

高频燃烧红外吸收法测定纯银及银合金中微量的碳硫

沈善问

(贵研铂业股份有限公司, 昆明 650106)

摘 要: 采用氯酸钾作助熔剂, 经过高频燃烧后, 用红外碳硫仪测定纯银及银基合金中的微量碳、硫, 测定范围碳: 0.005%~0.12%, 硫: 0.005%~0.099%。方法准确度高, 相对标准偏差、加标回收率分别为碳: 3.3%~10.9%、91%~120%; 硫: 2.8%~10%、91%~120%。

关键词: 分析化学; 高频燃烧-红外吸收; 银及银合金; 碳; 硫

中图分类号: O65, TG115.3⁺3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2015)02-0066-04

Determination of Carbon and Sulfur in Pure Silver and Silver Alloy by High Frequency Combustion-infrared Absorption Spectrometry

SHEN Shanwen

(Sino-Platinum Metals Co. Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: The content of carbon and sulfur in pure silver and silver alloy was analyzed by using infrared absorption, and the related analytical conditions were established. Under the given analytical conditions, the method has advantages of being accurate and time-saving. Satisfactory analytical results can be obtained for the samples containing carbon in the range of 0.005%~0.12% and sulfur in the range of 0.005%~0.099%. The relative standard deviation, standard addition recovery rate is 3.3%~10.9%, 91%~120% for carbon, and 2.8%~10%, 91%~120% for sulfur, respectively.

Key words: analytical chemistry; high frequency combustion-infrared absorption spectrometry; silver and silver alloy; carbon; sulfur

纯银及银合金是电子工业材料的重要原料, 广泛用于制造各种电子元器件, 有的行业需要使用高纯银或特纯银。碳、硫的含量严重影响着纯银和银基合金的加工及使用性能, 国标^[1]中明确规定了碳、硫为纯银产品必须测定的指标, 因此准确测定纯银及银基合金中的碳、硫含量显得十分重要。

文献[2]报道采用阴极铜标样校正仪器, 测定了纯银中痕量碳、硫。虽然纯银的性质较不活泼, 其在室温下不与氧或水作用, 即使在较高温度下也不与氢、碳等作用, 因此纯银中的碳在高频条件下通氧气燃烧后十分容易释放, 经红外吸收测定含量较易实现。但银元素具有亲硫的特性, 在室温下、空气中, 当存在硫化氢存时, 纯银较易变黑, 生成硫化银。在实际工作中, 作者观察到银中的硫在通氧气、高频燃烧的条件下不能完全释放, 且存在释放

后再吸附问题, 导致在没有合适助熔剂的情况下, 纯银及银基合金中硫的测定结果严重偏低。

在此前研究^[3]的基础上, 本文通过加入氯酸钾作为助熔剂, 使银及银合金中硫被定量释放, 采用异标样校正后测定碳、硫的含量。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

HCS-140 型高频红外碳硫分析仪(上海德凯公司)。助熔剂: 钨粒 $C \leq 0.001\%$, $S \leq 0.0005\%$; 锡粒 $C \leq 0.001\%$, $S \leq 0.0005\%$; 纯铁 $C \leq 0.001\%$, $S \leq 0.0005\%$; 氯酸钾(优级纯)。坩埚: $\Phi 23 \text{ mm} \times 23 \text{ mm}$, 1300°C 下灼烧 4 h 以上, 冷却后放干燥器保存。铁标样: YSB C 28095-94、YSB C 13126-94、YSB C

1101-93、BB 8911-01。

1.2 实验方法

1.2.1 试样合成与处理

高纯银锭经处理为超细银粉后，加入适量的含碳、硫的物质，经过研磨、混料等再处理，使碳、硫分布均匀后压实、轧片、剪碎，用丙酮清洗油污和蒸馏水反复清洗数次后，于 120℃烘干，置于干燥器中保存。制备出不同碳、硫含量的试样待用。

