

文章编号:1673-9981(2014)04-0286-03

火焰原子吸收光谱法测定废定影液中银含量

李小玲,林海山,肖红新,王 芳

广东省工业技术研究院(广州有色金属研究院)分析测试中心,广东 广州 510650

摘 要:用硝酸与盐酸处理废定影液样品,可将样品中的硫代硫酸络合物与离子完全分解,加入氨水、银和氨生成很稳定的银氨络离子,用原子吸收分光光度法测定废定影液中的银含量,方法的相对标准偏差小于3%,加标回收率96.2%~102.4%。

关键词:银;废定影液;原子吸收分光光度法

中图分类号:O657.3

文献标识码:A

感光胶卷、相纸上的银大部分通过冲洗过程进入定影液中,因此,废定影液成为回收感光材料用银的重要来源^[1]。在废定影液中,银常以 $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{3-}$, $\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_4^{4-}$, $\text{Ag}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_5^{5-}$ 存在,银含量达0.5~5 g/L,准确测定废定影液中银的含量对银的回收利用具有现实的意义。目前,直接测定废定影液中银含量的方法主要有三种:佛尔哈特法(即硫氰酸盐滴定法)、电位滴定法及氯化钠沉淀-原子吸收补正法。其中硫氰酸盐滴定法应用最广,该法采用三价铁盐指示终点,凭经验判断终点颜色。电位滴定法采用银电极指示终点,终点准确客观,但测定精度受滴定管精度的限制。火试金法虽然准确度较高,但要求特殊的仪器设备,且费时、耗能、污染大。在废定影液样品消解的基础上应用原子吸收光谱法进行银含量测定,方法简便、快速,测定结果准确。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

硝酸、盐酸、氨水(均为分析纯)。

0~10 mg/L 系列的银氨性标准溶液。

火焰原子吸收分光光度计(北京第二光学仪器

厂,WFX-130);

银空心阴极灯,波长328.1 nm,灯电流3 mA,狭缝宽度0.4 nm,乙炔燃料流量0.5 L/min,空气流量4 L/min

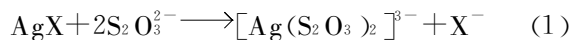
1.2 实验方法

取2~5 mL 废定影液样品到100 mL 烧杯中,加浓硝酸20 mL,盖上表皿,置于电炉上加热至试样完全溶解出现白色沉淀进而转为黄色,然后加热至无棕色烟雾冒出,取下稍冷,缓慢加入浓盐酸10 mL,加热,沉淀生成且溶液变清亮,蒸至1~2 mL,取下冷却后用浓氨水中并过量10 mL,煮沸,冷至室温后移入100 mL 容量瓶中,稀释至刻度,摇匀。静置使溶液澄清或干过滤,从中吸取5 mL 澄清液到100 mL 容量瓶中,用体积分数为10%的氨水溶液稀释至刻度,与同时配制的标准系列进行测定。

2 结果讨论

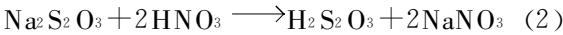
2.1 处理废定影液样品的化学反应过程

目前广泛使用的定影剂主要是硫代硫酸盐类,定影的基础反应是:

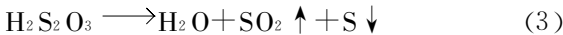


废定影液中的主要成分是定影剂和银.可以和卤化银生成络合物的化合物主要是硫代硫酸钠.

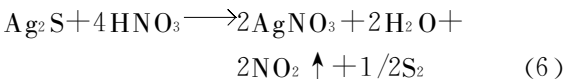
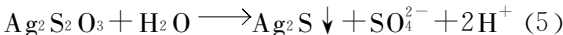
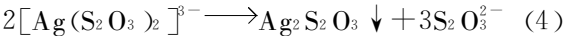
在本实验试样处理中先加入硝酸,可使大量游离的 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 发生反应:



在浓硝酸并加热的条件下:



而与 Ag^+ 络合的 $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ 在大量的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 与硝酸反应后,很快生成硫代硫酸银白色沉淀并进一步与水分子作用产生黑色硫化银沉淀,其原理是硫代硫酸根离子在酸的作用下分解为硫和二氧化硫气体,银离子则与硫结合,生成硫化银沉淀;相关的反应方程式为:



由样品处理过程发生的化学反应可知:废定影液经过硝酸与盐酸消解后,得到无色透明的溶液,便于用光谱仪器进样分析.

