

银镍石墨化学分析方法
第 1 部分：银含量的测定
电位滴定法

编制说明
(讨论稿)

主编单位：国合通用测试评价认证股份公司

2022 年 3 月

银镍石墨化学分析方法

第 1 部分：银含量的测定

电位滴定法

编制说明（讨论稿）

一、工作简况

1.1 任务来源

根据工业和信息化部办公厅《关于印发 2020 年第二批行业标准制修订和外文版项目计划的通知》（工信厅科函〔2020〕181 号）的文件精神，行业标准《银镍石墨化学分析方法 第 1 部分：银含量的测定 氯化钠电位滴定法》由全国有色金属标准化技术委员会负责归口，由国合通用测试评价认证股份公司、国标（北京）检验认证有限公司牵头起草。该项目计划编号为 2020-0715T-YS，项目计划完成年限为 2022 年。

1.2 主要参加单位和工作成员及其所做的工作

本文件起草单位有：国合通用测试评价认证股份公司、国标（北京）检验认证有限公司、北矿检测技术有限公司、中金岭南韶关冶炼厂、广东省科学院工业分析检测中心、有研亿金新材料有限公司、中船重工黄冈贵金属有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、梦金园珠宝首饰有限公司、紫金铜业有限公司。

国合通用测试评价认证股份公司、国标（北京）检验认证有限公司作为起草单位，在标准制定过程中需承担以下工作：负责统一样品的收集与发放；负责完成银镍石墨中银含量的测定试验方案并撰写试验报告；负责组织验证单位完成验证报告，并在综合各验证单位意见的基础上提出《标准征求意见稿》；负责汇总精密度数据，完成数理统计工作；负责意见征集与汇总；并负责在标准预审会、审定会上进行项目介绍与答辩，最终形成报批稿，协助标准化技术委员会秘书处完成标准的报批工作。

北矿检测技术有限公司、中金岭南韶关冶炼厂、广东工业分析中心、有研亿金新材料有限公司为一验单位，负责对试验报告中的条件实验进行验证，提供精密度和准确度测试数据，并对标准文本提出修改意见；中船重工黄冈贵金属有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、梦金园珠宝首饰有限公司、紫金铜业有限公司为二验单位，负责提供精密度试验数据，并对标准文本提出修改意见。

起草单位国合通用测试评价认证股份公司于 2017 年 8 月 17 日成立，注册资金 5 亿元，其实际控制人为有研科技集团有限公司，是我国有色金属行业规模最大的综合性研究开发机构之一。公司自成立以来，承担着“国家新材料测试评价平台-主中心”建设项目，积极整合完善现有测试评价、设计应用、大数据等平台资源，逐步形成立足北京、布点全国、服务全行业的国家新材料测试评价平台。国标（北京）检验认证有限公司作为国合通用测试评价认证股份公司的全资子公司，前身是北京有色金属研究总院分析测试技术研究所，是国家有色金属行业最知名的第三方检验机构。国标（北京）检验认证有限公司运营管理 2 着国家有色金属及电子材料分析测试中心和国家有色金属质量监督检验中心，拥有一支基础理论扎

实、经验丰富的研究和服务队伍，自 2004 年至今共承担了国家科技支撑计划、国家 863 计划、国家自然科学基金、军工配套等省部级科技项目 40 余项；曾获国家科技进步奖 6 项，国家发明奖 3 项，省部级科技进步一等奖 10 项，二、三等奖 107 项；近 5 年获得国家发明专利 20 余项；负责和参加起草制订分析方法国家标准、行业标准 300 余项；国家标准物质/标准样品 120 个，在国内外科技期刊上发表论文 800 余篇，撰写论著 22 部。

1.3、主要工作过程

国合通用测试评价认证股份公司、国标（北京）检验认证有限公司在接到该标准制订任务后，立即组织骨干人员成立了标准编制组，制定了该标准的研究内容、技术路线、任务分工和进度安排。主要工作过程经历以下阶段：

