

ICP—OES 法测定氧化铟锡粉末中微量元素

李艳玲, 冀克俭, 邓卫华, 李 颖, 毛如增, 周 彤

(中国兵器工业集团第五三研究所, 山东 济南 250031)



李艳玲

摘 要: 氧化铟锡(ITO)粉体中的微量杂质元素对其薄膜制品的透光率等光谱特性影响较大。用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP—OES)同时测定 ITO 粉体中 Sn, Fe, Cu, Pb, Zn, Ca, Mg 共 7 种微量元素。样品置于银坩锅中用氢氧化钠铺底和覆盖, 高温碱法熔融, 用热水和稀盐酸浸取并转移至溶液中; 选择合适谱线消除了元素之间的谱线干扰、配制混合标准溶液时采用基体匹配法消除了基体干扰; 对每种元素的精密度、检出线和加标回收率进行了研究, 试验结果表明, 每种元素的精密度均不大于 1.2%, 加标回收率在 98~104% 之间, 样品测试结果与标准值一致。

关键词: 电感耦合等离子体发射光谱; 氧化铟锡; 微量元素; 碱法熔融; 基体匹配

中图分类号: O657.31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674—3962(2017)04—0318—03

Determination of Microelements in ITO Powders by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer

LI Yanling, JI Kejian, DENG Weihua, LI Ying, MAO Ruzeng, ZHOU Tong
(CNGC Institute 53, Jinan 250031, China)

Abstract: Microelements in indium tin oxide(ITO) powders have a great impact on spectrum characteristics such as transmittance of film products. Seven microelements in ITO powders were determined by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer (ICP—OES). ITO powders were placed in a silver crucible with sodium hydroxide bedding and coverage, and melted by alkali at high temperature. The melt was leached and transferred into the solution with hot water and dilute hydrochloric acid. Matrix interference and spectrum interference between elements were eliminated by choosing the right working conditions. The precision, the detection line and the recovery rate of each element were studied, the results show that the precision of ICP—OES was no more than 1.2%, the recovery rate ranged from 98% to 104%. The results of multiple microelements in ITO sample agreed with the recommend value.

Key words: ICP—OES; indium tin oxide; microelement; molten alkali; matrix matching

1 前 言

ITO 是一种新型的半导体掺杂材料, 它由金属氧化物 In_2O_3 (主体) 和掺杂剂 SnO_2 (载流子给予体) 两种基本成分构成^[1]。ITO 粉体被制成透明导电膜后具有高可见光透过率和高电导率, 与玻璃有较强的附着力、良好的机械强度和化学稳定性等优点, 被广泛地应用于平板显示器件、微波与射频屏蔽装置、敏感器件和太阳能电池

等很多领域^[2,3]。特别是近年来液晶等平板显示器件的崛起, 更促进了 ITO 薄膜的研究和需求^[4,5]。

ITO 薄膜的发射率、透过率等光谱特性与其组分关系密切, 尤其是一些杂质金属元素会影响导电膜的性能。因此, 在生产和使用中必须对 ITO 粉体的组分含量进行检测^[6,7]。为了保证 ITO 组分检测的可溯源性和准确性, 国防应用化学一级计量站研制了杂质含量呈梯度分布的几种 ITO 成分分析标准物质, 并用多家实验室协作定值的方式对 ITO 成分分析标准物质进行了准确定值。

本文对标准物质定值方法进行了研究, 用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP—OES)对 ITO 粉体中微量杂质含量进行测定。该方法的重复性、回收率都取得了满意的效果。

收稿日期: 2016—03—31

基金项目: 国防科技工业局计量项目(J092011A001)

第一作者: 李艳玲, 女, 1980 年生, 副研究员, Email: ly10531@163.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674—3962.2017.04.11

2 实验

2.1 仪器与试剂

ICP-OES: 6300 型, 美国赛默飞公司;
 熔融炉: K1 Prime 型, 美国培安公司;
 氢氧化钠: GR. 天津科密欧化学试剂有限公司;
 盐酸: GR. 天津科密欧化学试剂有限公司;
 高纯水: 电阻率 $\geq 18\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$;

