

# ICP-AES 同时测定高纯石英砂中硼和磷含量

杭义萍<sup>①</sup> 谢增春 吴彩云

(华南理工大学化学与化工学院 广州市五山路 381 号 510640)

**摘要** 研究了氢氟酸溶法处理样品, 直接用电感耦合等离子体-原子发射光谱法(ICP-AES)测定高纯石英砂中硼、磷微量杂质元素。通过优化仪器参数, 利用软件扣除背景等方法, 成功的消除了基体效应。方法用于高纯石英砂中硼和磷的测定, 同时对一个土壤标准物质进行了检测对照, 实验结果显示, B 和 P 校准曲线的线性关系好, 回收率范围在 93.33%—105.00% 之间, 相对标准偏差均小于 1%, 对照实验结果与标准参考值无显著性差异。方法具有分析速度快、准确度高、精密度好、检出限低的特点, 适用于高纯石英砂等材料中 B、P 含量的同时测定。

**关键词** 高纯石英砂; 电感耦合等离子体-原子发射光谱法; 酸溶法; 硼; 磷

**中图分类号:** O657.31 **文献标识码:** B **文章编号:** 1004-8138(2010)04-1503-04

## 1 引言

高纯石英是制作高档玻璃器皿、光学器件及精密仪表部件的主要原料, 它在许多方面有着广泛的应用。但高纯石英中存在的 Fe、Al、Ti、Ca、Mg、Cr、K、Na、P、B 等有害成分<sup>[1]</sup>, 与 SiO<sub>2</sub> 含量一样是划分其等级的依据。多晶硅按纯度分类可以分为冶金用硅、太阳能级硅、电子级硅。冶金用硅是硅的氧化物在电弧炉中被碳还原而成, 一般纯度为 97%—99.3%, 最高可达 99.8% 以上。电子级硅一般要求纯度高于 99.9999% 以上, 超高纯达到 99.9999999%—99.999999999% (一般称 9 个 9 至 11 个 9), 其导电性介于  $10^{-4}$ — $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 。太阳能级多晶硅纯度介于冶金级硅与电子级硅之间, 一般认为纯度在 99.9999% 左右。对于多晶硅产品, 产品规格和质量指标都要求很高, 其中 B 含量要求  $\leq 0.003 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ , P 的含量要求  $\leq 0.3 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ <sup>[2]</sup>。要达到这么高的要求, 用一般的分析手段是难以胜任的<sup>[3-5]</sup>。石英中痕量元素的分析主要是以火焰原子吸收光谱法、石墨炉原子吸收光谱法及光度法为主<sup>[6]</sup>。这些方法的不足在于只能进行各元素的单独测定, 在于它的精密度相对较差, 操作比较繁琐, 分析速度慢。

ICP-AES 由于它能简便、快速地进行多元素的同时测定, 越来越受到人们的重视。本文研究采用氢氟酸溶法进行样品前处理, ICP-AES 测定高纯石英砂中 B、P 含量, 对于方法中仪器参数的选择、测量条件的确定、准确度、精密度以及加标回收率进行了实验, 确定了 ICP-AES 同时测定高纯石英砂中 B、P 含量的最佳实验条件, 测定结果令人满意。本法具有灵敏、快速、准确的特点。

<sup>①</sup> 联系人, 传真: (020) 32078333; 手机: (0) 13620422158; E-mail: yphang@scut.edu.cn

作者简介: 谢增春(1984—), 男, 广西玉林市人, 在读硕士, 主要从事分析化学研究工作。

收稿日期: 2009-10-13; 接受日期: 2009-11-16

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与仪器

高纯石英砂(广东省韶关市盈宝高纯硅科技有限公司);浓盐酸(优级纯);浓硝酸(优级纯);氢氟酸(优级纯)。实验用水为去离子水。

硼标准储备液( $1000\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ):准确称取优级纯硼砂( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) 4.4095g 溶于水后定容到 500mL,并转入聚四氟乙烯瓶备用。

磷标准储备液( $1000\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ):准确称取基准磷酸二氢钾 2.1960g 溶于水中并稀释到 500mL。

SX2 箱式马氏炉(上海金沪电热仪器联营厂);Prodigy 全谱直读型 ICP-AES(美国利曼-徕伯斯公司);通风厨、电热板、聚四氟乙烯坩埚(配自制钢套)及实验室常用玻璃仪器。

