内标控制-ICP-AES 法测定镍铂合金中铂含量

赵万春, 李秋莹*, 孙 祺, 赵文虎, 杨 辉

(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: 镍铂合金中铂含量的准确测定是生产物料金属平衡考察和交易中的重要指标, 以往常采用稀释后用 ICP-AES 进行测定, 但是该法稀释过程易引入误差。采用钇内标测定控制, 试样以盐酸-硝酸溶解后, 在 15% 的盐酸介质中, 用 ICP-AES 法测定镍铂合金中铂含量。对谱线选择, 基体镍的影响, 仪器最佳测定条件等进行实验, 建立了一种 ICP-AES 法准确测定镍铂合金中铂含量的方法。方法的检出限($\mu\text{g/mL}$)为 0.029(Pt 204.937)、0.046(Pt 299.797)、0.035(Pt 265.945), 测定范围为: 1.0%~15.0%, 加标回收率为: 99.1%~101.6%, 相对标准偏差(RSD)<1%。方法准确、快速、简便。结果与滴定法测定的结果吻合。

关键词: 内标控制; 电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES); 镍铂合金; 铂
中图分类号: O657.31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2023)S1-0138-04

Internal standard control-determination of platinum content in Ni-Pt alloy by ICP-AES

ZHAO Wanchun, LI Qiuying*, SUN Qi, ZHAO Wenhui, YANG Hui

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

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

Abstract: Accurate determination of platinum content in nickel-platinum alloy. It is an important index in material balance inspection and trade. In the past, diluted Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy were used, but the dilution process of this method is easy to introduce error. Yttrium internal standard measurement control. The sample was dissolved by hydrochloric acid and nitric acid, in 15% hydrochloric acid medium. The method of Accurate determination of platinum content in Ni-Pt alloy target by ICP-AES is established. the influencing factors, including the line selection, effect of matrix nickel, instrument determination conditions, were been experimented. The detection limits ($\mu\text{g/mL}$) of the method were 0.029 for (Pt 204.937), 0.046 for (Pt 299.797), 0.035 for (Pt 265.945). The determination levels of the platinum in the range from 1.00% to 15.00%. The standard recoveries are from 99.1% to 101.6%, RSD<1%. The method is accurate, fast and simple. The results were in good agreement with those obtained by Titrimetric determination.

Key words: internal standard control; inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES); nickel-platinum alloy; platinum

镍铂合金靶材广泛应用于半导体工业中, 成为保证半导体器件性能和发展半导体技术的关键材料。镍与铂同属过渡族金属, 其中镍表现为铁磁性, 铂表现为顺磁性, 因此随铂含量的增加, Ni-Pt 合金

磁性减弱, 由铁磁性向顺磁性转变, 因铂含量的增加能够提高薄膜的高温稳定性, 并且改善界面形貌, 减少侵占缺陷。所以不同铂含量的镍铂合金靶材在半导体制造工艺中发挥了重要作用^[1], 因此, 材料

收稿日期: 2023-07-24

基金项目: 国家标准制定任务(20213153-T-610)

第一作者: 赵万春, 男, 工程师; 研究方向: 贵金属化学分析; E-mail: zhaowanchun@catarc.ac.cn

*通信作者: 李秋莹, 女, 正高级工程师; 研究方向: 贵金属化学分析; E-mail: liqiuyun0922@163.com

研究和生产经营人员都需要更快速、更准确的掌握其中铂元素的含量。铂含量的准确测定,是保证公平、公正交易的前提条件。也为产品提供质量保障,减少交易纠纷。镍铂合金靶材按铂含量分有 7 个产品牌号^[2]: NiPt3、NiPt5、NiPt10、NiPt15、NiPt30、NiPt45、NiPt60, 要求的铂质量分数为(%): 3±0.5、5±0.5、10±1、15±1、30±1、45±1、60±1.5。

