

惰气熔融红外吸收法测定高纯金中痕量氧

唐一川¹, 崔彦杰¹, 张见营¹, 何升², 周涛^{1*}, 吴冰¹

1. 中国计量科学研究院, 北京 100029

2. 核工业北京地质研究院, 北京 100029

摘要 在采用全杂质元素扣除法进行纯度计算时, 痕量氧对高纯金的纯度测定具有明显影响, 而以往的杂质扣除法不计算氧等非金属元素, 使得纯度测定结果缺乏说服力。通过建立惰气熔融红外吸收法, 测量高纯金纯度标准物质中痕量氧含量, 同时采用二次离子质谱法进行了方法比对, 确保测量结果的可靠性。优化了氧氮氢分析仪的测量参数, 确定了最佳工作条件: 吹扫时间 35 s, 分析延迟 75 s, 排气周期 2, 排气时间 25 s, 排气功率 4 500 W, 分析功率 4 000 W; 选择金属锡作为助熔剂, 通过氧释放实验确定金锡比为 5:3, 对金样品进行二次测量发现氧残留与空白一致, 说明锡粒的加入可以促进金中氧的释放, 从而解决了金中氧释放不完全的难题; 对锡粒进行反复脱氧, 降低空白, 获得了稳定的测量空白, 方法定量限达到 0.1 mg·kg⁻¹; 采用碳酸钠纯度标准物质对氧氮氢分析仪进行了校正, 校正系数为 1.012, 同时氧的加标回收率在 95%~105%之间, 验证了测量方法的可靠性并保证了测量结果的溯源性。将高纯金制备成树脂靶件, 在二次离子质谱仪中以 Cs⁺ 作为一次离子源, 光阑 400 μm, 离子束强度为 3 nA, 束斑大小约 20 μm, 栅格扫描大小为 10 μm, 二次离子光路光阑为 400 μm, 质量分辨率约为 2 400, 经过溅射和电离, 采集¹⁶O⁻和¹⁸O⁻离子流, 以 SRM685 高纯金标准物质作为测量标准, 通过标准、样品的循环测量, 以标准和样品的离子强度对比计算含氧量。采用两种方法的测量结果分别为(1.1±0.3)和(0.9±0.3) mg·kg⁻¹, 两个结果在不确定度范围内一致, 对测量不确定度的评定表明其主要来源为测量重复性, 最终确定高纯金纯度标准物质中痕量氧含量为(1.0±0.4) mg·kg⁻¹。测量方法的建立实现了高纯金中痕量氧的准确测定, 为痕量氧测量和高纯金及其他高纯金属纯度标准物质的研制提供了有效的技术手段。

关键词 高纯金; 氧; 惰性气体熔融红外吸收法; 二次离子质谱

中图分类号: O657.33 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)02-0622-05

引言

黄金是一种广受欢迎的贵金属, 长期以来被用作货币金属和珠宝, 它密度高、抗腐蚀, 是延展性最好的金属之一, 同时具有良好的导热性和导电性。纯度达到 99.999% 的黄金一般称为高纯金, 主要用于溅射靶材及半导体器件和大规模集成电路, 而且随着纯度的提高, 物理特性更加显著。高纯金对红外线的反射能力接近 100%, 极易加工成超薄金箔、微米金丝和金粉; 容易电镀到金属、陶瓷及玻璃的表面, 可制成超导体与有机金等, 在高新技术产业如电子技术、通讯技术、宇航技术、化工技术、医疗技术等有着广泛的应用, 同时高纯金在标准物质研究中也用作金元素校准溶液的制

备原料。

高纯金的纯度测量需要采用扣除杂质的方法, 通常情况下, 生产厂商宣称的纯度是扣除部分金属杂质元素总量, 由于氧在金中的溶解度极低, 常常忽略了痕量非金属杂质元素的含量, 例如在国标 GB/T 25933—2010《高纯金》中规定了高纯金中 21 种杂质元素总量的扣除。对于国际黄金交易中纯度 99.95% 的黄金, 基于冶炼提纯过程, 不考虑痕量的非金属杂质含量是可行的, 但对于纯度 99.999% 以上的高纯金, 痕量非金属对纯度的影响明显增大, 因此要获得计量学意义上“真实的纯度”, 需要采用全杂质元素扣除法进行纯度计算, 必须对非金属痕量杂质进行准确测定。从高纯金属纯度标准物质如高纯铜 GBW02142 和高纯硅 GBW02143 中杂质元素的含量分布, 可以看出氧元素对纯度量值和不确定度

