

国家标准《太阳能电池用银浆银含量的测定 硫氰酸盐标准溶液滴定法》 (征求意见稿)编制说明

一、工作简况

1. 任务来源

根据国家标准化管理委员会 2019 年第四批推荐性国家标准计划项目，国家标准《太阳能电池用银浆银含量的测定 硫氰酸盐标准溶液滴定法》（计划编号 20194250-T-469）由全国半导体设备和材料标准化技术委员会（SAC/TC 203）负责归口，由中节能太阳能科技（镇江）有限公司、国家太阳能光伏产品质量监督检验中心、中国电子技术标准化研究院等单位起草。

计划完成年限：2021 年。

2. 主要工作过程

2019 年 12 月，经国家标准化管理委员会批准立项。

2020 年 04 月，成立标准编制组，制定了工作计划和方案。

2020 年 05 月至 2021 年 1 月，标准起草阶段，形成标准草案（工作组讨论稿）。

2021 年 3 月，由全国半导体设备和材料标准化技术委员会（SAC/TC 203）组织通过网络召开标准的视频起草讨论会。邀请本标准相关的用户方、供应商、研究机构、行业协会以及国家光伏产品质量监督检验中心标准化专家进行了深入探讨，会上对标准适用范围、试剂、硫氰酸铵标准溶液标定方法、样品测定方法、样品预处理方式、测试结果数据要求、样品用量等几个方面提出了修改意见，并对后续的探究方案、职能分工等达成初步意见。

2021 年 3 月-2021 年 5 月，制定了相应的试验方案，对标准适用范围、试剂、硫氰酸铵标准溶液标定方法、样品测定方法、样品预处理方式、测试结果数据要求、样品用量等几个方面展开方法验证确认等工作，形成征求意见稿。

3. 标准编制的主要成员单位及其所做的工作

中节能太阳能科技（镇江）有限公司、国家太阳能光伏产品质量监督检验中心：负责技术研究、实验验证、标准起草和修改等工作；中国电子技术标准化研究院、无锡市分析测试学会、无锡市帝科电子材料股份有限公司、广州市儒兴科技开发有限公司、黄河水电光伏产业技术有限公司、爱旭太阳能科技有限公司、无锡市儒兴科技开发有限公司、天合光能股份有限公司、西安宏星电子浆料

科技有限公司、苏州晶银新材料股份有限公司、上海材料研究所、湖北省计量测试技术研究院、江苏赛夫特半导体材料检测技术有限公司负责调查研究，协助标准的起草和修改等工作。

二、标准编制原则和确定主要内容的论据及解决的主要问题

1. 编制原则

本标准按照 GB/T 1.1-2009 《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》进行编写。

本标准的制定以硫氰酸盐标准溶液滴定法测定银含量的方法为基础，以科学合理、可操作性为原则。

2. 确定主要内容的依据

2.1 标准适用范围

目前各类太阳能电池用银浆中，背面银浆银含量在 50%-60%，正面银浆银含量在 90%左右，低温银浆银含量在 95%以下；电子元器件产品用的导电银浆，其银含量最低限也在 35%左右，30%银含量的浆料无法作为导电银浆使用在光伏领域，故本标准测定范围为银的质量分数 30.0%~95.0%的银浆。

2.2 方法原理

查阅 GB/T 18307-2001《粗银化学分析方法》、GB/T 601《化学试剂 标准滴定溶液的制备》等标准，本标准方法原理为将试料高温灼烧或用硝酸二次消化后，用化学滴定方法或电位滴定方法测定太阳能电池用银浆中银含量。方法一以硫酸铁铵作指示剂，用硫氰酸盐标准溶液化学滴定方法测定太阳能电池用银浆中银含量。方法二以 216 型银电极作指示电极，217 型双盐桥饱和甘汞电极作参比电极，用硫氰酸盐标准溶液电位滴定方法测定太阳能电池用银浆中银含量，滴定过程按 GB/T 9725 进行，用作图法或二级微商法确定滴定终点。

