

离子交换分离石墨炉原子吸收光谱法 测定高纯铟中痕量砷

吴文启, 李 奋, 谢晓雁, 黄靖兰, 张 狄

(柳州出入境检验检疫局综合实验室, 广西柳州 545006)

摘要: 样品经硝酸溶解、阳离子交换树脂分离后, 采用石墨炉原子吸收光谱法测定了高纯铟中痕量砷。研究了溶样方法、离子交换分离和测定砷的条件。结果表明, 5 mL 硝酸可完全溶解 0.4 g 铟; 采用 0.4 mol/L 硝酸作为淋洗液进行离子交换后, 样品中痕量的铝、铁、锡、铜、铅、锌、镉、镁、铊、银、镍及大量的铟可被分离除去, 硅虽然不能与砷分离, 但对测定无影响。当进样量为 20 μL 时, 方法线性范围为 5~35 ng/mL, 检出限为 0.8 ng/mL, 定量测定下限为 0.02 $\mu\text{g/g}$, 比行业标准方法 YS/T 230.3-1994 的 0.3 $\mu\text{g/g}$ 低 1 个数量级。方法用于实际样品分析, 结果与电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)相符, 相对标准偏差(RSD, $n=8$) 在 1.7%~15.7% 之间, 加标回收率为 95%~110%。

关键词: 高纯铟; 砷; 离子交换分离; 石墨炉原子吸收光谱法

中图分类号: O657.31

文献标识码: A

铟是重要的半导体材料, 其纯度影响制成品的物理性能和可靠性。在检验高纯铟的品质时一般都要测定砷的含量。由于大量铟基体的存在, 因此常需先分离基体再进行测定, 如氢化物连续发生电感耦合等离子体原子发射光谱法^[1]、二乙氨基二硫代甲酸银(Ag-DDL)比色法^[2]、氢化物发生-原子荧光光谱法^[3]等都是用生成砷化氢的办法分离基体后再进行测定, 避免了基体铟的干扰, 检出限或测定下限在 0.12~0.3 $\mu\text{g/g}$ 之间, 但这种分离方法需要加入碘化钾、硼氢化钾、锌粒等较多的试剂从而增加了污染的可能。覃祚明等^[4]采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)直接测定了高纯铟中的砷; 邢志强等^[5]采用石墨炉原子吸收光谱法(GFAAS)结合等温平台技术直接测定了高纯铟中的砷, 这两种方法的检出限或测定下限都为 0.12~0.25 $\mu\text{g/g}$ 。冯先进^[6]在未经基体分离的情况下用 ICP-MS 法测定了金属铟中的砷, 检出限低至 0.14 ng/g, 但 ICP-MS 仪器价格昂贵, 不易普及。作者尝试用离子交换分离

法先把砷从基体铟中分离出来以排除干扰, 再用灵敏度相对较高的石墨炉原子吸收光谱法测定砷, 结果满意。本法测定下限为 0.02 $\mu\text{g/g}$, 比行业标准方法 YS/T 230.3-1994 的 0.3 $\mu\text{g/g}$ 低 1 个数量级。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

AA-6300 原子吸收光谱仪(日本岛津公司), 配 GFA-EX7i 石墨炉、ASC-6100 自动进样器、岛津热解涂层石墨管、KY-3 型砷空心阴极灯。

离子交换柱: 内径为 9.5 mm 的酸式滴定管, 其上部加工成 $\phi 18\text{ mm} \times 50\text{ mm}$ 的广口, 装入树脂层高约为 155 mm, 层体积约为 11 cm^3 ; 001 \times 7(732) 强酸性阳离子交换树脂: 磨碎过筛, 取过 0.13~0.20 mm 筛孔者, 用 6 mol/L 盐酸浸泡 48 h, 水漂洗至中性, 取适量装柱, 树脂柱用 10 mL 淋洗液(0.4 mol/L 硝酸, 下同)淋洗, 备用。

砷标准储备溶液(国家钢铁材料测试中心):

收稿日期: 2011-06-09

作者简介: 吴文启(1956-), 男, 高级工程师, 从事化工、矿产、金属商品检验工作; E-mail: ciqw@163.com

1 000 $\mu\text{g/mL}$,使用时用水稀释成 0.1 $\mu\text{g/mL}$ 的标准工作溶液;硝酸为优级纯;淋洗液:0.4 mol/L 硝酸;镍溶液:1 mg/mL,用硝酸镍配制而成。

