

沉淀方式对 ICP-AES 法测定纯银中铅和镉的影响

刘雪松¹, 孔祥冰^{1,2}, 李桂华¹, 黄 准¹, 王 萍^{1,2}, 张凤霞^{1,2}

(1. 山东省计量科学研究院 国家黄金钻石制品质量监督检验中心, 济南 250014; 2. 山东省社会公正计量行, 济南 250014)

摘要: 用硝酸溶解纯银样品, 分别加入盐酸和硫氰化钾沉淀分离银基体, 用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)测定试液中的铜、锌、铬、铅和镉。结果表明, 采用氯化银沉淀, 铅和镉会被吸附, 回收率和相对标准偏差(RSD)不能满足测定要求; 采用硫氰化银沉淀可以避免对铅和镉的吸附, 满足测定要求。

关键词: 分析化学; 银; 杂质元素; 氯化银; 硫氰化银

中图分类号: O657.31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2018)01-0064-04

The Effects of Precipitation Method on Determination of Pb and Cd by ICP-AES in Pure Silver

LIU Xuesong¹, KONG Xiangbing^{1,2}, LI Guihua¹, HUANG Zhun¹, WANG Ping^{1,2}, ZHANG Fengxia^{1,2}

(1. National Gold & Diamond Testing Center, Shandong Institute of Metrology, Jinan 250014, China;

2. Social Justice and Measurement Station of Shandong Province, Jinan 250014, China)

Abstract: The silver sample was dissolved in nitric acid, and then separated the dissolved silver matrix by either hydrochloric acid or potassium thiocyanate precipitation methods. The concentrations of copper, zinc, chromium, lead and cadmium in sterling silver were determined by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES). The results showed that lead and cadmium were adsorbed by AgCl for the HCl precipitation method, and that its recovery and relative standard deviation (RSD) did not meet the determination requirements. However, the AgSCN precipitation method meets the requirements of determination in that there was no adsorption of lead and cadmium by silver thiocyanate.

Key words: analytical chemistry; silver; impurities; silver chloride; silver thiocyanate

纯银中杂质元素种类众多, 最常见的有铜、锌、铅、镉等, 与饰品加工工艺有关, 铜、锌为银饰品钎料主要成份, 镉常被添加到钎料中, 降低其熔点和流动性, 银矿的开采至加工成饰品均可能引入铅。

关于纯银中杂质元素的测定, 一般选用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)^[1-2]。采用硝酸溶样后, 加入盐酸, 转化为氯化银沉淀, 过滤去除银基体干扰, 再测试滤液中杂质元素含量^[3-9]。然而, 氯化银沉淀对铅和镉有强吸附作用, 导致 ICP-AES 法难以准确检测, 选择合理地分离银基体的方法^[10], 具有重要意义。刘伟等^[11]改进了之前的单纯盐酸沉淀分离法, 提出硝酸溶解样品后, 先用抗坏

血酸还原沉淀银分离铅、铋、镉等大部分元素后, 再用氯化银沉淀法分离金、铂和钯等元素, 两次得到的溶液合并后用 ICP-AES 测定。有色金属行业标准 YS/T 958-2014 即参考本方法^[12]。

本文选取硫氰化钾作为沉淀剂, 对比考察氯化银和硫氰化银沉淀对铜、锌、铬、铅和镉的吸附作用及对 ICP-AES 法测定的影响。

1 实验

1.1 仪器及工作条件

Thermo IRIS Intrepid II 电感耦合等离子体发射

收稿日期: 2017-08-24

基金项目: 山东省质量技术监督局科研项目(2016KY05)。

第一作者: 刘雪松, 男, 硕士研究生, 工程师, 研究方向: 贵金属饰品检测。E-mail: lxs_198618@163.com

光谱仪(ICP-AES)。工作条件为: 氩气纯度(质量分数) $\geq 99.995\%$; 氩气供气压力 0.6 MPa; 雾化气压力 0.206 MPa (30 psi); 射频功率 1150 W; 冷却气流量 15 L/min; 辅助气流量 1.0 L/min; 蠕动泵泵速 100 r/min; 进样冲洗时间 30 s; 积分时间: 可见光区 10 s, 紫外光区 8 s。

