

沉淀方式对纯银中 As 和 Hg 测定回收率的影响

李桂华^{1,2}, 胡家琨³, 刘雪松^{1,2}, 黄 准^{1,2}, 赵潇雪^{1,2}, 张瑞峰²

(1. 国家黄金钻石制品质量监督检验中心, 济南 250014; 2. 山东省计量科学研究院 山东省计量检测重点实验室, 济南 250014; 3. 青岛市产品质量监督检验研究院, 山东 青岛 266101)

摘要: 采用不同沉淀剂(HCl 和 KSCN)分离银基体, 研究沉淀方式对纯银中有害元素 As 和 Hg 的电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)测定回收率的影响。结果表明, 两种沉淀方式均不吸附 As, 但对 Hg 均有吸附, 其原因是 Hg 与沉淀发生共沉淀; 采用沉淀剂滴加-搅拌的方式, AgCl 沉淀仍然吸附 Hg, 但可避免 AgSCN 对 Hg 的吸附; Hg 测定加标回收率大于 95%, 相对标准偏差(RSD)小于 5%, 可满足杂质元素 Hg 测定要求。对吸附机理的探讨认为, 由于 AgCl 沉淀密度较大、致密度高, 与 HgCl₂ 可能形成共晶, 因而难以通过慢沉淀-搅拌的方式消除对 Hg 的共沉淀吸附。

关键词: 分析化学; 银; 有害元素; 共沉淀; 电感耦合等离子体发射光谱; 回收率

中图分类号: O657.31, O652.61 文献标识码: A 文章编号: 1004-0676(2018)04-0065-05

Effect of Precipitation Methods on Recovery Rates of As and Hg in Pure Silver

LI Guihua^{1,2}, HU Jiakun³, LIU Xuesong^{1,2}, HUANG Zhun^{1,2}, ZHAO Xiaoxue^{1,2}, ZHANG Ruifeng²

(1. National Gold & Diamond Testing Center, Jinan 250014, China;

2. Shandong Provincial Key Laboratory of Metrology and Measurement, Shandong Institute of Metrology, Jinan 250014, China;

3. Qingdao Product Quality Supervision and Testing Research Center, Qingdao 266101, Shandong, China)

Abstract: The silver matrix was separated by HCl and KSCN precipitants, and the effect of precipitation methods on the recovery rates of harmful elements As and Hg in pure silver tested by ICP-AES was studied. The results show that the element As was not adsorbed by AgCl and AgSCN precipitations, and that the element Hg was adsorbed by coprecipitation for the two separation methods. The drip-stirring method can avoid the absorption of Hg by AgSCN precipitation, while there is still Hg adsorption for AgCl precipitation. The adsorption of Hg by AgCl precipitation is attributed to the formation of eutectic with HgCl₂ due to its larger sediment density and higher density, so it is difficult to eliminate the coprecipitation adsorption of Hg by slow precipitation and stirring. The recovery rate of Hg is above 95%, and the relative standard deviation is less than 5%, and the results meet the measurement requirements of the impurity element Hg.

Key words: analytical chemistry; silver; harmful elements; co-precipitation; ICP-AES; recovery rate

银饰品的消费量日益增长, 然而, 银饰品加工市场准入门槛较低, 缺少有效的监督和管理机制。作为人们日常佩戴的产品, 其自身的安全性越来越受到人们的关注, 因此检验其有害元素的含量, 对

其市场准入严格把关, 以期最大限度减小或消除有害元素对人类身体健康的影响, 是检验中最重要的环节。国际上(特别是欧盟)对有害元素的危害非常重视, 欧盟 WEE 指令、ROHS 指令均对有害元素

种类和含量作了严格规定和限制。2013年5月1日,强制性国家标准《饰品有害元素限量的规定》^[1]正式实施,要求首饰中有害元素 As、Hg、Pb 和 Cr(VI)的含量都必须小于 1000 mg/kg, Cd 含量低于 100 mg/kg。有害元素的检测主要是根据国标《饰品有害元素的测定 光谱法》^[2],使用盐酸沉淀分离银基体,然后用电感耦合等离子发射光谱仪(ICP-AES)测试滤液中的有害元素。

