

不同金锡合金中金含量的火试金测定

曾荷峰, 金娅秋*, 甘建壮, 鲁瑞智, 付仕梅, 杨辉, 杨梅英, 钱彦林

(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, 贵研检测科技(云南)有限公司, 昆明 650106)

摘要: 当金锡合金中锡含量超过35%, 直接进行灰吹时, 金、银合粒松散, 不聚珠, 灰皿中存在灰吹残留渣, 导致火试金测定结果偏低。对高含量样品, 研究采用熔炼-灰吹的操作可去除锡干扰, 得到完整的合粒。对不同含量的样品宜选择不同的分金硝酸浓度。根据不同含量采用不同的操作步骤, 测定金锡合金中金的加标回收率为99.74%~100.27%, 方法精密度(*RSD*)为0.021%~0.127%。

关键词: 分析化学; 火试金; 金锡合金; 含锡量; 熔炼-灰吹; 分金

中图分类号: O655.1 **文献标识码:** B **文章编号:** 1004-0676(2019)S1-0130-04

Determination of Gold Content by Fire Assay in Different Au-Sn Alloy

ZENG Hefeng, JIN Yaqui*, GAN Jianzhuang, LU Ruizhi, FU Shimei, YANG Hui, YANG Meiyong, QIAN Yanlin

(State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals,

Sino-Platinum Metals Co. Ltd., Guiyan Detection Technology (Yunnan) Co. Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: When the content of tin in the gold tin alloy is more than 35%, the gold and silver grains are loose and not agglomerated, and there is residual slag in the ash dish, which results in the low result of fire assay. For high content samples, the operation of smelting soot blowing can remove the interference of tin. The complete zygote was obtained. Different concentration of gold and nitric acid should be selected for different samples. Different operation steps were adopted according to different samples. The recovery of gold in gold tin alloy was 99.74%~100.27%, and the precision of the method (*RSD*) was 0.021%~0.127%.

Key words: analytic chemistry; fire assay; Au-Sn alloy; Sn content; melt-blowing in ash; gold partition

金锡合金焊料(Au-20Sn、Au-25Sn、Au-30Sn、Au-50Sn、Au-90Sn等)具有强度高, 抗氧化性能好, 抗热疲劳和蠕变性能优良, 熔点低, 流动性好等特点。由于其性能优良, 可靠性高, 无污染, 使其成为光电子封装的最佳焊料^[1]。随着光电子器件的快速发展, 需求也越来越大。已逐渐被越来越多的人认识和应用。

金锡合金焊料中金量测定有电位滴定法^[2]和火试金重量法测定^[3-4]。火试金测定取样量较大、方法准确稳定、测定结果准确可靠。在火试金测定锡含量较高(锡含量>35%, 质量分数, 下同)的样品时, 金的含量测定值偏低。

本文报告了在行业标准^[5]研制过程中对不同的金锡合金, 研究不同锡含量对试金测定的影响并寻求解决办法的主要过程。

1 实验

1.1 主要仪器与试剂

1.1.1 设备

箱式高温炉(最高使用温度1000℃); 天平(感量0.01 mg); 碾片机(可碾厚度0.1 mm)。

1.1.2 试剂与材料

纯银(99.99%, 质量分数, 下同); 铅粒(99.99%);

收稿日期: 2019-08-19

第一作者: 曾荷峰, 男, 助理工程师, 研究方向: 贵金属化学分析。E-mail: zhf@ipm.com.cn

*通讯作者: 金娅秋, 女, 高级工程师, 研究方向: 贵金属化学分析。E-mail: JYQ@ipm.com.cn

纯金标样(99.99%); 铅箔(99.99%)。硝酸(1+1); 硝酸(2+1); 硝酸(3+1); 硝酸(1+3); 冰乙酸(1+1)。火试金配料包括: 碳酸钠(工业纯, 粉状); 氧化铅(工业纯, 粉状); 硼砂(工业纯, 粉状); 二氧化硅(工业纯, 粉状); 面粉; 覆盖剂(6+2+1); 6 份碳酸钠与 2 份硼砂、1 份二氧化硅混合; 混合剂(10+1); 10 份氧化铅与 1 份面粉混合。

