

银

的分析化学

Ag

□ 薛光 著

科学出版社

银的分析化学

薛 光 著



科学出版社

1998

内 容 简 介

银是一种重要的金属元素,由于它具有良好的导电性、导热性、延展性、感光性和化学稳定性,在电子、化学、化工、电影、电视、照相材料、医药及航空、航天等方面有广泛的用途。

本书共分十五章,较全面系统地阐述银的分析化学,内容包括银在地壳中的存在形式及地球化学和物理化学性质;银矿样的加工、焙烧和分解方法;银的富集分离方法;银的测定方法等。本书理论联系实际,内容丰富,取材实用。书中所列分析方法在生产实践中行之有效,较充分地反映了90年代银的分析化学的发展概况。

本书可供化学化工,地质勘探,选矿冶金,电子,影视,照相材料及医药和航天等方面的分析工作者及大专院校相关专业师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

银的分析化学/薛光著. -北京:科学出版社,1998.8

ISBN 7-03-006314-7

I. 银… II. 薛… III. 银-分析(化学) N.O614.122

中国版本图书馆CIP数据核字(97)第21698号

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

科地五印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1998年10月第 一 版 开本:850×1168 1/32

1998年10月第一次印刷 印张:17 3/8

印数:1—900

字数:454 000

定 价: 35.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换(新欣))

54.4117
1

序 言

在贵金属家族中,银是仅次于金的贵金属元素.地壳中银的平均含量为 $1 \times 10^{-5}\%$,是金含量的 20 倍,且金、银在自然界中常常共生.由于银具有良好的导电性、导热性、延展性、感光性和化学稳定性,已广泛应用于电子、化工、电影、电视、照相材料、医药以及航空、航天技术中.随着国民经济的高速发展,高科技新技术的不断涌现,对银的需求量日益增加,因而对银的分析与测试提出了更高的要求.目前国内尚未看到有关银的分析化学方面的专门著作问世,为了适应我国改革、开放的大好形势,促进矿业的开发和贵金属的综合利用,编写一本《银的分析化学》的专门著作是非常及时的,也是完全必要的.

《银的分析化学》是已出版的《金的分析化学》的姊妹篇.作者本着理论与实践相结合的原则,论述了银的地球化学和物理化学性质,含银试样的加工、焙烧与分解,银的富集分离,银的测定方法,尤其对银的富集分离和测定方法作了详细的论述和探讨.书中列举的分析方法,大多是近年来在生产实践中行之有效的方法,其中部分分析方法是作者本人在近年来工作中研究成功的,反映了 90 年代银的分析化学的进展情况.

本书作者薛光同志学识渊博,造诣很深,学风严谨认真.他长期从事金、银的分析化学基础理论研究和实际工作,积累了丰富的实践经验并广泛收集了大量文献资料.自《金的分析化学》一书出版后,作者又系统地整理文献资料,撰写成此书出版,以满足银的分析化学之急需,亦是作者献给广大分析工作者又一有益的优秀参考书.本书的特点是内容丰富,文字简练,通俗易懂,有独创性.本书的出版填补了我国在银的分析化学这一领域的空白点,对从事地质勘探,选矿冶金,化学化工,环境保护,医药等部门的科技人

员,以及高等院校、中等专业学校分析化学专业师生将有所帮助和启发.

本人阅读之后,深深体会到薛光同志著作此书颇费时日,呕心沥血,致志之专,用力之勤,使我不胜敬佩,十分高兴.故写此序言,一则介绍本书的主要内容,二则对此书的出版表示热烈的祝贺.

蚌埠医学院检验系

沈乃葵

1996年12月

10Q02/07

前 言

银与金同是很重要的贵金属元素。目前在国内尚未见到有关《银的分析化学》方面的专门著作问世。为了适应我国改革开放的大好形势,促进矿业的开发和贵金属的综合利用,广大分析工作者急需一本《银的分析化学》方面的专门著作。

《银的分析化学》是已出版的《金的分析化学》的姊妹篇。本书较全面系统地阐述了银在地壳中的存在形式及地球化学和物理化学性质;银矿样的加工、焙烧和分解方法;银的富集分离方法;银的测定方法等。作者依照理论联系实际的原则,着重论述银的分析与测试实用技术,尤其对银的各种富集分离与测定方法的原理及特点作了详细的论述和探讨,力求反映 90 年代银的分析化学的最新进展,为广大分析工作者提供一本有益的参考书。

