

文章编号:1673-9981(2022)02-0311-05

铅试金-重量法测定银钨合金中的银

黄秋玲¹,李肖瑶¹,张晓²,肖红新^{1*}

(1. 广东省科学院工业分析检测中心,广东 广州 510650; 2. 国标(北京)检验认证有限公司,北京 100088)

摘要: 银钨合金因其优良的机械加工、导电等物理性能而被广泛应用于电子信息、航天航空等领域中,但其制作工艺难以保证银均匀分布,从而导致测定结果不准确、不稳定,不利于银钨合金中银含量的控制及回收。采用铅试金-重量法测定银钨合金中的银含量,通过铅试金法去除试样中的Al、Cr、Cu及Fe等杂质元素,将试样中银富集成合粒,用醋酸将合粒洗净后称重。同时,另取纯银采用相同方法处理得到银粒,通过试金过程中银的损失比例计算得到修正系数,根据合粒重量和修正系数计算得到试样中银的含量。结果表明,该测定方法的相对标准偏差为0.12%~0.33%,银的回收率为99.4%~100.0%。由于该法称样量大,可以避免银钨合金中银分布不均匀造成的结果偏差,有效提高银钨合金中银含量测定结果的稳定性和准确度。铅试金-重量法可满足银钨合金中银的常规测定需求。

关键词: 铅试金;重量法;银钨合金;银含量;测试方法

中图分类号: O657.31

文献标志码: A

引文格式: 黄秋玲,李肖瑶,张晓,等. 铅试金-重量法测定银钨合金中的银[J]. 材料研究与应用,2022,16(2):311-315.

HUANG Qiuling, LI Xiaoyao, ZHANG Xiao, et al. Determination of Silver in Silver Tungsten by Fire Assay Gravimetric Method[J]. Materials Research and Application, 2022, 16(2): 311-315.

银钨合金因兼具钨的熔点高、密度大、耐腐蚀性好、机械加工性能优良及银的高导电、导热性能等特性^[1-6],而被广泛应用于新一代电子信息、前沿新材料、航空航天、军事、电气工业、医疗器械和冶金等领域中^[5-13]。银钨合金的电阻大小与其组分中银的含量分布和颗粒大小息息相关^[2,4,12,14],因此准确测定银钨合金中的银含量对于把控不同产品特性和质量,促进贵金属资源高效利用和资源化处理,推动制造业绿色高质量发展具有非常重要意义。

银钨合金常通过将纯银和纯钨粉末混合并经压制→烧结→渗透或压制→烧结→压制等工艺制成^[15-16],不同的制作工艺可能导致银钨合金中银的区域分布不均匀^[17]。目前国家尚未制定银钨合金中银含量检测标准方法,实验室只能参考相关的分析方法并结合自己的经验进行检测^[18-23]。由于参考方法和银钨合金制作工艺的差异,不同实验室测量试样的银含量存在较大的偏差。原子吸收光谱法与

原子发射光谱法不适合银钨合金中高含量银的测定,测定结果误差大;而滴定法由于称样量少,样品存在不均匀现象,测定结果不稳定。而铅试金法具有取样大、适应性广及结果准确、精密度高等优点^[18,23-24],故建立了铅试金-重量法来检测银钨合金中的银含量,可有效解决银钨合金区域分布不均匀引起的误差,取得了精确的测定结果。

1 试验部分

1.1 材料与试剂

实验的银钨合金样品由国标(北京)检验认证有限公司提供,分别标记为1号、2号、3号、4号样品,样品符合产品标准GB/T 8320-2017铜钨及银钨电触头的要求。试剂分别为盐酸(分析纯)、硝酸(分析纯),硝酸溶液(1+1,即1体积硝酸与1体积去离子

收稿日期:2022-02-13

基金项目:广州市对外科技合作计划项目(No. 201907010004);新型电子废弃物中贵金属短流程提取技术研究及应用示范项目(1421969001)

作者简介:黄秋玲(1994-),女,广东揭阳人,硕士,助理工程师,从事贵金属分析检测,E-mail:h.qiuling@foxmail.com。

通信作者:肖红新(1972-),男,湖南邵东人,教授级高级工程师,从事冶金分析检测工作,E-mail:xiaohx168@163.com。

水混合而成),盐酸溶液(5+95,5体积盐酸与95体积去离子水混合而成)。银标准贮存溶液($1000 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$),购自国家钢铁材料测试中心,标准编号 GSB 04-1712-2004;银标准溶液($100 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$),移取 10.00 mL 银标准贮存溶液($1000 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)于 100 mL 容量瓶中,加入 20 mL 盐酸(分析纯),用水稀释至刻度,混匀。