2.3 电位滴定及化学滴定标定硫氰酸钾（或硫氰酸铵、硫氰酸钠）比较

表 1 电位滴定及化学滴定法标定硫氰酸铵比较

方法	编号	硝酸银称量重量/g	硫氰酸铵消耗量 V ₀ / mL	硝酸（25%）添加量/mL	硫氰酸铵溶液浓度计算 mol/L	平均浓度	极差/平均浓度 %	GB/T 601-2016 极差要求%
电位滴定法	1-1	0.5483	31.16	10	0.103594	0.1037	0.1495	<0.15
	1-2	0.6159	34.99	10	0.103610			
	1-3	0.5633	31.40	10	0.103749			
	1-4	0.5730	32.54	10	0.103663			
化学滴定法标定	1-5	0.5872	33.40	10	0.103491	0.1036	0.1873	<0.15
	1-6	0.5891	33.50	10	0.103527			
	1-7	0.5102	29.98	10	0.103635			
	1-8	0.5485	31.14	10	0.103685			

由上表可知：化学滴定法的极差不能满足《化学试剂标准滴定溶液的制备（GB/T 601-2016）》要求，在实际滴定过程中较难达到。而电位滴定法为 GB/T 601-2016《化学试剂标准滴定溶液的制备》标准推荐法，故在本标准中也仅采用电位滴定法。

2.4 不同体积比配制的硝酸溶液对化学滴定法测定银含量的影响

表 2 不同酸配制方案对化学滴定法的影响

编号	硝酸银称量重量 g	硫氰酸铵消耗量 V_0 /ml	添加的稀硝酸类型	硫氰酸铵溶液浓度计算 mol/L	平均浓度 mol/L
2-1	0.5103	29.37	体积比 3+7	0.10227533	0.1026
2-2	0.5836	33.40	体积比 3+7	0.10286133	
2-3	0.6052	34.60	质量分数 25%	0.10296891	0.1028
2-4	0.5543	31.80	质量分数 25%	0.10260899	

由上表可知：2 种配比的硝酸对化学滴定结果影响可以忽略。

2.5 硝酸添加量对电位滴定硝酸银中银含量影响

表 3 硝酸添加量对电位滴定硝酸银的影响

编号	硫氰酸铵 mol/L	硫氰酸铵消耗量 mL	硝酸添加量 (25%) mL	蒸馏水添加量 mL	滴定硝酸银计算量 g	实际称量 g	滴定质量/实际质量 (%)
2-5	0.1037	39.44	20	80	0.69476	0.69404	100.10
2-6		33.66	20	80	0.59294	0.59258	100.06
2-7		38.96	30	70	0.68630	0.68882	99.63
2-8		34.74	30	70	0.61196	0.61477	99.54
2-9		30.07	50	50	0.52970	0.53204	99.56
2-10		38.41	50	50	0.67661	0.68280	99.09
2-11			100	0		0.55549	过化学计量点 (10%) 未突变
2-12			100	0		0.54001	过化学计量点电位无变化

由上表可知：

a. 由表中的 2-5、2-6 结果可知，对比标准推荐加入量，引起的浓度差异是 100%；而 2 种配比的硝酸引起的浓度变化较小（0.8%浓度差异），由标准推荐的室内变异系数可以推出，两种不同酸配比方式对电位法标定硝酸银的结果影响可忽略，因此可以将酸配比改成 3+7；

