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

试验报告

（预审稿）

金锡合金化学分析方法

 金量的测定

 火试金重量法

曾荷峰 甘健壮 金娅秋 邢银娟 付仕梅 赵文虎 杨辉 王腾 马媛 许昆 朱武勋

（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，昆明 650106）

前言

金锡合金焊料具有强度高，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，使其成为光电子封装的最佳焊料。随着光电子器件的快速发展，对金锡合金焊料的需求与日俱增。迄今为止，国内尚未见到金锡合金中金量的测定的报道。由于金锡合金中，锡易水解、且此合金为复合材料存在样品不均匀的情况因此容易造成测量结果有一定偏差。实验结果表明，所拟定的分析方法适用于金锡合金中5%～85%金量的测定。本方法准确度及精密度均能满足要求。本文研究了试料的处理测定、测定条件的选择、不同方法间的比对。进行了试料的加标回收及方法精密度试验。

1 试验部分

1.1主要仪器与试剂

 箱式高温炉（最高使用温度1000℃）；天平（感量0.01mg）；分金篮（用0.5mm～1.0mm不锈钢片（或铂金网）制成）；灰皿（骨灰皿或氧化镁灰皿）；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；纯银（质量分数≥99.99%）；覆盖剂（6+2+1）：六份碳酸钠与两份硼砂、一份二氧化硅混合；混合剂（10+1）：10份氧化铅与一份面粉混合；铅粒（质量分数≥99.99%）纯金标样（金的质量分数≥99.99%）；铅箔（质量分数≥99.99%）；碾片机（可碾厚度0.1mm）；瓷坩埚（30ml）；瓷坩埚（50ml）；硝酸（1+1）；硝酸（2+1）；硝酸（3+1）；硝酸（1+3）；冰乙酸（1+1）。

1.2方法原理

称取试样0.3g，精确至0.00001g，根据金锡合金牌号，金锡合金中锡含量大于35%的合金试料需要先熔炼氧化掉锡和其他杂质。称试料于30ml瓷坩埚中，加入试料中金量的2.5倍的纯银，10g铅粒、20g混合剂、搅拌均匀，表面盖上约4g覆盖剂，置于900℃高温炉内，关闭炉门10min内升至930℃保持20min。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。金锡合金中锡含量≤35%的，每份试样加入纯银，使其金银比例为1：2.5，加入10g铅粒，用铅箔（重约5g）包裹成球形。

都放入950℃左右预热20min的灰皿中，待试料熔铅脱膜全部熔化后，稍开炉门通风，在920℃±10℃进行灰吹，待出现光辉点后关闭炉门切断电源，在炉温降至750℃取出灰皿冷却。此时的金银合金珠经清洗、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 试样加银量的选择

银与金的比例为3：1对于分金是必要的［5］，试验了Ag: Au为2：1、2.5：1、3：1的比例，试验结果表明，此类比例对分金没有明显的影响，Ag:Au＜2：1,则分金困难，银量过多会有少量银未被溶解，或者分解金易碎不成片，造成损失。试验选择金银比例Ag:Au=2.5:1。结果见表1。（视分金酸度为最适酸度）。

表1试料加银量的选择

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 试料 | 加入银比例（Ag:Au） | 测定数据 | 结果描述 |
| AuSn90 |  Ag:Au=1:1 | 10.221、10.205、10.311 | 加银量过少，分金困难，结果偏高。 |
|  Ag:Au=2:1 | 10.113、10.109、10.209 | 结果无明显影响。 |
| Ag:Au=2.5:1 | 10.109、10.009、9.999 | 结果无明显影响 |
|  Ag:Au=3:1 | 10.989、10.023、10.056 | 结果无明显影响。 |
| Ag:Au=5:1 | —— | 分金过程中，酸度过高金卷分散，酸度低时，少量银未被溶解，影响测定结果。 |
| AuSn50 | Ag:Au=1:1 | 50.213、50.322、50.256 | 加银量过少，分金困难，结果偏高。 |
| Ag:Au=2:1 | 50.096、50.078、50.114 | 结果无明显影响。 |
| Ag:Au=2.5:1 | 50.106、50.108、50.009 | 结果无明显影响。 |
| Ag:Au=3:1 | 50.106、50.023、50.123 | 结果无明显影响。 |
| Ag:Au=5:1 | —— | 分金过程中，酸度过高金卷分散，酸度低时，少量银未被溶解，影响测定结果。 |
| AuSn20 | Ag:Au=1:1 | 80.236、80.358、80.423 | 加银量过少，分金困难，结果偏高。 |
| Ag:Au=2:1 | 80.106、80.093、80.211 | 结果无明显影响。 |
| Ag:Au=2.5:1 | 80.129、80.097、80.101 | 结果无明显影响。 |
| Ag:Au=3:1 | 80.028、80.141、80.141 | 结果无明显影响。 |
| Ag:Au=5:1 | —— | 分金过程中，酸度过高金卷分散，酸度低时，少量银未被溶解，影响测定结果。 |

