

## 高纯金属的纯度分析方法（一）

### 1 前言

#### 1.1 高纯金属的概念

任何金属都不能达到绝对纯。“高纯”和“超纯”具有相对的含义，是指技术上达到的标准。由于技术的发展，也常使“超纯”的标准升级。例如过去高纯金属的杂质为 ppm 级（即百万分之几），而超纯半导体材料的杂质达 ppb 级（十亿分之几），并将逐步发展到以 PPt 级（一万亿分之几）表示。实际上纯度以几个“9”（N）来表示（如杂质总含量为百万分之一，即称为 6 个“9”或 6N），是不完整概念，如电子器件用的超纯硅以金属杂质计算，其纯度相当于 9 个“9”，但如计入碳，则可能不到 6 个“9”。“超纯”的相对名词是指“杂质”，广义的杂质是指化学杂质（元素）及“物理杂质”（晶体缺陷），后者是指位错及空位等，而化学杂质是指基体以外的原子以代位或填隙等形式掺入。但只当金属纯度达到很高的标准时（如纯度 9N 以上的金属），物理杂质的概念才是有意义的，因此目前工业生产的金属仍是以化学杂质的含量作为标准，即以金属中杂质总含量为百万分之几表示。比较明确的办法有两种：一种是以材料的用途来表示，如“光谱纯”、“电子级纯”等；一种是以某种特征来表示，例如半导体材料用载流子浓度，即一立方厘米的基体元素中起导电作用的杂质个数（原子/cm<sup>2</sup>）来表示。而金属则可用残余电阻率表示。

#### 1.2 高纯金属的纯度分析原则

高纯金属材料的纯度一般用减量法衡量。减量计算的杂质元素主要是金属杂质，不包括 C、O、N、H 等间隙元素，但是间隙元素的含量也是重要的衡量指标，一般单独提出。依应用背景的不同，要求进行分析的杂质元素种类少则十几种，多则 70 多种。简单的说高纯金属是几个 N（九）并不能真正的表达其纯度，只有提供杂质元素和间隙元素的种类及其含量才能明确表达高纯金属的纯度水平。在高纯金属中要控制的主要杂质包括：碱金属、碱土金属、过渡族金属、放射性金属（U、Th）。例如对于高纯钴，一般要求碱金属、碱土金属、过渡族金属杂质单元素含量小于  $1 \times 10^{-6}\%$ ，放射性杂质元素的单元素含量小于  $1 \times 10^{-7}\%$ ，间隙元素含量小于  $10\%$  E°。

高纯金属的纯度检测应以实际应用需要作为主要标准，例如目前工业电解钴的纯度一般接 99.99%，而且检测的杂质元素种类较少。我国电解钴的有色金属行业标准(YS/T 2552-2000)仅要求分析 C, S, Mn, Fe, Ni, Cu, As, Pb, Zn, Si, Cd, Mg, P, Al, Sn, Sb, Bi 等 17 个杂质元素，Co9998 电解钴的杂质总量不超过 0.02，但这仍然不能满足功能薄膜材料材料的要求(2)。

高纯金属中痕量元素的检测方法应具有极高的灵敏度，痕量元素的化学分析系指 1g 样品中含有微毫克级(10<sup>-6</sup>g)、毫微克级(10<sup>-7</sup>g)和微微克级(10<sup>-8</sup>g)杂质的确定。随着各学科研究的深入，待测元素含量越来越低，普通的滴定分析等无法准确测定痕量元素，因此促进了仪器测试技术不断发展，痕量、超痕量多元素的同时或连续测定已成为可能。常用的手段有质谱分析(采用电感耦合高频等离子质谱 ICP-MS 分析仪，金属中痕量杂质可达 0.1ppb 以下，分析灵敏度 0.01ppb)，中子和带电粒子活化分析(具有较高的灵敏度，如反应堆的种子通量位 10<sup>10</sup> 中子数/cm<sup>2</sup>-S 时，可分析到 10<sup>-9</sup>-10<sup>-10</sup>g 范围)，光谱分析(使用最多的是化学光谱法)，X 射线荧光光谱分析等。此外，半导体材料中的电离杂质浓度，通过霍尔系数测定，一些金属的纯度用剩余电阻率测定，微观结果可用扫描电镜、超微量元素的微区分析和表面分析用电子探针分析。