b. 在实际滴定样品中酸添加量或者酸含量应适当控制；

c. 考虑消化过程中残留的酸不同，给滴定带来的影响，可以推出不同酸配比方式所带来的影响，应该可以忽略不计。

2.6. 银含量（质量分数）30%~50%的银浆样品前处理方法对比

2.6.1 称样量在 0.3g~0.5g 之间，不同前处理方式的对比

方法 1：灼烧法：700℃下坩埚完全合盖。



图 1：700℃下坩埚完全合盖酸溶后坩埚底部图

由图 1 可知：有固体物残留在坩埚底部，不能完全转移。

方法 2：灼烧后酸溶法：开炉门，150℃稳定 0.5h~1h 后再在 480℃条件下煅烧 1h，坩埚不完全合盖灼烧。



图 2：降低灼烧温度富氧条件下灼烧后样品图



图 3：降低灼烧温度富氧条件下灼烧酸溶后坩埚底部图

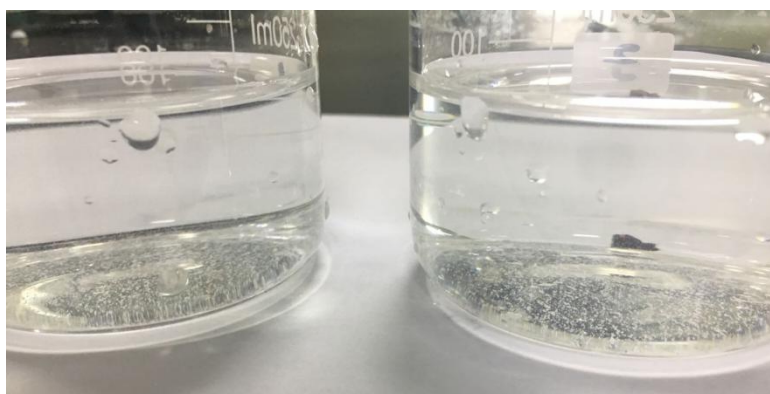


图 4：降低灼烧温度富氧条件下灼烧酸溶后样品图

由图 2-图 4 可知：灼烧温度适宜，灼烧后样品可以完全转移，且固化物较少。

结论：使用该条件的灼烧法，适用于样品前处理。考虑低银含量（30%-40%）银浆，滴定消耗硫氰酸铵量约在 10mL-20mL，故建议提高称样量。

方法 3：二次消化法

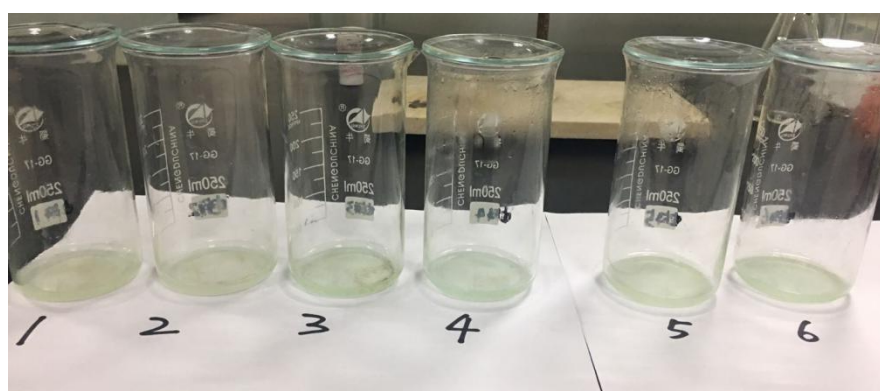


图 5：二次消化后试样图

对于称样量 0.3-0.5g 时，二次消化法也能较处理好样品，但消化时间过长，冷却后液面有一层油状物，消化终点难判断。

结论：考虑低银含量（质量分数）在 30%-40% 的银浆，滴定消耗硫氰酸铵量约在 10mL-20mL，不推荐该称样量下用二次消化法作为前处理方式。

2.6.2:称样量在 1g-4g 左右时，不同前处理方法的对比

方法 1：灼烧后酸溶法：开炉门，150℃稳定 0.5h-1h 后再在 480℃左右煅烧 1h，坩埚不完全合盖灼烧。

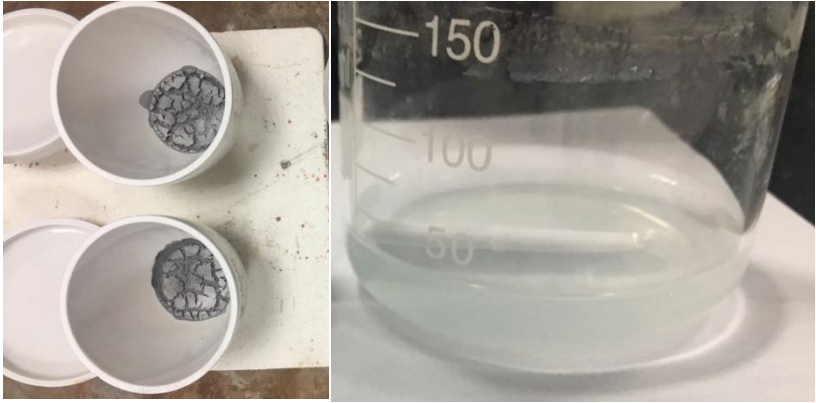


图 6：降低灼烧温度富氧条件下灼烧后（左）及酸溶后样品图（右）

由图可知:1g 左右银浆样品灼烧后，酸溶可以完全转移样品，且固化物较少。

结论：称样量在 1g-4g 左右时，灼烧后酸溶法可作为前处理方法。

方法 2：二次消化法

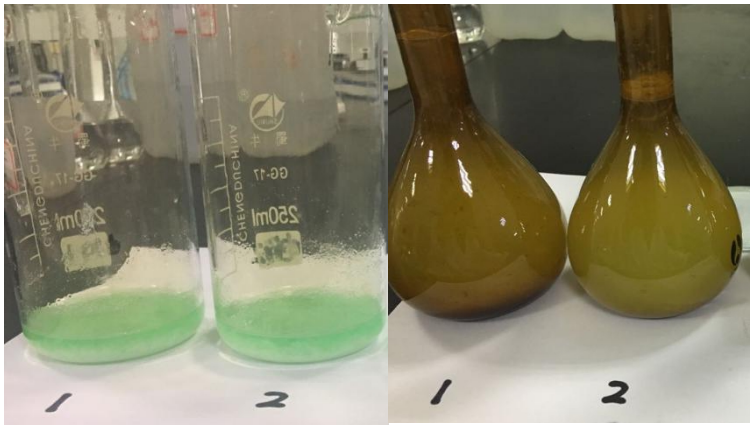


图 7：二次消化后（左）及定容后样品图（右）

由图可知：3g 左右银浆样品二次消化后，固化物较多，消化终点难于判断，消化时间过长。

结论：3-5g 样品二次消化法不适用于本样品的前处理。

2.6.3 不同前处理条件下的滴定结果：

表 4 低含量银浆样品不同前处理方式及称样量条件的滴定结果的比较

编号	银浆用量 /g	酸消耗量 /mL	前处理 方法	测定方 法	结果 %	平均值 %	变异系 数 %
3-1	0.3-0.5	硝酸： 5+3+3+3	二次硝 化法	化学滴 定法	38.55	38.62	1.1
3-2					37.86		
3-3					38.73		
3-4					38.99		
3-5					38.97		
3-6		硝酸（1+1）： 5+5	灼烧酸 溶法	电位滴 定	38.28	38.49	
