

金锗合金中锗含量标准分析方法浅析

朱武勋, 朱利亚, 李光俐, 罗英章

(贵研铂业股份有限公司 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106)

摘要: 介绍了行业标准——金锗合金化学分析方法两个标准分析方法的制定过程。第1部分, 锗量的测定采用电感耦合等离子体发射光谱法, 测定范围为0.5%~5%; 第2部分锗量的测定新采用碘酸钾电位滴定法, 测定范围为5%~30%。

关键词: 分析化学; 金锗合金; 分离; 测定

中图分类号: O655.23 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2014)S1-0164-04

Brief Introduction of the Standard Analysis Method of Ge in Au-Ge Alloys

ZHU Wuxun, ZHU Liya, LI Guangli, LUO Yingzhang

(State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals,
Sino-Platinum Metals Co. Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: The process of two standard analytical methods for gold germanium alloy chemical analysis as an industry standard was introduced. The first part is the determination of germanium content, method using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, measuring range is 0.5%~5%; the second part is the determination of germanium content, method using potassium iodate potentiometric titration, measuring range is 5%~30%.

Key words: analysis chemistry; AuGe alloys; Ge; analysis

金锗合金有着低的接触电阻及与衬底粘附性好等特点, 主要用于 M/S(金属/半导体)中以形成欧姆接触; 同时, 由于其良好的润湿性、导电性和导热性及较低的封接温度和热膨胀系数, 在电子封装和电子工业中具有广泛的应用。但因金需在 HNO₃-HCl 体系中加热溶解, 合金中的 Ge 与 HCl 形成的 GeCl₄ 在温度高于 86℃时会挥发特性, 造成 Ge 的测定困难。长期以来, 采用测定金含量差减法求得锗含量的手段。为解决 AuGe 合金中 Ge 的准确测定, 贵研铂业于 2012 年建立了金锗合金化学分析方法锗量测定的企业标准分析方法^[1-2], 样品溶解后采用碘酸钾电位滴定法及 ICP-AES 两种分析手段测定 AuGe 合金中不同含量的 Ge, 较好解决了产品质量的控制。2012 年 3 月中国有色金属工业标准计量质量研究所将该项目列为行业标准研制任务。

《金锗合金化学分析方法》行业标准共分为 2 个部分。第 1 部分 锗量的测定 电感耦合等离子体

发射光谱法, 适用于 AuGe 合金中锗量的测定, 测定范围为 0.5%~5%; 第 2 部分 锗量的测定 碘酸钾电位滴定法, 适用于 AuGe、AuGeNi、AuGeNiCu、AuAgGe、AuAgGeNi 合金中锗量的测定, 测定范围为 5%~30%。

1 金锗合金的溶解和分离方法

1.1 溶解方法

早在 1998 年北京有色金属研究总院申请了金锗合金的溶样方法专利^[10](CN98103054.8)。其特征是, 将待溶解的适宜量的金锗合金样品, 置于密闭溶样器中, 在密闭溶样器中加入盐酸和硝酸的混合酸溶液, 拧紧密闭溶样器的盖子, 置于微波炉内, 同时将盛有适宜量水的容器放入微波炉中, 在微波炉中进行溶解适宜的时间后, 取出密闭溶样器, 进行冷却, 完成溶样。另外, GB/T26292-2010 金锗蒸

发料产品标准^[1]在附录中规定了采用王水在微波炉中溶解样品,使用 ICP-AES 测定金合金中锗,测定范围为 10%~15%。

金的酸溶解条件为氧化剂和含卤素的酸,而锗(IV)与盐酸形成 GeCl_4 ,并于温度 $\geq 86^\circ\text{C}$ 时挥发损失。此前的分析方法中为解决这一问题,在《再生锗原料中锗的测定方法》^[3]中于蒸馏状态下,采用 $\text{FeCl}_3\text{-HCl}$ (或于加热条件下,采用 $\text{NaOH-H}_2\text{O}_2$)溶解样品;在《锗精矿化学分析方法 第 1 部分 锗量的测定 碘酸钾滴定法》^[4]中,采用 NaOH 熔解样品。