但在实际操作中,个别元素如 Pb、Cd、Bi 在银沉淀的同时,会出现由于共沉淀、吸附等使测试结果偏低的现象^[3-5]。刘继升等^[3]发现 AgCl 沉淀分离银基体的方法有一定缺陷, Pb 的溶解度小,提出将银沉淀成 AgCl,倾滤,然后水洗 AgCl 加酒石酸溶液络合 Pb,可使 AgCl 中残存的 Pb 完全分离。刘伟等^[4]改进了之前的单纯盐酸沉淀分离法,提出硝酸溶解样品后,用抗坏血酸还原沉淀银分离 Pb 和 Cd,再用 ICP-AES 测定。但上述 2 种方法分析流程分别引入了络合剂和还原剂,易引入污染。

基于此前的研究^[5]发现,用硫氰化钾沉淀分离银基体对 Pb、Cd 没有吸附,可使用 ICP-AES 准确测定纯银中 Pb 和 Cd 的含量。此外由于 HBr 与 HCl 性质相似,且韩丽娟等^[6]已证明 HBr 沉淀分离银时吸附会更大,故未考虑 HBr 作沉淀剂。本文研究沉淀分离银基体对有害元素 As 和 Hg 的吸附,考察不同沉淀剂(HCl 和 KSCN)及其加入方式、搅拌条件和静置时间对吸附的影响,探讨产生吸附的原因。

1 实验部分

1.1 实验仪器

德国 Sartorius CPA225D 电子天平(感量 0.01 mg)。瑞士万通 888 专业型 Titrand 智能电位滴定仪的电磁搅拌设备,搅拌转子长 25 mm,直径 5 mm。50 mL 酸式滴定管。美国热电 Thermo IRIS Intrepid II 型电感耦合等离子体发射光谱仪。GI-MV60 型宝石视频显示系统,南京宝光检测技术公司生产。

1.2 试剂和材料

优级纯盐酸和硝酸,一级去离子水,分析纯 KSCN。高纯银粉(银质量分数大于 99.99%)。As 和 Hg 标准储备溶液(1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$),购自国家钢铁材料测试中心(标准号分别为 GSB G 62028-90 和 GSB G 62029-90)。

1.3 实验过程

1.3.1 溶液配制

1) As 和 Hg 两元素混合标准溶液:分别准确移取 20.00 mL As、Hg 标准储备溶液于 200 mL 容量瓶中,加入适量硝酸,用水稀释至刻度,混匀,得到 As 和 Hg 浓度均为 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 混合标准溶液。采用逐级稀释的方法,配制 As、Hg 浓度分别为 0、1.0、3.0、5.0、10.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的混合系列标准溶液。

2) KSCN 溶液(0.25 g/mL):称取 25 g KSCN 于 100 mL 烧杯中,加入去离子水,溶解后转移至 100 mL 容量瓶中,用水定容摇匀。

1.3.2 样品溶解

分别准确称取 0.500 g(精确至 0.1 mg)银粉于若干个(保证每份样品至少 3 个平行样品) 50 mL 烧杯中,分别加入 1.00、5.00 和 10.00 mL 两元素混合标准溶液(100 $\mu\text{g}/\text{mL}$),加入 10 mL 硝酸(1+1)后,缓慢加热直至完全溶解^[2]。得到的 AgNO₃ 溶液中含有 As 和 Hg 分别为 100、500 和 1000 μg 。

1.3.3 AgCl 沉淀

1) 一次性加入滴定剂:向 AgNO₃ 溶液中缓慢加入 2 mL 浓盐酸,分别静置 0.0、0.5、1 和 2 h 使银完全沉淀为 AgCl,用慢速滤纸过滤转移至装有 10 mL 浓盐酸的 100 mL 容量瓶中,用水定容摇匀,得到待测试液。

