

文章编号:1637-9981(2013)01-0061-03

留铅灰吹-电位滴定法测定导电银浆中的银含量

张 鸣,林海山

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:采用留铅灰吹-电位滴定法测定导电银浆中的银含量.该法的银回收率99.76%~100.02%,相对标准偏差小于0.176%($n=5$),已应用于导电银浆银含量的测定,结果令人满意.

关键词:导电银浆;银;灰吹;电位滴定法

中图分类号:O655.2 **文献标识码:**A

导电银浆广泛应用于电阻器、电容器、电位器、厚薄膜混合集成电路、敏感元件和表面组装等电子器件中,是电子浆料中品种繁多,量大面广的产品^[1-2].

导电银浆的产品研发、产品交易、产品仲裁等各环节都需要对导电银浆含银量准确测定.由于导电银浆中含有银、玻璃粉、基体树脂、溶剂及其它助剂,成分复杂,给含银量的准确测定带来较大困扰.

铅试金法自16世纪问世以来,到19世纪末对金银的分析已很完善,至今仍然是分解试样富集贵金属的最重要的手段而被广泛应用^[3].电位滴定法是根据滴定过程中指示电极的电极电位的变化确定滴定终点,比一般滴定法具有更高的准确度^[4],氯化钠电位滴定法是银合金中银量测定的国家标准方法^[5].笔者采用留铅灰吹-电位滴定法测定导电银浆的银量,已用于实际样品的检测.

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

仪器:888 Titrando 电位滴定仪(瑞士迈拓公司),Ag-sulfide titrode 复合银电极(瑞士迈拓公司),BT224S 电子天平(北京塞多利斯仪器系统有限公司),SX2-4-10 马弗炉(佛山市兆科工业炉有限公司).

试剂:硝酸,氯化钠, $w(\text{Ag}) \geq 99.99\%$ 的金属银, $w(\text{Pb}) \geq 99.99\%$ 的铅箔,厚度0.1 mm;分析中除另有说明外,均采用分析纯试剂及去离子水.

氯化钠标准滴定溶液配制: $c(\text{NaCl})$ 约0.3 mol/L,称取17.5 g 氯化钠溶于水中,并稀释到1000 mL.

氯化钠标准滴定溶液标定:称取0.5000 g 银三份,分别置于200 mL 烧杯中,用稀硝酸溶解,用100 mL 去离子水稀释,用氯化钠标准滴定溶液滴定至电位突跃最大即为终点.平行标定所消耗的氯化钠标准滴定溶液体积的极差不应超过0.05 mL,取其平均值.由式(1)计算出氯化钠的滴定度:

$$F = \frac{m}{V} \quad (1)$$

式(1)中: F —氯化钠的滴定度,g/mL; m —标准银的质量,g; V —标定所消耗的氯化钠标准滴定溶液体积,mL.

镁砂灰皿:顶部内径约35 mm,外径约40 mm,高约20 mm,深约15 mm.制法:将425号水泥及85%通过0.075 mm 筛的镁砂与水按质量比15:85:10搅和均匀,在灰皿模上压制成型,阴干3个月后备用.

1.2 实验方法

1.2.1 留铅灰吹

取一块铅箔,放入天平,归零,把1.00 g 银浆加

收稿日期:2012-10-18

作者简介:张鸣(1957-),男,湖南人,高级工程师,学士.

入到铅皮上,准确称至 0.0001 g,移入焙烧皿中,放进马弗炉中从低温开始焙烧,在 250 °C 处保温 30 min,取出,冷却。把镁砂灰皿放进 920 °C 的马弗炉中预热 20 min 左右,另用 15 g 铅箔将焙烧后的银浆连同铅皮包裹后,锤成铅扣,放入预热过的灰皿中,关闭炉门 2 min,待铅扣熔融、脱皮后,打开炉门,降低炉温至 900 °C,灰吹,当合粒约 5 g 时,降低炉温至 880 °C 继续灰吹,约剩 50 mg 铅时取出灰皿,冷却。

1.2.2 测定

合粒用稀硝酸溶解,加热至氮氧化物完全挥发为止,冷却,用 100 mL 去离子水稀释,再用氯化钠电位滴定法测定含银量。

1.2.3 校正

称取与样品银量相当的金属银,保持与试样测定相同的实验步骤和环境条件,测定银含量,计算金属银的回收率,得到校正因子 k 。

1.2.4 结果计算

按式(2)计算银的含量:

$$w(\text{Ag}) = \frac{F \times V}{m \times k} \times 100\% \quad (2)$$

式(2)中: F —氯化钠的滴定度, g/mL; V —消耗氯化钠的体积, mL; m —试样的称样量, g; k —校正因子。

2 结果与讨论

2.1 铅箔的使用及用量

采用铅箔包裹样品后直接灰吹可以达到分离富集贵金属的目的。同时,铅箔作为称样载体,解决了由于含有大量有机物而导致的称样时样品与称样载体难以分离的难题。

分别称取 1.00 g 银浆,焙烧后包裹不同量的铅箔,均按实验方法测定银含量,确定适宜的铅箔用量。实验结果表明:包裹 10 g 以下的铅箔,分析结果偏低;包裹 10~25 g 铅箔,分析结果准确。本实验选用的铅箔用量是 15 g。