收稿日期: 2021-01-13, 修订日期: 2021-02-04

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFF0205802)资助

作者简介: 唐一川, 1984 年生, 中国计量科学研究院助理研究员

* 通讯作者 e-mail: zhoutao@nim.ac.cn

e-mail: tangych@nim.ac.cn

评定存在不可忽视的影响。

目前,对于金属中痕量氧元素的测量可选择的方法较少,通常是采用惰性气体熔融红外吸收法,国内外已有报道^[1-5],早期报道有采用脉冲色谱法测定无氧铜中微量氧的研究^[6]等。美国标准技术研究院(NIST)上世纪 80 年代研制的高纯金标准物质,证书中痕量氧含量为 $2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,采用真空熔融色谱法进行测定,但未见方法报告。二次离子质谱(SIMS)灵敏度很高,在采用 Cs^+ 源时,可以用于分析材料中的痕量氧,是国际半导体协会认可的太阳能级硅中氧含量的推荐测量方法。由于 SIMS 的定量分析需要相同基体的标准物质,因此大多数是材料表面分析和深度剖析的相对测量或者是氧同位素测量研究,未见有金中氧的定量分析报道。例如, Kobayashi 等^[7]采用飞行时间-SIMS 分析了两步硅化过程中形成的 Ni-2Si 和 Ni-Si 薄膜中氧的分布; Nakagawa 等^[8]采用二次离子质谱对金刚石薄膜中的氧含量进行了测量,随着深度增大,背景降低,而来自金刚石中氧的强度逐渐增强; Suzuki 等^[9]采用 X 光电子能谱 XPS 和 SIMS 对 Fe-Al 合金在不同氧分压下退火时形成的表面氧化层进行了表征, SIMS 深度分布显示,在低氧分压下高温退火的样品表面覆盖着一层厚度约为 50 nm 的 Al_2O_3 薄膜,在氧分压较高的退火条件下,氧的深度分布与铝的深度分布有关; Karolewski 等^[10]用二次离子质谱研究了 CO 和 O_2 吸附在 Cu/Ni(100) 表面上对二次离子产率(Cu^+ , Ni^+)的增强作用; Oleszek 等^[11]采用二次离子质谱和 X 射线衍射对镀层进行了表征,研究了氧浓度对硼片电阻、少子寿命和器件性能的影响。

综上所述,未见 99.999% 以上高纯金中痕量氧定量测量的报道。本文采用惰气熔融红外吸收法,以锡作为助熔剂,对锡粒中空白做优化处理,并确定金锡比,准确测定了高纯金中的痕量氧含量,同时采用二次离子质谱法,以 SRM685 高纯金标准物质作为校正样品,测定了高纯金中的痕量氧含量,比较两种方法测量结果,建立高纯金中痕量氧含量的测量方法,为高纯金纯度标准物质(GBW02793)的研制提供技术支持。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

TCH600 型氧氮氢分析仪(美国力可公司):配备脉冲电极加热炉、高纯氮气保护系统、非色散红外检测系统和热导检测系统,可同时测定金属中氧、氮、氢含量;CAMECA IMS-1280HR 型二次离子质谱仪(法国 CAMECA 公司),配备 2 个一次离子源(氧源和铯源)和电子枪,2 个法拉第杯,5 个 EM 接收器的多接收器检测系统,质量分辨率达到 40 000。

高纯金纯度标准物质(GBW02793,中国计量科学研究院);碳酸钠纯度标准物质(GBW06101,中国计量科学研究院);高纯金标准物质(SRM685,美国 NIST);标准坩埚(高纯石墨,LECO 776-247,美国力可公司);锡囊(英国 OEA 元素分析公司);纯锡粒(99.9%,国药集团);甲醇(色谱纯,北京化学试剂研究所);硝酸、盐酸(优级纯,北京化学试剂

研究所);高纯水($18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$,Millipore 公司超纯水机制备);高纯氮气(纯度 $>99.999\%$,北京普莱克斯实用气体有限公司);高纯氦气(纯度 $>99.999\%$,北京普莱克斯实用气体有限公司)。

1.2 样品

高纯金纯度标准物质原料,为定制提纯后的金丝,直径 $\phi 1 \text{ mm}$,长约 7 mm。

1.3 方法

1.3.1 样品预处理

样品表面的预处理方法如下:首先样品用甲醇在超声波中清洗 3 min 以除去表面残留的有机污染物;然后用高纯水洗 4 次之后,加入 1+1 王水在超声中清洗 3 min 除去表面的氧化层;再用高纯水洗 4 次,然后再用高纯水在超声波中清洗 1 min,连续三次;最后甲醇清洗;用氮气吹干后保存在氮气氛围的瓶中密闭待用。