2) 滴加-搅拌实验:控制滴速,用酸式滴定管向 AgNO₃ 溶液中加入 4 mL 盐酸(1+1)。滴加过程中,用电磁搅拌仪对溶液进行搅拌。滴定完成后,静置 1 h,用慢速滤纸过滤转移至装有 10 mL 浓盐酸的 100 mL 容量瓶中,用水定容摇匀,得到待测试液。

1.3.4 AgSCN 沉淀

1) 一次性加入滴定剂:向 AgNO₃ 溶液中缓慢加入 2 mL KSCN 溶液(0.25 g/mL),静置 1 h,使银沉淀为 AgSCN,用慢速定量滤纸过滤转移至 100 mL 容量瓶中,用水定容摇匀,每个浓度点均平行处理 3 份样品,得到待测试液。

2) 滴加-搅拌实验:控制滴速,用酸式滴定管向 AgNO₃ 溶液中加入 2 mL KSCN。滴加过程中,用电磁搅拌仪对溶液进行搅拌。滴定完成后,静置 1 h,使银沉淀为 AgSCN,用慢速定量滤纸过滤转移至 100 mL 容量瓶中,用水定容摇匀,得到待测试液(其中 5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 样品平行实验 11 份)。

1.3.5 沉淀物观测

用宝石视频显示系统观测记录样品处理过程中烧杯内的 AgCl 和 AgSCN 沉淀。

1.3.6 ICP-AES 测定

选择分析波长为 As193.696 nm 和 Hg184.887 nm,

按设定测定条件,用 ICP-AES 测定系列标准溶液和待测试液,测定得到 As 和 Hg 含量值。

2 结果与讨论

2.1 沉淀剂的作用

表 1 列出了一次性加入 HCl 沉淀分离银时 As、Hg 的回收率。

表 1 HCl 沉淀剂对回收率的影响

Tab.1 Influence of HCl precipitant on the recovery rates (n=3)

元素	加标浓度/($\mu\text{g}/\text{mL}$)	测得浓度/($\mu\text{g}/\text{mL}$)	回收率/%
As	1.00	0.9652	96.5
	5.00	4.983	99.6
	10.00	9.884	98.8
Hg	1.00	0.5280	52.8
	5.00	3.181	63.6
	10.00	6.719	67.2

表 1 结果表明 AgCl 沉淀对 As 无吸附,3 个浓度点的回收率在 96.5%以上。而对于 Hg,回收率低,最低为 52.8%,且随加标浓度的增加逐渐增加。

一次性加入 KSCN 沉淀分离银基体,As、Hg 的回收率列于表 2。

表 2 KSCN 沉淀剂对回收率的影响

Tab.2 Influence of KSCN precipitant on the recovery rates(n=3)

元素	加标浓度/($\mu\text{g}/\text{mL}$)	测得浓度/($\mu\text{g}/\text{mL}$)	回收率/%
As	1.00	0.9738	97.4
	5.00	4.975	99.5
	10.00	9.952	99.5
Hg	1.00	0.7911	79.1
	5.00	3.914	78.3
	10.00	7.509	75.1

从表 2 中可以看到 AgSCN 沉淀对 As 亦无吸附,3 个浓度点的回收率在 97.4%以上。而对于 Hg,回收率在 75.1%~79.1%,且随加标浓度增加变化不大,说明是相对量的吸附,吸附较稳定。

上述结果表明 KSCN 和 HCl 沉淀分离银基体时均对元素 As 无吸附,但对元素 Hg 存在吸附现象,且 Hg 被 AgSCN 沉淀吸附的量比被 AgCl 沉淀吸附的量要小。

2.2 滴加-搅拌沉淀方式对吸附 Hg 的影响

慢沉淀、搅拌可降低杂质吸附^[7]。使用 HCl 和 KSCN 沉淀分离银基体时对元素 As 均无吸附,故仅讨论滴加-搅拌对吸附 Hg 的影响。选择沉淀剂滴入速度约为 60 s/mL,电磁搅拌转速 4 r/min,用 HCl 或 KSCN 沉淀分离银基体后元素 Hg 的测定回收率列于表 3。

表 3 电磁搅拌条件下沉淀剂对 Hg 回收率的影响

Tab.3 Effect of precipitant on the recovery of Hg with electromagnetic stirring (n=3)