火试金用材料包括: 瓷坩埚(30 mL); 瓷坩埚(50 mL); 分金篮(用 0.5~1.0 mm 不锈钢片(或铂金网)制成); 灰皿(骨灰皿或氧化镁灰皿)。

1.2 实验步骤

主要实验步骤如行业标准^[5]所述, 以下主要介绍原则性环节。

1.2.1 锡含量较高(锡含量 $\geq 35\%$)的样品

金锡合金中锡含量 $\geq 35\%$ 的合金试料需要先熔炼氧化掉锡和其他杂质^[6]。称取试样 0.3 g(精确至 0.01 mg)置于 30 mL 瓷坩埚中, 加入试料中含量约 2.5 倍的纯银, 10 g 铅粒、20 g 混合剂, 搅拌均匀, 表面盖上约 4 g 覆盖剂, 置于 900℃ 高温炉内, 关闭炉门 10 min 内升至 930℃ 保持 20 min。取出冷却后,

去掉熔渣使铅扣与熔渣分离, 将铅扣捶成立方体。

1.2.2 低锡含量样品($\omega_{\text{Au}} \leq 35\%$)

称取试样 0.3 g, 精确至 0.01 mg, 每份试样加入纯银, 使其金银比例约为 1:2.5, 加入 10 g 铅粒, 用铅箔(重约 5 g)包裹成球形。

1.2.3 灰吹、分金

将 1.2.1 所得铅扣与 1.2.2 包裹体放入 950℃ 预热 20 min 的灰皿中。待试料熔铅脱膜全部熔化后, 稍微打开炉门通风, 在 920℃ $\pm 10^\circ\text{C}$ 进行灰吹。待出现光辉点后关闭炉门切断电源, 炉温降至 750℃ 取出灰皿冷却。冷却后将得到的金银合金珠放入 30 mL 瓷坩埚中, 用冰乙酸(1+1)低温加热(100℃)15 min, 用水洗净、退火、碾片、硝酸分金、称重最终得出试料的准确金含量。

2 结果与讨论

2.1 试样熔炼与否的选择

不同锡含量样品直接灰吹和熔炼后灰吹的对比实验结果如表 1 所列。

表 1 直接灰吹和熔炼-灰吹测定结果对比

Tab.1 Analytical results comparison between direct ash blowing and smelt-ash blowing

试样	直接灰吹			熔炼后灰吹		
	$\omega_{\text{Au}}/\%$	$\bar{\omega}_{\text{Au}}/\%$	结果描述	$\omega_{\text{Au}}/\%$	$\bar{\omega}_{\text{Au}}/\%$	结果描述
Au-20Sn	80.083, 80.075, 80.101, 80.080, 80.086	80.085	灰吹后得到完整金银合金颗粒, 灰皿干净, 测定结果准确。	-	-	-
Au-30Sn	70.001, 70.101, 70.026, 69.998, 70.092	70.044	灰吹后得到完整金银合金颗粒, 灰皿干净, 测定结果准确。	-	-	-
Au-50Sn	48.136, 46.233, 47.164, 48.236, 44.377	46.829	灰吹后得到金银合金颗粒、不聚珠, 灰皿中有残留渣, 所得结果偏低。	50.106, 50.096, 50.123, 50.101, 50.111	50.107	结果准确
Au-90Sn	9.132, 8.925, 8.563, 7.933, 8.726	8.656	灰吹后得到金银合金颗粒、不聚珠, 灰皿中有残留渣, 所得结果偏低。	9.995, 9.999, 10.021, 10.007, 10.015	10.007	结果准确