Sn, Fe, Cu, Pb, Zn, Ca, Mg 标准储备液: 国家有证标准溶液, 浓度为 $1000\text{ }\mu\text{g/mL}$ 。

2.2 样品制备

称量 0.1 g ITO 粉体至银坩埚中, 用 3 g 优级纯氢氧化钠铺底和覆盖, 用熔融炉在 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下熔融 20 min 。自然冷却, 用热水浸取熔融物, 转移到装有稀盐酸的烧杯中。洗净坩埚外壁, 把烧杯微热, 使溶液澄清。把澄清溶液转移至 250 mL 容量瓶中, 摇匀待测。用相同的处理方法制备空白溶液。

2.3 标准溶液配制

用待测元素的标准溶液配制多点混标溶液。由于碱法熔样会使待测样品溶液中存在大量的盐, 标液配制过程中需要加入相应量的氢氧化钠和盐酸的混合溶液, 同时加入钢标准溶液, 使标准溶液和样品溶液的基体一致, 消除基体效应的影响。

3 结果与讨论

3.1 样品前处理

常规的 ITO 粉体可以用酸法溶解样品^[8], 掺杂了微量金属杂质元素的 ITO 粉体用酸法难以溶解完全。试验了盐酸、硝酸、氢氟酸、硫酸等主要无机酸及其混酸溶解 ITO 粉体。酸溶液中总是存在微量的絮状物, 难以彻底溶解。碱法熔融是一种有效的溶解难溶氧化物方式, 常用的碱有碳酸钠, 氢氧化钠等。碳酸钠熔融须用铂金坩埚, 熔融温度在 $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上; 氢氧化钠熔融可以用相对廉价的银坩埚, $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上即可熔融^[9]。经过试验验证, 用氢氧化钠在银坩埚中铺底和覆盖, 高温熔融后用热水浸取, 转移至稀盐酸溶液中得到澄清的溶液。

3.2 分析线的选择

光谱干扰是由于待测元素的谱线与其它元素的谱线不易分辨而产生的干扰, 主要通过选用合适的分析线来消除^[10]。在待测的 7 种元素中, Zn 的最强线 213.856 nm , 与 Cu 的 213.853 nm 及 Fe 的 213.859 nm 相互干扰; 锌的次强线 202.548 nm 与铜的 202.548 nm 重叠, 会产生相互干扰。因此, Zn 的分析线选择第三强的 206.200 nm 。

依据谱线干扰小、灵敏度高、背景低的原则, 选择合适的分析波长, 各元素的分析线见表 1。

表 1 7 种待测元素的分析谱线波长

Table 1 Analytical spectral lines of seven determined elements

Elements	Sn	Fe	Cu	Pb	Zn	Ca	Mg
spectral lines (nm)	284.0	259.940	324.734	220.353	206.200	393.366	279.553

3.3 标准工作曲线

精确吸取 Sn, Fe, Cu, Pb, Zn, Ca, Mg 标准储备溶液至 250 mL 容量瓶中, 配制一系列混合标准溶液, 使样品溶液中每种元素的浓度在标准曲线的线性范围之内。在标准溶液中加入与样品溶液等浓度的优级纯氢氧化钠和盐酸混合液, 定容至刻度。对每种元素进行测定, 计算机自动绘制工作曲线, 并计算回归方程及相关系数。结果表明上述 7 种元素在配制的浓度范围内工作曲线线性

良好, 相关系数均大于 0.9995。

3.4 方法的检出限与精密度

对空白溶液重复测定 10 次, 以测定值的 3 倍标准偏差所对应的浓度值计算检出限^[11]; 对 ITO 样品溶液中每种元素重复测试 6 次, 用测试结果的相对标准偏差表示方法的精密度^[12]。结果见表 2。

从表 2 可以看出, 每种元素的精密度均不大于 1.2%, 说明该条件下测试样品的精密度良好。

表 2 不同元素的检出限和精密度

Table 2 Detection limits and precisions of seven elements

Elements	Fe	Cu	Pb	Zn	Ca	Mg	Sn
Detection limits ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	0.0072	0.0039	0.0075	0.0061	0.0321	0.0068	0.0054
Precision (%)	1.07	1.05	1.03	0.80	1.20	0.82	0.65

3.5 加标回收率

在已知含量的 ITO 样品中加入不同量的标准溶液，使加标后元素的浓度在 ICP 线性范围之内，用同种方法在相同的条件下检测各元素的含量，根据加标后元素的含量计算回收率^[13]。按照式（1）计算每种元素的回收率，结果见表 3。

加标回收率=(加标测定量-试样测定量) / 加标量×100% (1)