本书在编写过程中,得到武警黄金部队领导及同志们热情关怀和支持,得到郑用熙、刘长松、常文保、徐其亨教授,孙登明、范平、曹锦荣副教授的指导和帮助,得到任奇玉、周一英、宋磊高级工程师的大力支持。全书由沈乃葵、朱盈权教授审阅定稿并由沈乃葵教授作序,在此一并致谢。

本书的出版得到山东省招远市黄金冶炼集团公司的大力赞助,特此致谢。

由于作者水平所限,书中难免存在一些错误和不妥之处,希望读者批评指正。

作 者

1997 年 5 月

目 录

序言

前言

第一章 银的地球化学性质和物理化学性质	1
1.1 银的地球化学性质.....	1
1.1.1 银在地壳中的分布和存在形式.....	1
1.1.2 银的主要矿物	3
1.2 银的物理化学性质.....	4
1.2.1 银的物理性质.....	4
1.2.2 银的化学性质.....	6
1.2.3 银的化合物	7
1.3 银溶液的稳定性	18
1.3.1 影响银溶液稳定性的重要因素	18
1.3.2 银的解吸附方法	20
1.3.3 银标准溶液的配制	20
1.4 银的用途	21
1.4.1 银在工业上的用途	21
1.4.2 银在医药上的应用	22
1.4.3 银在货币和装饰方面的应用	22
参考文献	23
第二章 矿样的加工、焙烧和分解	24
2.1 矿样的加工.....	24
2.1.1 样品加工原理	24
2.1.2 样品加工程序	31
2.1.3 推荐的样品加工方法	35
2.1.4 分析样品的取样量	37
2.2 矿样的焙烧.....	42

2.3 矿样的分解.....	43
2.3.1 干法分解法	43
2.3.2 湿法分解法	45
2.3.3 干湿结合分解法	56
参考文献	56
第三章 银的富集与分离	58
3.1 火试金法	58
3.1.1 铅试金法	59
3.1.2 锡试金法	60
3.1.3 锑试金法	60
3.1.4 硫化亚铜试金法	62
3.1.5 其他火试金法	63
3.2 沉淀富集分离方法	63
3.2.1 无机共沉淀法	64
3.2.2 有机共沉淀法	64
3.3 离子交换树脂富集分离法	65
3.3.1 阴离子交换树脂法	65
3.3.2 阳离子交换树脂法	66
3.3.3 螯合树脂法	66
3.4 溶剂萃取富集分离法	79
3.4.1 双硫脲萃取	80
3.4.2 二乙基二硫代氨基甲酸盐萃取	84
3.4.3 磷酸三丁酯萃取	85
3.4.4 二苯硫脲萃取	85
3.4.5 高分子胺萃取	86
3.4.6 甲基异丁酮萃取	95
3.4.7 三辛基氧化膦萃取	97
3.4.8 碳酸丙烯酯萃取	98
3.4.9 2-巯基苯并噻唑萃取	101
3.4.10 石油硫醚萃取	102
3.4.11 硫代苯甲酰苯胺萃取	106
3.5 泡沫塑料富集分离法	106

3.5.1	无载泡沫塑料吸附法	107
3.5.2	有载泡沫塑料吸附法	108
3.6	巯基棉富集分离法	119
3.6.1	巯基棉富集分离的机理	119
3.6.2	巯基棉的制备方法	120
3.6.3	巯基棉富集银的条件	121
3.7	黄原酯棉富集分离法	123
3.7.1	黄原酯棉富集分离的机理	123
3.7.2	黄原酯棉的制备方法	124
3.7.3	黄原酯棉富集银的条件	125
3.8	硝基棉富集分离法	126
3.9	萃取色谱富集分离法	127
3.9.1	N ₂₆₃ -聚四氟乙烯萃取色谱体系	128
3.9.2	萃淋树脂色谱体系	130
3.10	其他富集分离方法	133
3.10.1	负载碳粉富集分离	133
3.10.2	浮选富集分离	134
3.10.3	二苯硫脲棉富集分离	136
3.10.4	纸色谱法富集分离	137
3.10.5	铁粉置换富集分离	138
3.10.6	液膜法富集分离	139
3.10.7	壳聚糖富集分离	140
3.10.8	抗坏血酸络合活性炭富集分离	140
	参考文献	141
第四章	重量法	144
4.1	试金富集分离重量法	144
4.1.1	方法原理及特点	144
4.1.2	发展概况及应用实例	144
4.2	湿法富集分离重量法	155
4.2.1	方法原理	155
4.2.2	发展概况	156
	参考文献	157