### 2.2 实验方法

#### 2.2.1 仪器参数

ICP-AES 的工作条件:等离子气流量:18L/min;高频功率:1.15kW;载气流量:0.8L/min;雾化器压力:0.22MPa;最佳试液提升量:1.0mL/min;观测高度:感应圈上 15mm 处;蠕动泵转速 50r/min;积分时间:长波 15s,短波 25s。波长选择:B 249.8nm;P 214.9nm。

#### 2.2.2 样品预处理

样品预处理采用氢氟酸酸溶法。氢氟酸在聚四氟乙烯坩埚中,并外套自制的钢罐<sup>[7]</sup>,在短时间内溶解样品,得到理想的试样溶液。具体步骤如下:准确称取经烘干后的高纯石英砂试样 2.0113g,置于高压坩埚(聚四氟乙烯坩埚)内衬中,加几滴蒸馏水润湿,加入氢氟酸 12mL。轻轻摇动,并将内衬盖好,放入不锈钢套中。旋紧盖子置于恒温干燥箱中于 145℃ 恒温下溶解 2h。冷却至室温后打开盖子,轻轻顶出内衬,敞开放于 120℃ 的电热板上加热分解至烟冒尽。样品完全溶解,将溶液移入 50mL 容量瓶中以 5%  $\text{HNO}_3$  溶液定容,待测。

## 3 结果与讨论

### 3.1 基体的干扰及消除

基体效应是影响高纯物质中杂质元素测定准确度的关键因素。通过选择合适的分析谱线避开干扰谱线,而其背景干扰则利用仪器软件扣除背景功能选择适宜的背景扣除点,用同步背景扣除进行校正,可以很好地消除基体效应。

### 3.2 溶解试剂的选择

待测组分无损无转变的进入到测试液中是整个测试过程的关键,实验结果显示采用盐酸、硝酸两种混合酸或单一氢氧化钠溶液都不能使试样溶解完全,且速率较慢。用碱灼烧熔融能使样品溶解,但该过程溶解时间长,酸碱用量多。本实验采用氢氟酸可使样品在短时间内溶解完全。

### 3.3 共存离子的干扰

测定了共存离子的干扰,在选定的实验条件下,常见阴、阳离子在表 1 中所列的浓度下不干扰待测组分的测定。

表 1 共存离子的干扰

共存离子	容忍量( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )
$\text{Na}^+, \text{K}^+$	10000
$\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$	5000
$\text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$	500
$\text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$	100
$\text{NO}_3^-, \text{SO}_4^{2-}$	5000
$\text{PO}_4^{3-}, \text{Cl}^-$	2000

### 3.4 校准曲线的绘制

分别配制浓度为 0、0.5、1.5、10 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  的待测组分标准溶液,在选定的实验条件下,测定其吸光度,绘制校准曲线。

的 B、P 标准系列, 进样测定, 得到系列标准溶液中 B、P 含量与信号强度的关系, 经拟合得到的 B、P 校准曲线见图 1、图 2, 其中 B 的线性回归方程为  $y = 12822.4046 + 82691.9986x$ , 相关系数  $r = 0.9997$ , 线性范围是  $0.01 - 40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ; P 的线性回归方程是  $y = -689.546666 + 952.40808x$ ,  $r = 0.9991$ , 线性范围是  $0.06 - 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

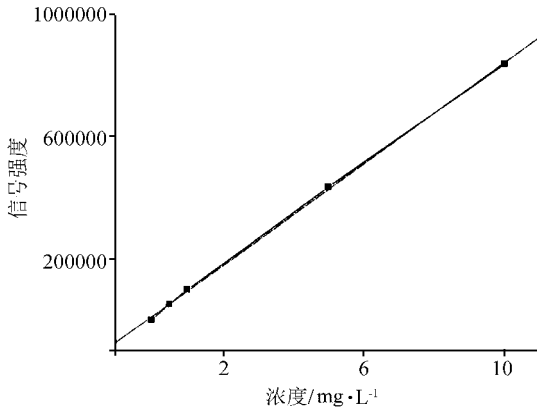


图 1 B 的校准曲线图

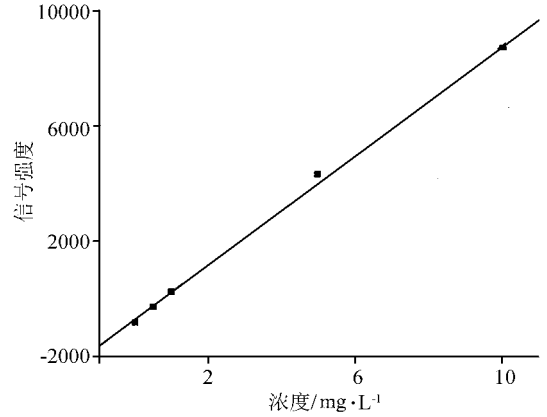


图 2 P 的校准曲线图

### 3.5 样品测定结果与精密度测试

将高纯石英砂样品按照 2.2.2 所述方法进行处理, 连续进样 7 次, 经 ICP-AES 分析, 其测试结果和精密度计算如表 2 所示。

表 2 待测试样检测结果 ( $n = 7$ )