纯银($w_{\text{Ag}} > 99.99\%$),氧化铅(工业纯, $w_{\text{Ag}} \leq 0.02 \text{ g}\cdot\text{t}^{-1}$),硼砂(工业纯),二氧化硅(工业纯),无水碳酸钠(工业纯),无水硫酸钠(工业纯),淀粉(工业纯),冰醋酸(分析纯)。

1.2 仪器与设备

仪器为微量天平(METTLER TOLEDO公司,感量 $1 \mu\text{g}$),分析天平(Sartorius公司,感量 0.1 mg)和 ULTIMA 2 电感耦合等离子体原子发射光谱仪(法国 HORIBA JY)。

设备为高温试金炉(加热最高温度 $1350 \text{ }^\circ\text{C}$)和箱式电炉(加热最高温度 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$),以及还有铸铁模、黏土坩埚(材质为耐火粘土,容积不少于 300 mL)和镁砂灰皿(顶部内径约 35 mm,底部外径约 40 mm,高约 30 mm,深约 17 mm)。

1.3 试验方法

1.3.1 一次试金

称取 1.0~2.0 g 银钨合金样品(精确至 0.0001 g)于 250 mL 广口瓶中,加入 20 g 碳酸钠、7.5 g 二氧化硅、80 g 氧化铅、10 g 硼砂和 3.2 g 淀粉,混匀后移入试金坩埚内,覆盖约 10 mm 厚的无水硫酸钠。样品质量记为 m_0 。

将坩埚放入炉温为 $950 \text{ }^\circ\text{C}$ 的电试验炉中并关上炉门,在 45~60 min 内升温至 $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ 且保温 10 min。然后取出将坩埚平稳旋转数次后轻轻放在铁板上,敲击 2~3 次,使附着在坩埚壁上的铅珠下沉,再小心地将熔体倒入涂有深层发动机油的已预热的铸铁模具中。冷却后,将铅丸与炉渣分离,并将其锤成立方

体状的铅扣。

将铅扣放入已在 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 箱式电炉中预热 20 min 的镁砂灰皿中,关闭炉门 1~2 min,待铅模剥落后,轻轻打开炉门,在炉温为 $880 \text{ }^\circ\text{C}$ 时进行灰吹,当合粒出现光辉点时灰吹结束。取出灰皿,冷却至室温后放入托盘中,用镊子取出合粒放在小钢砧上,用锤子将附着的杂质锤掉。

1.3.2 称重

将合粒置于烧杯中,加入 10~15 mL 冰醋酸,低温加热至沸后继续加热 10 min,随后将溶液倾倒并用二级水洗净。将合粒置于低温加热板中烘烤,待合粒完全烤干后取下,冷却,置于天平上称重,记录此时合粒重量 m_1 。

1.3.3 校准试验

在同样试验条件下,称取纯银与样品试样同时作平行对比,记录称样量 m_2 和合粒重量 m_3 ,以校正火试金过程中银的灰吹损失。

1.3.4 计算

按下面公式计算银的含量,数值以百分数表示。

$$\text{校正系数 } K = \frac{m_2}{m_3} \quad (1)$$

$$w_{\text{Ag}} = \frac{m_1}{m_0} \times K \times 100\% \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 称样量试验

按照试验步骤,分别称取一定量的 1 号、2 号、3 号银钨合金样品进行银含量测定,测定结果列于表 1。

由表 1 可知:随着称样量从 0.25 g 提升到 2 g,试样的相对标准偏差逐渐降低,表明增大试样称量能有效消除试样的不均匀现象;当称样量增至 1 g 以上时,银测定结果趋于稳定,能够满足银钨合金中银的常规测定。由于实验过程中需取纯银作校正,

表 1 不同称样量对银测定结果的影响

Table 1 Effect of different weighing on the results of silver

样品编号	样重/g	银含量/%	RSD($n=5$)/%	样品编号	样重/g	银含量/%	RSD($n=5$)/%
1-1	0.2548	18.47	1.03	2-3	0.8981	37.61	0.44
1-2	0.5004	18.86	0.73	2-4	1.0033	37.64	0.30
1-3	1.0034	18.98	0.33	2-5	1.5016	37.66	0.29
1-4	1.5029	19.03	0.32	2-6	2.0017	37.71	0.24
1-5	2.0039	19.00	0.30	3-1	0.5063	50.92	0.47
2-1	0.2508	37.57	0.79	3-2	1.0004	51.46	0.17
2-2	0.5013	37.28	0.57	3-3	1.5034	51.43	0.15