实验用水均为二次蒸馏水。

1.2 仪器工作条件

波长:197.3 nm;狭缝宽度:0.7 nm;灯电流:7 mA;干燥温度:150 $^{\circ}\text{C}$;斜坡升温时间:20 s;灰化温度:600 $^{\circ}\text{C}$;斜坡升温时间:10 s;保持时间:10 s;原子化温度:2 300 $^{\circ}\text{C}$;保持时间:2 s(此阶段停气);清除温度:2 500 $^{\circ}\text{C}$;保持时间:2 s;BGD-D2 扣除背景;测量峰高;进样量:2~20 μL 。

1.3 实验方法

称取 0.1~0.4 g 样品(精确至 0.000 2 g)于 80 mL 烧杯中,加入 5 mL 硝酸,低温加热溶解完全,蒸发至近干。加入 5 mL 淋洗液溶解盐类,冷却。将试液移至离子交换柱上进行交换,调整液体过柱流速为 1.5~2.0 mL/min,用少量淋洗液分次滴洗烧杯并将滴洗液移到树脂柱上,然后用淋洗液淋洗树脂。从样品溶液上柱时算起,弃去前 5 mL,紧接着收集 40 mL 于 100 mL 烧杯中。将收集液置于电热板上加热,蒸发至约 0.2 mL,用滴管把溶液移入 1 mL 自动进样器试液杯中。用水滴洗烧杯,洗液并入试液杯。最后以水稀释至刻度,混匀,上机测定。镍溶液进样量:5 μL 。用校准曲线法定量。

标准系列溶液制备:于一组 80 mL 烧杯中,分别加入适量的砷标准工作溶液,各加入 1 mL 浓硝酸,此后按样品处理的方法进行处理。

2 结果与讨论

2.1 溶样方法的选择

金属铟容易溶解于强酸中。用石墨炉原子吸收光谱法测定砷时,硫酸和磷酸干扰测定;若用盐酸溶样,砷会以砷化氢的形式逸出造成损失,而且,以盐酸为介质用石墨炉原子吸收光谱法测定砷,信号要比硝酸介质低得多^[7];同时考虑到铟与砷的离子交换分离须在硝酸介质中进行,所以实验选用硝酸溶解试样。为了减少试样溶解后的蒸发时间和避免可能多带入污染物,硝酸的用量以刚好能够完全溶解金属铟为宜。试验表明,5 mL 硝酸刚好能完全溶解 0.4 g 铟。实验选取 5 mL 硝酸溶解 0.4 g 铟试样。若试样量小于 0.4 g,则硝酸用量按照比例适当减少。

2.2 离子交换条件的选择

2.2.1 淋洗液酸度

由文献可知,淋洗液为硝酸时铟在阳离子交换树脂上的吸附力明显大于盐酸和硫酸^[8],且以适当浓度的硝酸为淋洗液,砷先于铟被洗出,铟和砷可以分离^[9]。配制含铟 0.4 g、砷 5 μg 的溶液过柱并选择不同浓度的硝酸为淋洗液进行试验,结果见图 1。由图 1 可知,随着酸度降低,洗出曲线右移,且铟移动的速度大于砷,因而铟、砷分开的程度随酸度降低而增大,但砷洗出曲线右移的结果是要耗用更多的淋洗剂和淋洗时间;当硝酸浓度为 0.2 mol/L 时,铟在洗出体积大于 200 mL 时才出柱。因此酸度也不能过低。当 $\text{pH} > 4$ 时,铟会水解而产生沉淀。综合考虑,实验选用 0.4 mol/L 硝酸作为淋洗液。

因为砷的洗出曲线是随酸度的不同而变动的,即只有树脂柱和样品溶液的酸度确定后,洗出曲线的形状和位置才可确定,因此样品溶液上柱时应当控制酸度。在本实验中,控制树脂柱和样品溶液的酸度与淋洗液酸度一致。

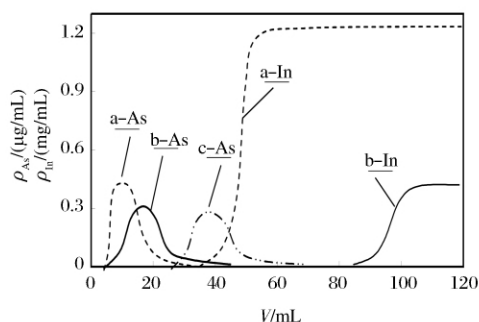


图 1 As 和 In 淋洗曲线

Fig 1 Elution curve of As and In

a: $\text{cHNO}_3 = 0.6 \text{ mol/L}$; b: $\text{cHNO}_3 = 0.4 \text{ mol/L}$;

c: $\text{cHNO}_3 = 0.2 \text{ mol/L}$ 。

2.2.2 样品量

考察了样品量对铟最初洗出时间的影响。结果表明,随着样品量的增加,其洗出时间前移;当样品量达到 0.5 g 时,会有铟离子未经离子交换就从柱中流出即穿透树脂柱;如果样品量过少,则分离出来的砷量可能少于测定下限而无法测到准确数据,因此实验选用样品量为 0.1~0.4 g。另外,离子交换分离操作应当连续进行,如果中间停顿的时间过长,由于柱上部高浓度的铟向下部低浓度处扩散,会导致铟离子提前出柱而使分离失

