

# 氨性介质原子吸收法测定银

河南省地质局实验室 马重光

近年来不少文献<sup>[1-3]</sup>对氨性介质中原子吸收方法测定银的准确度和精密度的提出了异议。我们的工作也表明：和其它水相介质相比氨性介质测试结果常有偏低，稳定性也较差。经试验证实，其主要原因是银的共沉淀损失，其次是盐效应以及络离子转化不完全。

本文着重探讨共沉淀现象对氨性介质中测定银的影响，并在此基础上提出了改进方案。

## 实验部分

在氨性介质中以原子吸收法测定银时，测定体系中有大量氢氧化物沉淀，因共沉淀现象的发生致使溶液中 $Ag(NH_3)_2^+$ 的存在量低于其实际存在量，从而使测定结果不够稳定且偏低。现分别情况做如下探讨。

### 1. 表面吸附

有30多种元素在氨性介质中能形成含有大量水的胶状氢氧化物，所以其表面积很大。沉淀表面的双电层必将为各种离子所占有，氨性介质中过剩的 $OH^-$ 必然首先被吸附于电位层，对 $Ag(NH_3)_2^+$ 络阳离子则是扩散层的二级交换吸附。

以 $Fe^{3+}$ 在氨性介质中为例，据文献报导，在一定体积条件下（50毫升），2.45毫克 $Fe^{3+}$ 所形成的 $Fe(OH)_3$ 能吸附银离子达0.4微克<sup>[4]</sup>；我们实际工作中用王水分解样品，溶液中 $Fe^{3+}$ 存在量远超过上述数量，因而使分析结果偏低。

改变沉淀的性质，降低表面积是减少表面吸附的途径。从氨水直接沉淀和小体积分离沉淀的情况来看则小体积沉淀分离回收率较高。但也只能减少吸附而不能消除吸附共沉淀，在这样情况下银的吸附共沉淀损失还是不可避免的。

### 2. 吸留共沉淀

机械包藏和内吸附是氨性介质测银时另一种共沉淀形式，即吸留共沉淀。

作者在进行原子吸收测试时，发现待测的澄清液上部溶液和靠近沉淀底部溶液的吸光度有明显差别。在进行原子吸收测量时，毛细管下端在溶液中

的位置不是恒定的，会使测试结果不稳定；还有一部分内吸附银很难进入液相，这就是导致测试结果往往偏低且不稳定的又一个原因。

吸留共沉淀和操作步骤，沉淀剂浓度，沉淀结构的完整性有关。所见的一些氨性介质分析方案比较混乱，特别有些不合理的分析步骤容易造成银的吸留，例如将溶矿后的酸性溶液直接转移至盛有氨水的容量瓶中，此时银极易为外层迅速形成的氢氧化物所包藏（图1）；也有人用浓氨水直接处理，往往会形成团状沉淀，在这种情况下如不经较长时间放置并仔细摇匀，分析结果必然偏低。比较表1所列两组分析数据，可知吸留共沉淀对测试结果的影响是不容忽略的。

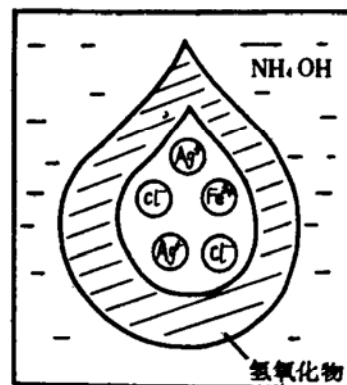


图1  $Ag^+$ 吸附情况

吸留共沉淀对分析结果影响 表1

样品编号	分析结果 $Ag \text{ g/T}$	
	I	II
1	202	207
2	38.0	41.0
3	10.0	13.5
4	113	121
5	76.5	81
6	170	179

注：(I)用浓氨水直接处理澄清后立即测定的结果。  
(II)一次测量后又放置24小时，重新仔细摇匀澄清后再次测定的结果。

3. 异型混晶

不少文献报导2000ppmPb不影响测定，但按实测步骤进行干扰试验时发现银的回收率仅为95%，高含量铅对测定是有影响的。作者认为这样截然不同的结论是由另一种共沉淀形式—异型混晶现象引出的。

银与铅的离子半径比接近于1 ( $R_{Ag^+} = 126 \text{ \AA}$ ,  $R_{Pb^{2+}} = 1.20 \text{ \AA}$ ), 而  $AgCl$  和  $PbCl_2$  同为难溶化合物 ( $K_{sp}$  分别为  $1.8 \times 10^{-10}$ ,  $1.6 \times 10^{-5}$ ), 这使  $Pb$ 、 $Ag$  离子可能形成混晶。按实测步骤进行试验时, 铅因盐酸的存在析出  $PbCl_2$ , 部分银与铅形成混晶, 不能进入溶液, 当溶液氨化处理时部分  $PbCl_2$  又为氢氧化物所包藏, 这部分银被排除在测试范围之外, 银的分析结果当然也要偏低。但在一般的干扰试验中,  $Pb$  以  $Pb(NO_3)_2$  形式加入, 氨化处理时全部沉淀为  $Pb(OH)_2$ , 不存在形成混晶的问题, 所以得出与实测不一的结论。所以在分析高铅样品时, 对这种形式共沉淀的影响应该估计在内。

