

水合肼还原重量法测定银

廖庆华 张 萌 唐劲松 陈芸平

(云南省有色地质测试中心, 昆明 650216)

摘 要 样品经过硝酸分解后, 用过量的氨水分离铅、铁、铝等金属离子, 用 EDTA 掩蔽铜、锌和其他残留的金属离子, 水合肼作还原剂, 将银还原成单质沉淀, 过滤, 洗涤, 灼烧, 恒重。该方法用于实际样品测定, 结果与其他方法测定值一致, 误差均在允许范围内; 分别对银含量为 2.54% 和 10.00% 的样品重复测定 12 次, 相对标准偏差 (RSD) 分别为 1.50% 和 0.64%, 此方法适用于 1% 以上银含量的测定。

关键词 银; 水合肼; 重量法; 乙二胺四乙酸二钠 (EDTA)

中图分类号: O655.1 文献标识码: A 文章编号: 2095-1035(2011)02-0074-03

Determination of Silver by Hydrazine Hydrate Reduction Using Gravimetric Method

LIAO Qinghua, ZHANG Meng, TANG Jinsong, CHEN Yunping
(Yunnan Analytical Center for Nonferrous Geology, Kunming, Yunnan 650216, China)

Abstract After samples were decomposed by nitric acid, the metal ions of lead, iron and alumina were separated with excess ammonia solution. The ions of copper, zinc and other residue metals were screened by EDTA. Hydrazine Hydrate was used as a reduction reagent to reduce silver ions to form precipitation of silver elementary substance. After filtering, washing and sintering, constant weight of the sample was obtained and measured. The method is suitable for examining real samples. The result was consistent with that measured by other analytical methods. The error was within the permitted value. The samples which have 2.54% and 10.00% of silver were examined for 12 times, giving the relative standard deviations (RSD) of 1.50% and 0.64%, respectively. The method is suitable for determination of silver with concentration more than 1%.

Keywords silver; hydrazine hydrate; gravimetric analysis; EDTA

1 前言

高含量银的测定常用火试金法、滴定法、氯化银重量法等^[1-7]。火试金法需要专门高温设备, 能耗高, 分析流程长, 对环境污染大。滴定法, 无论采用何种沉淀剂, 都必须预先分离, 且终点不易观察。我们改进了工业方法^[8], 用过量的氨水分离 Pb、Fe、Al 等金属离子, 用 EDTA 掩蔽 Cu、Zn 和其他残留的金属离子, 用水合肼作还原剂, 将 Ag 还原成海绵

银, 以此测定铅银合金、铅阳极泥、银物料等样品中高含量的银。方法简便、快速、准确、可靠, 而且不需要专门的仪器。

2 实验部分

2.1 试剂

硝酸, 盐酸, 氨水, 水合肼, 乙二胺四乙酸二钠 (EDTA) 均为分析纯。

2.2 实验方法

收稿日期: 2011-03-17 修回日期: 2011-05-03

作者简介: 廖庆华, 男, 主要从事地质样品检测研究。E-mail: checcyp@163.com

准确称取 1~ 5 g 样品 (精确至 0.0001 g) 于 250 mL 烧杯中, 加入 10~ 20 mL 硝酸, 盖上表面皿, 加热溶解至体积 5 mL 左右, 用 20 mL 水吹洗杯壁, 在不断搅拌下加入 30 mL 氨水, 微沸后取下稍冷, 趁热用中速滤纸过滤, 滤液用 400 mL 烧杯盛接。用氨水 (1+ 9) 洗净沉淀, 往滤液里加入过量的乙二胺四乙酸二钠 (视样品成分而定, 约 5~ 15 g), 加热至微沸, 不断搅拌下小心加入 5 mL 水合肼 (1+ 4), 用水浴保温至溶液澄清, 滴加数滴水合肼 (1+ 4) 检查银沉淀是否完全, 若有沉淀产生, 需继续加水合肼至银完全沉淀, 水浴保温至溶液澄清。用慢速定量滤纸过滤, 先以氨水 (1+ 9) 洗净沉淀, 然后用水洗净 (NH_4^+), 再用 HCl (1+ 9) 洗涤两次, 最后用水洗涤 3~ 5 次 (洗净 Cl^-), 将沉淀和滤纸一起转移到垫有几层滤纸的瓷坩埚中在马弗炉中灰化, 650 °C 灼烧至恒重, 计算样品中银的含量。

3 结果与讨论

3.1 分离概要

含银样品经过 HNO_3 溶解成为溶液中的 Ag^+ , 加入氨水并过滤。Pb、Fe、Al 等形成氢氧化物沉淀被滤除; 而 Ag^+ 转化为 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 进入滤液中, 滤液中还存在 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 、 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, 加入 EDTA 与其形成的络合物很稳定 ($\log \text{CuY}^{3-} = 18.8$, $\log \text{ZnY}^{3-} = 16.3$), 而 Ag 与 EDTA 形成的络

合物不稳定 ($\log \text{AgY}^{3-} = 7.3$), 因而可以用 EDTA 掩蔽 Cu、Zn, 加入水合肼可将 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 中的 Ag 还原, 而 Cu、Zn 与 EDTA 形成的络合物并没有被破坏仍留在溶液中, 从而达到分离的目的。若是分离不干净, 则沉淀不容易洗涤, 沉淀颗粒小易穿滤。

