

改进的挥硅 - ICP - MS法测定高纯四氯化硅中金属杂质

郭 峰^{1,2} 谭 红² 何锦林² 谢 锋² 曾广铭^{1,2} 宋光林^{1,2}

(1. 贵州大学, 贵州 贵阳 550001; 2. 贵州省理化分析测试研究中心, 贵州 贵阳 550001)

摘 要: 本文对钛厂回收副产物高纯四氯化硅中的 9 种金属杂质进行了测定。采用密封针管取样, 转移塑料挥气瓶中, 恒温水浴锅控制温度 (57) 通入干燥惰性气体 (N₂), 在塑料挥气瓶挥去基体四氯化硅, 富集的金属加入硝酸转变成溶液后定容, 用电感耦合等离子质谱法 (ICP - MS) 直接测定其中 Pb、Zn、Mn 等 9 种微量金属杂质。用 Rh 做内标元素补偿基体效应和灵敏度漂移。样品的加标回收率为 98.15 ~ 102.0%, 相对标准偏差 (RSD) 为 0.9% ~ 3.5%, 检出限为 0.009 ~ 0.05 μg/L。

关键词: 高纯四氯化硅; ICP - MS; 金属杂质

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009 - 8143 (2006) 04 - 0007 - 03

Determination of 9 Impurities in high Purity Silicon Tetrachloride by improved method of blowing SiCl₄ - ICP - MS

Guo Feng^{1,2} Tan Hong² He Jinlin² Xie Feng² Zeng Guangming^{1,2} Song Guanglin^{1,2}

(1. 1. Guizhou University, Guiyang, 550001, China;

2. Guizhou research center of physical testing and chemical analysis, Guiyang, 550001, China)

Abstract: A method for determination of 9 metal impurities in high purity silicon tetrachloride was developed. The samples were taken into a plastics bottle maintained at 57 by hemetic injection. Dry N₂ gas was passed through at the same time in order to make the SiCl₄ out till no SiCl₄ liquid was left in the plastics bottle. Then, pure HNO₃ was added to dissolve riched metals. Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Pb, Zn, Mn were analyzed by ICP - MS. Internal Rh standard was selected to compensate the drift of analytical signals. Under the optimum conditions the determination limits for 9 elements were in the range of 0.009 ~ 0.05 μg/L. The RSD were less than 5.0%, linearity correlations were larger than 0.999 and the recoveries were 98.15 ~ 102.0%.

Key words: high purity silicon tetrachloride; ICP - MS; metal impurities

四氯化硅常温下为液体, 接触空气极易与空气中水分反应水解生成盐酸烟雾和二氧化硅气溶胶粒子, 因此, 给操作带来极大困难。有关高纯四氯化硅中金属杂质测定的相关文献国内外很少有报道。我国电子工业部部标准 SJ2594 - 85 高纯四氯化硅中金属杂质测定采用石墨挥发器和色谱仪进行测定。但由于石墨挥发器加工过程复杂难以实现, 而且色谱仪测定结果只能对金属杂质含量进行半定量。因此, 本实验采用超级恒温水浴锅和塑料挥气瓶对样品进行挥硅处理, 并采用 ICP - MS 法同时测定高纯四氯化硅中 Ti、V、Cr、Co、Ni、Cu、Pb、Zn、Mn 9 种元素, 可满足检出限要求。ICP - MS 测定金属元素具有基体效应小、干扰少、精密度高、准确性好, 多种元