## 2 化学方法分析高纯金属纯度

### 2.1 质谱法

#### 2.1.1 电感耦合高频等离子体质谱法(ICP-MS)

ICP-MS 技术是 20 世纪 80 年代发展成熟起来的一种痕量、超痕量多元素同时分析技术。ICP-MS 综合了等离子体极高的离子化能力和质谱的高分辨、高灵敏度及连续测定多元素的优点，检出限低至(0.001-0.1)ng/ml，测定的线性范围宽达 5~6 个数量级，还可测定同位素比值。ICP-MS 测定贵金属元素在国外从 20 世纪 80 年代后期就开始有报道。在我国直到 20 世纪 90 年代中后期才开始研究。可以说在近十年的飞速发展中，该技术与不同的样品前处理及富集技术相结合成为现今痕量、超痕量贵金属分析领域最强有力的工具。用同位素稀释法测定回收率低的元素，已成为高纯金属多元素测定最有潜力的方法之一 [10]

ICP-MS 测定贵金属元素时，选择恰当的待测元素同位素是很重要的。一般而言，同量异位干扰比多原子干扰严重，氧化物干扰比其他多原子干扰严重。因此，选择同位素总的原则是：若无干扰，选择丰度最高的同位素进行测定；如果干扰小，可用干扰元素进行校正；如果干扰严重，则选择丰度较低的没有干扰的同位素进行测定。获取待测元素结果常用的方法有：外标法、内标法、标准加入法和同位素稀释法。

外标法适合于溶液成分简单的条件实验。内标法能在一定程度上克服基体效应，是常用的方法 [2]。标准加入法的优点是基体匹配，结果准确，但费时，费钱。同位素稀释法不受回收率影响，能克服基体效应，是很精确的方法 [8]。采用同位素稀释法的关键是同位素平衡，目前的研究表明，

高压酸分解或 Carionustube 酸溶法 是同位素平衡最彻底的方法。但是 Au 和 Rh 是单同位素元素，不能用同位素稀释 法测定。总之，条件实验用外标法；分析实际样品时，用内标法测 Rh 和 Au，其余 贵金属元素用同位素稀释法；回收率测试用标准加入法。

多数情况下，等离子体质谱法采用溶液进样。激光烧蚀样品技术大大减少了 样品前处理的时间。固样进样基体影响严重，贵金属同位素不能达到平 衡，所以该法一般用于快速分析或成分简单、贵金属分布均一的样品。此外，利用 流动注射进样，可以克服 ICP-MS 要求可溶性固体含量低的缺点，还能克服基体 效应，将越来越引起关注叫。

Jarvis 研究了离子交换树脂法分离富集 ICP- MS 测定 PGEs 的方法，取 lg 地质材料用王水-HF 微波消解，残渣用 N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 或 N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 熔融后阳离子交换 树脂分离富集测定。我国学者分别用酸溶解样品后直接 ICP-MS 测定地质物料中 的铂族元素，样品检测下限可达到 ng/g 水平。在其他技术运用方面，James 用离 子交换富集，USN（超声雾化）- ICP -MS 测定了地质样品中的贵金属元素； Goe-do<sup>1\*2J</sup>用离子螯合树脂分离基体 FI - ICP -MS 联用测定了地质样品中的贵 金属并讨论了样品处理、分析变量的优化和可测浓度水平。LA -ICP-MS 是当今国 际上最热门的 ICP - MS 研究课题，Jorge 用 UV 激光烧蚀 ICP-MS 测定了硫化镍 试金扣中的贵金属元素； Shibuya 研究了紫外激光高分辨率 ICP-MS 测定地质样 品中的铂族元素和金<sup>[1, 2-M] o</sup>

## 2. 1.2 辉光放电质谱法(GDMS)

辉光放电质谱法(GDMS)被认为是目前对固体导电材料直接进行痕量及超痕 量元素分析的最有效的手段。由于其可以直接固体进样，近 20 年来已广泛应用 于高纯金属、合金等材料的分析<sup>[1, 5-18]</sup> o 辉光放电质谱由辉光放电离子源和质谱 分析器两部分组成。辉光放电离子源 (GD 源)利用惰 性气体(一般是氩气，压 强约 10-100 Pa)在上千伏特电压下电离产生的离子撞击样品表面使之发生 溅射 溅射产生的样品原子扩散至等离子体中进一步离子化，进而被质谱分析器收集检 测。

电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS)、石墨炉原子吸收光谱法(GF-AAS)均可 分析试样中痕量及超痕量组分，但试样一般均需先转换成溶液。大多数无机非金 属材料本身难以溶解，试样的这种转换因稀释倍数较大而使方法的检出限上升， 也易引入玷污而影响分析结果。采用溶液进样和常 压分析的特点也使 ICP-MS 等 分析技术无法测定 C、N、O 等非金属元素。相比之下， GDMS 可 对固体样品直接 进行分析的优点就突显出来了 oGDMS 通常采用很方便的进样杆推进式进样方式， 更换样品时不必破坏离子源的真空邸。可以满足多种尺寸的棒状或块状固体样品 分析的需要，样 品的表面污染则可通过一定时间的预溅射过程得以清除。