3-7					38.69		

3-8	1.0	硝酸(1:1): 5+5	灼烧酸 溶法	电位滴 定	38.68	38.66	0.35
3-9					38.70		
3-10					38.83		
3-11					38.80		
3-12					38.69		
3-13					38.59		
3-14					38.65		
3-15					38.38		
3-16	3.0-5.0	硝酸: 25+10	二次硝 化法(分 取)	电位滴 定	37.97	38.23	4.2
3-17					38.92		
3-18					38.82		
3-19					37.10		
3-20					36.01		
3-21					37.59		
3-22					37.93		
3-23					41.48		

结论：对于银含量(质量分数)在 30%-50%的银浆样品，建议称样量在 1.0g 左右，采用灼烧后酸溶法，能符合标准推荐的变异系数要求。称样量过大，需要分取，会因为固化物分布不均匀，使得测定结果差异较大，如表中 3-16 至 3-23 所示。并且，在测定银含量(质量分数) 60%及以下的银浆时，二次消化后得到的消化液中絮状物较多，影响后期滴定的终点判断，故采用灼烧后酸溶的方法对银含量(质量分数) 60%及以下的银浆进行前处理，采用二次消化的方法对银含量(质量分数) 大于 60%的银浆进行前处理

2.7 对不同含量的银浆样品的称样量推荐表

综合考虑样品中银含量及滴定消耗的硫氰酸铵用量，拟推荐以下称样量。

表 5 银浆样品实验用量推荐表

银含量(质量分数)/%	试样量/g
30~50	0.8
50~80	0.5
80~95	0.4

2.8 铜元素对测定结果的影响

太阳能电池用各类导电银浆的配方中主要原料为银粉，不是银铜合金，也并未添加纯铜、铜合金或铜的氧化物，配方含量在 2%-7%的玻璃粉中可能含有 10%以下的氧化铜，也就是说实际银浆中铜含量小于 2%。为了得知铜含量对测定结果的影响，我们在银浆中添加一定量的铜标准溶液(1000 μg/mL)进行测定。

表 6 不同铜离子含量对中低含银量银浆的测定银含量结果影响对比

编号	银浆中 铜含量	铜添加 量	银含量	银浆用量 g	前处理方 法	测定方 法	结果 %	备注
4-1	<2%	—	30%-50%	0.3-0.5g	二次硝化 法	化学滴 定 法	38.55	影响 可忽 略
4-2							37.86	
4-3							38.73	

4-4		1.0%					38.99	
4-5							38.97	
4-6							38.64	
4-7							37.88	
4-8							38.64	
4-9							37.88	
5-1		—		1.0g 左右	灼烧酸溶 法	电位滴 定法	38.68	影响 可忽 略
5-2							38.70	
5-3							38.83	
5-4	38.80							
5-5	38.69							
5-6	38.87							
5-7	38.80							
5-8	38.49							
5-9	2.0%		38.69					