2.2 试样熔炼与否的选择

 金锡合金试料中，由于试料含锡量过高直接灰吹难以完全氧化成金银合金粒，灰皿中有残留熔渣，造成分析结果偏低。试验结果表明，金锡合金试料中锡量大于35%都需进行熔炼后在灰吹。结果见表2。

表2选择三种牌号试料分析测定

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 试样 | 直接灰吹数据 | 结果描述 | 熔炼后灰吹数据 | 结果描述 |
| AuSn20 | 80.093、80.129、80.057 | 灰吹后，得到完整金银合金颗粒，灰皿干净，所得结果好。 | —— | —— |
| AuSn50 | 48.136、47.164、48.236 | 灰吹后，得到金银合金颗粒，灰皿中有残留渣，所得结果偏低 | 50.106、50.099、50.133 | 结果准确 |
| AuSn90 | 9.493、8.925、8.563 | 灰吹后，得到金银合金颗粒，灰皿中残留渣多，所得结果偏低。 | 9.999、10.018、10.009 | 结果准确 |

2.3 试样加入铅量的实验

2.3.1 金锡合金试料中，锡量＞35%的试验过程中，称取试样加入适量银与铅粒直接灰吹会导致试料灰吹后灰皿中有残留渣、灰吹不彻底，结果偏低。试验表明：试料中加入混合剂（10+1）20g约含铅18g，铅粒10g熔炼氧化掉锡和其他杂质，然后在进行灰吹才能得到完整的金银合金粒，结果准确可靠。

2.3.2 金锡合金试料中，锡量≤35%的，称取试样加入适量银与铅包裹灰吹得到金银合金颗粒，过程加入铅量过少则试料不能完全熔化，过多则延长了灰吹时间试验选择了加入铅量为10g 、15g、20g分别进行实验，结果表明，所测数据没有明显差异，结果准确。方法选择加入铅量为15g。

2.4 试金珠金银颗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，结果见表3。（第一次分金酸度）。

表3分金酸度的选择

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 分金酸度（硝酸+水） | 金锡合金试料 |  三次分金结果（%） |  结果描述 |
|  1+1 | AuSn90 | 9.736、9.635、9.812 | 酸度过高，金卷分散，损失严重。 |
| AuSn50 | 50.096、50.110、50.131 | 结果好，适宜选做第一次分金酸度。 |
| AuSn20 | 80.096、80.101、80.098 | 结果好，适宜选做第一次分金酸度。 |
|  1+3 | AuSn90 | 10.026、9.995、10.000 | 结果较好，适宜选做第一次分金酸度。 |
| AuSn50 | 50.423、50.452、50.312 | 酸度过低，金银卷中银溶解较少，结果偏高。 |
| AuSn20 | 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 | AuSn90 | 10.000、10.013、10.031 | 结果好 |
| AuSn50 | 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。 |
| AuSn20 | 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 | AuSn90 | 9.621、9.542、9.461 | 分金酸度过高，金卷分散，损失严重。 |
| AuSn50 | 49.891、49.761、49.985 | 分金酸度偏高，部分金成碎金，结果偏低。 |
| AuSn20 | 79.856、79.905、79.887 | 分金酸度偏高，部分金成碎金，结果偏低。 |
|  2+1 | AuSn90 | 9.541、9.321、9.212 | 分金酸度过高，金卷分散，损失严重。 |
| AuSn50 | 49.532、49.861、49.321 | 分金酸度过高，金卷分散，结果偏低。 |
| AuSn20 | 79.521、79.643、79.621 | 分金酸度过高，金卷分散，结果偏低。 |