与其他常用的固体进样分析技术包括 N 荧光光谱法 (XRF)、火花源质谱法 (SSMS)以及二次

离子质谱(SIMS)等相比, GDMS 也表现出显著的优点。XRF 法 具有较好的准确度和精密度, 但由于其检出限仅为微克级, 且存在严重的基体效应, 难以满足高纯样品的分析要求。SSMS 法精密度较差, 应用已逐渐被 GDMS 所取代。SIMS 检出限同样很低, 但主要用于微区分析, GDMS 更适合作样品平均含量分析, 具有分析速度快, 灵敏度高, 分辨率高, 离子源电离能力强, 几乎可对 周期表中所有元素作定性或定量分析的突出优点。

### 2. 1.3 负离子热表面电离质谱法(NTIMS)

负离子热表面电离质谱法是近年发展的质谱技术, 可以用于金属同位素年龄 的研究, 为年代学的研究提供了有力保障。气和 ICP-MS 不同, 该法是通过质谱对待测元素的负离子进行测试的。由于元素形成负离子所需的能量较形成正离子的 能量低很多, 所以离子化率高, 检出限比 ICP-MS 低。Creaser 用 NTIMS 分析 ReOs 体系, 他们的离子产率分别为: 2%~6%(Os), >20%(Re), 检出限达  $\text{pg/ml}^{[20]}$ 。由于该法分析  $\text{Re}_2\text{Os}$  没有同量异位干扰, 不需要分离 Os 和 Re, 简化了整个分析 流程。尽管高纯金属多元素的分析越来越多地用等离子体质谱法测定, 但是等 离子体质谱法存在 Os 和 Re 同位素的同量异位干扰问题, 所以能精确测试 Os 和 Re 的 NTIMS 方法有不可取代的作用。

### 2.2 中子活化分析法(NAA)

中子活化分析的灵敏度高, 准确度好, 污染少, 适用于高纯金属、地质样品、 宇宙物质液体、固体等各类样品中超痕量金属的测定。特别是 NAA 的无损分析 特性消除了多数其它痕量分析方法中可能破坏溯源链的最危险的环节-----样 品制备和溶解过程中可能带来的待测元素的污染或丢失。由于活化之后的放化操 作可以加入载体和反载体以克服“超低浓”行为和无需定量分离, 因此由样品处 理引起的污染和丢失危险远远低于其它方法。在约  $10^{21}\text{n-cm}^{-2}\text{s}^{-1}$  的通量下, NAA 可在  $10^{-6}\sim 10^{-9}$  的范围内测定周期表中的大部分 元素(2)。NAA 是目前唯一能够 同时测定 Cl, Br, I 的最有效方法。为克服基体效应, 进行预富集 写放化分离常常是需要的。海洋沉积物和结核经铀试金分解后, 试金扣中的贵金属元素用 NAA 测 定, 结果令人满意。对贵金属而言, 用中子活化分析灵敏度最高的是 Ir、Au 和 Rh 腕。该法的检 出限很低, 可以和等离子体质谱法媲美。

用铀试金-中子活化和等离子质谱分析地质样品中铂族元素, 发现用中子活 化分析 Ir 的检出限 高十倍, 其余的比等离子质谱低, 两种方法可以互补(4)。优 核辐射对人体有害, 且需要小型反应堆,

设备受到地域限制，使用难以普及。

## 2.3 化学光谱法

### 2.3.1 原子吸收光谱法(AAS)

原子吸收光谱法(AAS)具有灵敏度高、谱线简单、选择性好和不易受激发条件影响等特点，是痕量和超痕量元素分析的重要手段之一。

AAS常和分离与富集技术联用，来消除干扰和提高灵敏度。近年来，火焰原子吸收光谱法(FAAS)的应用研究，取得了很大进展，诸如原子捕集，缝管技术以及反增感效应等新技术的开发研究使FAAS的灵敏度有较大的提高，灵敏度达 $1\text{ ng/ml}$  (1%吸收)。石墨炉原子吸收光谱法((FGAAS)也相继出现了一些行之有效的测定新技术，如石墨管改进技术、最大功率升温原子化和塞曼效应背景校正等，对改善待测元素的原子化条件、降低检出限、消除或降低基体效应的影响均起着重要作用。斯莱提出的稳定平台炉方法就是通过联合应用上述各种技术实现等温原子化的设想，其灵敏度高达 $1\text{ ng/g}$ (1%吸收)，可与SSMS、NAA相媲美。