1.2.2 仪器校准

准确称取 0.3 g 纯铁标准样品于坩埚中，加入助熔剂，放入高频感应炉中燃烧，反复多次，校正碳、硫的测定系数后进行测定。

1.2.3 空白扣除

当分析低含量碳、硫元素时，因为系统中会吸

附 CO₂、SO₂ 气体，在助熔剂、氧气、坩埚中存在微量碳、硫元素，以上原因均会引进本底影响，将直接影响低含量样品测定值的准确性。所以采用不加样品，只输入与分析样品的称量完全一致的重量，加入助熔剂，按相同的条件进行测定，以此扣除空白值的影响。

2 结果与讨论

2.1 助熔剂种类的影响，

分别加入不同量的铁、钨、锡、氯酸钾作助熔剂进行测定，每种助熔剂进行 11 次平行测定，测定结果见表 1。

表 1 不同助熔剂组成的测定结果 (n=11)

Tab.1 Analytical results of different flux (n=11)

试样+助熔剂组分	测定样品组分比例/g	测定平均值*/%		标准偏差/%		相对标准偏差/%	
		C	S	C	S	C	S
Ag+Fe+W	0.3+1.0+0.3	0.121	0.052	0.00062	0.0015	0.94	10.8
Ag+Fe+Sn+W	0.3+1.0+0.3+0.3	0.123	0.048	0.00145	0.00035	2.34	2.65
Ag+Fe+Cu+W	0.3+1.0+0.3+0.3	0.120	0.045	0.00078	0.00037	1.27	2.30
Ag+Fe+KClO ₃ +W	0.3+1.0+0.2+0.3	0.122	0.098	0.0019	0.0087	3.23	8.95
Ag+Fe+KClO ₃ +Sn+W	0.3+1.0+0.1+0.3+0.3	0.119	0.099	0.00397	0.0116	3.27	7.23
Ag+Fe+KClO ₃ +Cu+W	0.3+1.0+0.1+0.3+0.3	0.123	0.100	0.0039	0.0081	3.18	8.08
Ag+Fe+KClO ₃ +W	0.3+1.0+0.1+0.3	0.120	0.100	0.0138	0.0041	0.477	6.20
Ag+KClO ₃ +W	0.3+0.1+0.3	0.121	0.097	0.0085	0.00057	0.29	0.47

*注：纯银合成样中碳、硫含量(质量分数)为 C: 0.120%，S: 0.099%。

从表 1 中的结果可见，随着助熔剂的变化，对试样中碳的测定结果没有影响；加入氯酸钾之前，无论助熔剂的种类怎样改变，对硫的测定几乎没有改善作用；加入氯酸钾作助熔剂后，硫的测定结果得到了显著改善，纯银样品中的硫得到了完全释放。通过实验，改变氯酸钾与纯银的配比，得到的测定结果也有变化，当氯酸钾与纯银的配比为 1:3 时，试样的熔融状态较好，样品在高频炉中燃烧时几乎不会产生飞溅现象，且纯银中的碳、硫能完全释放，测定结果稳定。

2.2 试样量的影响

考察了试样量从 0.1~1 g 时，对碳、硫测定结果的影响。实验表明：当时试样量为 0.1 g 时，代表性较差，因此在实验条件允许的范围内，应尽可能增加试样量；当试样量大于 0.5 g 时，燃烧时试样容

易飞溅，导致碳、硫的测定结果偏低，且波动较大，同时出现分析延时的现象；当试样量约 0.3 g 时，测得碳、硫结果准确，采用助熔剂 Ag+Fe+KClO₃+W (0.3 g+1.0 g+0.1 g+0.3 g)测定合成试样，相对标准偏差为碳：0.477%；硫：6.20%。

2.3 方法精密度实验

取 3 份合成试样，于不同时间、不同校正系数条件下平行测定 11 次，结果见表 2。测定平均值、标准偏差(SD)、相对标准偏差(RSD)分别为：碳 0.0049%~0.12%、0.00016%~0.0054%、3.3%~10.9%，硫 0.0050%~0.10% 、 0.00014%~0.0036% 、 2.8%~10%。