分析波长: Cu 324.754 nm, Zn 213.856 nm, Cr 283.563 nm, Pb 220.353 nm, Cd 226.502 nm。

1.2 主要试剂和材料

实验所用高纯银粉银含量(质量分数)大于 99.9985%, 铜、锌、铬、铅和镉质量分数均小于 0.0005%^[13]; 盐酸和硝酸均为优级纯; 硫氰化钾溶液浓度为 0.25 g/mL。实验用水为一级去离子水。

铜、锌、铬、铅、镉标准储备溶液: 各元素浓度均为 1000 $\mu\text{g/mL}$, 介质为 5%硝酸。

铜、锌、铬、铅、镉混合标准溶液($\rho=50 \mu\text{g/mL}$): 分别准确移取 5.00 mL 铜、锌、铬、铅、镉标准储备溶液于 100 mL 容量瓶中, 加入 5 mL 硝酸, 用水稀释至刻度, 混匀。

混合系列标准工作溶液: 用混合标准溶液配制浓度为铜、锌、铬、铅、镉浓度均为 0、1.0、3.0、5.0、10.0 $\mu\text{g/mL}$, 硝酸(5%)介质。

1.3 实验方法

准确称取 0.5000 g 银粉于 50 mL 烧杯中, 分别加入 1.00、5.00 和 10.00 mL 混合标准溶液, 加入少量硝酸(1+1)后, 缓慢加热至黄烟消失^[14]。缓慢加入

2 mL 浓盐酸, 静置 2 h 使银完全沉淀为氯化银。用慢速滤纸过滤转移至 50 mL 容量瓶中, 加入浓盐酸 5 mL, 用水定容, 摇匀。得到铜、锌、铬、铅和镉浓度分别为 1.00、5.00 和 10.00 $\mu\text{g/mL}$ 的待测试液。平行实验获得各 11 份待测试液。同时做空白试验。

参照上述方法, 在用硝酸溶解银粉后, 缓慢加入 2 mL 硫氰化钾溶液 (0.25 g/mL), 静置使银沉淀为硫氰化银。用慢速滤纸过滤转移至 50 mL 容量瓶中, 加入 5 mL 浓硝酸, 用水定容, 摇匀。同样获得各 11 份待测试液样品。

在选定仪器条件下, 在 ICP-AES 仪器上依次测定混合系列标准工作溶液, 获得标准工作曲线。测定待测试液, 根据工作曲线计算获得待测试液中杂质元素浓度。

2 结果与讨论

2.1 标准工作曲线

根据实验结果, 选定实验条件下, 在铜、锌、铬、铅、镉浓度为 1~10 $\mu\text{g/mL}$ 范围内, 浓度与发射强度具有很好的线性相关性, 标准工作曲线相关系数均大于 0.9999, 满足杂质测定的要求。