第五章 滴定分析法	158
5.1 碘量法	158
5.2 硫氰酸盐法	163
5.3 络合滴定法	167
5.4 亚铁滴定法	169
5.5 电位滴定法	170
5.6 电流滴定法	175
5.7 萃取滴定法	179
5.8 催化滴定法	185
5.9 其他滴定法	187
参考文献.....	188
第六章 分光光度法	190
6.1 碱性染料光度法	194
6.1.1 三苯甲烷碱性染料光度法	195
6.1.2 罗丹明碱性染料光度法	203
6.1.3 亚甲蓝光度法	211
6.1.4 耐尔蓝光度法	212
6.1.5 藏红 T 光度法	213
6.2 酸性染料光度法	214
6.2.1 溴邻苯三酚红光度法	215
6.2.2 曙红光度法	221
6.2.3 荧光桃红 B 光度法	225
6.3 偶氮类染料光度法	228
6.3.1 2-吡啶偶氮类染料光度法	231
6.3.2 重偶氮类染料光度法	252
6.3.3 罗丹宁偶氮染料光度法	270
6.3.4 其他偶氮染料光度法	279
6.4 卟啉类化合物光度法	282
6.4.1 T(3-CP)PS ₄ 光度法	286
6.4.2 T(4-Cl-p)P 光度法	290
6.4.3 T(3-Mpy)P 光度法	292

6.4.4	TPPS ₄ 光度法	293
6.5	含硫类染料光度法	294
6.5.1	双硫脲萃取光度法	297
6.5.2	硫代米蚰酮光度法	298
6.5.3	金试剂光度法	304
6.6	其他分光光度法	308
	参考文献	312
第七章	催化动力学分析法	318
7.1	方法原理及特点	318
7.2	银催化动力学分析法采用的反应体系	321
7.2.1	基于银的催化作用建立的方法	321
7.2.2	基于银的抑制作用建立的方法	325
7.3	发展概况和应用实例	326
7.3.1	S ₂ O ₈ ²⁻ -Mn ²⁺ 体系催化光度法	331
7.3.2	S ₂ O ₈ ²⁻ -邻菲罗啉-茜素紫 3B 体系催化光度法	333
7.3.3	S ₂ O ₈ ²⁻ -Phen-IC 体系催化流动注射光度法	334
7.3.4	Fe(CN) ₆ ⁴⁻ -Phen 体系催化光度法	336
7.3.5	Fe(CN) ₆ ⁴⁻ -硫脲体系催化光度法	338
7.3.6	S ₂ O ₈ ²⁻ -2,2'-联吡啶-胭脂红体系催化光度法	340
	参考文献	342
第八章	化学发光法	346
8.1	方法原理及特点	346
8.2	银化学发光法的类型	347
8.2.1	化学发光剂-氧化剂-Ag(I)化学发光法	347
8.2.2	鲁米诺-铜-氰体系抑制化学发光法	350
8.2.3	银催化电化学发光法	350
8.2.4	固体表面化学发光法	351
8.2.5	偶合反应化学发光法	352
8.3	发展概况和应用实例	352
8.3.1	银(I)-鲁米诺-过硫酸钾-三乙四胺体系流动注射化学发光法	354
8.3.2	银(I)-光泽精-丙酮-过氧化氢体系流动注射化学发光法	

.....	355
8.3.3 银(I)催化 HDEA 电化学发光法.....	357
参考文献.....	359
第九章 荧光光度分析法	361
9.1 方法原理及特点	361
9.2 银荧光光度法的类型	363
9.2.1 直接荧光光度法	363
9.2.2 荧光熄灭法	364
9.2.3 动力学荧光法	364
9.2.4 萃取-荧光法	365
9.3 发展概况及应用实例	365
9.3.1 银(I)-曙红 B-邻菲罗啉-吐温-80 体系荧光光度法	368
9.3.2 银(I)-TPPS ₄ -Phen 体系荧光光度法	369
9.3.3 银(I)-H ₂ QS-K ₂ S ₂ O ₈ -桂皮酸体系荧光光度法	370
9.3.4 银(I)-荧光素汞-S ²⁻ -乙醇体系荧光光度法	372
参考文献.....	374
第十章 原子吸收分光光度法	376
10.1 方法原理.....	376
10.2 仪器结构.....	378
10.2.1 光源	380
10.2.2 原子化系统	381
10.2.3 分光系统	383
10.2.4 检测系统	384
10.3 原子吸收分光光度法的特点.....	384
10.4 发展概况和应用实例	386
10.4.1 直接原子吸收法	386
10.4.2 溶剂萃取-原子吸收法	402
10.4.3 萃取色谱-原子吸收法	416
10.4.4 离子交换纤维素富集分离-原子吸收法	427
10.4.5 离子交换树脂富集分离-原子吸收法	437
10.4.6 其他富集分离-原子吸收法	442
参考文献.....	454