沉淀剂	加标浓度/ ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	测得浓度/ ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	回收率/ %	RSD/ %
HCl	1.00	0.4803	48.0	—
	5.00	2.513	50.3	—
	10.00	6.949	69.5	—
KSCN	1.00	1.012	101	—
	5.00*	4.748	95.0	4.39
	10.00	9.813	98.1	—

*注: n=11

表 3 结果表明电磁搅拌对 AgCl 沉淀吸附 Hg 的作用不明显,但可显著降低 AgSCN 沉淀对 Hg 的吸附。经搅拌后,AgSCN 沉淀体系的 3 个加标浓度点的回收率均在 95.0%以上,加标浓度为 5.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 时其相对标准偏差为 4.39%。表明 AgSCN 体系搅拌沉淀稳定性较好,可满足测试要求。

2.3 沉淀形貌观察

沉淀过程中,两种沉淀方式所得沉淀物形貌存在明显差异。图 1 为 AgCl(1.3.3 实验 1)静置 1 h)和 AgSCN(1.3.4 实验 1)静置 1 h)两种沉淀(相同银量)在烧杯中的照片。

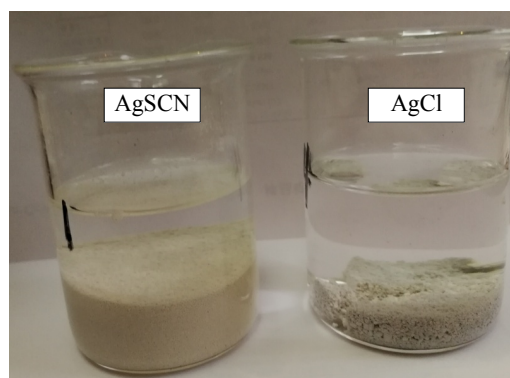


图 1 在水中的 AgSCN 和 AgCl 沉淀

Fig.1 AgSCN and AgCl precipitation in water

从图 1 中可以看到 AgSCN 沉淀的体积明显大于 AgCl 沉淀的体积。AgSCN 和 AgCl 的分子量分别为 165.95 和 143.32 g/mol, 而密度分别为 3.75 和 5.56 g/cm³ [5, 10], 当银量相同时 AgSCN 体积为 AgCl

的 1.7 倍, 说明 AgSCN 结构较疏松。

为了进一步分析沉淀的结构, 使用显微镜对两种沉淀放大 40 倍进行观察, 如图 2 所示。

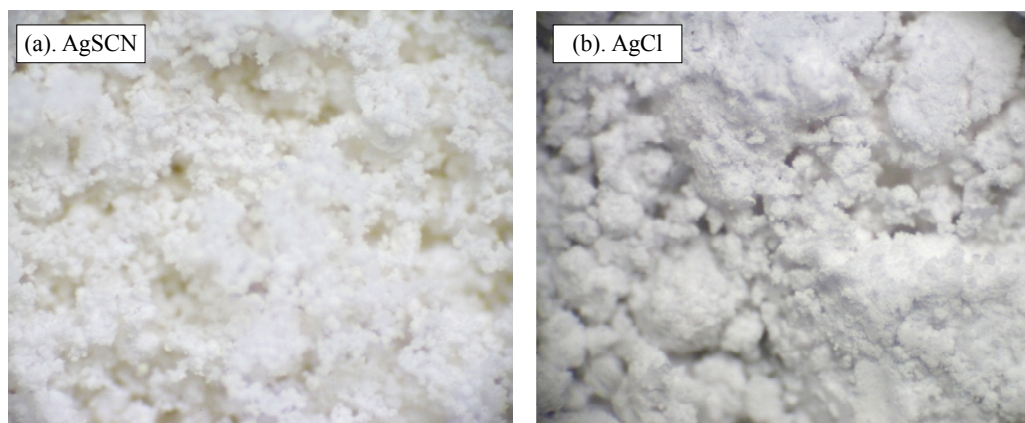


图 2 AgSCN 和 AgCl 两种沉淀的 40 倍显微照片

Fig.2 The 40 times micrographs of AgSCN and AgCl precipitation

图 2 的显微照片进一步显示 AgSCN 沉淀结构疏松, 颗粒大, 表面积小, 悬浮在水溶液的底部。而 AgCl 沉淀在水下凝聚成类似“豆腐脑”的块状, 颗粒小, 表面积大, 易吸附杂质, 结构稍紧密。因此洗涤 AgCl 沉淀时难以洗去包裹在沉淀中的杂质元素, 推测这也是 AgSCN 沉淀比 AgCl 沉淀对元素 Hg 吸附小的原因。