目前铂的测定方法有重量法^[2]、滴定法^[3-4]、电感耦合等离子体原子发射光谱法^[5-6]等。重量法、滴定法准确度高,适用于高含量铂的分析;分光光度法测定铂需使用有机萃取试剂,污染环境。ICP-AES 具有分析速度快、灵敏度高、线性范围宽、基体效应小等特点,被广泛应用于贵金属^[7]的分析中。镍铂靶材^[2]附录 A 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定镍铂靶材中铂的含量,该文无内标控制,铂含量大于 5%以上采用稀释后测定,稀释过程易引入误差;颜京等采用电感耦合等离子体原子发射光谱法测定镍基高温合金中铂、钯含量^[6],该文采用基体匹配法测定,基体匹配法高纯金属难得到,操作繁琐,应用不广。

本文采用钯内标测定控制,盐酸与硝酸溶解样品,建立电感耦合等离子体原子发射光谱准确快速测定镍铂合金靶材中铂含量的方法。对测定谱线,基体镍影响,仪器最佳工作条件等进行优化选择,以提高方法准确度和精密性。

1 实验部分

1.1 仪器及其工作参数

Avio500 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪(美国 PE 公司)。

工作条件:分析功率为 1.3 kW,辅助气流量为 0.2 L/min,载气流量为 0.8 L/min,冷却气流量为 15 L/min,样品提升量为 1.5 mL/min;径向观测;峰面积积分;预燃时间为 35 s,积分时间为 5 s。

1.2 主要试剂

铂标准贮存溶液: 1.000 mg/mL (10%盐酸介质);钯内标溶液: 2.000 mg/mL (10%盐酸介质)。均采用高纯物质自行配制。

铂标准级差溶液: 0.00、5.00、10.00、25.00、50.00、75.00 μg/mL (15%盐酸介质),用标准贮存溶液逐级稀释配制。

盐酸、硝酸均为分析纯;氩气: φ(Ar)=99.99%;实验用水为去离子水。

1.3 实验方法

称取 0.10 g (精确至 0.0001 g)样品至 100 mL 烧杯中,加入 10 mL 盐酸、2 mL 硝酸,置于电热板上,加热溶解。溶解完全后,冷至室温,用水转入 100 mL 容量瓶中,加入 10 mL 盐酸,1.00 mL 钯内标溶液,用水稀释至刻度,混匀。

当铂质量分数大于 5%时,用水转入 250 mL 容量瓶中,加入 20 mL 盐酸,2.50 mL 钯内标溶液,用水稀释至刻度,混匀。

在选定的仪器工作条件下,依次测定铂标准级差溶液和样品溶液的强度值,计算机绘制校准曲线并自动打印出结果。

2 结果与讨论

2.1 仪器工作条件的选择

本方法采用径向观测,保持观测高度为线圈上方 15 mm 和泵提升速度为 1.5 mL/min 不变,通过铂标准级差溶液做工作曲线,改变分析功率(1.1~1.3 kW)、辅助气流量(0.15~0.3 L/min)、载气流量(0.7~0.9 L/min),观测在铂元素分析线的波长处,考察上述参数的变化,对 NiPt5 测定的质量浓度值影响情况。

结果表明:改变上述参数对铂质量浓度值测定影响不大,但是改变载气流量时雾化器实际压力变化很大。最终确定仪器最佳工作条件为:分析功率为 1.3 kW,辅助气流量为 0.2 L/min,载气流量为 0.8 L/min。

2.2 镍基体干扰及分析线选择

考察了镍基体对待测元素铂的干扰,配制镍基体质量浓度分别为 0.1、0.3、0.5、0.7、1 mg/mL。用铂标准级差溶液绘制校准曲线后,在铂分析线处对上述镍基体溶液进行测定,测定结果列于表 1。

表 1 镍基体对铂不同分析线测定结果的影响

元素	波长	Pt 测定值				
		Ni: 0.1 mg/mL	Ni: 0.3 mg/mL	Ni: 0.5 mg/mL	Ni: 0.7 mg/mL	Ni: 1.0 mg/mL
Pt 204.937		-0.016	-0.0061	-0.029	-0.0092	0.024
Pt 299.797		-0.050	-0.030	-0.0041	0.0061	0.057
Pt 265.945		-0.027	-0.0023	0.044	0.088	0.15
Pt 214.423		0.047	0.18	0.24	0.37	0.51