样品编号	检测元素	本法测定平均值 ( $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ )	计算浓度 (g/kg)	相对标准偏差 (%)
1	B	0.01	0.25	0.79
	P	0.06	24.86	0.86
2	B	0.01	0.25	0.67
	P	0.07	24.89	0.77
3	B	0.01	0.25	0.47
	P	0.07	24.87	0.83

### 3.6 回收率实验

取实际样品, 采用加标回收实验, 计算加标回收结果如表 3 所示, 可以看出本方法的加标回收率在 93.33%—105.00% 之间, 回收率好。

表 3 回收率检测结果 ( $n = 7$ )

样品编号	待测元素	本法测定平均值 ( $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ )	加标量 ( $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ )	测定总量 ( $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ )	回收率 (%)
1	B	0.01	0.03	0.04	100.00
	P	0.06	0.15	0.20	93.33
2	B	0.01	0.03	0.04	100.00
	P	0.07	0.20	0.28	105.00
3	B	0.01	0.03	0.04	100.00
	P	0.07	0.18	0.24	94.44

### 3.7 方法的准确度

按照试验方法对土壤标准物质(GBW 07405) 进行分析, 结果见表 4。由表 4 可知, 测定值与标

准物质参考值相吻合。

表 4 标准物质分析结果 (GBW 07405,  $\mu\text{g/g}$ )

测定元素	测定值	标准参考值
P	415.2	390 $\pm$ 53
B	50.6	53 $\pm$ 8

## 4 结论

采用 ICP-AES 快速直接同时检测 B 和 P, 从上述实验结果可以看出: B 和 P 校准曲线的线性相关系数都达到了 0.999 以上, 线性关系非常好, 试样的检测结果准确度高, 回收率范围在 93.33%—105.00% 之间, 回收率良好。应用本方法直接测得高纯石英砂中的 B 和 P, 得到了令人满意的实验结果。

## 参考文献

- [1] 中华人民共和国机械电子工业部标准. 电子工业用高纯石英砂技术条件及分析方法[S]. SJ 3228. 1-89. 北京: 中国标准出版社, 1989.
- [2] 武文健, 李斌, 张丽英. ICP-AES 法测定钢中微量酸溶硼[J]. 山东冶金, 2000, 21(5): 6.
- [3] 张桂广, 黄奋, 孙晓纲. ICP-AES 法测定金属硅中的 Al、B、Ba、Ca、Cr、Cu、Fe、Mg、Mn、Ni、Sr、Ti、V 和 Zn 杂质元素[J]. 光谱学与光谱分析, 2000, 20(1): 71.
- [4] 申士富. 高纯石英砂研究与生产现状[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2006, 57(5): 11—16.
- [5] 岩石矿物分析编写组. 岩石矿物分析第一分册[M]. 北京: 地质出版社, 1991. 89—90.
- [6] 中华人民共和国国家标准. 石英玻璃化学成分分析方法[S]. GB/T 3284-93. 北京: 中国标准出版社, 1994.
- [7] 蔡明招. 实用工业分析[M]. 广州: 华南理工大学出版社, 1999. 40—41.

# Simultaneous Determination of Boron and Phosphorus in Purifying High Grade Quartz Sand by ICP-AES

HANG Yi-Ping XIE Zeng-Chun WU Cai-Yun  
(South China University of Technology, Guangzhou 510640, P.R. China)

**Abstract** A method for the simultaneous determination of boron and phosphorus in purifying high grade quartz sand by ICP-AES has been proposed. The influences of different sample pretreatment techniques have also been studied, and hydrofluoric acid is chosen as a solvent for sample pretreatment. Optimization of the parameters of apparatus and deduction of backdrop by software were all described and discussed to eliminate matrix effects. The method was applied to the simultaneous determination of boron and phosphorus in purifying high grade quartz sand and a standard sample, the relative standard deviations(RSD) are all no higher than 1%, and the recovery is in the range of 93.33%—105.00%. The method is convenient and rapid with good precision and accuracy.

**Key words** Purifying High Grade Quartz Sand; ICP-AES; Acid-Dissolved Technique; Boron; Phosphorus