3.2 还原剂

水合肼有很强的还原性, 其 $E^0[\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]^+ / \text{N}_2 = -1.16\text{V}$, $E^0[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ / \text{Ag} = +0.377\text{V}$, 因此反应很容易进行。实验表明, 在含有 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 氨性溶液中, 过量 EDTA 存在的条件下加入水合肼, 仍可将 Ag 还原, 形成褐色沉淀, 还原时间 20~ 30 min, 对 Ag 的还原率大于 99.9%。如果将溶液加热至沸, 则在 5 min 以内即可还原完全。

3.3 灼烧温度

灼烧海绵银的温度不宜太高, 不能超过 700 °C。超过 700 °C 并长时间灼烧, 海绵银有融结的现象, 体积缩小变硬, 且坩埚层会吸收 Ag 呈黄色, 所用坩埚的底部要光滑, 灼烧前宜铺几层滤纸, 方便灼烧后沉淀扫出而直接称量。

3.4 氨浓度对还原结果的影响

经过试验表明, 因酸会消耗大量水合肼, 在用硝酸溶样后加入氨水中中和时, 氨水必需过量, 使 Ag^+ 转化为 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, 其氨浓度的高低对还原条件并不影响, 见表 1。

表 1 氨浓度对 Ag 沉淀的影响

Table 1 The effect of the ammonia concentration on silver precipitation

溶液中 NH_4^+ 的浓度 / ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.2	0.3	0.4	0.5
Ag 沉淀回收率 / %	99.98	100.01	99.99	99.99

3.5 分离后残留银的检查

在对氨水分离后的残渣和水合肼沉淀后的滤液用原子吸收分光光度计进行检查^[2], 其残余量均 < 1 mg, 对测定结果不影响。

3.6 准确度和精密度

取 2 个 Ag 的样品分别平行称取 12 份进行分析, 由表 2 结果可见, 其测定值与参考值基本符合, RSD 为 0.64% ~ 1.50%, 符合地矿实验室质量管理规范^[9]。

4 结语

用水合肼还原重量法测定样品中的银, 方法简单、快捷、准确, 其准确度和精密度均满足要求。

表 2 方法的准确度和精密度

Table 2 Evaluation of the accuracy and precision of the method

样品编号	分次测定值			平均值	参考值	RSD / %
	$w(\text{Ag}) / \%$					
Ag-1	2.49	2.54	2.61	2.54	2.55	1.50
	2.51	2.59	2.52			
	2.57	2.54	2.50			
	2.57	2.51	2.52			
Ag-2	9.98	9.89	10.01	9.98	10.00	0.64
	10.11	10.00	10.05			
	9.94	9.88	9.96			
	9.99	9.99	9.95			

此方法还可用于对高含量银的提纯, 如果杂质没有分离完全和洗净, 则沉淀颜色不是银灰色, 而是夹杂黑色或者其他颜色, 可将沉淀用 HNO_3 溶解后

进行二次沉淀,进一步分离提纯。

参考文献

- [1] 中国国家标准化管理委员会. GB/T 15249 2- 2009 合金化学分析方法 第二部分: 银量的测定 火试金重量法和 EDTA 滴定法 [S]. 北京: 中国标准化出版社, 2009.
- [2] 中国有色金属工业协会. YS/T 445. 1 银精矿化学分析方法 金和银量的测定 [S]. 北京: 冶金工业出版社, 2001.
- [3] 成都印钞公司. 现代金银分析[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006: 134-138.
- [4] 成都印钞公司. 现代金银分析[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006: 313-315.
- [5] 罗焰, 李学会, 李龙章. 重量法测定 铅阳极泥中银[J]: 冶金分析, 2002, 22(6): 50-51.
- [6] 李华昌, 屈太原, 何飞顶. 贵金属元素分离富集技术发展[J]. 中国无机分析化学, 2011, 1(1): 7-12.
- [7] 林海山, 唐维学. 二次资源中贵金属分析方法最新应用[J]. 中国无机分析化学, 2011, 1(1): 40-45.
- [8] 黎鼎鑫, 王永录. 贵金属提取与精炼(修订版) [M]. 长沙: 中南大学出版社, 2003: 557-561.
- [9] 中华人民共和国国土资源部 DZ/T- 2006 第三部分 地质矿产实验室质量管理规范[S]. 北京: 中国标准化出版社, 2006.

《中国无机分析化学》征稿征订启事

《中国无机分析化学》(刊号 CN 11- 6005/06) 是由北京矿冶研究总院主办的无机分析化学专业科技学术期刊。本刊包括: 岩矿分析、冶金分析、材料分析、环境分析、化工分析、生物医药分析、食品分析、仪器研制、综述评论、技术交流、信息之窗等栏目。读者对象为从事无机分析化学及相关技术的广大科研人员、工程技术人员、管理人员、大专院校师生、相关公司及企事业单位。本刊也是相关图书、情报等部门必不可少的信息来源。

《中国无机分析化学》将本着“读者第一、作者至上、以人为本、以质为根”的办刊理念, 全方位为中国无机分析化学工作者服务, 促进中国无机分析化学行业的发展!

《中国无机分析化学》在国内外公开发行人, 暂定为季刊, 大 16 开, 单价 10.00 元, 全年 40.00 元。

● 技术交流的平台

● 无机分析的阵地

● 企业联系的桥梁

● 同行朋友的纽带

★ 全新刊物

全新理念

★ 欢迎投稿

欢迎订阅

★ 广告洽谈

精诚合作

联系方式: 86- 010- 63299759(Tel.) 86- 010- 63299754(Fax.)

E-mail: zgwjfxhx@bgrimm.com 或 zgwjfxhx@163.com

地 址: 北京市南四环西路 188 号总部基地十八区 23 号楼 904

北京矿冶研究总院《中国无机分析化学》编辑部 邮政编码: 100070