注：4-1 至 4-5 样品，5-1 至 5-5 样品结果见表 6 相关结果。

由上表可知：对于银含量在 30-50%左右的银浆中铜含量<2%时，无论是对直接消化化学滴定法还是灼烧酸溶电位滴定法测定的银含量影响可以忽略。

2.9 银浆电位滴定过程中添加硫酸铁铵对滴定的影响

本次实验通过在基准硝酸银滴定过程中加入一定量体积的硫酸铁铵（100g/L）,然后用已经标定的硫氰酸铵溶液通过电位滴定法标定。通过消耗的硫氰酸铵溶液体积计算出滴定的基准硝酸银质量，通过滴定结果/实际称量质量以评估硫酸铁铵影响对滴定的影响。

表 7 硫酸铁铵加入对电位滴定硝酸银结果的影响

编号	实际称量 硝酸银质 量 g	硫酸铁 铵添加 量 ml	硝酸添 加体积 ml	淀粉体 积 ml	滴定出硝酸 银质量结果 g	滴定结果 /实际称 量质量 %
6-1	0.56221	0.1	10	10	0.56447	100.40%
6-2	0.57844	0.1	10	10	0.58164	100.55%
6-3	0.64554	1	10	10	0.65056	100.78%
6-4	0.69814	1	10	10	0.69814	102.26%

结论：硫酸铁铵的加入对滴定结果影响较为明显，且随着加入量的越多，影响越明显，因此，在电位滴定过程中不建议加入硫酸铁铵溶液。

三、 主要试验情况分析

国家太阳能光伏产品质量监督检验中心（无锡市产品质量监督检验院）对 14 个太阳能电池用银浆样品做《太阳能电池用银浆银含量的测定 硫氰酸盐标准溶液滴定法》（草案）的方法验证试验，实验数据见表 1。对 4 个其它导电银浆样品和 4 个制作银浆的原料银粉样品参照本文件方法测定银

含量，实验数据见表 2。

表 8 14 个银浆样品银含量测定结果，%（m/m）

样品编号	样品类别	测定值（平均值）
样品 1	背面银浆	51.17%
样品 2	背面银浆	52.47%
样品 3	背面银浆	52.13%
样品 4	背面银浆	51.40%
样品 5	正面银浆	88.31%
样品 6	正面银浆	88.23%
样品 7	正面银浆	89.11%
样品 8	正面银浆	86.39%
样品 9	正面银浆	86.17%
样品 10	背面银浆	62.37%
样品 11	背面银浆	63.36%
样品 12	正面银浆	86.61%
样品 13	正面银浆	86.47%
样品 14	正面银浆	88.15%

国家太阳能光伏产品质量监督检验中心用本文件方法（草案）对 2 个太阳能电池用银浆样品银含量的分析数据符合精密度试验要求：被测组分含量 10%时，室内变异系数 CV 为 2.0%；被测组分含量 100%时，室内变异系数 CV 为 1.3%；被测组分含量在 10%至 100%范围内时室内变异系数采用线性内插法求得。实验数据见表 3。

表 9 精密度试验数据（n=11）Ag，%

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	AVG	RSD	CV
样品 1	66.51	67.09	66.88	67.27	66.77	66.76	67.40	66.86	66.62	66.98	66.59	66.88	0.42%	1.56%
样品 2	62.80	62.90	62.53	62.71	63.03	62.72	62.93	62.51	62.98	62.57	63.15	62.80	0.35%	1.59%

四、知识产权情况说明

经查询技术内容涉及发明名称为《测定太阳能电池用银浆银含量的检测方法》的发明专利。专利申请号为 201210511126.6，专利权人为无锡市产品质量监督检验中心（于 2017 年 1 月 12 日更名为无锡市产品质量监督检验院），无锡市产品质量监督检验院是本项目起草单位中国太阳能光伏产品质量监督检验中心的法人主体。

五、与国际、国外同类标准水平的对比情况

目前国际标准、国家标准、行业标准及地方标准均没有发布太阳能电池用银浆银含量测试方法的标准。

六、与现行相关法律、法规、规章及相关标准的协调性

本标准符合国家有关法律、法规的要求，与现行国家强制性标准协调一致。

七、重大分歧意见的处理经过和依据

无。

八、贯彻标准的要求和措施建议

建议本标准作为推荐性标准，发布后 3 个月正式实施。

九、替代或废止现行相关标准的建议

本标准为首次制定。

标准编制工作组

二零二一年五月三十日