素同时测定的特点, 整个实验操作简单、方便。

1 实验

1.1 仪器与试剂

1.1.1 ICP - MS 质谱仪: 德国 Finnigan Mat 公司 ELEMENT 电感耦合等离子体质谱仪 (ICP - MS)。

1.1.2 Thermo U8 型超级恒温水浴锅。

1.1.3 自制供样品转移和储存用的有机玻璃箱, 箱内放置变色硅胶和分子筛, 湿度保持 2% 以下。

1.1.4 水为经亚沸蒸馏的高纯水, 电阻率为 20 M · cm⁻¹。

1.1.5 实验试剂均为优级纯: 硝酸经亚沸蒸馏优级纯。

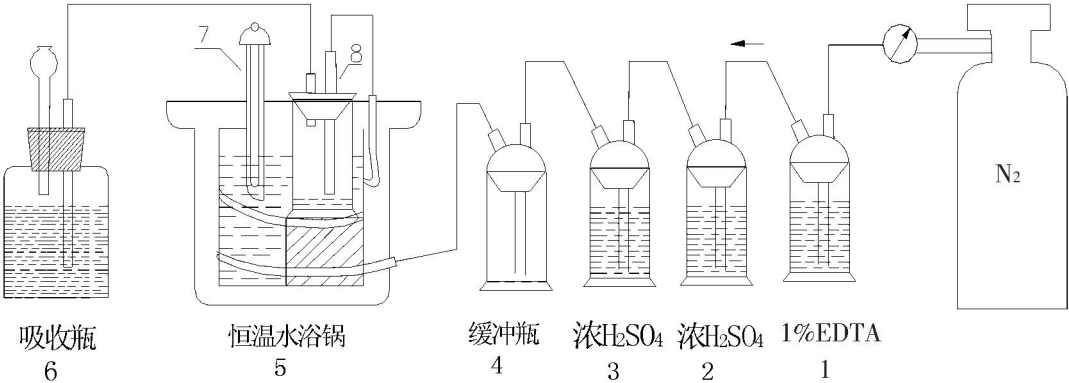
收稿日期: 2006 - 3 - 30

基金项目: 财政部产业技术成果转化项目 (Na 05063)

作者简介: 郭峰 (1982 ~), 女, 2004 级贵州大学在读研究生。E - mail: binglingbeier@126.com

1. 1. 6 标准溶液标准溶液采用美国进口多元素混合标准溶液,根据需要配制标准系列溶液。

1. 2 实验装置
实验装置见图一。



图一:实验装置图

1. 2 样品制备

将有机玻璃箱内通入干燥 N₂,使之充满有机玻璃箱。取样针管在干燥的氮气环境中反复抽吸几次以排除残留空气,吸取样品约 10ml,套上针塞以密封。在电子天平上精确称量总重,记录数值与空密封真管重量之差即为所取样品质量。

在干燥有机玻璃箱内将样品转移入 8 - 塑料挥气瓶中,密封取出,并迅速通入高纯 N₂ 吹扫,N₂ 需经 1 - 1% EDTA 和 2, 3 - 浓硫酸干燥净化,并恒温

温水浴锅预热。挥气瓶在 57 的 5 - 恒温水域锅内加热,恒温水浴锅由 7 - 贝克曼温度计自动控制温度。挥走四氯化硅基体,直到无残留四氯化硅液体,加入 5ml 亚沸蒸馏 HNO₃ 溶解约 20min,转移到容量瓶内定容至 25ml。

1. 3 分析条件

调试仪器的最佳操作条件。根据实验获得的最佳参数如表一下:

表一:最佳仪器条件

参数	数值
功率 (RF Power)	1250W
雾化器 (Nebulizer gas)	0.88L /min
样品提升时间 (up take: Maximum Delay)	50S
检测器电压:	
模拟 (analog)	2020V
脉冲 (pulse)	2940V
采集时间	60S
峰通道数	1
采样浓度	68

2 结果与讨论

2. 1 标准曲线、精密度和检出限

在实验条件下,用 2% HNO₃ (V/V)空白液连续测定 10次,均低于分析检出限为空白的 3 所对应的浓度值。符合样品测定要求。

在工作条件下测试溶液,采用过原点方式绘制曲线,自动给出各元素标准曲线的相关系数。样品溶液按本方法测定 10次所获得的相对标准偏差 (RSD%)和各分析元素的检出限,各金属元素的相关系数多数在 0.999以上。结果见表二。