1.3.2 惰气熔融红外吸收法

优化 LecoTCH600 氧氮氢分析仪的测量参数,根据金的熔点和在氮气中实际熔融冷却的状况,确定了测定高纯铜中痕量氧的最佳工作条件:吹扫时间 35 s,分析延迟 75 s,排气周期 2,排气时间 25 s,排气功率 4 500 W,分析功率 4 000 W。首先连续测定空的石墨坩埚得到稳定的空白值,然后称取 20~50 μg 不同质量的碳酸钠纯度标准物质(GBW06101)于锡囊中,用洁净的平口钳挤压锡囊,尽量赶尽空气。将包有碳酸钠的锡囊置于自动进样器中自动进样分析,按分析结果计算氧测量的校正因子。

在石墨坩埚中加入 0.3 g 锡粒,反复测量多次进行脱氧,使氧含量的测量值达到空白值水平。称取约 0.5 g 左右的高纯金样品与反复熔融过的脱氧锡粒合并进行测量,得到样品中的氧含量。然后称取 10~50 μg 之间的碳酸钠纯度标准物质于锡囊中,压扁赶走空气,与 0.5 g 左右的高纯金样品合并进行测量,测定氧的总量,计算氧的加标回收率。

1.3.3 二次离子质谱法

根据氧离子的接收强度,调节优化二次离子质谱仪的各项参数。以 Cs^+ 作为一次离子源,经过溅射和电离,采集 O^- 离子流,对比标准与样品的离子流强度计算样品中的氧含量。一次离子光路系统采用高斯模式,一次离子光阑大小为 400 μm , Cs^+ 一次离子束强度为 3 nA,一次离子束斑大小约为 20 μm ,栅格扫描大小为 10 μm 。以垂直入射的电子枪均匀覆盖于 100 μm 范围内来中和样品的表面电荷效应。经过 -10 kV 加速电压提取负二次离子。二次离子光路对比度光阑为 400 μm ,入口狭缝 122 μm ,视场光阑 5001 μm ,能量狭缝 50 eV,出口狭缝 405 μm ,仪器质量分辨率约为 2 400(以 10% 峰高定义)。

高纯金制备成树脂靶件,以 SRM685 高纯金标准物质作为金中氧的测量标准,用于计算样品中氧含量。采用标准、样品、标准的测量程序,以控制样品在测试整个过程的分馏效应和仪器漂移。二次离子信号采用多接收系统的法拉第杯接收,采集 ^{16}O 和 ^{18}O 的信号,单点测试采集 20 个循环。单点测试时间约为 5 min,包括 120 s 预剥蚀时间以及 2 min 40 s 信号采集时间及仪器参数优化时间。

2 结果与讨论

2.1 助熔剂与空白

采用惰气熔融红外吸收法测量痕量氧时,样品中氧成分在高温中释放率是保证测量准确性的关键。为了考察痕量氧的释放是否完全,设计了实验对样品的二次测量结果,以此作为观察氧是否释放完全的依据。高纯金样品经高温熔融,释放氧后冷却成球状,与石墨坩埚完全脱离,没有凝结在坩埚壁上,因此可以作为样品进行再次测量。实验中发现对高纯金样品第二次测量时,仍有少量的氧残存,见图 1(a, b),显示出氧在第一次测量时并未完全释放。

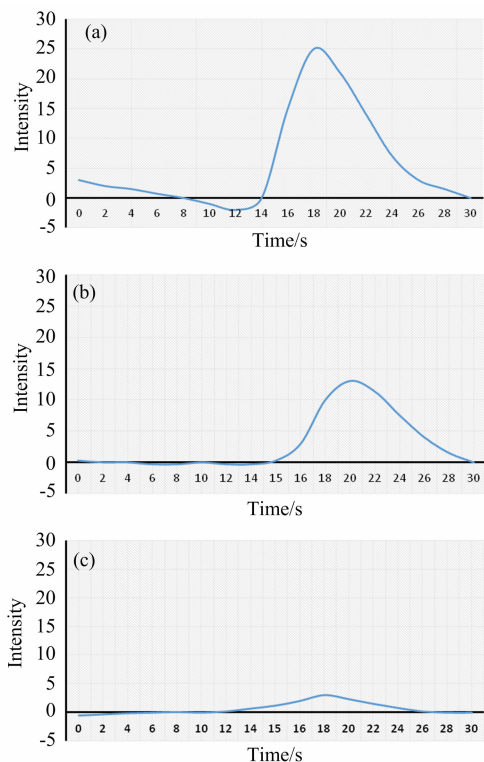


图 1 金中氧含量测量结果

(a): 金第一次测量; (b): 金第二次测量; (c): 金锡合金第二次测量

Fig. 1 Results of Oxygen in gold

(a): 1st measurement of gold; (b): 2nd measurement of gold;