现今，无论火焰原子吸收法还是无火焰原子吸收法都在金银分析领域占据了主导地位，在其它金属元素测试方面也有应用。近年来发展的主要动态是强有力的富集技术的发展，特别是特效树脂多元素同时富集技术以及FIA-AAS联用技术在贵金属分析中的应用。FIA-FAAS联用技术在近几年得到了很大的发展，其快速、方便的分析测试性能在近年来被广泛使用，Xu用FIA以XAD-8为柱填充材料富集金，乙醇洗脱，FAAS测定；Kovalev<sup>[4]</sup>用在线固相萃取与FAAS联用测定了合金及矿石中的Pd、Pt和Rh，富集 $I_{\text{min}}, D.L = 3 \times 10^{-8} \sim 8 \times 10^{-10}$ 。Mao<sup>[5]</sup>用DDTC-铜作共沉淀剂在线共沉淀富集FAAS法测定了痕量银， $D.L = 0.6 \mu\text{g/L}$ 。FIA-ETAAS联用也是近年来发展的一项新技术。其他分离富集技术与F(ET)AAS法配合使用在金属分析领域亦得到了广泛的应用。侯书恩等<sup>[6]</sup>使用自制的全自动探针原子化装置，将探针原子化技术结合石墨炉原子吸收应用于测定高纯金属镁中痕量铅，利用样品中的基体镁转化成的硝酸镁作为基体改进剂，进一步改善了铅的分析性能。方法检出限为 $4.3 \times 10^{-2} \mu\text{gPb}$ ，相对标准偏差(RSD,  $n=6$ )为8.2%，高纯金属镁中加标回收率在93%~104%。

原子吸收在多元素分析方面也有突破，李丽容等<sup>[7]</sup>用原子吸收法采用空气-乙炔焰，以一套混合标准溶液及一份试液直接测定了金属Zn中铜、铅、铁、镉四个主要杂质元素，对于铜和镉的测量范围为0.1-15PPm，对于铅和铁的测量范围是1-20PPm。JGSen用日立Z-9000型仪器对Pt、Pd、Rh、Ir、Ru和Au进行了多元素同时测定，一次可以测定4个元素，大大提高了分析效率，是一个

值得关注的研究方向。

### 2.3.2 发射光谱分析(AES)

原子发射光谱法(AES)是测定高纯金属或半导体材料中痕量杂质的主要分析方法之一,经常采用预富集与AES测定联用技术。这种联用技术既保持了AES同时检测多元素的特点,又克服了基体效应和复杂组分的干扰,也便于引进行利于痕量元素激发的缓冲剂,从而提高了检测灵敏度。

痕量杂质富集物的光谱激发通常有溶液干渣法、粉末法、溶液法三种方法。溶液干渣法是将富集物溶液浓缩后转移到涂有封闭剂的石墨电极烘干后,用电弧、火花或空心阴极光源激发。粉末法是将痕量元素富集在几毫克或几十毫克石墨粉或外加基体中,并装入杯状石墨电极中,用电弧激发。溶液法是将富集物溶液直接送入ICP光源激发进行光谱测定。

此外,以激光为激发光源的激光光谱法,因具有极好的绝对检出限,可能成为重要的痕量分析方法之一。激光光谱主要用于表面、微区的分析,是检测高纯材料痕量杂质的重要方法。能实现贵金属和贱金属同时测定的AES技术,特别是电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)联用技术在痕量金属分析领域的应用也比较广泛。ICP-AES技术具有多功能性、广泛的应用范围以及操作简便、灵敏度高、分析快速、准确可靠和多元素同时测定等特点,在所有的元素分析法中几乎是前所未有的,它解决了一定的分析困难,节省了分析时间,使许多工作变得快捷。而且除极其严格的应用要求以外,ICP-AES的准确度、精密度和灵敏度对一般应用都是合适的。孙丹丹等<sup>[4]</sup>利用这种方法可以直接测定了高纯金中Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Pt等8种元素的含量,检出限在 $0.01-1 \mu\text{g/g}^1$ 之间,杂质元素含量在 $0.1-20\mu\text{g/g}$ 范围内,比分光光度法和原子吸收法简便、快速,测定结果符合要求。田治龙等<sup>[4]</sup>采用ICP-AES分析测定高纯黄金中微量杂质,可以使Ag、Cu、Fe、Pb、Sb、Bi的方法检出限分别达到 $1.6 \times 10^{-9}$ ,  $1.3 \times 10^{-9}$ ,  $1.5 \times 10^{-9}$ ,  $2.8 \times 10^{-9}$ ,  $9.0 \times 10^{-9}$ ,  $10 \times 10^{-9}$ ,完全可以满足当前高纯黄金中杂质的分析测定。宋小年等<sup>[4]</sup>采用电感耦合等离子体发射光谱法测定高纯金属锡中9种痕量元素,用HCl和HNO<sub>3</sub>溶解样品,对分析谱线和仪器工作参数进行了优化选择,利用基体匹配消除干扰。加标实验表明,回收率为98%~102%,相对标准偏差 $U=6$ )低于2.1%,检出限为 $0.1 \sim 8.5\mu\text{g/L}$ ,方法准确、可靠,可满足高纯金属锡中的痕量金属元素的快速分析要求。