2.2 氯化银沉淀对铜、锌、铬、铅、镉的吸附

采用氯化银沉淀, 得到加入不同浓度铜、锌、铬、铅和镉的测定值、回收率和相对标准偏差(RSD), 如表 1 所列。

表 1 氯化银沉淀杂质回收率

Tab.1 Recovery of impurities precipitated by AgCl

浓度/ $\mu\text{g/mL}$	元素	测定回收率/%	平均回收率%	RSD/%
1.00	Cu	83, 92, 91, 93, 84, 88, 85, 87, 93, 93, 93	89	4.46
	Zn	84, 93, 89, 92, 86, 85, 91, 85, 90, 85, 89	88	3.64
	Cr	89, 94, 93, 95, 90, 91, 90, 91, 94, 92, 94	92	2.20
	Pb	18, 26, 18, 27, 19, 17, 15, 26, 13, 18, 18	20	23.9
	Cd	7.2, 18, 13, 19, 11, 10, 9.3, 12, 5.5, 8.5, 10	11	37.1
5.00	Cu	94, 93, 94, 91, 92, 93, 93, 91, 94, 92, 87	92	2.21
	Zn	87, 88, 90, 88, 88, 88, 87, 87, 89, 88, 85	88	1.45
	Cr	92, 92, 94, 92, 92, 92, 92, 90, 93, 92, 89	92	1.45
	Pb	30, 35, 30, 34, 33, 32, 35, 34, 33, 34, 30	33	5.97
	Cd	40, 36, 28, 37, 35, 32, 40, 38, 31, 39, 28	35	12.9
10.00	Cu	92, 90, 92, 89, 92, 93, 90, 91, 89, 93, 92	91	1.61
	Zn	87, 88, 89, 87, 88, 89, 86, 87, 86, 89, 85	87	1.56
	Cr	91, 90, 92, 90, 92, 92, 90, 90, 88, 92, 89	90	1.51
	Pb	56, 58, 63, 62, 58, 63, 61, 59, 61, 65, 60	60	4.39
	Cd	53, 58, 63, 69, 56, 72, 70, 53, 60, 64, 65	62	10.7

从表 1 可见,采用氯化银沉淀的方式,对于铜、锌和铬,在浓度为 1~10 $\mu\text{g/mL}$ 范围内,平均回收率为 83%~94%,回收率较高且稳定;相对标准偏差 (*RSD*)为 1.5%~4.5%,可满足杂质测定的要求。然而对于铅和镉,浓度为 1 $\mu\text{g/mL}$ 时回收率仅为 20%和 11%,*RSD* 高达 24%和 37%;浓度达到 10 $\mu\text{g/mL}$ 时,平均回收率也仅为 60%和 62%,*RSD* 相对降低

(4.4%和 10.7%)。铅和镉不能满足杂质元素检测的准确度和精密度要求。对比 2 组元素,氯化银沉淀对这铜、锌和铬的吸附能力较弱,而对铅和镉的吸附能力较强。

2.3 硫氰化银沉淀对铜、锌、铬、铅、镉的吸附

表 2 列出了硫氰化银沉淀法得到不同浓度的 5 个杂质元素的测定值、回收率和相对标准偏差。

表 2 硫氰化银沉淀杂质回收率

Tab.2 Recovery of impurities precipitated by AgSCN

浓度/ $\mu\text{g/mL}$	元素	测定回收率/%	平均回收率/%	<i>RSD</i> /%
1.00	Cu	91, 97, 91, 96, 90, 92, 95, 97, 93, 95, 99	94	3.14
	Zn	97, 101, 101, 100, 96, 95, 101, 105, 103, 99, 100	100	2.97
	Cr	103, 100, 104, 103, 98, 97, 102, 100, 99, 102, 98	101	2.37
	Pb	105, 102, 107, 103, 98, 101, 98, 99, 104, 102, 98	102	3.03
	Cd	96, 99, 103, 95, 97, 98, 101, 98, 102, 101, 104	99	2.96
5.00	Cu	89, 90, 87, 93, 95, 87, 91, 88, 92, 91, 87	90	2.98
	Zn	101, 94, 93, 100, 101, 93, 97, 93, 99, 98, 94	97	3.44
	Cr	104, 104, 102, 105, 105, 103, 104, 103, 102, 105, 103	104	1.08
	Pb	106, 103, 100, 106, 105, 100, 99, 103, 105, 106, 102	103	2.56
	Cd	103, 96, 101, 102, 102, 96, 101, 97, 101, 102, 97	100	2.72
10.00	Cu	94, 95, 93, 90, 94, 91, 97, 89, 91, 94, 96	93	2.74
	Zn	97, 100, 98, 95, 98, 93, 92, 98, 94, 91, 96	96	3.00
	Cr	103, 102, 104, 100, 99, 97, 105, 98, 99, 102, 99	101	2.59
	Pb	97, 100, 103, 99, 104, 102, 99, 105, 102, 101, 103	101	2.39
	Cd	98, 101, 102, 100, 103, 99, 96, 102, 104, 96, 102	100	2.79