从表 1 可以看出, 镍基体浓度在 0.1~1 mg/mL 之间, 对 Pt204.937nm、Pt299.797nm 和 Pt265.945nm 没有影响; 镍基体浓度在 0.3~1 mg/mL 之间, 对 Pt214.423nm 有一定影响, 所以铂分析线推荐选择 Pt204.937nm、Pt299.797nm 或 Pt299.797nm。

2.3 酸度的选择

盐酸的引入会使分析试液的提升速率和测定元素的谱线强度发生变化, 从而影响测定结果。考察了 5%、10%、15% 和 20% 的盐酸浓度对测定元素的影响。结果表明, 随着酸度的变化, 铂元素的测定值也随之变化, 用 5% 盐酸的测定值最大, 而 10%~20% 盐酸对铂元素测定影响不大, 为了保证标准溶液储存时间长一些, 本实验选择 15% 盐酸为标准溶液和样品溶液介质。

表 2 校准曲线的线性范围、线性回归方程、相关系数和检出限

Tab.2 Linear range, linear regression equation, correlation coefficient of calibration curve and detection limit

元素	波长/nm	线性范围/($\mu\text{g/mL}$)	线性回归方程	相关系数	检出限/($\mu\text{g/mL}$)
Pt	204.937	5.00~100.00	$y = -1.5 + 153.1x$	0.99999	0.029
Pt	299.797	5.00~100.00	$y = -21.1 + 331.1x$	0.99999	0.046
Pt	265.945	5.00~100.00	$y = -23.8 + 880.2x$	0.99999	0.035

2.6 加标回收试验

通过加标回收来验证方法的准确度。称取 0.10 g NiPt5 样品 7 份, 按照实验方法处理后定容 200 mL, 3 份为本底值, 其余 4 份加入不同质量浓度铂元素, 结果列于表 3。从表 3 计算得到的加标回收率为 99.1%~101.6%。

2.7 精密度试验

平行称取 NiPt5、NiPt15 样品各 11 份, 按照实验方法处理测定 Pt 的质量分数%, 并进行精密度统计, 结果列于表 4。从表 4 得出精密度 $RSD < 1\%$ 。

2.8 实际样品分析

称取不同牌号的 NiPt5、NiPt15 样品, 按照实验方法处理后, ICP-AES 法测定 Pt 的质量分数, 并与滴定法^[3]进行了比较, 结果列于表 5, 从表 5 得出: ICP-AES 法测定结果与标称值、滴定法结果相符, 表明本法测定结果可靠。

2.4 背景干扰更正

光谱仪有自动背景校正功能 用合成样或试样进样做光谱图。根据计算机屏幕上所显示的每条谱线子陈列图及标识的谱线, 背景与校正后的强度值, 在谱线峰两侧选择背景扣除的最低值波长位置, 并输入计算机分析时自动进行背景校正。

2.5 校准曲线和检出限

按照仪器设定的工作条件对标准级差溶液系列进行测定, 以待测元素铂的质量浓度为横坐标, 发射强度为纵坐标, 绘制校准曲线, 线性范围、线性回归方程和相关系数见表 2。在仪器最佳条工作件下对空白溶液连续测定 11 次, 以 3 倍标准偏差计算铂的检出限, 结果列于表 2。

表 3 加标回收试验结果

Tab.3 Recovery of standard addition

元素/波长	测定值 /($\mu\text{g/mL}$)	加入量 /($\mu\text{g/mL}$)	测定总值 /($\mu\text{g/mL}$)	回收率/%
Pt 204.937	24.96	10.00	34.87	99.1
		20.00	45.09	100.6
		30.00	55.05	100.3
		40.00	65.59	101.6
Pt 265.945	24.99	10.00	35.05	100.6
		20.00	45.23	101.2
		30.00	55.26	100.9
		40.00	65.65	101.6
Pt 299.797	24.91	10.00	34.86	99.4
		20.00	45.06	100.7
		30.00	54.97	100.2
		40.00	65.52	101.5