但由于该种分析技术检测能力有限,用其直接测定时一般很难达到对超痕量贵金属元素的准确测定,因此近年来研究的重点是与之配套的分离富集技术。其中,秦永超<sup>[5]</sup>用悬浮体进样ETV(电

热蒸发)-ICP-AES 法测定了 Pt、Pd、Os；孙丽娟网用流动注射在线清理 MPT-AES 法测定了铂、钯、金。

## 2.4 X 射线光谱技术(XRF)

x 射线光谱技术因其是一种环保型、非破坏性、分析精度高的分析技术，特别是在贵金属产品、饰品无损检测方面有其独特的优势。用 XRFA 互标法无损检测黄金饰品，对金饰品 3(Au)>96%] 的测定绝对误差<0.1%。在微量分析方面，人们长期致力于研究便携式 X 射线光谱仪的研究并用于微量贵金属元素的测定。另外，载体富集 XRF 测定了地质物料中贵金属元素也被运用。

波长色散 X-射线荧光光谱法可测定纯金中的金网，用该方法测定了质量分数为 98.00%~99.95%的金，与火试金法、AAS、ICP-AES 的结果对照，其偏差绝对值均小于 0.10%<sup>[35]</sup>。X-射线荧光光谱法无损检测制备金标准也有报道，还报道了黄金饰品质量的 X-射线荧光光谱无损检测。表面镀铑的白色 K 金首饰用 X-射线荧光光谱法进行测定，饰品中成分含量与佬层的厚度有关。

全反射 X 射线荧光(TXRF)分析技术是近年来才发展起来的多元素同时分析技术。TXRF 利用全反射技术，使样品荧光的杂散本底比 X 荧光能量色散谱仪 (EXRF)本底降低约四个量级，从而大大提高了能量分辨率和灵敏度，避免了 XRF 测量中通常遇到的本底增强或减弱效应；同时 TXRF 技术又继承了 EXRF 方法的优越性，成为一种不可替代的全新的元素分析方法。该技术被誉为在分析领域是最具有竞争力的分析手段、在原子谱仪领域内处于领先地位。

在 X 荧光谱仪范围内，与波长色散谱仪(WXRF)方法比较，由于 TXRF 分析技术用样量很少，也不需要制作样品的烦琐过程，又没有本底增强或减弱效应，不需要每次对不同的基体做不同的基体校准曲线。另外由于使用内标法，对环境温度等要求很低。因而在简便性、经济性、用样量少等方面，都比 WXRF 方法有明显的优越性。TXRF 技术可以对从氧到铀的所有元素进行分析，一次可以对近 30 种元素进行同时分析，这是原子吸收谱仪中的 ETAAS 和 FAAS 方法难以做到的。与质谱仪中的 ICP-MS 和 GDMS 以及中子活化分析(NAA)等方法相比较，TXRF 分析方法在快速、简便、经济、多元素同时分析、用样量少、检出限低、定量性好等方面有综合优势。其最低绝对检出限为 pg 级 (10<sup>-7</sup>)。

## 2.5 其他分析技术

化学发光分析因有极高的灵敏度而在金属元素分析领域得到一定的研究。SK-800 型原子荧

光测金仪也有报道。其中,近年来固相化学发光分析及化学发光与流动注射联用技术在贵金属测定中得到一定应用。另外电化学分析法、流动注射分析法及激光热透镜光谱法等分析技术也用于不同物料中痕量金属元素的测定吧