2.2 溶样条件的试验

分别用硝酸和(硝酸+盐酸)作为溶剂,进行溶样试验.结果表明,用两种溶剂溶样的结果相近,加入盐酸后,溶液清亮,银的存在形态变为 AgCl , $[\text{AgCl}_2]^-$, $[\text{AgCl}_3]^{2-}$ 及 $[\text{AgCl}_4]^{3-}$,因此,本实验选择硝酸-盐酸溶样.

2.3 溶液介质对测定银的影响

在盐酸介质中测定银的不足之处是对银含量较高的样品,在分解后稀释时,往往因介质中 Cl^- 浓度不足,易析出 AgCl 白色沉淀,造成测定结果偏低.而在氨水存在的条件下银与氨生成很稳定的银氨络

离子,不会生成氯化银沉淀.

2.4 碱性介质的浓度

移取 2 mL 银标准溶液于 100 mL 烧杯中,分别用 5%,10% 及 15% (体积分数)的氨水溶液稀至刻度,按实验方法进行试验测定,结果表明,在 5%~15% 的氨水中,银的测定结果都是稳定的.实验选择 10% 的氨水溶液为测定介质.

2.5 干扰试验

实验证明,测定时在样品中加入氨水时 Pb,Fe,Al,Mn,Ca 及 Mg 等的氢氧化物沉淀可被除去,因此,这些元素以及 Na^+ , K^+ , SO_4^{2-} , Cl^- 及 NO_3^- 不干扰测定^[2],所生成的氢氧化物沉淀都不吸附银.

2.6 回收率试验

加标回收率试验结果列于表 1.由表 1 可见,本法的加标回收率为 96.2%~102.4%,表明本法具有较高的准确性.

表 1 加标回收试验结果
Table 1 Results of test for recovery

试样 编号	样品中银含量 /(g·L ⁻¹)	加入银量 /(g·L ⁻¹)	测得银量 /(g·L ⁻¹)	回收率 /%
1	1.536	0.500	2.048	102.4
2	2.412	0.500	2.893	96.2
3	3.100	0.500	3.585	98.8

2.7 样品分析结果对比

取 3 个样品进行平行测定,并将本法的测定结果与硫氰酸钾滴定法和火试金法(将样品直接加入试金熔剂中)的测定结果对比,结果列于表 2.从表 2 可知,三种分析方法的测定结果基本一致,相对标准偏差小于 3%.

表 2 样品分析和结果对比
Table 2 Analytical results for samples and comparison of results

试样 编号	银的测定值 /(g·L ⁻¹)	平均值 /(g·L ⁻¹)	RSD /%	硫氰酸钾滴定法 /(g·L ⁻¹)	火试金法 /(g·L ⁻¹)
1	1.535,1.548,1.551,1.582,1.528,1.560	1.536	1.13	1.565	1.545
2	2.350,2.541,2.421,2.430,2.432,2.395	2.412	2.38	2.515	2.485
3	3.114,3.085,3.125,3.218,3.210,2.918	3.100	2.95	3.225	3.155

3 结 论

用硝酸与盐酸依照本实验方法步骤对废定影液样品进行消解处理,能将样品中的硫代硫酸络合物与离子完全分解,用原子吸收光谱法对样品进行测试,方法的相对标准偏差小于 3%,加标回收率

96.2%~102.4%.

参考文献:

[1] 米永红,慎义勇,周钦灵.利用新型电解槽回收废定影液中的银[J].工业安全与环保,2005,31(9):34-35.
[2] 钟超宏,郑梦云,卢振国,等.原子吸收分光光度法测定铅精矿中的高含量银[J].分析试验室,2000,19(1):75.

Determination of silver content in waste fixative by flame atomic absorption spectrometry

LI Xiaoling, LIN Haishan, XIAO Hongxin, Wang Fang

Guangdong General Research Institute for Industrial Technology (Analytical Testing Center of Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals), Guangzhou 510650, China

Abstract: In this study, under the treatment of nitric acid and hydrochloric acid, thiosulfate complex and ion in the waste fixer samples were completely decomposed. The adding of aqueous ammonia, silver, and ammonia generated very stable silver ammonia complex ion. To determine silver content in waste fixative, the atomic absorption spectrophotometric method was used. The relative standard deviation of this method was less than 3% and the standard addition recoveries were between 96.2%—102.4%.

Key words: silver; waste fixative liquid; atomic absorption spectrophotometry