起草阶段

（1）任务落实：

根据全国有色金属标准化技术委员会召开的有色金属标准工作会议，对《银镍石墨化学分析方法》系列标准进行了任务落实。确定了由国合通用测试评价认证股份公司、国标（北京）检验认证有限公司负责《银镍石墨化学分析方法 第 1 部分：银含量的测定 氯化钠电位滴定法》的起草工作，由北矿检测技术有限公司、中金岭南韶关冶炼厂、广东工业分析中心、有研亿金新材料有限公司、中船重工黄冈贵金属有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、梦金园珠宝首饰有限公司、紫金铜业有限公司等单位协助起草。会上确定制订计划、时间节点等事项，并形成了任务落实会的会议纪要。

（2）样品收集及试验研究：

2021 年 4 月~2020 年 9 月国标（北京）检验认证有限公司负责样品的收集，经检验成分均匀，可以作为该标准试样研究的统一样品。

2021 年 9 月~2022 年 3 月本编制组开展了大量试验研究工作，包括溶样酸用量的考察、酸度的影响、共存元素干扰等的研究，形成了标准文本、试验报告和编制说明的讨论稿。

二、标准编制原则

2.1 符合性：本标准严格根据 GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》和 GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第 4 部分：试验方法标准》的要求进行编写；并按照 GB/T 6379.2-2004《测量方法与结果的准确度》进行数理统计分析。

2.2 适用性和先进性：依据银镍石墨的产品标准 GB/T 27751-2011《银镍石墨电触头技术条件》的要求，并结合银镍石墨生产和使用的实际需求，确定测定方法和测定范围，提高了本标准的适用性。通过充分调研，采用操作简便、灵敏度高、精密度和准确度好、在行业内普及的分析方法，能很好地满足行业对银镍石墨产品实际分析测试的需求，提高了本标准的可操作性和先进性。同时，本标准在国内为首次制定，具有前瞻性和引领性。

三、标准主要内容的确定依据

本文件是首次制定，并且是在充分调研了银镍石墨生产和应用的实际情况以及相关标准、文献的基础上完成的。

3.1 测定范围的确定

本标准适用于银镍石墨中银含量的测定。本标准的测定范围以国内现行的产品标准 GB/T 27751-2011《银镍石墨电触头技术条件》中规定的银元素的含量范围（68%~73.5%）为依据。为了能够充分覆盖产品标准中规定的含量范围，以及生产和应用的实际情况，本标准的测定范围确定为 60%~90%。

3.2 测定方法

金属及合金中高含量银元素的化学分析方法主要有碘量法、硫氰酸盐滴定法、EDTA 滴定法和氯化钠电位滴定法等。电位滴定法是一种电化学方法，具有灵敏度高、准确度高、检测速度快等优点，几乎能够分析所有传统可视滴定法分析的样品，且可以避免因溶液有颜色或浑浊而带来的终点指示困难。近些年，电位滴定法已经越来越多地应用到金属及合金中常量银元素的测定，并且已经成为标准分析方法，如 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》、YS/T 938.3-2013《齿科烤瓷修复用金基和钯基合金化学分析方法 第 3 部分：银量的测定 火焰原子吸收光谱法和电位滴定法》等。

因此，本标准采用电位滴定法作为银镍石墨中质量分数为 60%~90%的银含量的分析方法。

3.3 浓硝酸用量选择

称取 0.10g 样品于 250 mL 烧杯中，按下表分别加入不同量的硝酸，按照选定的试验方法进行测试，所得结果如下表：

表 1 浓硝酸用量

样品	浓硝酸用量/ mL	现象	现象
1	2	样品溶解，石墨粉漂浮在表面，溶液很快近干	
2	3	样品溶解，石墨粉漂浮在表面，溶液回流较短时间后近干	
3	5	样品溶解，石墨粉漂浮在表面，溶液可回流较长时间	√
4	8	样品溶解，石墨粉漂浮在表面，溶液可回流较长时间	
5	10	样品溶解，石墨粉漂浮在表面，溶液可回流较长时间	