表二:精密度和检出限

元素	所 - 选同位素质 量数	同位素丰度 (%)	相关系数 (r)	相对标准偏差 (RSD%)	检出限 (μg/L)
Ti	47	7.30	0.9998	2.589	0.01
V	51	99.75	0.9991	3.621	0.02

Mn	55	100.00	0.9989	2.860	0.01
Cr	52	83.79	0.9999	2.254	0.02
Co	59	100.00	0.9998	3.140	0.009
Ni	60	26.10	0.9978	3.000	0.05
Cu	65	30.83	0.9995	3.423	0.03
Zn	66	27.90	0.9996	1.326	0.02
Pb	206	24.10	1.0000	0.901	0.01

2.2 准确度

在样品处理液加入已知量的标准溶液做回收实验,结果见表三。

表三:回收率实验结果

元素	本底值 (μg/L)	加标浓度 (μg/L)	加标测定值 (μg/L)	回收率 (%)
Ti	20.00	25	44.84	99.20
V	25.06	20	44.46	97.62
Mn	0.05	1	1.05	100.0
Cr	5.84	10	15.73	98.15
Co	0.08	1	1.08	100.0
Ni	2.33	5	7.32	99.73
Cu	14.31	20	34.48	101.2
Zn	30.01	30	60.61	102.0
Pb	17.56	20	37.44	99.30

2.3 干扰及消除

影响本方法测定结果的干扰主要有记忆干扰和多原子(分子)离子干扰。其中记忆效应主要由于ICP炬管、采样锥、雾化器、泵管和进样吸附过量分析物引起的,采用增加冲洗时间或彻底清洗进样系统可确定记忆干扰。对于多原子(分子)离子干扰是由两个或三个原子组成的多原子离子,具有和某待测痕量离子相同的质荷比所引起的干扰,这些干扰一般采用选择同位素避开或用计算机扣除干扰的方法避开。

2.4 基体效应、接口效应、仪器波动效应

在ICP-MS分析中,测定溶液中基体元素对被测元素的影响在某些情况下是很严重的,特别是当待测溶液中可溶性总固体量较大时,基体效应主要表现在对分析信号的抑制和长时间测定时基体元素沉积在取样锥顶部表面及锥孔的堵塞所产生的信号漂移。测量过程中,仪器的真空状态变化(真空度和温度变化)使被测离子在真空室里的传输行为发生改变,也将导致灵敏度的漂移,测量时间越长,现象越明显。

目前克服基体效应、接口效应、仪器波动效应的最简易的方法是采用内标法进行测定,可有效克服基体效应和降低信号漂移。本文即采用了Rh为内

标元素,有效克服了基体效应、接口效应、仪器波动效应带来的影响。

3 结论

本文采用改进的挥硅 - ICP - MS法对新工艺钛厂回收副产物高纯四氯化硅中Pb、Zn、Mn等9种金属元素进行了测定,采用超级恒温水浴锅和塑料挥气瓶对样品进行挥硅处理,并采用ICP-MS法同时测定高纯四氯化硅中Pb、Zn、Mn等9种元素,满足检出限要求,各元素检出限在0.009~0.05ug/L之间,相对标准偏差(RSD)为0.9%~3.7%,回收率为98.15~102.0%,实验操作简单、方便。

参 考 文 献

[1] 李卜森等. 光纤原料四氯化硅中微量三氯氢硅的气相色谱分析[J]. 色谱, 1994, 2: 108
[2] SJ 2594 - 85,高纯四氯化硅中硼及金属杂质的化学光谱分析方法[S]. 1985.
[3] 聂西度,谢华林等. 古汉养生精中微量元素的 ICP - MS 分析[J]. 分析科学学报, 2005 (4): 221.
[4] 李继东等. 微柱分离 - ICP - MS测定高纯氧化钪中稀土杂质[J]. 中国稀土学报, 2005 (1): 109.