从表 1 可以看出, 含锡量过高时, 金锡合金直接灰吹难以完全氧化成金银合金粒, 灰皿中有残留熔渣, 造成金分析结果偏低。实验结果表明, 金锡合金中锡量大于 35% 的试料都需进行熔炼造渣后进行灰吹。

2.2 试金珠金银合粒分金酸度的控制试验

金锡合金试料经过灰吹、清洗、退火、碾片后进行分金, 分金操作需进行 3 次^[5]。分金过程中分金的酸度控制会影响最终的测定结果, 第一次分金酸度的控制尤为重要, 表 2 列出了第一次分金的酸

度实验结果。根据表 2 结果, 金含量 $\leq 10\%$ 的金银合金卷第一次分金酸度应选用(1+3)硝酸为宜, 金含量 $> 10\%$ 的金银合金卷第一次分金酸度选用(1+1)硝酸为宜。

2.3 试样分析结果

称取多份不同牌号的金锡合金试料, 按上述实验选取最宜条件加入试剂、熔炼、灰吹、分金、测定。结果列于表 3。由表 3 可知, Au-20Sn 直接灰吹测定的相对标准偏差(RSD)为 0.021%; Au-50Sn 和 Au-90Sn 试料熔炼后再灰吹, 测定金含量的 RSD

分别为0.021%和0.127%。

2.4 方法的对照试验

将本方法与电位滴定法^[2]进行比对。结果(表4)表明,火试金重量法测定金锡合金中的金量,结果精密度好、方法准确。

2.5 样品加标回收率

样品加入纯金标准回收试验结果见表5。从表5可以看出,不同牌号金锡合金试料的加标回收率在99.74%~100.27%之间。满足试样分析测定要求。

表2 第一次分金的酸度选择

Tab.2 Choice of acidity in first cycle of gold partition

酸度 ($V_{\text{硝酸}}+V_{\text{水}}$)	合金牌号	ω_{Au} 测定值/%	结果描述
1+1	Au-90Sn	9.736, 9.635, 9.812	酸度过高, 金卷分散, 损失严重。
	Au-50Sn	50.096, 50.110, 50.131	结果准确, 适宜选做第一次分金酸度。
	Au-20Sn	80.094, 80.101, 80.086	结果准确, 适宜选做第一次分金酸度。
1+3	Au-90Sn	10.000, 9.995, 10.009	结果准确, 适宜选做第一次分金酸度。
	Au-50Sn	50.423, 50.452, 50.312	酸度过低, 金银卷中银溶解较少, 结果偏高。
	Au-20Sn	80.481, 80.368, 80.411	酸度过低, 金银卷中银溶解较少, 结果偏高。
1+4	Au-90Sn	10.101, 10.093, 10.031	结果较好。
	Au-50Sn	50.512, 50.607, 50.813	分金酸度过低, 金银卷中银溶解较少, 结果偏高。
	Au-20Sn	80.607, 80.512, 80.489	分金酸度过低, 金银卷中银溶解较少, 结果偏高。
3+2	Au-90Sn	9.621, 9.542, 9.461	分金酸度过高, 金卷分散, 损失严重, 结果偏低。
	Au-50Sn	49.891, 49.761, 49.985	分金酸度偏高, 部分金剥落成碎金, 结果偏低。
	Au-20Sn	79.856, 79.905, 79.887	分金酸度偏高, 部分金剥落成碎金, 结果偏低。
2+1	Au-90Sn	9.541, 9.321, 9.212	分金酸度过高, 金卷分散, 损失严重。
	Au-50Sn	49.532, 49.861, 49.321	分金酸度过高, 金卷分散, 结果偏低。
	Au-20Sn	79.521, 79.643, 79.621	分金酸度过高, 金卷分散, 结果偏低。