关于含锗的金合金样品分解测定,早期文献^[5]采用玻璃封管,于 150°C 烘箱中, $\text{HCl-H}_2\text{O}_2$ 溶解 0.1~0.5 g Au + 5.0~10.0 μg Ge(IV)标准溶液,用抗坏血酸室温还原 Au(III)为 Au(0)与 Ge(IV)分离,分光光度法测定痕量 Ge(IV),结果偏低 10%;还曾尝试用玻璃封管于 150°C 烘箱中, $\text{HCl-H}_2\text{O}_2$ 溶解 0.1 g AuGe₂合金样品,用 ICP-AES 法测定 Ge,结果偏低 30%。Choi 等^[6]报道了测定金焊线痕量 Ge 的方法:采用 PFA 容器室温 DIW-HBr-HNO₃ 消解 24 h,用 ICP-AES 法测定 Ge;Liu 等^[7]报道了含常量 Ge 的 GdSiGe 合金,采用 HF-HNO₃ 消解的方法;Yuetsu 等^[8]报道了 GeCrAlCe 合金采用 H₂SO₄-H₃PO₄-HF-HNO₃ 消解的方法;李莎莎^[9]报道了 GeSn 采用 HCl-HNO₃ 消解低温($<60^\circ\text{C}$)溶解-ICP-AES 测定的方法。

对于 AuGe 合金的溶解和 Ge 的测定,前述标准分析方法存在如下问题:① $\text{FeCl}_3\text{-HCl}$ 、 $\text{NaOH-H}_2\text{O}_2$ 不能溶解含 Ge 的金系列合金样品;② 由于样品的消解或溶解温度(150°C)已超过 GeCl_4 气体的挥发温度,即使于冰箱中冷冻玻璃封管或消化罐,也不能使 GeCl_4 气体完全冷凝为液体,故测得锗的结果偏低;③ Choi 使用的消解试剂 DIW 是未知物,氢溴酸、硝酸影响锗的后续还原和滴定,若加热驱除,则 GeCl_4 气体随之挥发损失;④ 玻璃封管的操作繁琐、费时和危险。

在敞开容器和室温下,盐酸-硝酸能够快速溶解样品,但剩余硝酸严重影响后续锗的还原和测定;若加热驱除硝酸,则导致 GeCl_4 挥发损失。盐酸-过氧化氢能满足金的溶解条件,但于敞开容器中,即使加热也仅能促使过氧化氢分解,并不能溶解样品。经大量实验,采用微波密闭消化罐或聚四氟乙烯消化罐,在室温下,用盐酸-过氧化氢能完全消解或溶解样品,避免 GeCl_4 的挥发损失;后续采用煮沸蒸馏 GeCl_4 ,剩余过氧化氢分解为水,不影响后续锗的还原和测定。最终的标准方法用盐酸-过氧化

氢,微波密闭消解金银锗和金银锗镍样品,聚四氟乙烯消化罐室温溶解金锗、金锗镍和金锗镍铜样品。采用这一方法解决了因 GeCl_4 的易挥发特性与金的酸溶解条件的矛盾。

1.1.1 微波密闭消解条件

分别称取 0.10 g 金银锗、金银锗镍合金样品于微波密闭消化罐中,选择功率 600 W、温度 70°C 、9 mL HCl-2 mL H_2O_2 消解约 5~8 h,样品均溶解完全。选择于前述条件下溶解 5 h。

1.1.2 聚四氟乙烯消化罐室温溶解条件

分别称取 0.10 g 金锗、金锗镍、金锗镍铜合金样品于聚四氟乙烯消化罐中,9 mL HCl-2 mL H_2O_2 室温溶解 6~10 h,样品均溶解完全。选择于前述条件下溶解 6 h。

1.2 基体金(III)及共存元素分离技术

由于金(III)及有色的、具有氧化还原性的共存元素对滴定法测定锗和黄金(III)对 ICP-AES 法测定影响严重,故于测定前需进行分离。

1.2.1 蒸馏分离及装置

利用锗(IV)与 6 mol/L HCl 在温度高于 86°C 形成易挥发 GeCl_4 的特性可以实现 Ge 与合金中其他元素的分离,此法的关键步骤是确保锗(IV)的蒸馏分离和吸收完全。因此设计了一套无泄漏、易于操作的蒸馏装置,用于样品中高含量 Ge ($>5\%$)的分离测定。如图 1 所示。