表 4 精密度试验结果 ($n=11$)Tab.4 Results of precision test ($n=11$)

/%

元素/波长	Pt 测定值	Pt 平均值	RSD
NiPt5 Pt204.937	5.004, 4.964, 4.997, 4.989, 4.994, 4.893, 4.992, 4.961, 4.921, 4.968, 4.953	4.967	0.696
NiPt5 Pt299.797	4.976, 4.961, 4.937, 4.936, 4.952, 4.955, 4.866, 4.904, 4.868, 4.914, 4.919	4.926	0.735
NiPt5 Pt265.945	5.019, 5.007, 5.001, 4.976, 4.990, 4.990, 4.919, 4.946, 4.914, 4.997, 4.972	4.976	0.706
NiPt15 Pt204.937	14.965, 15.036, 15.033, 15.042, 14.954, 14.953, 15.053, 14.994, 14.925, 14.962, 15.038	14.998	0.305
NiPt15 Pt299.797	14.912, 15.077, 14.810, 14.953, 15.030, 14.942, 15.025, 14.939, 14.934, 14.894, 14.840	14.941	0.536
NiPt15 Pt265.945	14.982, 15.018, 14.990, 14.880, 14.940, 15.109, 14.953, 15.030, 14.942, 15.093, 15.088	15.002	0.487

表 5 样品 Pt 含量分析结果

Tab.5 Pt content analytical results of samples

/%

样品编号	标称值	本法	滴定法
NiPt5 211208-2A	5.0	4.97	5.01
NiPt5 211214-1A	5.0	4.96	4.95
NiPt5 211217-1A	5.0	4.96	4.97
NiPt5 220208-3A	5.0	4.98	4.96
NiPt15 211215-1A	15.0	14.97	14.98
NiPt15 220119-2A	15.0	14.99	14.96
NiPt15 220120-1A	15.0	15.04	15.02
NiPt15 220120-2A	15.0	15.11	15.15

3 结论

1) 本文采用钯内标测定控制,较好地克服了仪器漂移引起的误差;建立了 ICP-AES 法准确快速测定镍铂合金靶材中铂含量的方法。

2) 对测定谱线,基体镍影响,仪器最佳测定条件等进行优化选择,提高了方法准确度和精密度。采用 NiPt5 样品加标回收,加标回收率为: 99.1%~101.6%,满足镍铂合金中铂测定的要求。

3) 采用 NiPt5、NiPt15 样品做精密度试验,精密度结果<1%,与滴定法进行比较,结果一致。用于实际样品分析,结果满意。

参考文献:

- [1] 王一晴,郭俊梅,管伟明,等. 镍铂合金溅射靶材在半导体制造中的应用及发展趋势[J]. 贵金属, 2016, 37(3): 87-92.
- [2] 全国有色金属标准化技术委员会(SAC/TC 243). 镍铂靶材: YS/T937-2013[S]. 北京: 中国标准出版社, 2013.
- [3] 全国有色金属标准化技术委员会(SAC/TC 243). 贵金属合金化学分析方法 金、铂、钯合金中铂量的测定 高锰酸钾电流滴定法: GB/T 15072. 3-2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [4] 全国有色金属标准化技术委员会(SAC/TC 243). 铂合物化学分析方法 铂量的测定 高锰酸钾电流滴定法: YS/T 646. 1-2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- [5] 刘伟,刘文,吴喜龙,等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)快速测定砂铂矿中的铂、铱、钌、铑、钯和金含量[J]. 中国无机分析化学, 2013, 3(S1): 7-9.
- [6] 颜京,蒙益林,高帅,等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定镍基高温合金中铂、钯含量[J]. 分析仪器, 2022, 14(1): 14-17.
- [7] 全国有色金属标准化技术委员会(SAC/TC 243). 钯炭化学分析方法 钯量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法: YS/T 1072-2015[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015.