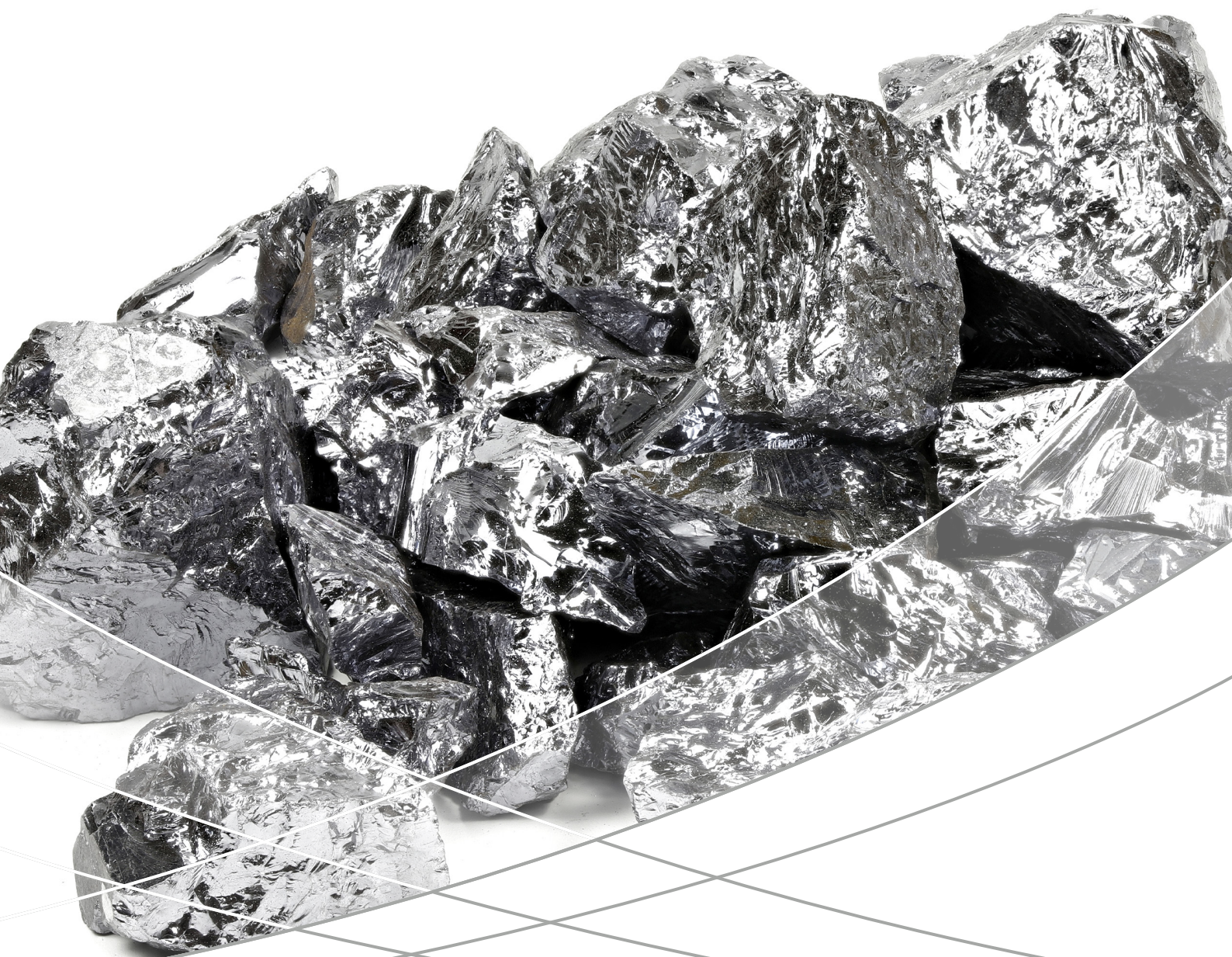


# 工业制造行业解决方案

## 非金属材料-工业硅应用篇



# 前言

工业硅又称准金属硅，是本世纪六十年代中期出现的一个商品名称。金属硅是由硅石和碳质还原剂在矿热炉内冶炼成的产品，主成分硅元素的含量 98%左右（近年来，含 Si 量 99.99%的也列在金属硅内），其余杂质为铁、铝、钙等。按照准金属硅中铁、铝、钙的含量，分为 553、441、411、421、3303、3305、2202、2502、1501、1101 等不同的牌号；根据用途不同分为冶金级、化学级、太阳能级、电子级（IC）等多种规格。准金属硅的附加产品包括微硅粉、边皮硅、黑皮硅和金属硅渣等，广泛应用于耐火材料和混凝土行业。

工业硅经一系列工艺提纯后产生的多晶硅、单晶硅，供光伏产业及电子工业使用，以及为生产芯片的厂家提供主要原料，并且多晶硅和单晶硅可供光伏产业及电子工业使用。多晶硅电池主要应用于太阳能屋顶电站、商业电站和高土地成本的城市电站，是目前技术最成熟、应用最广泛的太阳能光伏产品，占据世界光伏市场 80%以上的份额，其对金属硅的需求很大。现代化大型集成电路几乎都是用高纯度准金属硅制成的，而且高纯度准金属硅还是生产光纤的主要原料，可以说准金属硅已成为信息时代的基础支柱产业。

随着上下游产业发展导致需求量的增加，工业硅生产工艺过程中的质量控制也更加得以重视。一般地，工业硅常规检测多采用传统湿法消解的化学分析方法，湿法化学分析法分析周期长，化学试剂对环境造成严重污染，已经不符合国家“建设绿色美丽家园”的环保理念，逐步被仪器分析方法所替代。

作为全球知名的实验室分析测试服务供应商，岛津致力于提供技术领先的仪器设备及全面可靠的综合解决方案。岛津利用丰富的仪器产品线，从主、杂质元素测试、粒度分布、形貌和粗糙度等方面应对工业硅性能测试，其中涉及 ICP-OES、ICP-MS、EDX、XRF、SALD、SPM 等多机种仪器测定。为了满足客户需求和行业发展趋势，岛津公司推出了《工业制造行业解决方案-非金属材料-工业硅应用篇》，希望能对该领域的检测工作有所帮助。