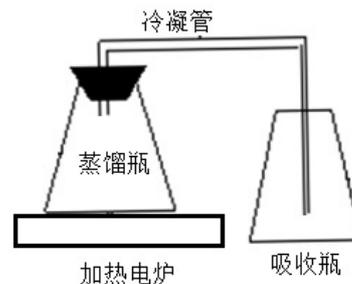


图 1 蒸馏装置示意图

Fig.1 Schematic drawing of distillation

在这一装置中,采用了直型冷凝管,与传统装置蛇型玻璃冷凝管相比,结构简单,不需使用冷缺水。经实际测定验证可满足后续样品滴定分析要求。

1.2.2 GeCl_4 气体挥发损失的考察

用 10 mL 水吸收开启微波密闭消化罐或聚四氟乙烯消化罐时逸出的气体,并用苯芴酮-锗(IV)分光光度法测得吸收气体的溶液中锗(IV)离子的总量 $<$

10 μg 。试验表明,选定的样品分解法引起锆的损失对测定结果的影响可忽略不计。

1.2.3 水合肼还原分离金

对于锆含量低的金合金,采用蒸馏分离时吸收液体积较大,使测定浓度降低,易引起分析误差。经实验,于室温条件下,用水合肼溶液还原金(III)为单质金,沉淀对锆(IV)无吸附。

2 金锆合金中锆的测定方法

2.1 电位滴定法测定锆含量

对于常量锆的测定而言, KIO_3 容量法测定锆结果准确,且测定精矿、原料和渣中锆也有资料介绍。但该法于终点后 15 s 碘淀粉蓝色即褪去,故要求滴定标准溶液或标准样品溶液的速度与待测定样品的一致。在本标准研制中,采用电位指示终点,避免了 KIO_3 滴定法终点不稳定的不足。

2.1.1 样品消解和分离

(1) 将约 0.1 g 金银锆、金银锆镍合金样品于微波密闭消化罐中,加入 9 mL HCl - 2 mL H_2O_2 , 设定消解温度不超过 70°C , 约 5 h 后消解完全;金锆、金锆镍、金锆镍铜合金样品采用聚四氟乙烯消化罐,加入 9 mL HCl - 2 mL H_2O_2 , 于室温溶解 6 h 后消解完全。

(2) 蒸馏分离。将消解后的样品溶液盛于蒸馏瓶中,加入 7 mL H_3PO_3 , 加入 HCl 溶液(1+1)至总体积约 150 mL。分别将冷凝管与蒸馏瓶和接收瓶连接,接收瓶盛有 40 mL H_3PO_3 、15 g NaH_2PO_2 和 10 mL HCl 溶液(1+1),并置于已盛有冰水的塑料槽中。于电炉上加热蒸馏,蒸馏速度约 3 mL/min,蒸馏至余液为总体积的 1/3。取下蒸馏瓶,用少许 HCl 溶液(1+1)洗涤玻璃管内壁和管口,洗涤液合并于接收瓶中。

经合成样实验,测定 10.00 mg 锆,相对误差 $\leq \pm 0.5\%$ 时,以下金属离子(M^+ /mg)不影响蒸馏效果: Au(III)90, Ag(I)50, Pt(IV)、Pd(II)、Al(III)、In(III)、Zn(II)、Ba(II)、Be(II)、Pb(II)、Bi(III)、Cr(III)、Fe(III)、Cu(II)、Ce(III)、Gd(III)、Y(III)、Ti(IV)、Mn(VII)、Se(IV)10, Rh(III)、Si(IV)5, Ir(IV)、As(III)、Sb(III)、Sn(IV)1, H_3PO_3 可抑制 Sb(III)、Sn(IV)的逸出,0.1 g KMnO_4 可抑制 As(III)、Sb(III)的逸出。