败。例如在分离操作的初期停顿 2 h,铟离子会提前 20 mL 出柱^[9]。

2.2.3 离子交换柱高度与直径的比值和过柱流速

考察了离子交换柱高度(h)与直径(d)的比值(h/d)对分离效果的影响。结果表明,分离 0.4 g 铟样品中的砷,当 $h/d \leq 14$ 时,砷、铟的洗出曲线分不开; $h/d \geq 16$ 时,有很好的分离效果;如果 h/d 过大,则液体过柱的流速过低,比较费时。当过柱流速低于 1.5 mL/min 时,可以在柱子的流出口用橡皮管连接一根 10~20 cm 的小玻璃管以起抽吸作用,提高流速。实验表明,当流速达到 2.5 mL/min 时,铟提前出柱,分离失败。实验选择 $h/d=16.3$,过柱流速在 1.5~2.0 mL/min 之间。

2.3 测定条件的选择

石墨炉法测定砷已是较成熟的方法^[7,10],为了防止测定过程中砷在低温时形成易挥发的化合物,本实验采用镍作为“基体改进剂”。文献^[10]认为:镍的量为砷量的 50 倍以上,即有很好的改进效果。实验表明,每次进样时,不加镍溶液,测定数据离散大,不稳定;加 5 μL 镍溶液,测定结果稳定,且比加 10 μL 时信号高 10%,因此实验选择加镍溶液量为 5 μL 。

试验了硝酸浓度对测定砷的影响。结果表明,硝酸酸度在 0~0.4 mol/L 之间时对测定结果无影响,但从延长石墨管使用寿命和减少环境污染考虑,酸度低比高好,因此蒸发浓缩试液时要蒸至 0.2 mL 左右,以使试液以较低的酸度进入石墨管。

2.4 线性范围和检出限

在本实验条件下,且石墨管使用次数在 100

次以内、试液进样量为 20 μL 时,砷浓度在 5~35 ng/mL 范围内与吸光度呈线性关系,回归方程为 $A=0.0055\rho+0.0147$,相关系数 $r=0.9993$;当浓度超过 35 ng/mL 后,曲线下弯。

进样量定为 20 μL ,平行测定经全过程处理的空白溶液 11 份,计算标准偏差,以 3 倍标准偏差算得的检出限为 0.8 ng/mL,以 10 倍检出限算得的测定下限为 8 ng/mL。若称样量为 0.4 g,以试液浓度表示换算为以样品含量表示的测定下限为 0.02 $\mu\text{g/g}$,比行业标准方法 YS/T 230.3-1994 的 0.3 $\mu\text{g/g}$ 低 1 个数量级。

2.5 干扰试验

高纯铟行业标准^[11]规定了 Ag, Al, As, Cd, Cu, Fe, Mg, Ni, Pb, S, Si, Sn, Tl, Zn 等 14 种杂质元素的含量。除 S 外,在铟溶液中加入这些元素,经离子交换分离后用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)进行检测,结果发现,在离子交换过程中,As 与 Si 同时出柱,而 In 和其余 11 种杂质元素均在砷完全被洗出之后才陆续出柱,亦即砷的测定溶液中,仅有 Si 没有被分离。

文献^[11]规定的 In-05 牌号高纯铟含硅、砷的限量分别为 1 $\mu\text{g/g}$ 和 0.5 $\mu\text{g/g}$,按硅限量的 10 倍进行试验,即以 0.4 g 样品计算,取 4.0 μg Si,并加入 30 ng As,制成 1 mL 溶液,结果表明,当进样量为 10 μL ,即注入量为 40 ng Si、0.3 ng As,测定结果与纯的 0.3 ng As 没有区别。