2.4 方法准确度实验

用铁标样校正后测定了纯银 Ag1[#]、Ag2[#]、Ag3[#]合成样，结果见表 3。从表 3 可见，测定结果与合

成样中碳、硫的标称含量基本一致，说明本方法可以准确测定纯银及银合金中的碳、硫含量。

表 2 方法精密度实验

Tab.2 Precision of analysis						
样品	元素	标准值/%	测定结果/%	平均值/%	SD/%	RSD/%
Ag1 [#]	C	0.12	0.12, 0.12, 0.12, 0.12, 0.12, 0.13, 0.13, 0.12, 0.12, 0.12, 0.11	0.12	0.0054	4.5
	S	0.099	0.105, 0.096, 0.101, 0.10, 0.095, 0.098, 0.096, 0.100, 0.105, 0.097, 0.103	0.10	0.0036	3.6
Ag2 [#]	C	0.012	0.0098, 0.011, 0.013, 0.010, 0.011, 0.011, 0.012, 0.013, 0.013, 0.010, 0.011	0.011	0.0012	10.9
	S	0.010	0.0095, 0.0096, 0.012, 0.010, 0.012, 0.011, 0.0097, 0.012, 0.010, 0.012, 0.011	0.011	0.0011	10.0
Ag3 [#]	C	0.0050	0.0047, 0.0050, 0.0050, 0.0051, 0.0049, 0.0050, 0.0048, 0.0046, 0.0050, 0.0048, 0.0050	0.0049	0.00016	3.3
			0.0049, 0.0048, 0.0050, 0.0051, 0.0050, 0.0050,			
	S	0.0050	0.0050, 0.0047, 0.0050, 0.0052, 0.0048	0.0050	0.00014	2.8

表 3 方法准确度实验

Tab.3 The accuracy of analysis				
合成样	元素	含量/%	测定值/%	最大绝对 差值/%
Ag1 [#]	C	0.12	0.12, 0.12, 0.12	0.00
	S	0.099	0.098, 0.099, 0.099	0.001
Ag2 [#]	C	0.012	0.012, 0.012, 0.012	0.00
	S	0.010	0.010, 0.010, 0.011	0.001
Ag3 [#]	C	0.0050	0.0050, 0.0051, 0.0050	0.0001
	S	0.0050	0.0050, 0.0049, 0.0049	0.0001

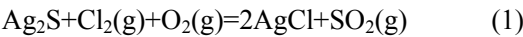
果如表 4 所示。

表 4 标准自由能变 ΔG^Φ 计算

Tab.4 Calculation of the standard free energy change ΔG^Φ					
T/K	$\Delta H/\text{kJ}$	$\Delta S/(\text{J/K})$	$\Delta G/(\text{J/K})$	K	lgK
873.15	-487.946	-89.375	-409.908	3.34×10^{24}	24.524
1073.15	-483.908	-85.193	-392.483	1.28×10^{19}	19.105
1273.15	-490.527	-91.194	-374.423	2.31×10^{15}	15.363
1473.15	-490.203	-90.953	-356.216	4.28×10^{12}	12.632
1673.15	-490.52	-91.15	-338.012	3.58×10^{10}	10.553

2.5 氯酸钾的作用

通常高频燃烧条件下导致纯银和银基合金中硫测定结果偏低的原因可能为：银在燃烧过程中与助熔剂生成银基合金珠和部分粉尘，部分粉尘附着在气路中的防尘滤网上，而该滤网的温度较高，刚释放出来的二氧化硫在此同银及银基合金粉末发生反应，导致硫含量测定结果偏低；加入氯酸钾后，由于氯酸钾的分解能提供 Cl_2 和 O_2 ，使银容易转化为十分稳定的氯化物，使银及银基合金的亲硫特性不再保持，燃烧生成的 SO_2 不再发生二次反应，完全释放到检测器中；热力学上用计算反应的标准自由能变 $\Delta G^\Phi = A + BT$ ，判断反应进行的难易及反应完成的程度， ΔG^Φ 为负值表明反应能进行，负值越大反应越彻底。氯酸钾在助熔剂作用下，高温受热发生分解反应，能形成类似 $\text{Cl}_2 + \text{O}_2$ 的氛围，发生下列反应：