从表 2 可见,采用硫氰化银沉淀,对铜、锌、铬、铅和镉 5 种元素,平均回收率在 90%~104%之间,*RSD* 为 1.08%~3.44%,可以满足杂质测定的要求。对比表 1,可以推断硫氰化银沉淀对这 5 种元素吸附能力较弱。以硫氰化钾作为沉淀剂,可以直接测定纯银中的铅和镉。

2.4 两种沉淀形式的吸附机理探索

沉淀过程吸附杂质元素的原因主要为共沉淀现象^[15]:当一种沉淀在溶液中析出时,本来可溶的组分,被沉淀带下来而混杂于沉淀之中。刘伟等^[11]由粉末发射光谱法发现在氯化银沉淀中含有一定量的铅和镉。吴敏^[16]提出,氯化铅与氯化银会发生共沉淀现象。推测氯化银与铅和镉的作用为共沉淀现象,由表面吸附作用引起。对比 2 种沉淀和颗粒形态,硫氰化银密度为 3.74g/cm^3 ,氯化银密度 5.56g/cm^3 ,氯化银沉淀颗粒小,结构较致密,表面积大,易吸附杂质,而硫氰化银沉淀结构疏松,颗粒大,表面积小,吸附杂质能力弱。实验结果证明,选用硫氰

化钾沉淀剂,可显著提高铅和镉测定的回收率。

3 结论

1) 氯化银沉淀会吸附纯银中的杂质元素铅和镉,导致 ICP-AES 测定时回收率低,相对标准偏差 (*RSD*)大,不能满足测定要求。

2) 硫氰化银沉淀不会产生对铅和镉的吸附,采用 ICP-AES 测定时,回收率和 *RSD* 均可满足测定要求。

3) 硫氰化银密度小于氯化银,沉淀结构较疏松,颗粒大,表面积小,吸附杂质能力弱,硫氰化银沉淀分离法可以直接测定纯银中的铅和镉。

参考文献:

- [1] 袁挺侠. ICP 光谱仪在实验分析中应注意的问题及其特点[J]. 现代科学仪器, 2008(6): 122-125.
YUAN T X. The problems that we need notice and its characteristics in the ICP analysis experiment[J]. Modern