为节约贵金属资源,试样称样量建议为 1 g 左右。当银钨合金中银含量较低时,可适当增大称样量至 2 g。

2.2 铅试金配料试验

按照试验步骤,称取一定量的 3 号试样于广口

瓶中,加入配料进行银含量测定,测定结果列于表 2。

由表 2 可知,在其他配料不变条件下,改变氧化铅加入量。当氧化铅加入量为 70~100 g 时,银测定结果无明显变化。为减少对环境的污染,氧化铅的加入量定为 80 g。

表 2 配料表
Table 2 Proportioning

称样量/g	碳酸钠/g	氧化铅/g	二氧化硅/g	硼砂/g	淀粉/g	银含量/%
1.0001	20	50	7.5	10	3.2	51.19
1.0064	20	60	7.5	10	3.2	51.28
1.0031	20	70	7.5	10	3.2	51.41
1.0029	20	80	7.5	10	3.2	51.43
1.0076	20	90	7.5	10	3.2	51.46
1.0053	20	100	7.5	10	3.2	51.45

2.3 灰吹过程银的损失试验

通过微量天平称取一定量的纯银,用 7 g 铝箔包裹,依实验方法进行灰吹,用冰醋酸清洗合粒后称重,结果列于表 3。由表 3 可知,银回收率为 97.6%~98.8%,表明灰吹过程中银会有一定损失,因此样品灰吹时需另取等量纯银做补正。

表 3 灰吹对银回收率的影响试验
Table 3 Effect of cupellation on recovery percentage of silver

样重/g	洗净后合粒重/mg	回收率/%
0.6218	607.120	97.6
0.3886	380.004	97.8
0.5134	503.470	98.1
0.3874	380.657	98.3
0.7630	751.324	98.5
0.7681	758.258	98.7
0.5747	568.056	98.8

2.4 影响重量法测定的主要元素

根据产品标准 GB/T 8320-2017 铜钨及银钨电触头规定,银钨合金主要存在 Al、Co、Cr、Cu、Fe、Mn、Mg、Ni 及 Sn 等杂质元素。火试金富集时,合粒需用镁砂灰皿和黏土坩埚进行灰吹,可能会引入钙镁等的杂质元素,将合粒用冰醋酸洗涤以排除所引入钙镁的影响。经火试金富集后,银钨合金中的大部分杂质已除去,但可能引入 Bi、Te、Se 和 Pb 等元素,故通过 ICP-AES 对合粒中杂质元素种类及含量进行分析。

将合粒置于 100 mL 烧杯中,加入 10 mL 硝酸

(1+1),盖上表面皿,低温加热至银溶解完全后加入 10 mL 盐酸,蒸至湿盐状。取下冷却,用少量盐酸(5+95)吹洗表面皿和烧杯,加热溶解至微沸,取下冷却。以定量慢速滤纸过滤分离滤液及滤渣,用二级水洗涤烧杯和滤渣各 3 次,并将滤液转移至容量瓶中,静置。

采用 ICP-AES 对样品定性测试,测定其可能存在的 Al、Co、Cr、Cu、Fe、Mn、Mg、Ni 和 Sn 等元素。ICP-AES 结果显示,经火试金富集和冰醋酸清洗后,银钨合金中的 Al、Co、Cr、Cu、Fe、Mn、Mg、Ni、Sn、Bi 及 Pb 等杂质元素已完全除去。

2.5 钨的影响试验

称取一定量的纯银和纯钨,按试验步骤进行测试,所得结果列于表 4。

表 4 钨对银回收率的影响
Table 4 Effect of tungsten on recovery percentage of silver

序号	银重/g	钨重/g	银含量/%	洗净后合粒重/mg	银回收率/%
1	0.3843	1.5200	20	381.609	99.3
2	0.3859	1.5204	20	383.986	99.5
3	0.7614	0.7630	50	762.161	100.1
4	0.3829	0.3820	50	381.368	99.6
5	0.7620	0.1979	80	763.524	100.2
6	0.7646	0.1919	80	760.012	99.4