第十一章 发射光谱分析法	458
11.1 方法原理.....	458
11.2 仪器设备.....	460
11.3 发射光谱分析法的特点.....	462
11.4 发展概况和应用实例	462
11.4.1 粉末内标缓冲剂直接发射光谱法	473
11.4.2 液体缓冲剂直接光谱法	474
11.4.3 对电极直接光谱法	475
11.4.4 水平电极撒样直接光谱法	476
11.4.5 巯基棉富集分离发射光谱法	477
11.4.6 微波诱导等离子体发射光谱法	480
参考文献.....	482
第十二章 极谱分析法	484
12.1 方法原理及特点.....	484
12.2 极谱分析法的类型.....	485
12.3 发展概况和应用实例	488
12.3.1 示波极谱法测定铅银矿、银精矿中的银.....	498
12.3.2 阳极溶出法测定土壤中的银	499
12.3.3 Nafion 修饰电极阳极溶出法测定水中的痕量银.....	501
参考文献.....	502
第十三章 离子选择性电极分析法	504
13.1 方法原理及特点.....	504
13.2 离子选择性电极的类型.....	506
13.3 发展概况和应用实例	508
13.3.1 银离子选择性电极测定铝合金中的银	512
13.3.2 全固态银离子选择性电极测定岩矿样品中的银	513
13.3.3 催化-离子选择性电极法测定矿石中的银	516
参考文献.....	517
第十四章 X 射线荧光分析法	518
14.1 方法原理及特点.....	518
14.2 发展概况和应用实例	520

14.2.1	泡沫浮选-X射线荧光光谱法测定水中微量银	522
14.2.2	微孔滤膜制片 X 射线荧光光谱法测定矿石中的银	524
14.2.3	碲共沉淀 X 射线荧光光谱法测定矿石中选冶样品的金、 银、铂、钯	526
参考文献		527
第十五章 银的其他分析方法		529
15.1	中子活化分析法	529
15.2	晶体管振荡电路压电频移法	530
15.3	金、银制品无损检验法	532
15.3.1	初步鉴定	532
15.3.2	金、银制品检验前的预处理	533
15.3.3	试金石法	533
15.3.4	比重法	536
15.3.5	X 射线荧光光谱法	538
15.3.6	氧化试验法	540
15.3.7	其他鉴定方法	540
参考文献		540

第一章 银的地球化学性质和物理化学性质^[1-4]

1.1 银的地球化学性质

1.1.1 银在地壳中的分布和存在形式

银在地壳中的平均含量为 $1 \times 10^{-5}\%$, 是金含量的 20 倍, 按地壳中元素的分布情况仍属微量元素. 由于银的化学稳定性不如金, 在自然界中银有部分呈单质和自然银存在, 但主要以化合物状态存在.

银在自然界与金通常以姐妹矿形式存在. 大银矿常存在古老的变质岩中, 中生代和新生代(距今 6 000 万年)的火山岩地区也有大银矿发现. 1983 年意大利的埃特纳火山爆发, 23 d 内随岩浆喷出 48 kg 金和 118 kg 银.

世界主要产银国有墨西哥、秘鲁、美国、加拿大、俄罗斯和中国, 年产量都在千吨以上. 银大部分分布在铜、铅、铁、镍的硫化矿床中. 我国江西德兴市银山就是从唐代开采至今的大银矿, 近年又在江西贵溪市冷水坑发现特大型银矿, 这两个矿床的银都赋存在方铅矿中. 因此古人把方铅矿称为“银母”.

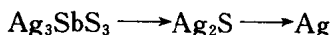
自然银多呈细粒或大块者出现. 1875 年在弗赖堡地下 30m 深处的矿井中发现重达 5 000kg 的自然银块. 智利也曾发现 1 420 kg 的片状自然银块. 自然银中常含有金、汞的混入物. 此外, 还常见有微量的锑、铋、铜、铂、砷等元素.