(c): measurement of gold and tin

为了解决金中氧释放问题,通过研究采用高纯锡粒作为助熔剂,在高温下形成金锡合金,以增强金中氧的释放能力。实验表明,经过锡粒的助熔,金锡合金中的氧在一次测量后已降低到空白水平,见图 1(c),表明金中氧已经被完全释放。

即便是高纯锡粒,经检测其中的氧含量仍有 $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 左右,将严重影响金中痕量氧($1 \sim 2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)的测量精密度和准确性。为了进一步降低锡粒中的氧含量,设计了对锡粒进行反复灼烧的实验方法。经过 2~3 次灼烧后,测量锡粒中残余的氧空白,结果见表 1,平行试验 12 次,可以看到氧空白值已经小于报道^[4]的氧定量限 $0.24 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,而

且量值稳定,在金中氧的测量中可以作为稳定的空白值进行扣除,方法的定量限达到 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

表 1 锡粒中氧空白实验数据 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $n=12$)

Table 1 Results of oxygen blank in tin particle ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $n=12$)			
No.	Results	No.	Results
1	0.068	7	0.079
2	0.071	8	0.060
3	0.080	9	0.079
4	0.050	10	0.067
5	0.080	11	0.066
6	0.083	12	0.067
平均值			0.07
标准偏差			0.01
定量限			0.1

加入锡粒量与高纯金质量的比例,通过实验进行了研究。固定每次金样品的质量为 0.5 g ,改变锡粒的加入量,观察金中氧的释放量。锡粒加入量与金中氧含量的趋势见图 2。由图中趋势可知,当锡粒质量超过 0.2 g 后,金中氧含量基本保持一致,依据实验结果确定助熔剂锡粒的加入量为 0.3 g 。

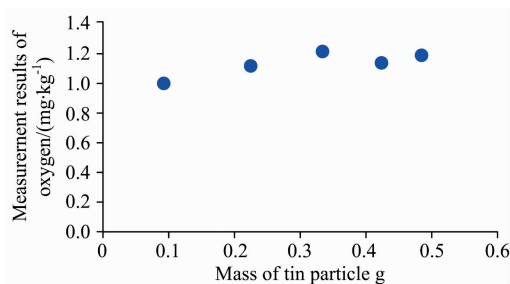


图 2 锡粒加入质量与金中氧释放趋势图

Fig. 2 Trend of results of oxygen in gold with different mass of tin particle

2.2 氧氮氢分析仪校正

氧氮氢分析仪对氧含量的分析属于相对分析,实际得到的是 CO_2 吸收峰强度,因此需要用标准物质对吸收峰强度进行标定。实验中采用物理化学性质稳定而且氧质量分数较高的碳酸钠纯度标准物质 (GBW06101) 进行仪器校正。按照使用要求,将碳酸钠纯度标准物质在 $270 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下烘干 4 h 达到恒重,然后称取不同质量,放入 $4 \text{ mm} \times \phi 3.2 \text{ mm}$ 锡囊中,通过碳酸钠中氧的理论含量与测量值进行比较求得校正系数。实验中在锡囊中分别加入 $20 \sim 50 \text{ } \mu\text{g}$ 碳酸钠,以加入氧的理论值为 X 轴,氧的分析值为 Y 轴做线性回归,得到线性校正曲线,见图 3,呈现较好的线性相关,拟合方程为: $y = 1.012x + 1.001$,线性系数为 0.9993 。以斜率 1.012 作为仪器的校正系数,用于高纯金样品测量校正。