从表 4 可看出,加入 20%~80% 的钨后,银的回收率在 99.3%~100.2%,钨对银的富集过程及结果并无干扰,铅试金前无需对钨进行分离。

2.6 方法的精密度试验

按照试验步骤对3种不同含量的银钨合金样品进行9次银含量测定,测定结果列于表5。由表5可

知,采用铅试金-重量法,3种银钨合金样品的精密度试验结果的RSD在0.12%~0.33%之间,测定结果稳定,精密度良好。

表5 精密度试验
Table 5 Precision test results

样品编号	测定结果	平均值	标准偏差	RSD
1号	19.01,19.87,19.08,18.95,19.05,19.05,19.07,19.01,18.97	19.01	0.063	0.33
2号	37.78,37.63,37.75,37.70,37.66,37.71,37.67,37.63,37.40	37.66	0.110	0.29
3号	51.37,51.42,51.51,51.57,51.45,51.39,51.49,51.45,51.51	51.46	0.060	0.12

2.7 方法比对试验

通过电位滴定法对3种样品的银含量测定,结果列于表6。通过表5和表6对比可知,电位滴定法

和铅试金-重量法测得的试样中银含量平均值结果吻合,表明通过火试金-重量法测银钨合金中的银含量结果可靠,能够满足分析要求。

表6 电位滴定法测定银钨合金中的银
Table 6 Determination results of silver in silver-tungsten/

样品编号	测定结果	平均值	标准偏差	RSD
1号	19.00,19.34,19.08,19.07,19.10,19.05,19.01,19.15,19.08	19.10	0.095	0.50
2号	37.68,37.65,37.63,38.03,37.77,37.39,37.49,37.85,37.80	37.70	0.182	0.48
3号	51.50,51.58,51.55,51.48,51.39,51.29,51.39,51.53,51.39	51.46	0.089	0.17

2.8 加标回收试验

称取一定量的样品与纯银,按试验方法进行加标回收试验,测定样品中的银含量,结果列于表7。由表7可以看出,本方法的加标回收率为99.4%~100.0%,准确度较高。

表7 加标回收试验

样品编号	称样量/g	样品中银量/g	加入纯银的量/g	测定总量/g	银回收率/%
1号	1.0021	0.1905	0.2013	0.3906	99.4
2号	1.0032	0.3778	0.3593	0.7371	100.0
3号	1.0002	0.5147	0.1039	0.6182	99.6

3 结论

采用铅试金-重量法测定银钨合金中的银含量,该法9次平行测定的相对标准偏差(RSD)为0.12%~0.33%,加标回收率为99.4%~100.0%,有效解决了数据漂移的问题。该法步骤简单、准确度高、精密度好,可实现银钨合金中银质量分数为20%~50%的精确测定。

参考文献:

- [1] 刘经伟,李泽壮,徐骏,等.一种钨银钨金属氧化物催化剂、其制备方法及其应用[P].中国:CN110961104A.2020.
- [2] 陈旭,魏存峰,孙晋川,等.钨合金的X射线屏蔽性能模拟分析与实验验证[J].中国体视学与图像分析,2019(24):9-15
- [3] PARK Y T, LEE S H, LEE K T. Electrochromic properties of silver nanowire-embedded tungsten trioxide thin films fabricated by electrodeposition [J]. Ceramics International, 2020, 46(18): 29052-29059.
- [4] 张福斌,胡业奇,许龙山,等.钨银复合材料的应用与研究进展[J].材料导报,2014(7):26-30.
- [5] 王塞北,王松,孙勇,等.新型银基电接触材料的研究进展[J].贵金属,2019(4):72-77.
- [6] 周建仁,陈松,毕亚男,等.银基电接触材料的最新研究进展和展望[J].贵金属,2020,(021):1-16.
- [7] 安建春.一种钨银合金金属基复合材料的制备工艺[P].中国:CN109835012A.2019.
- [8] GONG X B, YOU S J, WANG X H, et al. Silver-tungsten carbide nanohybrid for efficient electrocatalysis of oxygen reduction reaction in microbial fuel cell [J]. Journal of Power Sources, 2013, 225: 330-337.
- [9] 李金磊,邓凌峰,张淑娟,等.化学镀制备纳米银-石墨烯复合材料及其电化学性能[J].材料工程,2021(8):127-138.