在氨性柠檬酸铵介质中进行测定

综上所述, 作者建议改在氨性柠檬酸铵介质中 ( $8\% NH_4OH + 2\% (NH_4)_2C_2O_4$ ) 进行银的原子吸收法测定。此法的关键措施在于以柠檬酸铵络合能在氨性介质中沉淀的阳离子使不生成沉淀, 从根本上防止了银的共沉淀损失。

一、仪器、工作条件及试剂

Pye Unicam SP 1900 原子吸收分光光度计  
 波长 328.1 毫微米 灯电流 2 毫安  
 狭缝 0.15 毫米 燃烧器  
 高度 1 厘米

空气 4.0 升/分 乙炔 0.8升/分

氨性柠檬酸铵溶液: 称取50克柠檬酸三铵溶于200毫升水中, 加200毫升浓氨水, 用水稀至500毫升。

银标准溶液: 每毫升含银50微克 (20% 盐酸溶液)。

二、条件选择试验

(1) 试剂用量: 根据试验, 柠檬酸铵浓度在1—4%, 氢氧化铵浓度在4—16%, 吸光度平稳。本法选用测定介质的浓度分别是2%柠檬酸铵和8%氢氧化铵。

(2) 共存离子影响: 按实测条件做了常见共存离子的干扰试验表明: 6000ppm铁, 4000ppm铝, 镉, 钾, 钠, 2000ppm铜, 铅, 锌, 钙, 1000ppm

锰, 铬, 500ppm钴, 镍, 10ppm金, 4000ppm  $NO_2^-$ ,  $Cl^-$ , 2000ppm  $PO_4^{3-}$ ,  $SO_4^{2-}$ , 对银的测定均无影响, 但  $Fe^{3+}$  浓度大于4000ppm时吸光度稍降低。钙大于2000ppm时, 应采用0.5%柠檬酸铵

(3) 标准曲线: 氨性柠檬酸铵介质的测试工作曲线在0—6ppmAg范围内呈线性 (图2)。灵敏度和15%  $NH_4OH$  或20%  $HCl$  介质接近。

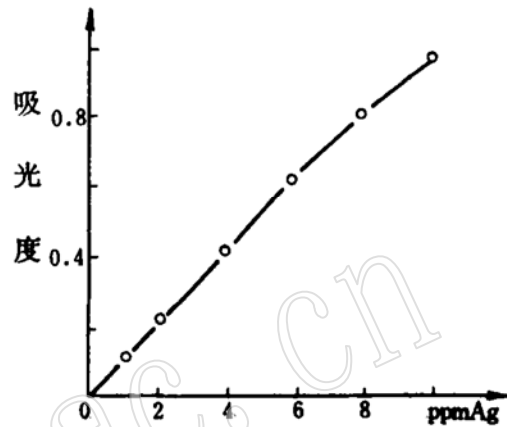


图 2 银的标准曲线

(4) 标准回收: 回收试验表明不同量的银的平均回收率为99.4%, 而相同样品 15%  $NH_4OH$  介质中的回收率为96.6%。

三、分析手续:

称取0.5—1克样品置150毫升烧杯中, 加入20毫升盐酸煮沸20分钟, 再加入10毫升硝酸继续加热至近干。用少量水冲洗杯壁, 温热溶解盐类。冷却后, 加10毫升氨性柠檬酸铵混合液, 充分摇匀, 放置15分钟后, 用水转移至50毫升容量瓶, 定容, 摇匀, 澄清后按本工作条件进行原子吸收测定。

矿样分析结果对照 表 2

样品编号	不同测定介质测量得银量 (R/T)	
	性柠檬酸铵介质	硫脲介质
1	602	590
2	353	360
3	30	31
4	7.6	8.5
5	5.7	3.8
6	64.5	67.0
7	11	11

工作曲线: 于一系列50毫升容量瓶中分别加入一定量银标准溶液, 加2毫升1:1盐酸和10毫升氨性

柠檬酸铵混合液，定容后与样品同时作原子吸收测定。

本实验得到张文学和蒋建华的帮助，在此致谢。

#### 参 考 文 献

- (1) 胡启道, 湖北地质实验, 2, 75, (1979),
- (2) 文赞祥, 理化检验(化学分册), 2, 42, (1981),
- (3) 黄镜聪, 河南地质, 4, 48 (1980),
- (4) 杨振华, 贵金属, 1, 7, (1981),

## DETERMINATION OF SILVER BY ATOMIC ABSORPTION SPECTROPHOTOMETRIC METHOD IN AMMONIACAL MEDIUM

Ma chong-guang

The determination of silver by atomic absorption spectrophotometric method in ammoniacal medium gives poor reproducibility and negative error. The present investigation describes that coprecipitation phenomenon under various conditions is the main factor of defects.

This paper suggests that determination of silver can be carried out in ammoniacal citrate medium.