(3) 还原。将盛有 Na_2CO_3 饱和溶液的盖氏漏斗与接收瓶连接。于电炉上加热溶液至沸,并保持微沸 30 min。取下,用冷水冷却至约 20°C 。取下

盖氏漏斗。

2.1.2 Ge 的测定

于上述溶液中插入 Pt 指示电极和饱和 KCl 坩汞参比电极,用 KIO_3 标准滴定溶液滴定至电位值突跃最大为终点。

(1) 还原锆(IV)和滴定锆(II)的 HCl 酸度选择。还原 20.00 mg 锆,① 当 HCl 酸度为 3.5~4.5 mol/L 时,锆(IV)完全还原为锆(II),滴定锆(II)的终点敏锐,测得锆量与加入量基本吻合,相对误差 -0.25%~0.20%。② 电位突跃值随 HCl 酸度的增大而增大,当 HCl 酸度分别为 3.5、3.8 和 4.5 mol/L 时,电位突跃值约为 700、100 和 200 mV。选择约 3.8 mol/L HCl 为测定酸度。

(2) 还原锆(IV)次亚磷酸钠用量选择。7~20g 次亚磷酸钠可完全还原 20.00 mg 锆(IV) (更高量未进行实验),相对误差 -0.05%~+0.25%。选择 15g 次亚磷酸钠。

(3) 还原锆(IV) H_3PO_4 用量(或酸度)选择。还原 20.00 mg 锆, H_3PO_4 用量(或酸度)在 25~50 mL (1.5~3.1 mol/L),测得锆量与加入量吻合,相对误差 -0.05%~+0.25%。选择加入 40 mL H_3PO_4 (2.5 mol/L)。

(4) 煮沸还原锆(IV)时间选择。还原 20.00 mg 锆,煮沸 28~40 min,测得锆量与加入量吻合,相对误差 -0.05%~+0.10%。选择煮沸约 30 min。

(5) 终点指示方法影响比较。对淀粉指示和电位指示 2 种终点判定方法进行了比较。结果表明:① 当滴定速度为 0.025~0.15 mL/s 时,2 种终点指示方法测得锆量与加入量基本吻合,但电位指示法的相对误差 (-0.20%~+0.10%)较淀粉指示方法 (-0.99%~+1.09%)小。② 随滴定速度的加快或减慢,终点电位指示方法与测得锆量无关,但终点淀粉指示方法测得锆量相对增加或减少。③ 终点前→终点时→终点后,2 种终点指示方法有不同的现象:电位指示方法在终点附近有电位值变化逐步增大的提示,而淀粉指示方法在终点附近提示不明显。最终选择终点电位指示方法和滴定速度未约 0.025~0.15 mL/s。

(6) 合成样分析。合成样分析结果表明:测定 5~15 mg (相当质量分数 5%~30%)的锆时,绝对误差 -0.06~+0.07 mg,折合样品含量误差为 -0.40%~+0.69%。

2.1.3 实际样品分析

(1) 将金锆、金锆镍、金锆镍铜、金银锆、金

银锗镍合金试料于微波密闭消化罐或聚四氟乙烯消化罐中,按本法进行测定。结果表明:测定 6%~13% 的锗,级差、标准偏差、允许差和相对标准偏差分别为 $\pm 0.05\%$ ~ 0.10% 、 0.0195% ~ 0.0387% 、 0.06% ~ 0.13% 和 0.266% ~ 0.316% 。

(2) 样品加标回收。测定 5~20 mg 的锗标准,回收率 99.34%~100.59%。

2.2 ICP-AES 法测定锗含量

2.2.1 样品消解和分离

(1) 消解。将约 0.1 g 金锗合金样品于聚四氟乙烯消化罐中,加 9 mL HCl-2 mL H₂O₂,于室温密闭分解约 6 h。

(2) 水合肼还原基体金(III)。将试液转入 100 mL 容量瓶中,于室温摇动下逐滴加入 3 mL 水合肼溶液至金(III)完全沉淀为单质 Au,用水稀释至刻度,混匀,静置沉清。