2.4 沉淀吸附机理探讨

沉淀吸附杂质元素的原因主要有两种^[7]: 1) 沉淀在溶液中析出时, 杂质元素被沉淀带下来而混杂于沉淀之中, 这一现象称为共沉淀; 2) 某组份沉淀后, 另一种难以析出沉淀的组份在沉淀表面上继续析出沉淀, 这一现象称为后沉淀。在 AgSCN 沉淀体系滴定过程中进行搅拌可以避免 Hg 的吸附, 说明没有后沉淀现象。为了证明 AgCl 体系是否存在后沉淀, 考察了不同静置时间对 Hg 回收率的影响, 结果如表 4 所列。从表 4 中可以看到, 静置时间对汞的回收率无影响, 可以排除 AgCl 沉淀时发生后沉淀的可能性。AgSCN 和 AgCl 两种沉淀吸附 Hg 的主要原因是共沉淀。

产生共沉淀的原因^[7]有表面吸附, 形成混晶、包藏和吸留等, 其中表面吸附是共沉淀的主因。慢沉淀和搅拌会降低表面吸附、包藏和吸留。因而在沉淀过程中, 利用酸式滴定管滴加沉淀剂实现慢沉淀、沉淀过程中并辅以电磁搅拌, 可以有效地减少

表 4 AgCl 沉淀静置时间对 Hg 测定回收率的影响

Tab.4 Effect of AgCl precipitating standing time on the recovery of Hg

静置时间/h	测得浓度/($\mu\text{g/mL}$)	回收率*/%
0.0	3.182	63.6
0.5	3.251	65.0
1.0	3.181	63.6
2.0	3.209	64.2

*注: $\rho(\text{Hg})_{\text{add}}=5.00 \mu\text{g/mL}$

AgSCN 沉淀对 Hg 吸附, 提高 Hg 的测定回收率。由吸附质和吸附剂分子间作用力所引起, 可发生在任何沉淀表面, 吸附具有可逆性, 称为“物理吸附”, 固体自溶液中的吸附多为物理吸附。上述结果说明该吸附属于物理吸附。

以 HCl 作沉淀剂, 在 Cl⁻过量的情况下, AgCl 沉淀易吸附溶液中的 Cl⁻, 使沉淀表面带负电荷。为构成电中性, 该沉淀会优先吸引带正电荷的溶解度低的金属离子。文献[3]提出 Hg(I)溶解度小, 不易与 AgCl 沉淀完全分离。但本实验采用硝酸溶样, 即使含有 Hg(I)也会被硝酸氧化成 Hg²⁺, 排除了上述原因。相关研究认为 Ag/AgCl 可用作光催化剂在湿法脱汞装置上脱除 Hg^[8-9], 催化产生大量的活性物种将 Hg 氧化成 Hg²⁺, 再对 Hg²⁺吸附达到脱除 Hg 目的, 其良好的脱除能力为化学反应所致, 而非

物理吸附。Ag 属于第一副族, Hg 属于第二副族, 两元素在周期表中相邻, 因而推测 HgCl_2 和 AgCl 有可能形成了混晶, 故搅拌、慢沉淀对 Hg 的吸附无作用。

3 结论

1) HCl 和 KSCN 作沉淀剂分离银基体时, 有害元素 As 不被吸附, 但 Hg 会被部分吸附, ICP-AES 测定 Hg 的结果偏低。

2) 以 HCl 作沉淀剂时, 采用慢沉淀和搅拌的方式不能减少 AgCl 对 Hg 的吸附, 样品中杂质元素 Hg 的含量难于准确测定。与 AgSCN 沉淀相比, AgCl 沉淀密度较大、致密度高, 并可能形成混晶, 因此 AgCl 吸附的 Hg 难以完全洗脱。