银镍石墨样品中的石墨可能会对银镍形成包裹，根据表 1 可以看出，烧杯中浓硝酸用量为 5 mL~10 mL 时，样品溶解完全，且可回流一段时间，有利于样品溶解完全。综合考虑，选择浓硝酸加入量为 5 mL。

3.4 残渣试验

称取 0.10g 样品于 250 mL 烧杯中，用少量水吹洗杯壁，加入 5mL 浓硝酸，盖上表面皿，加热至样品溶解完全后，冷却至室温，用中速定量滤纸过滤，去离子水洗涤烧杯和滤纸，将滤纸及不溶物放入白金坩埚中，在马弗炉中 950℃灼烧后，加 5 mL 浓硝酸加热溶解，冷却后定容至 100 mL 容量瓶中。用 ICP-AES 测定溶液中的银含量，结果见表 2。

根据表 2 可以看出，试验时样品中的银基本可以溶到溶液中，不溶残渣中的银可以忽略。

表 2 残渣试验

样品	称样量/ g	不溶物中 Ag 含量/mg	不溶物中残余 Ag 含量/%
1 号	0.1022	0.008	0.0078%
1 号	0.1010	0.009	0.0089%
2 号	0.1073	0.010	0.0093%
2 号	0.1052	0.011	0.010%

3.5 酸度的影响

称取 0.07g 纯银，加入 3mL 浓硝酸溶解后低温蒸至近干，吹水溶解，分别加入 0 mL、1 mL、2mL、3mL、4 mL、5mL 浓硝酸，加水至 150mL，用氯化钠标准滴定液进行电位滴定至电位突跃，结果见表 3。通过实验表明，硝酸量对银的滴定没有影响。

表 3 酸度的影响

序号	浓硝酸量/ mL	加入银量/ mg	测得银量/ mg	回收率/%
1	0	70.4	70.3	99.8
2	1	70.6	70.6	100.0
3	2	70.0	70.2	100.3
4	3	70.2	70.0	99.7
5	5	71.3	71.1	99.7
6	8	71.0	71.3	100.4

3.6 镍的影响

按照表 4 加入纯银和镍标准溶液（10mg/mL），按选定的试验方法进行测试，结果见表 4。通过实验表明，镍对银的滴定没有影响。

表 4 镍的影响

序号	加入银量/ mg	加入镍量/ mg	测得银量/ mg	回收率/%
1	60.8	40	61.0	100.3

2	72.2	30	72.5	100.4
3	80.5	20	80.3	99.8
4	91.1	10	91.5	100.4

3.7 加标回收实验

向 Ag1#、Ag2#试验样品中加入不同量的纯银，按照选定的试验方法进行测定，考察该方法的准确度，测定结果见表 5 所示。

$$\text{加标回收率} = \frac{(m_{\text{测得银量}} - m_{\text{样品中含银量}}) / m_{\text{加入银量}}}{m_{\text{加入银量}}} \times 100\%$$

表 5 加标回收试验结果

样品编号	样品中含银量 /mg	加入银量 /mg	测得银量 /mg	回收率/%
Ag1#	89.1	38.2	127.0	99.2
	88.9	80.5	169.2	99.8
	87.4	120.7	208.0	99.9
Ag2#	71.6	40.2	111.5	99.2
	71.8	79.2	151.0	100.0
	71.3	119.2	190.2	99.7

从表 5 结果中可以看出，本方法的加标回收率在 99.2%~100.0%之间，准确度较高，能够满足分析要求。

3.8 精密度实验

按照选定的试验方法对 2 种银镍石墨样品中的银进行 7 次独立测定，测定结果见表 6。

表 6 精密度实验结果

样品编号	测定结果/%	平均值 /%	标准偏差/%	RSD/%
Ag1#	88.50, 88.50, 88.41, 88.48, 88.29, 88.48, 88.24	88.41	0.11	0.12
Ag 2#	71.38, 71.25, 71.26, 71.18, 71.14, 71.34, 71.16	71.24	0.091	0.13