2.3 惰气熔融红外吸收法测量结果

按照研究确定的实验方法,对高纯金样品中的氧在不同日期分析两次,每次连续测定 6 个 0.5 g 左右的高纯金样品,

所得实验结果如表 2 所示。

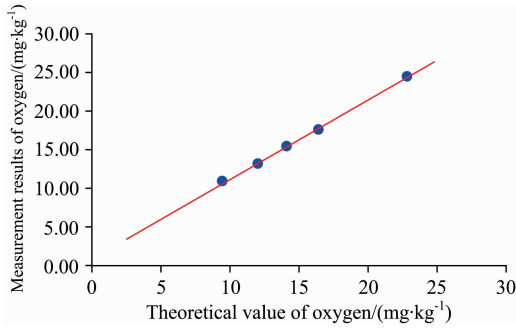


图 3 氧的线性校正曲线

Fig. 3 Linear calibration curve of oxygen

表 2 高纯金中氧的分析数据

Table 2 Measurement results of oxygen in high purity gold

No.	氧含量测量值 / (mg · kg ⁻¹)	No.	氧含量测量值 / (mg · kg ⁻¹)
1	0.984	7	0.957
2	1.096	8	1.117
3	1.109	9	1.224
4	0.905	10	1.103
5	1.170	11	1.058
6	0.987	12	1.327
AVE	1.09		
RSD/%	12		
校正值	1.1		

2.4 加标回收实验

为了考察高纯金中痕量氧分析的可靠性，用碳酸钠纯度标准物质作为加标物进行回收实验。称取 10~50 μg 之间的碳酸钠纯度标准物质于锡囊中，压扁后赶走空气与 0.5 g 左右的高纯金试样一起进行分析，结果见表 3。从表中可知加标回收率都在 95%~105% 之间，证明了检测方法的可靠性。

表 3 高纯金中氧的加标回收实验数据表

Table 3 Measurement results of oxygen in high purity gold by using addition method

No.	金质量/g	加标量/μg	测得总量/μg	回收率/%
1	0.498	14.854	17.681	103
2	0.504	4.302	6.668	99
3	0.505	47.596	52.635	105
4	0.512	9.963	12.304	99
5	0.501	37.089	39.737	101

References

[1] ZHONG Hua(钟 华). Metallurgical Analysis(冶金分析), 2014, 34(12): 7.
 [2] LIN Fei, WANG Peng, SUN Xiao-fei, et al(蔺 菲, 王 蓬, 孙晓飞, 等). Powder Metallurgy Technology(粉末冶金技术), 2018, 36(5): 382.
 [3] HU Shao-cheng, GE Cheng, MA Hong-quan, et al(胡少成, 葛 程, 马红权, 等). Metallurgical Analysis(冶金分析), 2014, 34(4): 37.

2.5 SIMS 测量结果及对比分析

采用 SIMS 方法对高纯金中氧含量进行测量，以美国 NIST 金标准物质 SRM685w 作为工作标准校正质谱仪，通过离子强度对比计算含氧量。经过多次测量得到高纯金中的氧含量，测量结果见表 4。

表 4 高纯金中氧含量 SIMS 测量结果

Table 4 Measurement results of oxygen in high purity gold by using SIMS method

No.	SRM685w /cps	High purity gold/cps	High purity gold / (mg · kg ⁻¹)
1	279 074	152 483	1.10
2	321 085	136 796	0.98
3	183 148	144 083	1.04
4	338 216	133 016	0.96
5	356 608	114 402	0.82
6	234 436	113 090	0.81
7	298 164	83 718	0.60
8	241 209	150 788	1.08
9	268 043	132 503	0.95
10	250 660	94 814	0.68
11	286 967	111 375	0.80
12	281 598	152 483	1.10
AVE	278 267	126 629	0.91
RSD/%	17	18	18

采用惰气熔融红外吸收法测量高纯金中痕量氧，结果 A 类测量不确定度来源于空白、测量重复性和校正系数，B 类不确定度包括校正物质的纯度、称重等，与二次离子质谱法结果类似，主要不确定度来源是测量重复性。两种方法测量结果精度类似，并且在不确定度内是一致的，取结果平均值为 1.0 mg · kg⁻¹，合成不确定度为 0.2 mg · kg⁻¹。

3 结 论

建立了惰气熔融红外吸收法测量高纯金中痕量氧含量的方法，通过反复灼烧降低助熔剂中氧含量，并研究了助熔剂与样品的配比，实现了金中氧的完全释放，并获得了稳定的测量空白，降低了方法检出限；采用标准物质对测量仪器进行了校正和回收率实验保证了测量结果的溯源性和可靠性。同时采用相同基体的标准物质进行校正，首次建立了二次离子质谱法对高纯金中痕量氧进行测量，两种方法的测量结果在不确定度范围内一致，实现了高纯金中痕量氧的准确测定，为高纯金及其他高纯金属纯度标准物质的研制提供了有效的技术方法。