2.2 焙烧温度

灰吹之前需要对导电银浆样品进行焙烧,试验结果表明,若不焙烧试样,分析结果偏低,这可能是

灰吹时,含有大量有机液体的试样突遇高温,反应剧烈,导致部分银溅出灰皿。把银浆连同铅箔置于焙烧皿中,放入马弗炉中不同温度段焙烧,按实验方法测定银含量,平行测定 3 次,取平均值,结果表明,试样在 150~500 °C 温度段焙烧后,分析结果与厂家推荐值基本吻合。由于铅箔约在 300 °C 时开始部分熔化,若铅箔熔化容易将试样与焙烧皿粘结,影响测定结果的准确度。为获取最佳测定结果,本实验选取的焙烧温度是 250 °C。

2.3 灰吹温度及留铅量

分别在 0.5 g 纯银中加入 10, 30, 50, 70 及 100 mg 纯铅,按试验方法测定银含量,结果表明,采用氯化钠电位滴定法测定银量时,100 mg 以下的铅量不会影银量的测定。试验证明,随着灰吹温度的升高,贵金属的损失量增大,并且在灰吹临近结束时银的损失急剧增加^[6]。笔者通过采取以下措施大大减少了灰吹时银的损失:在 900 °C 时开始灰吹,当铅扣剩约 5 g 时,降低炉温,在 880 °C 时继续灰吹,使合粒周围全部是氧化铅结晶,当还剩约 50 mg 铅时,结束灰吹,移出灰皿。

2.4 样品加标准回收试验

准确称取银浆样品,分别加入不同量的金属银,按实验方法测定银量,回收率在 99.76~100.02%,试验结果列于表 1。

表 1 样品加标回收试验结果

Table 1 Recoveries of samples with the addition of standard silver

样品质量 /g	样品含银量 /g	加入银量 /g	回收总银量 /g ¹⁾	银回收率 /%
1.0023	0.4230	0.5022	0.9245	99.86
0.7534	0.3179	0.5034	0.8201	99.76
0.5012	0.2115	0.5012	0.7128	100.02

注:1)回收银量是校正后的银量。

2.5 样品分析

取 1 号和 2 号两个样品,各平行测定 5 份,并计算相对标准偏差,测定结果列于表 2。由表 2 可见,样品的分析结果与厂家的推荐值一致,相对标准偏差在 0.132%~0.176%。

表2 样品分析结果
Table 2 Results of samples

样品编号	测定值 $w(\text{Ag})/\%$	平均值 $w(\text{Ag})/\%$	RSD/ $\%(n=5)$	推荐值 $w(\text{Ag})/\%$
1号银浆	50.07,50.28,50.43,50.11,50.45	50.27	0.176	50.29
2号银浆	42.41,42.15,42.08,42.11,42.15	42.18	0.132	42.20

3 结 语

采用留铅灰吹-电位滴定法测定导电银浆的含银量,很好地解决了导电银浆的称样难和有机溶剂干扰的问题,是一种适应性强、操作简便、测定结果准确的方法,特别适用于导电银浆中银量的测定。

参考文献:

- [1] 赵德强,马立斌,杨君,等. 银粉及电子浆料产品的现状及趋势[J]. 电子元件材料,2005,24(6):54-56.
[2] 陆广广,宣天鹏. 电子浆料的研究进展与发展趋势[J].

金属功能材料,2008,15(1):48-52.

- [3] 蔡树型. 铅试金法在贵金属分析中的作用[J]. 分析试验室,1988,7(9):46-48.
[4] 董守安. 现代贵金属分析[M]. 北京:化学工业出版社,2007:235.
[5] 国家质量监督检验检疫总局,国家标准化管理委员会. GB/T 15072.2-2008 贵金属合金化学分析方法 银合金中银量的测定 氯化钠电位滴定法[S]. 北京:中国标准出版社,2008.
[6] 蔡树型,黄超. 贵金属分析[M]. 北京:冶金工业出版社,1984:86.

Determination of silver content in conductive silver paste by potentiometric titrimetry and cupellation-retain-lead

ZHANG Ming, LIN Haishan

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

Abstract: Silver content in conductive silver paste was determined by potentiometric titrimetry and cupellation-retain-lead. The recoveries of silver in samples ranged from 99.76% to 100.02%, and the relative standard derivation (RSD) was less than 0.176% ($n=5$). The method had been applied to the determination of silver content in conductive silver paste with satisfactory results.

Key words: conductive silver paste; silver; cupellation; potentiometric titrimetry