根据文献[4]用自由能计算软件 HSC-chemistry 5.0，进行了标准自由能变($\Delta G^\Phi = A + BT$)的计算，结

表 4 数据表明，在广泛温度范围内，在 $\text{Cl}_2 + \text{O}_2$ 混合气氛下，因发生氯化作用而生成稳定的 SO_2 排出^[5]，生成 AgCl 反应的热力学推动力更大，反应更易进行，促进纯银及银合金中硫的释放，使测定更准确。所以，氯酸钾的加入改变了纯银及银基合金在高频燃烧中的产物，使银及银基合金中的银生成了氯化物，消除了银及银基合金亲硫特性的影响，从而能更准确地测定银及银基合金中的微量硫。

3 结论

本文采用高频红外碳硫分析仪进行了纯银合成样品中微量碳和硫的测定。对多种助熔剂体系进行了对比结果表明，当加入氯酸钾作为助熔剂后，可以使纯银中硫充分析出，得到更准确的测定值。

最终选用 $\text{Fe} + \text{KClO}_3 + \text{W}$ (1.0 g+0.1 g+0.3 g)作助熔剂，对 0.3 g 银合成样品进行测定，碳、硫测定结果与标称值基本一致，测定的相对标准偏差(RSD)碳为 3.3%~19.9%，硫为 2.8~10.0%。

对助熔剂氯酸钾的作用机制进行了讨论。标准自由能变计算的结果表明,氯酸钾分解释放出的 Cl_2 有利于促进样品中 Ag_2S 分解为 SO_2 , 从而获得更好的测定效果。

参考文献:

- [1] 范顺科, 宋文代, 李晓丽, 等. GB/T 4135-2002 银[S]. 北京: 中国标准出版社, 2001.
- [2] 原怀保, 李月红. 高频燃烧-红外吸收法测定纯银中痕量碳、硫[J]. 冶金分析, 2008, 28(5): 75-77.
- Yuan Huaibao, Li Yuehong. Determination of trace

carbon and sulfur in pure silver by high frequency combustion-infrared absorption method[J]. Metallurgical Analysis, 2008, 28(5): 75-77.

- [3] 沈善问, 邱红莲, 刘继升. 高频红外吸收法测定贵金属催化剂中的碳、硫[J]. 贵金属, 2001, 22(3): 44-46.
- Shen Shanwen, Qiu Honglian, Liu Jisheng. Determination of carbon and sulfur in catalysts of precious metals by infrared absorption spectrometry[J]. Precious Metals, 2001, 22(3): 44-46.
- [4] 刘时杰. 铂族金属冶金学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2013: 186-187.

《贵金属》网站声明

近期, 一家网址为“<http://www.gjgjb.com>”的网站盗用《贵金属》期刊的名义, 发布《贵金属》期刊论文, 并以邮箱“gjsbjb@163.com”和QQ“1780673441”同作者联系, 索要审稿费, 或推荐作者改投他刊。《贵金属》编辑部已向相关部门举报此事, 并保留采取进一步法律措施的权利。

特提醒广大作者和读者, 避免被欺骗。如有稿件误投至该网站, 请与贵金属编辑部取得联系, 及时处理。

本刊受理稿件时不收取审稿费, 只有论文录用后才收取版面费。
特此声明!

《贵金属》期刊的联系方式为:

<http://www.j-preciousmetals.com>或<http://journal.ipm.com.cn>

联系邮箱: bjba@ipm.com.cn或gjsz@chinajournal.net.cn

联系电话/传真: 0871-68328632

《贵金属》编辑部

2015 年 5 月