## 2.6 各种仪器分析法的比较

在上文简述的基础上,表1从分析范围、分析精度、多元素同时检测能力、抗干扰能力等方面对各类仪器在贵金属分析性能方面进行定性比较。在这里的测定范围是指该仪器一般情况下的检测范围,不包括高度富集和稀释;分析精度是指在仪器的最佳测定范围内的分析重现性;因贵金属分析一般须进行有效的分离,所以在抗干扰能力主要指共存贵金属元素间的干扰,同时也考察了其他共存元素的干扰以及对测定介质的要求等许多因素。从上表可以看出,在纳克级贵金属元素测定方面,ICP-MS法有很大的技术优势,检测下限低、精度较好,可多元素同时测定并具有较强的抗干扰能力;ETAAS法一般只能单元素测定,但其他方面优势较明显且运转费用低。在微克级的贵金属元素测定方面,ICP-AES法有较大的优势,但运转费用较高;FAAS法虽只能单元素测定,但仪器比较普及且操作方便、运转费用低、分析速度快,为一种较理想的测试技术。在高含量贵金属分析方面,XRF有其独特的优势,但分析时须有相应基体的标准匹配;X射线荧光能谱法能够方便快捷地测定物质组成,是检测贵金属含量的重要手段。将测量不确定度评定应用于实际检测工作中,有助于不断改进实验条件,提高测试的精确程度,

ECA中的精密库仑分析法不失为一种好的分析方法。

表1 不同仪器分析法测定金属元素的比较

分析方法	测定范围	分析精度	多元素分析	干扰
ECA	$10^9$ - $10^{12}$	较好	一般	差
FAAS	10 <sup>-7</sup> - 10 <sup>-10</sup>	好	差	好
ETAAS	10 <sup>-2</sup> -10 <sup>-9</sup>	较好	差	较好
ICP-MS	10 <sup>-11</sup> -10 <sup>-7</sup>	较好	好	较好
ICP-AES	10 <sup>-7</sup> -10 <sup>-3</sup>	较好	好	较好
XRF	10 <sup>-7</sup> -10 <sup>-2</sup>	好	好	较好
NAA	10 <sup>-9</sup> -10 <sup>-5</sup>	一般	好	较好

从容易使用程度和精密度及使用费用来看:在日常工作中 ICP-AES 分析技术是最成熟的,可由技术不熟练的人员应用 ICP-AES 技术人员制定的分析方法来进行工作。在常规工作中,ICP-AES 可分析 10%TDS 的溶液。甚至可以高至 30%的盐溶液。ICP-AES 具有 ICT 以上的线性范围 LDR 且抗盐份能力强,可同时进行痕量及主量元素的测定,ICP-AES 可同时直接测定 0.001%~60%的浓度含量。ICP-AES 的短期精密度可以达到 0.3%~0.5%RSD,几个小时的长期精密度已可达到~1%RSD。因此,ICP-AES 外加 ICP-MS,或 GF-AAS 便可很好地满足实验室的分析需要。对于每个样品分析 5~20 个元素,含量在亚 ppm 至%,使用 ICP-AES 是最合适的。ICP-AES 和 GF-AAS 由于现代化的自动化设计及使用惰性气体的安全性,可以整夜无人看管工作。因此,ICP 仪器必将成为冶金分析实验室的基本配置,其分析技术在冶金分析中发挥越来越重要的作用。

### 3 物理方法测定超纯金属的纯度

半导体材料的纯度,也可用电阻率来表征。区域提纯后的金属锭,其锭底表面上的电阻率为 30~50 欧姆·厘米时,纯度相当于 8~9N,可以满足电子器件的要求。但对于杂质浓度小于 10 原子/厘米<sup>3</sup>的探测器级超纯锭,则尚须经过特殊处理。由于锭中有少数杂质如磷、伸、铝、镓、硅、硼的分配系数接近于 1 或大于 1,要加强化学提纯方法除去这些杂质,然后再进行区熔提纯。电子级纯的区熔锭用霍尔效应测量杂质(载流子)浓度,一般可达 10<sup>17</sup>~10<sup>18</sup> 原子/厘米<sup>3</sup>。经切头去尾,再利用多次拉晶和切割头尾,一直达到所要求的纯度(10<sup>17</sup> 原子/厘米<sup>3</sup>),这样纯度的锭(相当于 13N)所作的探测器,其分辨率已接近于理论数值。

半导体中的电离杂质浓度可以通过霍尔系数测定,对于非本征半导体材料,在补偿度不大的情况下,只要知道迁移率的数据,就可通过电阻率的测量,决定杂质的浓度和硅的电阻率与杂质浓度的关系分别如图 1 和图 2。