2.5 方法精密度

 称取不同牌号试样，按上述最佳条件灰吹分金测定，结果见标4。

表4试样分析结果

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 试验序号 |  AuSn90 (%) | AuSn50 (%) |  AuSn20 (%) |
|  1  |  10.021 |  50.114 |  80.121 |
|  2 |  10.019 |  50.096 |  80.106 |
|  3  |  10.015 |  50.106 |  80.083 |
|  4  |  10.000 |  50.128 |  80.119 |
|  5  |  9.999 |  50.120 |  80.075 |
|  6  |  10.021 |  50.106 |  80.101 |
|  7  |  9.995 |  50.093 |  80.086 |
|  8  |  10.009 |  50.123 |  80.080 |
|  9 |  10.016 |  50.104 |  80.101 |
|  10 |  9.989 |  50.101 |  80.078 |
|  11 |  9.988  |  50.126 |  80.081 |
|  平均值 |  10.007 |  50.111 |  80.094 |
|  RSD% | 0.127 | 0.024 | 0.021 |

2.6 方法的对照试验

 将本方法与GB/T 15072.1-2008 贵金属合金化学分析电位滴定法进行对比，由下表5可知，火试金重量法测定金锡合金中的金量精密度好、结果准确可靠的。

表5方法对照试验结果

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 测定方法 | 金锡合金试料 | 称取试料质量（g) | 测定结果（%） |  S（%） | RSD（%） |
| 电位滴定法 | AuSn90 | 0.15 | 9.985、9.998、10.010、10.007、10.035、10.026、9.999、平均值：（10.009） | 0.0172 | 0.17 |
| AuSn50 | 0.25 | 50.203、50.098、50.103、50.150、50.162、50.110、50.200平均值：（50.147） | 0.0445 | 0.089 |
| AuSn20 | 0.20 | 80.232、80.102、80.302、80.018、80.089、80.210、80.097平均值：（80.150） | 0.0997 | 0.12 |
| 火试金重量法 | AuSn90 | 0.30 | 10.009、10.010、10.006、10.008、10.016、10.019、10.008平均值：（10.011） | 0.0046 | 0.046 |
| AuSn50 | 0.30 | 50.106、50.096、50.114、50.101、50.105、50.106、50.139平均值：（50.110） | 0.0141 | 0.028 |
| AuSn20 | 0.30 | 80.129、80.093、80.106、80.091、80.076、80.113、80.101平均值：（80.101） | 0.0170 | 0.021 |

2.7 样品加标回收率

 样品加如纯金标准回收试验结果见表6。

 表6试样加标回收试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 试样 | 试样本底值（g） | 加入金量（g） | 测得金量（g） | 回收率（%） |
| AuSn90 | 0.03040 | 0.05218 | 0.08249 | 99.827 |
| 0.03173 | 0.10124 | 0.13302 | 100.05 |
| 0.03052 | 0.15217 | 0.18299 | 100.19 |
| AuSn50 | 0.16109 | 0.05376 | 0.21472 | 99.76 |
| 0.15509 | 0.10642 | 0.26161 | 100.01 |
| 0.15169 | 0.15920 | 0.31119 | 100.19 |
| AuSn20 | 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

火试金重量法测定金锡合金焊料操作简便、快捷，方法准确可靠。测定范围：5%～80%方法加标回收率和精密度分别为：99.74%～100.27%；RSD＜0.2%。

参考文献

［1］陈菲菲、陈永红、马丽军等.GB/T 29509.1-2013载金碳化学分析方法 金量的测定 火试金重量法［S］.

［2］管有祥，温结胜，甘健壮，等.火试金测定锡铅金锑合金中金含量［J］.贵金属，2005，26（4）：31-34

［3］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.

［4］甘健壮，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］布格比 E E.试金分析［M］.龚心若，译.北京：地质出版社，1960：67-72.

［6］陈杰、王自森、邢桂珍，等.GB/T 15249.1-2009 合质金化学分析方法 金量的测定 火试金重量法［S］.

［7］王自森、陈杰、赖茂明，等.GB/T 11066.1-2008 金化学分析方法 金量的测定 火试金法［S］.
 ［8］李素青、李玉鹍、范积芳，等. GB/T 9288-2006 金合金首饰 金含量的测定 灰吹法(火试金法)［S］.