3) 以 KSCN 作为沉淀剂, AgSCN 沉淀颗粒结构相对疏松分散, 对 Hg 的吸附较弱。采用滴加 KSCN 沉淀剂-电磁搅拌的方式可以避免 AgSCN 对 Hg 的吸附, ICP-AES 测定 Hg 的回收率在 95% 以上, 相对标准偏差 ($5.0 \mu\text{g/mL}$, $n=11$) 为 4.39%, 可满足纯银中有害杂质元素 Hg 的测定要求。

参考文献:

- [1] 全国首饰标准化技术委员会. 饰品有害元素限量的规定: GB 28480-2012[S]. 北京: 中国标准出版社, 2012. SAC/TC 256. Adornment-provision for limit of baneful elements: GB 28480-2012[S]. Beijing: Standards Press of China, 2012.
- [2] 全国首饰标准化技术委员会. 饰品有害元素的测定光谱法 GB/T 28021-2011 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2011. SAC/TC 256. Adornment-determination of baneful elements-method of spectrometry: GB/T 28021-2011 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2011.
- [3] 刘继升, 杨炬, 刘宗蓉. 高纯银中杂质元素的化学光谱测定[J]. 贵金属, 1986, 7(3): 41-45. LIU J L, YANG J, LIU Z R. Chemical spectrometric determination of impurity elements in high purity silver [J]. Precious metals, 1986, 7(3): 41-45.
- [4] 刘伟, 方卫, 何姣, 等. 还原、沉淀分离 ICP-OES 法测定纯银中 20 个杂质元素[J]. 贵金属, 2009, 30(1): 53-58. LIU W, FANG W, HE J, et al. Separation with reduction and precipitation for determination of 20 impurities in pure silver by ICP-AES[J]. Precious metals, 2009, 30(1): 53-58.
- [5] 刘雪松, 李桂华, 黄准, 等. 沉淀方式对 ICP-AES 法测定纯银中铅和镉的影响[J]. 贵金属, 2018, 39(1): 64-67. LIU X S, LIU G H, HUANG Z, et al. The effects of precipitation method on determination of Pb and Cd by ICP-AES in pure silver[J]. Precious metals, 2018, 39(1): 64-67.
- [6] 韩丽娟, 胡军凯, 吴一微. 降低 AgCl 沉淀对铂和钯吸附的研究 [J]. 湖北师范学院学报(自然科学版), 2012, 32(4):71-74. HAN L J, HU J K, WU Y W. Research of reducing the AgCl precipitate on the adsorption of platinum and palladium[J]. Journal of Hubei Normal University (Natural science), 2012, 32(4): 71-74.
- [7] 武汉大学. 分析化学[M]. 4 版. 北京: 高等教育出版社, 2005: 189-193. Wuhan University. Analytical chemistry: 4th edition[M]. Beijing: Higher Education Press, 2005: 189-193.
- [8] 邢微波, 路好, 张安超, 等. Ag/AgCl 可见光催化剂湿法脱除烟气中单质汞[J]. 中国环境科学, 2017, 37(2): 503-510. XING W B, LU H, ZHANG A Z, et al. Wet process of elemental mercury removal from flue gas using Ag/AgCl photocatalyst under visible light[J]. China environmental science, 2017, 37(2): 503-510.
- [9] 刘牧, 路好, 代冰洁, 等. 不同制备方法对 Ag/AgCl 光催化脱汞的影响[J]. 能源研究与管理, 2017(1): 22-26. LIU M, LU H, DAI B J, et al. Effect of different preparation methods on the removal of elemental mercury over Ag/AgCl photocatalyst[J]. Energy research and management, 2017(1): 22-26.
- [10] 余建民. 贵金属化合物及配合物合成手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009: 68-77. YU J M. A hand book of synthesis of precious metals compounds and complexes[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2009: 68-77.