图 1 硅电阻率与杂质浓度关系图

图 2 锗电阻率与杂质浓度关系图

超纯金属铝中杂质,已低于化学分析和仪器分析灵敏度的限量,须用物理方法测定,可用剩余电阻率( $P_0/P$ )来测定铝的纯度,因为在 4.2K 下,点阵中原子振动所引起的电阻率可以忽略,这样测出的电阻率就是杂质引起的电阻率,各种纯度铝中的杂质含量

及剩余电阻率如表 2 [铝中杂质含量及剩余电阻率值]。超纯铝的纯度也可以用剩余电阻率来测定,其值约为  $2 \times 10^{10}$ 。

表 2 铝中杂质含量及剩余电阻率值

种类	杂质(ppm)	剩余电阻率
工业用铝	1000-5000	$10^{-4}$
纯铝	>10	$10^{-4}$
有机溶剂电解铝	>5	$1.25 \times 10^{-5}$
(加区域熔炼提纯)	<0.5	$2.2 \times 10^{-5}$

现代科学技术的发展趋势是对金属纯度要求越来越高。因为金属未能达到一定纯度的情况下，金属特性往往为杂质所掩盖。不仅是半导体材料，其他金属也有同样的情况，由于杂质存在影响金属的性能。钙过去用作灯泡的灯丝，由于脆性而使处理上有困难，在适当提纯之后，这种缺点即可以克服（钙丝也有掺杂及加工问题）。当金属纯度提高以后，就能进一步明确杂质对金属性能的影响，因此制备超纯金属既为金属性能的科学研究的科学研究创造了有利的条件，又在工业上有很大意义。

#### 4 展望

从近年来国内外金属纯度分析的发展与应用可以看出，在痕量与超痕量金属元素测定中，一个基本的模式可以归结为：有效的样品分解方法，高效的分离富集方法与简便、快速、准确的多组分仪器分析的结合。其中萃取、共沉淀以及离子交换为重要的分离富集法，而等离子体质谱法因众多优点而将越来越为人们重视。用负离子热表面质谱测定杂质元素，能取得很精确的结果，将成为未来的一个较好的研究方向。随着科学技术的进步，未来金属纯度分析将朝以下几方面发展：

- (1) 在测定的元素个数上，将从单元素向多元素同时或连续测定的方向发展。
- (2) 在分析方法上，将从离线/手动操作向在线/自动方式发展。
- (3) 在数据采撷与处理上，化学计量法、模式识别、专家系统、人工智能、神经网络等数学方法的应用，将有助于提高试验数据的系统性、完整性与准确性。
- (4) 随着现代材料科学与分析科学的发展，人们对高纯金属材料中杂质的存在形态日益关注。由此可见，除含量分析外，形态分析将成为贵金属测定的新兴领域。

#### 参考文献

- [1] Masahito Uchikoshi, High purity cobalt . method of manufacturing thereof , and high purity cobalt targets [ P ] . USA , US 6740290 ,2004, 25.
- [2] 陈蓉, 王力军, 罗远辉, 等高纯钴制备技术[J].稀有金属,2005,vol(5): 797-802

- [3] Jarvis I, Totland M M, Jarvis K El Assessment of Dowex I-X8-based anion-exchange procedure for the separation and determination of ruthenium , rhodium , palladium , iridium , platinum and gold in geological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Analyst* , 1997 , 122 : 19~26.
- [4] Qu Wenjun , Du Andao , Zhao Dunminl Determination of 1870s in molybdenite by ICP-MS with neutron induced 1860s and 1880s spikes [J]. *Talanta* , 2001 , 55 : 815~820.
- [5] 黄珍玉, 张勤, 胡克, 等. 等离子体质谱法直接测定地球化学样品中金铀钼 [J]. *岩矿测试*, 2001 , 20(1) : 15-19.
- [6] 谢烈文, 候泉林, 阎欣, 等. 电感耦合等离子体质谱分析通古斯大爆炸地区 沉积物中超痕量伯族元素[J]. *岩矿测试*, 2001 , 20(2) : 88-90.
- [7] 易永, 章新泉, , 苏亚勤, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定高纯金属锡 中痕量杂质元素[J]. *分析科学学报*, 2005, 21 (1) : 90-92.
- [8] 章新泉, 刘晶磊 1, 姜玉梅, 等. 电感耦合等离子体质谱测定高纯金属 铊中 25 种杂质元素[J]. *分析科学学报*, 2005, 24 (1) : 73-75.
- [9] Elisa K, Shibuya , Jorge ESS, *et all* Determination of platinum group elements and gold in geological materials using an ultraviolet laser ablation high2resolution inductively coupled plasma mass spectrometric technique [J]. *J. Anal. At. Spectrom.* , 1998 , 13(9) : 941 ~944.
- [10] Hi rata T, llattori M, Tanaka T. In-situ osmium isotope ratio analyses of iridosmines by laser ablation-multiple collector-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Chem. Geol.* , 1998 , 144 : 269~ 2801
- [11] Motelica, Heino M, Rauch S , Morrison GM, *et al.* Determination of palladium , platinum and rhodium concentrations in urban road sediments by laser ablation-ICP-MS [J]. *Anal. Chim. Acta* , 2001 , 436(2) : 233~ 244.
- [12] James C E , Neal C R , O' Neil J A, et al. Quantifying the platinum group elements and gold in geological samples using cation exchange pre-treatment and USN inductively coupled plasma mass [ J ] . *Chem. Geo.*, 1999 , 157 ( 2 ) : 219 -234
- [13] Goedo A G, Dorado M T , Padilla I , et al. Pre-concentration and matrix separation of precious metals in geological and related materials using metalfix-chelamine resin prior to inductivity coupled plasma mass spectrometry [ J ] . *Anal. Chim. Acta* , 1997 , 340(1/ 3) : 31 - 39.