2.2.2 ICP-AES 法测定 Ge 含量

取上清液在 ICP-AES 上进行 Ge 浓度的测定。

(1) 元素分析波长的选择。在 Ge 的次灵敏度线 209.426 nm 处测得锗量的相对误差较小(-0.2224%)。故使用该谱线为锗的分析线。

(2) 浓度线性范围及检出限。实验测得 Ge 检出限为 0.0049 $\mu\text{g/mL}$,线性范围 1~500 $\mu\text{g/mL}$,相关系数 0.9999。针对样品中锗含量 0.5%~5%,选择锗的浓度线性范围 1~50 $\mu\text{g/mL}$ 。

(3) 标准级差溶液。根据测定锗的浓度线性范围,标准级差溶液锗浓度为 0、5.00、10.00、20.00、40.00、50.00 $\mu\text{g/mL}$,介质为 10%盐酸。

2.2.3 样品分析结果

(1) 实际样品分析。分别称取约 0.10 g 金锗合金样品于聚四氟乙烯消化罐中,按本法测定上清溶液中锗含量。测得锗含量平均值为 2.04%,相对标准偏差 0.882%。

(2) 样品加标回收。测定 10~20 $\mu\text{g/mL}$ Ge 标准溶液,回收率 99.32%~100.71%。

3 标准的应用

本标准方法第 1 部分采用盐酸、过氧化氢聚四氟乙烯消化罐室温分解样品,溶解条件温和,且操作简单,成本低廉,最终用 ICP-AES 测定金合金中锗,测定范围为 0.5%~5%;第 2 部分采用盐酸-过氧化氢微波密闭波消解含银样品、室温溶解不含银样品的分解技术,简化蒸馏分离装置技术,采用碘酸

钾滴定、电位发指示终点,满足该合金产品中 5%~30%锗含量的测定。按本标准分析方法可以实现产品质量的有效控制。

参考文献:

- [1] 朱利亚,李光俐,刘文,等. Q/GYB105.1-2012 金锗合金化学分析方法 锗量的测定 碘酸钾电位滴定法[S]. 昆明:贵研铂业股份有限公司,2012.
- [2] 李光俐,朱利亚,刘文,等. Q/GYB105.2-2012 金锗合金化学分析方法 锗量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法[S]. 昆明:贵研铂业股份有限公司,2012.
- [3] 包文东,李贺成,普世坤,等. GB/T 23523-2009 再生锗原料中锗的测定方法[S]. 北京:中国标准出版社,2009.
- [4] 包文东,李贺成,普世坤,等. GB/T 23513-2009 锗精矿化学分析方法 第 1 部分:锗量的测定 碘酸钾滴定法[S]. 北京:中国标准出版社,2009.
- [5] 吴瑞林,洪英. 高纯金中痕量锗的分光光度法测定[J]. 稀有金属材料与工程,1990(2): 64-67.
- [6] Choi Sung Min, Lee Gae Ho, Han Jae Kil. Determination of trace elements of Ge and P in a gold bonding wire by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Bulletin of the Korean Chemical Society, 2008, 29(2): 393-397.
- [7] Liu Pengyu, Li Na, Liu Bing, et. al. ICP-AES determination of germanium in GdSiGe series alloys as magnetic refrigeration material [J]. Journal of Rare Earth, 2007, 25: 377-380.
- [8] Yuetsu Danzaki, Kazuaki Wagatsuma. Prevention of Ge volatilization in the chemical treatment of Ge-Cr-Al-Ce-Sm amorphous alloy for the determination of Ge By ICP-AES [J]. Analytical Sciences, 2002, 18: 847-849.
- [9] 李莎莎,申志云. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定锡锗中间合金中锗[J]. 理化检验:化学分册,2008, 44(8): 732-733.
- [10] Li S, Shen Z. ICP-AES determination of germanium in Sn-Ge intermediate alloy [J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2008, 44(8): 732-733.
- [10] 杨永刚,朱晓光,王永辉,等. GB/T 26292-2010 金锗蒸发料[S]. 北京:中国标准出版社,2009.
- [11] 杨萍,宋永胜,陈云红,等. 金锗合金的溶样方法:中国, CN98103054.8[P/OL]. 2000-02-02