从表 3 可以看出，每种元素的加标回收率均在 98 ~ 104% 之间。

表 3 7 种元素的加标回收率

Table 3 Recovery of seven elements

Elements	Content in sample (ug)	Am't of standard added(μg)	Total am't found (μg)	Recovery (%)
Sn	820. 3451	800	1641. 1398	103
	820. 3451	1600	2467. 8845	103
Fe	32. 3713	30	62. 0298	99
	32. 3713	60	93. 6896	102
Cu	35. 5325	35	71. 0025	101
	35. 5325	70	104. 6264	99
Pb	18. 8552	20	38. 4423	98
	18. 8552	40	58. 9835	100
Zn	25. 9416	25	52. 0035	104
	25. 9416	50	76. 4368	101
Ca	39. 9354	40	81. 6254	104
	39. 9354	80	120. 3022	100
Mg	41. 2187	40	82. 1028	102
	41. 2187	80	123. 5027	103

3.6 样品检测结果

由于没有 ITO 成分分析标准物质用于测试结果的验证，本文用 8 家权威实验室检测结果的统计平均值作为标准值，与本实验室检测结果相比较，考察方法的准确度。

准确称取 0. 1 g ITO 标准物质粉末，碱法熔融后用 ICP-OES 测试样品溶液中每种元素的含量，重复测试六次取平均值作为检测结果。根据定容体积和称样量计算 ITO 粉体中每种元素的百分含量，结果见表 4。

表 4 样品检测结果

Table 4 Analytic results of samples

Elements	Unit: %						
	Sn	Fe	Cu	Pb	Zn	Ca	Mg
Test results	5. 02	0. 16	0. 19	0. 10	0. 14	0. 20	0. 21
Standard results	5. 03	0. 16	0. 18	0. 09	0. 13	0. 20	0. 20

从表 4 可以看出，实验室检测值与标准值的误差小于等于 0. 01% 。

4 结 论

用碱法熔融 ITO 粉末，配制基体匹配的标准溶液，采用电感耦合等离子体发射光谱法对 ITO 标准物质粉体中 7 种元素的含量进行同时测定，方法简便、快速、检出限低、重复性好、回收率高。该方法也适用于 ITO 材料中其他金属元素含量的测定。

参考文献 References

[1] Zhang Shugao (张树高), Huang Boyun (黄伯云), Fang Xunhua (方勋华). *Materials Review in China* (材料导报) [J], 1997, 11 (4): 11-14.

[2] Yang Huiyin (杨惠尹), Chen Xue (陈 雪). *Acta Optica Sinica* (光学学报) [J], 2013, 33 (12): 1231003-1-1231003-4.

[3] Li Yuzeng (李玉增). *World Nonferrous Metals* (世界有色金属) [J], 1998, (11): 11-15.

[4] Ma Ying (马 颖), Zhang Fanghui (张方辉), Mu Qiang (牟强). *Journal of Shaanxi University of Science & Technology* (陕西科技大学学报) [J], 2003, 21 (1): 106-109.

[5] Karasawa T, Miyata Y. *Thin Solid Films* [J], 1993, (223): 135-139.

[6] Yang Xin (杨 鑫), Li Xiaoli (李小丽), Wang Hong (王 虹). *New Chemical Materials* (化工新型材料) [J], 2015, 43 (4): 76-79.

[7] Yang Kun (杨 坤), Hu Zhiqiang (胡志强), Wang Haiquan (王海权). *Journal of Dalian Polytechnic University* (大连工业大学学报) [J], 2014, 33 (2): 135-138.

[8] Liu Xueying (刘雪颖). *Dissertation for Master* (硕士论文) [D]. Changsha: Central South University, 2002: 2.

[9] Janković B. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* [J], 2015, 25 (5): 1657-1676.

[10] Hou Lieqi (侯列奇), Wang Shuan (王树安), Li Jie (李 洁), et al. *Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis* (理化检验-化学分册) [J], 2007, 43: 179-182.

[11] Yang Chunru (杨春茹), Kang Jun (康 俊), Gao Jianwen (高建文), et al. *Coal Quality Technology* (煤质技术) [J], 2013, (4): 1-4.

[12] Sun Hongtao (孙洪涛), Wang Xiaoyan (王晓艳), Deng Pei (邓培). *Ningxia Engineering Technology* (宁夏工程技术) [J], 2003, 2 (3): 232-234.

[13] Shi Jingyan (石景燕). *Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis* (理化检验-化学分册) [J], 2007, 43: 861-863.

(编辑 吴 琛)