表3 试样分析结果

Tab.3 Sample analysis results

样品	ω_{Au} 测定值	$\bar{\omega}_{\text{Au}}$	RSD
Au-90Sn	10.021, 10.019, 10.015, 10.000, 9.999, 10.021, 9.995, 10.009, 10.016, 9.989, 9.988	10.007	0.127
Au-50Sn	50.114, 50.096, 50.106, 50.128, 50.120, 50.106, 50.093, 50.123, 50.104, 50.101, 50.126	50.111	0.024
Au-20Sn	80.121, 80.106, 80.083, 80.119, 80.075, 80.101, 80.086, 80.080, 80.101, 80.078, 80.081	80.094	0.021

表4 方法对照试验

Tab.4 Comparison of different method

测定方法	样品牌号	称取量/g	ω_{Au} 测定值/%	$\bar{\omega}_{\text{Au}}$ /%	RSD/%
电位 滴定法	Au-90Sn	0.15	9.985, 9.998, 10.010, 10.007, 10.035, 10.026, 9.999	10.009	0.170
	Au-50Sn	0.25	50.203, 50.098, 50.103, 50.150, 50.162, 50.110, 50.200	50.147	0.089
	Au-20Sn	0.20	80.232, 80.102, 80.302, 80.018, 80.089, 80.210, 80.097	80.150	0.120
火试金 重量法	Au-90Sn	0.30	10.009, 10.010, 10.006, 10.008, 10.016, 10.019, 10.008	10.011	0.046
	Au-50Sn	0.30	50.106, 50.096, 50.114, 50.101, 50.105, 50.106, 50.139	50.110	0.028
	Au-20Sn	0.30	80.129, 80.093, 80.106, 80.091, 80.076, 80.113, 80.101	80.101	0.021

表 5 加标回收实验

Tab.5 Recoveries of standard addition

试样	本底值/g	加入金量/g	测得金量/g	回收率/%
Au-90Sn	0.03040	0.05218	0.08249	99.83
	0.03173	0.10124	0.13302	100.05
	0.03052	0.15217	0.18299	100.19
Au-50Sn	0.16109	0.05376	0.21472	99.76
	0.15509	0.10642	0.26161	100.01
	0.15169	0.15920	0.31119	100.19
Au-20Sn	0.24007	0.05354	0.29347	99.74
	0.24549	0.10301	0.34878	100.27
	0.24232	0.15420	0.39667	100.10

3 结论

金锡合金中锡含量较高，用直接灰吹难以完全氧化成金银合金粒，灰皿中有残留熔渣，造成金分析结果偏低。研究表明：

1) 锡含量 $\geq 35\%$ 的金锡合金，采用先熔炼、后灰吹的方式，可以氧化去除锡，避免金的损失，从而获得准确的测定结果。

2) 样品锡含量 $\leq 10\%$ 时，金银合金卷第一次硝酸分金宜采用(1+3)硝酸；样品锡含量 $>10\%$ 时，金

银合金卷第一次硝酸分金宜采用(1+1)硝酸。

3) 按本法测定，样品中金含量测定加标收视率为 99.74%~100.27%，相对标准偏差(RSD)为 0.021%~0.127%。满足不同含量金锡合金中金含量测定的要求。

参考文献：

- [1] 刘泽光, 陈登权, 罗锡明, 等. 微电子封装用金锡合金钎料[J]. 贵金属, 2005, 26(1): 62-65.
- [2] 全国有色金属标准化技术委员会(SAC/TC 243). 金化合物分析方法 金量的测定 硫酸亚铁电位滴定法: YS/T 645-2007[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [3] 管有祥, 温结胜, 甘建壮, 等. 火试金测定锡铅金铋合金中金含量[J]. 贵金属, 2005, 26(4): 31-34.
- [4] 甘建壮, 管有祥, 李楷中, 等. 火试金法测定金锡合金中金含量[J]. 贵金属, 2008, 29(4): 34-36.
- [5] 全国有色金属标准化技术委员会(SAC/TC 243). 金锡合金化学分析方法 第 1 部分: 金量的测定 火试金重量法: YS/T 1120.1-2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- [6] 布格比 E E. 试金分析[M]. 龚心若, 译. 北京: 地质出版社, 1960, 67-72.