3 样品分析

取 3 个高纯铟样品,按实验方法进行样品中砷的测定,每个样品平行测定 8 次,同时做加标回收试验,并采用 ICP-MS^[6] 进行对照试验,结果见表 1。

表 1 样品中砷的分析结果

Table 1 Analytical results of arsenic in the high purity indium samples

样品号 Sample No.	测定值 ($\mu\text{g/g}$) Found	平均值 ($\mu\text{g/g}$) Average	RSD (%, $n=8$)	加标量 ($\mu\text{g/g}$) Added	测定总量 ($\mu\text{g/g}$) Total found	回收率 (%) Recovery	ICP-MS 法测定值 ($\mu\text{g/g}$) Found by ICP-MS
1	0.021, 0.027, 0.019, 0.015	0.020	15.7	0.020	0.042	110	0.029
	0.016, 0.025, 0.018, 0.020						
2	0.224, 0.228, 0.210, 0.218	0.224	3.2	0.200	0.414	95	0.216
	0.225, 0.231, 0.239, 0.215						
3	0.475, 0.460, 0.469, 0.451	0.460	1.7	0.400	0.871	103	0.472
	0.440, 0.458, 0.455, 0.463						

参考文献:

- [1] 邓必阳, 黄惠芝, 谢建新. 氢化物连续发生电感耦合等离子体原子发射光谱法测定高纯铟中砷锑锡[J], 理化检验-化学分册 (Physical Testing and Chemical Analysis: Part B Chemical Analysis), 2006, 42(5): 347-348.
- [2] YS/T 230.3-1994 高纯铟中砷量的测定[二乙氨基二硫代甲酸银(Ag-DDL)法][S].
- [3] 张殿凯, 郑永章, 张慕文, 等. 氢化物发生-原子荧光光谱法同时测定高纯铟中 As, Sb[J]. 分析试验室 (Chinese Journal of Analysis Laboratory), 2010, 29(3): 30-33.
- [4] 覃祚明. 电感耦合等离子体质谱法在高纯铟杂质元素分析中的应用[D]. 中南大学硕士学位论文, 2009.
- [5] 邢志强, 郭兴家, 康平利, 等. 等温平台石墨炉原子吸收光谱法测定高纯铟中痕量杂质铅和砷[J]. 辽宁大学学报(自然科学版) (Journal of Liaoning University, Natural Sciences Edition), 2005, 32(4): 293-295.
- [6] 冯先进. ICP-MS 法测定铟中砷、铝、铜、镉、镍、铅、铊、锡和锌[J]. 有色金属 (Nonferrous Metals), 2010, 62(4): 136-139.
- [7] 孙汉文. 原子吸收光谱分析技术 (Atomic Absorption Spectrometry) [M]. 北京: 中国科学技术出版社, 1992: 227-228.
- [8] 周锦帆. 离子交换技术的研究方法[J]. 现代商检科技 (Modern Commodity Inspection Science and Technique), 1993, 3(4): 46-53.
- [9] 吴文启, 李奋, 廖红梅, 等. 离子交换分离石墨炉原子吸收光谱法测定高纯铟锭中痕量铊[J]. 理化检验: 化学分册 (Physical Testing and Chemical Analysis: Part B Chemical Analysis), 2008, 44(10): 950-953.
- [10] 李强. 生活用水中砷含量的测定[J]. 口腔护理用品工业 (Oral Care Industry), 2010, 22(1): 38-40.
- [11] YS/T 264-1994 高纯铟[S].

Determination of trace arsenic in high purity indium by graphite furnace atomic absorption spectrometry after ion-exchange separation

WU Wen-qi, LI Fen, XIE Xiao-yan, HUANG Jing-lan, ZHANG Di

(Comprehensive Laboratory of Liuzhou Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Liuzhou 545006, China)

Abstract: The sample was dissolved with nitric acid. After separation with cation-exchange resin, trace arsenic in high purity indium was determined by graphite furnace atomic absorption spectrometry. The optimum conditions of sample dissolution, ion-exchange separation and determination of arsenic were investigated. The results showed that, 0.4 g of indium could be dissolved completely in 5 mL of nitric acid. After ion exchange with 0.4 mol/L nitric acid as leachate, trace aluminium, iron, tin, copper, lead, zinc, cadmium, magnesium, thallium, silver, nickel and most of indium in the sample could be separated and removed. Although silicon could not be separated with arsenic, it had no influence on the determination. As the sampling amount was 20 μL , the linear range of this method was 5-35 ng/mL, the detection limit was 0.8 ng/mL, and the lower limit of quantitation was 0.02 $\mu\text{g/g}$, which was one order of magnitude lower than 0.3 $\mu\text{g/g}$ in industry standard method YS/T 230.3-1994. The proposed method was applied to the analysis of actual sample, and the results were consistent with those obtained by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The relative standard deviation (RSD, $n=8$) was 1.7 %-15.7 %, and the recoveries were 95 %-110 %.

Key words: high purity indium; arsenic; ion-exchange separation; graphite furnace atomic absorption spectrometry