从表 6 结果可知，2 种银镍石墨样品精密度试验结果的 RSD 在 0.12%~0.13%之间，说明该方法精密度良好，能够满足分析要求。

四、标准中涉及专利的情况

本标准不涉及专利和知识产权问题。

五、标准预期达到的社会效益等情况

5.1 标准编写的目的和意义

银镍石墨 (AgNiC) 是一种银基添加镍和石墨的三元金属复合材料, 它兼具了银镍和银石墨材料的特性, 具有良好的自身润滑性、导电性、导热性、抗熔焊性、抗电弧烧损性和稳定的低接触电阻, 是制备中等负荷开关电器的理想电触点材料。研究表明, 银镍石墨的理化性质与其化学成分之间有着密切联系。通过调整银、镍及石墨三种成分的比例, 就可以制备成不同牌号的银镍石墨材料, 而三者比例的不同, 其材料的物理性能也就不同, 因此其化学成分的确就尤为重要。银元素是银镍石墨中的一种主要成分, 其含量多少直接影响材料的导电和导热性能, 同时银也是一种贵金属元素, 具有很高的回收再利用价值。因此, 准确测定银镍石墨中银元素的含量对于研究材料的理化性能、改进制备工艺、把控产品质量、以及银镍石墨废料回收利用等具有十分重要的支撑作用。

目前, 银镍石墨的产品标准 GB/T 27751-2011《银镍石墨电触头技术条件》已发布并实施, 其中规定了银镍 (25) 石墨 (2)、银镍 (30) 石墨 (3) 两个牌号的银镍石墨电触头材料的化学成分, 银镍 (25) 石墨 (2) 中 Ni 质量分数为 $26.5\% \pm 1.5\%$, C 质量分数为 $2.0\% \pm 0.5\%$, Ag 为余量; 规定银镍 (30) 石墨 (3) 中 Ni 质量分数为 $31\% \pm 1\%$, C 质量分数为 $2.5\% \pm 0.5\%$, Ag 为余量。目前市场上还包含其他不同组成的银镍石墨产品。

在国内有色金属行业, 还缺少一整套针对银镍石墨中化学元素的测试标准。为了保证银镍石墨批量生产的质量、规范银镍石墨产品市场、确保产品的质量稳定性, 满足行业对银镍石墨研发、生产和检测的需求, 十分有必要制订包括银元素在内的分析方法标准。在充分调研的基础上, 本标准中以硝酸溶解样品, 在酸性介质中, 用氯化钠标准滴定液进行电位滴定至电位突跃, 根据消耗的氯化钠标准滴定液体积来计算样品中银的含量。

电位滴定法是一种电化学方法, 具有灵敏度高、准确度高、检测速度快等优点, 适合在行业内推广应用。

5.2 标准预期的作用和效益

本标准充分考虑了目前国内银镍石墨生产、研发、应用和检测的实际技术水平。本标准颁布执行后, 将在国内形成对银镍石墨化学成分的统一的分析测试标准, 对于增加各机构检测数据之间的可靠性和可比性, 助力我国银镍石墨产业的发展发挥着十分重要的作用。

六、采用国际标准和国外先进标准的情况

本文件为我国首次制定。经查, 本文件与国内外现行标准及制定中的标准无重复交叉情况。本标准未采用 (包括等同采用、修改采用及非等效采用) 国际标准或国外先进标准。

七、与现行法律、法规、强制性国家标准及相关标准的关系

本标准属于银镍石墨化学分析方法标准, 领域内没有强制性国家标准。本标准与现行法律、法规和相关标准相协调、无冲突。

八、重大分歧意见的处理和依据

无重大分歧。

九、标准作为强制性或推荐性国家（或行业）标准的建议

建议本标准为推荐性行业标准，供相关组织参考采用。

十、贯彻标准的要求和措施建议

建议向银镍石墨研发、生产、销售、检测的相关企业和单位积极贯彻本标准的内容。

十一、废止现行有关标准的建议

本标准为首次制定，不涉及相关标准的废止。

十二、其它应予说明的事项

无。

《银镍石墨化学分析方法 第 1 部分：
银含量的测定 电位滴定法》编制组
2022 年 3 月 17 日