- [4] CAO Fei-fei, ZHOU Tao, ZHANG Dong-xiang(曹飞飞, 周涛, 张东翔). *Metallurgical Analysis(冶金分析)*, 2015, 35(5): 32.
- [5] Zhou T, Richter S, Matschat R, et al. *Accreditation and Quality Assurance*, 2013, 18(4): 341.
- [6] SONG Zhong-xun(宋忠训). *Metallurgical Analysis(冶金分析)*, 1986, 6(4): 54.
- [7] Kiyoteru Kobayashi, Hiroaki Watanabe, Kazuyoshi Maekawa, et al. *Micron: The International Research and Review Journal for Microscopy*, 2010, 41(5): 412.
- [8] Tsubasa Nakagawa, Isao Sakaguchi, Hajime Haneda, et al. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2007, 46(6a): 3391.
- [9] Shigeru Suzuki, Takamichi Yamamoto, Kozo Shinoda, et al. *Surface and Interface Analysis*, 2008, 40(3/4): 311.
- [10] Karolewski M A, Cavell R G. *Applied Surface Science*, 2002, 193(1): 11.
- [11] Oleszek G, Enicks D. *Integrated Circuit Design and Technology, 2004 ICICDT 04 International Conference on*, 2004. 253.

Determination of Trace Oxygen in High Purity Gold by Using Inert Gas Fusion Infrared Spectroscopy

TANG Yi-chuan¹, CUI Yan-jie¹, ZHANG Jian-ying¹, HE Sheng², ZHOU Tao^{1*}, WU Bing¹

1. National Institute of Metrology, China, Beijing 100029, China

2. Beijing Research Institute of Uranium Geology, Beijing 100029, China

Abstract Trace oxygen has a noticeable influence on the purity assessment of high purity gold when the total elemental impurities deduction method was used to calculate the purity. However, the previous elemental impurities deduction method did not calculate the non-metallic elements such as oxygen, making the purity assessment not persuasive. The inert gas fusion infrared absorption method was established to measure the content of trace oxygen in high purity gold reference materials. The secondary ion mass spectrometry was used to compare the methods to ensure the reliability of the measurement results. The measurement parameters of the ONH analyzer were optimized, and the optimal working conditions were confirmed as follows: purge time 35 s, analysis delay 75 s, exhaust cycle 2, exhaust time 25 s, exhaust power 4 500 W, analysis power 4 000 W. Tin was selected as the flux, and the ratio of gold to tin was determined to be 5 : 3 by oxygen release experiment. The secondary measurement of the gold sample showed that the residual oxygen was consistent with the blank, indicating that the addition of tin particles could promote the release of oxygen in gold, thus solving the problem of incomplete release of oxygen in gold. The tiny particles were deoxidized repeatedly to reduce the blank, and a stable blank was obtained. The limit of quantitation of the method reached $0.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. The calibration coefficient is 1.012, and the recoveries of oxygen are between 95% and 105%, which verifies the reliability of the measurement method and ensures the traceability of the measurement results. In the secondary ion mass spectrometer, Cs^+ is used as the primary ion source, the aperture is $400 \mu\text{m}$, the ion beam intensity is 3 nA, the beam spot size is about $20 \mu\text{m}$, the grid scanning size is $10 \mu\text{m}$, and the secondary ion aperture is $400 \mu\text{m}$. After sputtering and ionization, $^{16}\text{O}^-$ and $^{18}\text{O}^-$ ion currents were collected. SRM685 high purity gold reference material was used as the measurement standard. The oxygen content was calculated through the cyclic measurement of the standard and sample by comparing the ion current intensities between standard and sample. The results of the two methods were (1.1 ± 0.3) and $(0.9 \pm 0.3) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ respectively. The uncertainty evaluation showed that the primary sources were the certified reference materials and measurement repeatability. The two results were consistent within the uncertainty range. Finally, the trace oxygen content in the high-purity gold reference material was $(1.0 \pm 0.4) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. The accurate determination of trace oxygen in high purity gold was realized by the two established measurement methods, which provide effective methods for the determination of trace oxygen and the development of high purity gold and other high purity metal certified reference materials.

Keywords High purity gold; Oxygen; Inert gas fusion infrared absorption spectrometry; Secondary ion mass spectrometry

(Received Jan. 13, 2021; accepted Feb. 24, 2021)

* Corresponding author