, 应及时重新绘制检量线。因为随时间或环境条件的变化, 作为参比液的三氯甲烷容易挥发而浓度变大, 导致吸光度值增大。从而使检量线失准, 引起测定结果出现误差; 尤其在夏天更应注意
- 萃取振荡时, 应注意分液漏斗内萃取液的外溢, 以免测定结果变低。

参 考 文 献

邹寅阳、尤德禄等. 《理化检验》化学分册. 1984. 6