- scientific instruments, 2008(6): 122-125.
- [2] 何平, 贺柏令, 钟莹, 等. 维修与应用相结合 发挥 ICP 光谱仪的作用[J]. 光谱实验室, 1991, 8(3): 68-69.
HE P, HE B L, Zhong Y, et al. Combination of maintenance and application play the role of ICP spectrometer[J]. Chinese journal of spectroscopy laboratory, 1991, 8(3): 68-69.
- [3] 陈菲菲, 魏成磊, 黄蕊. 电感耦合等离子体发射光谱法测定纯银中的杂质元素[J]. 黄金, 2005, 26(8): 41-43.
CHEN F F, WEI C L, HUANG R. Determination of impurity elements in pure silver with inductively-coupled plasma spectrometer[J]. Gold, 2005, 26(8): 41-43.
- [4] 董清木, 吴亚全, 王鸿辉. ICP-AES 法同时测定银锭中铋、锑、铅、铜、铁杂质元素[J]. 光谱实验室, 2001, 18(6): 740-742.
DONG Q M, WU Y Q, WANG H H. Simultaneous determination of impurity elements bismuth, antimony, lead, copper, iron in silver ingot by ICP-AES[J]. Chinese journal of spectroscopy laboratory, 2001, 18(6): 740-742.
- [5] 向德磊. ICP-AES 法测定银锭中铋铁铅铜锑[J]. 冶金分析, 2004, 24(1): 37-38.
XIANG D L. Determination of Bi, Fe, Pb, Cu and Sb in silver ingots by ICP-AES[J]. Metallurgical analysis, 2004, 24(1): 37-38.
- [6] 侯列奇, 李洁, 王树安, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定高纯银中 25 种微量元素[J]. 分析实验室, 2007, 26(S1): 363-366.
HOU L Q, LI J, WANG S A, et al. Determination of twenty-five microelements in purity silver by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Chinese journal of analysis laboratory, 2007, 26(S1): 363-366.
- [7] 高瑞峰, 杨佩, 周亮, 等. ICP-AES 法测定高纯银中的锌元素[J]. 贵金属, 2011, 32(3): 46-49.
GAO R F, YANG P, ZHOU L, et al. Determination of zinc impurity in high-purity silver by ICP-AES[J]. Precious metals, 2011, 32(3): 46-49.
- [8] 侯列奇, 王树安, 李洁, 等. 沉淀分离电感耦合等离子体原子发射光谱法测定高纯银中 21 种痕量元素[J]. 冶金分析, 2007, 27(02): 51-53.
HOU L Q, WANG S A, LI J, et al. Determination of twenty-one trace elements in high purity silver by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after precipitation of silver[J]. Metallurgical analysis, 2007, 27(02): 51-53.
- [9] 曹小勇, 郭剑明, 刘红伟. ICP-OES 法测纯银杂质元素的方法研究[J]. 化工管理, 2016(6): 70-71.
CAO X Y, GUO J M, LIU H W. Study on the determination of impurity elements in pure silver by ICP-OES[J]. Chemical enterprise management, 2016(6): 70-71.
- [10] 王义惠, 唐晓林, 黄小峰. ICP-AES 测纯银中杂质的综述[J]. 广州化工, 2013, 41(15): 30-32.
WANG Y H, TANG X L, HUANG X F. The summarization of trace impurities determination in pure silver by ICP-AES[J]. Guangzhou chemical industry, 2013, 41(15): 30-32.
- [11] 刘伟, 方卫, 何姣, 等. 还原、沉淀分离 ICP-AES 法测定纯银中 20 个杂质元素[J]. 贵金属, 2009, 30(01): 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(01): 53-58.
- [12] 全国有色金属标准化技术委员会. 银化学分析方法 铜、铋、铁、铅、锑、钨、硒和碲的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法: YS/T 958-2014[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.
SAC/TC243. Methods for chemical analysis of silver - Determination of copper, bismuth, iron, lead, antimony, palladium, selenium and tellurium contents - Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry: YS/T 958-2014[S]. Beijing: Standards Press of China, 2014.
- [13] 全国有色金属标准化技术委员会. 银锭: GB/T 4135-2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
SAC/TC 243. Silver ingots GB/T 4135-2016[S]. Beijing: Standards Press of China, 2016.
- [14] 全国首饰标准化技术委员会. 贵金属合金首饰中贵金属含量的测定 ICP 光谱法 第 5 部分: 999‰ 银合金首饰 银含量的测定 差减法: GB/T 21198.5-2007[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
SAC/TC 256. Determination of precious metals in precious metals jewellery alloys - Method using ICP spectrometry - Part 5: 999‰ silver jewellery alloys - Determination of silver - Difference method: GB/T 21198.5-2007[S]. Beijing: Standards Press of China, 2007.
- [15] 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[M]. 4th ed. Beijing: Higher Education Press, 2005: 189-193.
- [16] 吴敏. 共沉淀-重量法测定高铋铅阳极泥中银[J]. 黄金科学技术, 2015, 23(4): 68-71.
WU M. Determination of silver in lead anode mud with high stibium and bismuth by coprecipitation-gravimetric method[J]. Gold science and technology, 2015, 23(4): 68-71.