自然银的形成在成因上类似自然铜, 出现在中低温热液脉冲矿床中, 常与辉银矿、方解石伴生. 有时也与各种复杂硫化物、砷化物、锑化物组成 Ni-Co-U-Bi-Ag 碳酸盐脉矿床. 次生的自然银通常生于硫化矿床氧化带的下部, 系原生含银矿化物的分解产物, 其成因类似于外生成因的自然铜. 自然银极少出现在砂床中, 这是因

为银的化学性质没有金稳定,在砂床形成过程中生成了银的化合物所致。

银在化合物中常表现为 1 价或 2 价。在自然界中银主要以硫化物的形式存在,单独存在的辉银矿(Ag_2S) 很少遇见,常伴生于铜矿、铜铅锌矿、多金属矿、铜镍矿和金矿床中,以复杂硫化物产出。

辉银矿可以是内生热液成因的,也可以是外生成因的。内生成因的辉银矿见于含硫化物矿石的热液矿床中,其共生的矿物常为自然银和其他含银矿物。外生成因的辉银矿往往为单斜系变体,广泛分布于含银硫化物氧化带的下部,常与辉钼矿等共生,系含银的其他矿物,如由硫锑银矿分解而成,形成的辉银矿进一步转化为自然银。



单独存在且规模较大的辉银矿床极为稀少,挪威、墨西哥等国的银矿床所产的辉银矿往往与自然银一并产出。

复杂硫化物包括硫锑银矿和硫砷银矿。

硫锑银矿通常分布在含银矿物中,但很少形成巨大的聚积,主要见于热液铅锌银矿床中,往往形成于热液过程的最后阶段。在许多矿床中,常与方铅矿,自然银,硫砷银矿以及铅锑复杂硫化物共生。当次生变化时,有时借硫-锑-银矿形成自然银和辉银矿。

硫砷银矿较硫锑银矿分布为少,主要见于铅、锌、银热液矿脉中,是最后形成的矿物之一。其次生变化形成类似硫锑银矿。

银的化合物还包括卤化物,其中氯化物和溴化物形成完全类质同象系列,当氯含量高于溴时称为角银矿,当溴含量高于氯时,称为溴银矿。虽然它们结晶构造相似于石盐族矿物,但这些化合物具有的不是离子键而是共价键,并显示出半金属性质,在其形成条件上亦显著不同于石盐族的矿物。因为银的地球化学特性不同于钠、钾,它产于热液过程中形成硫化物产出,所以银的氯化物和溴化物只见于炎热气候区中含银硫化物矿床氧化带。

由于金、银的离子半径、电子层结构、键性、晶胞单位等性质完全近似,在自然界中,两者可以完全以类质同象替代,形成连续的固溶体(混合晶体)系列,形成了一系列 Au-Ag 矿物。

自然金-自然银系列中随着金含量降低,银含量升高,所形成矿物的反射率,硬度值,单位晶胞,棱长都有增大的趋势,特别是对蓝绿光的反射率来说,这种趋势更为明显。

金、银的离子半径大,且又具有亲铁、亲铜性,在地球化学性质上常与铁、铜等金属元素共生。当金属硫化物结晶后,它们则以银金矿的形式充填在这些金属硫化物的晶隙和裂隙中。

1.1.2 银的主要矿物

已知有 60 多种银矿物,主要的可分为以下 10 组。

1. 金-银系列矿物

金	100%—80%,	银	0—20%	为自然金;
金	80%—50%,	银	20%—50%	为金银矿;
金	50%—20%,	银	50%—80%	为银金矿;
金	20%—0%,	银	80%—100%	为自然银。

在一般金矿中,自然金中银的含量在 2% 左右。

2. 硫化物

辉银矿 (Ag_2S): Ag, 87.1%; S, 12.9%.

硫锑银矿 (Ag_3SbS_3): Ag, 59.76%; Sb, 22.48%; S, 17.76%.

硫砷银矿 (Ag_3AsS_3): Ag, 65.4%; As, 15.2%; S, 19.4%.

硫铜银矿 (AgCuS)

脆银矿 (Ag_5SbS_4): Ag, 68.33%.

3. 锑化物

锑银矿 (Ag_3Sb)

4. 含铂、钯的银金矿

Au, 58.4%—80.1%; Ag, 9%—29.2%;

Pt, 0—8.7%; Pd, 0—4.4%.