- [10] 史清华,任晶,庞然,等. 碘钨酸银/碳纳米管复合材料的制备及其光催化应用初探[J]. 化学研究与应用, 2021(2): 331-336.
- [11] 赵慕岳,范景莲,刘涛,等. 中国钨加工业的现状与发展趋势[J]. 中国钨业, 2010(2): 26-30.
- [12] AZHAR M S, ES-SAHEB M. Homogenous Silver-tungsten composite production for electrical contacts [J]. Research Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology, 2015, 9(8): 549-560.
- [13] 吴新合,沈涛,杨辉,等. 环保型氧化物增强银基电接触功能复合材料研究进展[J]. 贵金属, 2021(1): 79-87.
- [14] 万能,孙立涛,毕恒昌,等. 三氧化钨/氧化银复合材料的水热法合成及其光催化降解性能研究[J]. 物理学报, 2018(16): 336-346.
- [15] SUN S, WANG W, ZENG S, et al. Preparation of ordered mesoporous Ag/WO₃ and its highly efficient degradation of acetaldehyde under visible-light irradiation [J]. J Hazard Mater, 2010, 178 (1-3): 427-433.
- [16] 刘停,李敏,蒋柏泉,等. 银-钨合金的化学镀工艺及表征[J]. 电镀与涂饰, 2015, 23: 1355-1360.
- [17] ES-SAHEB M, M. AZHAR S. Sintering characteristics of iron and cobalt doped silver-tungsten metal-matrix composites [J]. Research Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology, 2014, 18(7): 3935-3947.
- [18] 林英玲. 铅试金重量法测定铜精矿中金和银[J]. 冶金分析, 2017, 12: 59-64.
- [19] 刘海明,武明丽,成景特. 酸溶分解-电感耦合等离子体质谱内标法测定地质样品中的痕量银[J]. 岩矿测试, 2021(3): 444-450.
- [20] 姚玉玲,李刚,赵朝辉,等. 碰撞池-电感耦合等离子质谱法测定镍矿中痕量银[J]. 矿产综合利用, 2021 (3): 205-210.
- [21] 李娜,刘英,杨慧. 银钨合金中银量的测定方法[P]. 中国, CN201210465470.6. 2014.
- [22] 张全胜,孔令政,张雷战,等. 焙烧脱硫-火试金法测定铅精矿和铜精矿中金和银[J]. 理化检验:化学分册, 2019(8): 932-936.
- [23] 史博洋,王皓莹,刘宇. 火试金减杂-电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定高冰镍中的金、银、铂、钯[J]. 中国无机分析化学, 2021(4): 63-66.
- [24] 庄艾春,肖红新,王芳,等. 铅试金富集—电感耦合等离子体发射光谱法测定含铜物料中的铂[J]. 黄金, 2017(6): 72-74.

Determination of Silver in Silver Tungsten by Fire Assay Gravimetric Method

HUANG Qiuling¹, LI Xiaoyao¹, ZHANG Xiao², XIAO Hongxin^{1*}

(1. Center for Industrial Analysis and Testing Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China; 2. Guobiao (Beijing) Testing & Certification Co., Ltd., Beijing 100088, China)

Abstract: Silver-tungsten alloy is widely used in electronic information, aerospace and other fields because of its excellent physical properties such as machinability and electrical conductivity. However, its manufacturing process is difficult to ensure the uniform distribution of silver, which leads to inaccurate and unstable determination results, which is not conducive to the control and recovery of silver content in silver-tungsten alloy. In this paper, the silver content in the silver-tungsten alloy was determined by the fire assay-gravimetric method, and the impurity elements such as Al, Cr, Cu, Fe, etc. in the sample were removed by the lead assay method, while the silver in the sample was enriched into silver grains. The silver grains were washed by acetic acid and weighed. At the same time, another pure silver was taken and treated by the same method to obtain silver grains. The correction coefficient was obtained by calculating the loss ratio of silver in the process of gold testing. The silver content in the sample was calculated according to the weight of silver grains and the correction coefficient. The results showed that the determination method had a large sample size, the relative standard deviation was 0.12%-0.33%, and the silver recovery was 99.4%-100.0%. It can avoid the deviation caused by the uneven distribution of silver in the silver-tungsten alloy, effectively improve the stability and accuracy of the determination of silver content, and meet the needs of conventional determination of silver in the silver-tungsten alloy.

Key words: lead assay; gravimetric method; silver tungsten; silver content; analysis method

(学术编辑:宋琛)