- [14] Jorge A P , Enzweiler J . Determination of platinum group elements and gold in nickel sulfide fire assay button using an ultraviolet laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry [J] . Geostand. News. , 1998 ,22(1) :47 -55.
- [15] 陈刚, 葛爱景, 卓尚军, 等. 辉光放电质谱法在无机非金属材料分析 中的应用[J].分析化学, 2004, 32 (1) : 107-112.
- [16] 苏永选孙大海王小如, 等. 辉光放电质谱研究与应用新进展[J].分析 测试学报, 1999, 18 (3) : 82-86.
- [17] 刘灿辉. 高纯材料中痕量元素分析的发展趋势[J].四川有色金属, 2002, 3: 17-19.
- [18] 张毅, 陈英颖, 吴则嘉, 等, 辉光放电光谱法分析掺杂纳米硅薄膜的研究[J].理化检验-化学分册, 2005, 41 (2) : 80-83.
- [19] 杜安道, 赵敦敏, 王淑贤, 等. Carius 管溶样 2 负离子热表面电离质谱准确测定辉钼矿铀-钍同位素地质年龄[J]. 岩矿测试,2001 ,20(4) :247~252.
- [20] 任曼, 邓海琳, 漆亮. 贵金属多元素分析进展[J].地质地球化学, 2003, 31 ( 3) : 80-87.
- [21] 刘书田, 夏益华等编著. 环境污染检测使用手册. 北京:原子能出版社 1997 , 184~192
- [22] 张鸿, 孙慧斌, 柴之芳. AAS,ICP2MS 与 NAA 的特点及其应用比较[J]. 现代科学仪器, 2003, 4: 34-38.
- [23] I A Kovalev , L V Bogacheva. FIA - FAAS system including on-line solid phase extraction for the determination of Pd , Pt , Rh in alloys and ores[J] . Talanta , 2000 , 52 :39 - 50.
- [24] Mao X Q , Chen H W. Coprecipitate concentration with DDTC - Cu for the determination of silver by flame atomic absorption spectrometry [J] . Microchem. J . , 1998 , 58 (3) : 383 - 391.
- [25] 侯书恩, 史玉芳, 王亚平. 探针原子化石墨炉原子吸收法测定高纯金属镁 中痕量铅[J] . 岩矿测试, 2003, 20 (1) : 65-67.
- [26] 李丽容. 原子吸收光谱法测定金属锌中铜、铅、铁、镉元素[J].冶金丛刊, 1996, 1: 33-36.
- [27] 李中玺, 周丽萍, 冯玉怀. 现代分析仪器在贵金属分析中的应用及进展 [J].黄金科学技术, 2002, 10 ( 3) : 1 -6 .
- [28] 孙丹丹, 曹昕宇. 萃取分离 ICP2AES 法测定高纯金中的杂质元素[J].光谱学与光谱分析, 2001, 21 (6) : 849-851.

[29]田治龙, 李中宇. 用 ICP-AES 分析高纯黄金中的杂质[J].黄金, 2004, 25 (11) : 53-56.

[30]宋小年, 冯天培. 电感耦合等离子体发射光谱法测定高纯金属锡中痕量 杂质元素[J].岩矿测试, 2006, 25 (3) : 282-284.