岛津企业管理（中国）有限公司  
分析中心

# 目 录

<b>一、工业硅概述 .....</b>	<b>1</b>
<b>二、工业硅相关检测标准 .....</b>	<b>3</b>
<b>三、工业硅生产原料成分分析 .....</b>	<b>4</b>
1、ICP-OES 测定花岗岩中的微量元素.....	4
2、ICP-OES 法测定石英砂岩中的常微量元素.....	8
3、X 射线荧光光谱法测定硅石原料.....	13
4、X 射线荧光在木炭、石油焦、电极等灰份成分分析中的应用.....	15
5、X 射线荧光光谱法测定硅石中杂质元素.....	18
6、X 射线荧光光谱熔片法测试硅砂主成分.....	21
7、X 射线荧光光谱法测定碳质材料中杂质元素 .....	25
<b>四、工业硅生产成品成分分析 .....</b>	<b>30</b>
1、ICP-OES 测定工业硅中杂质元素的含量.....	30
2、ICPMS-2030 系列测定二氧化硅中多种金属杂质元素的含量 .....	33
3、EDX 在有机硅分析中的应用.....	37
4、X 射线荧光在工业硅分析中的应用 .....	40
5、X 射线荧光光谱熔片法分析硅微粉主成分.....	42
6、X 射线荧光光谱法测定工业硅中杂质元素.....	46
<b>五、工业硅粒度及形貌表征分析 .....</b>	<b>50</b>
1、激光粒度仪测试二氧化硅的粒度 .....	50
2、扫描探针显微镜(SPM)表征二氧化硅薄膜材料的表面形貌以及粗糙度 .....	53
<b>附录：检测项目所用仪器一览表 .....</b>	<b>56</b>

# 一、工业硅概述

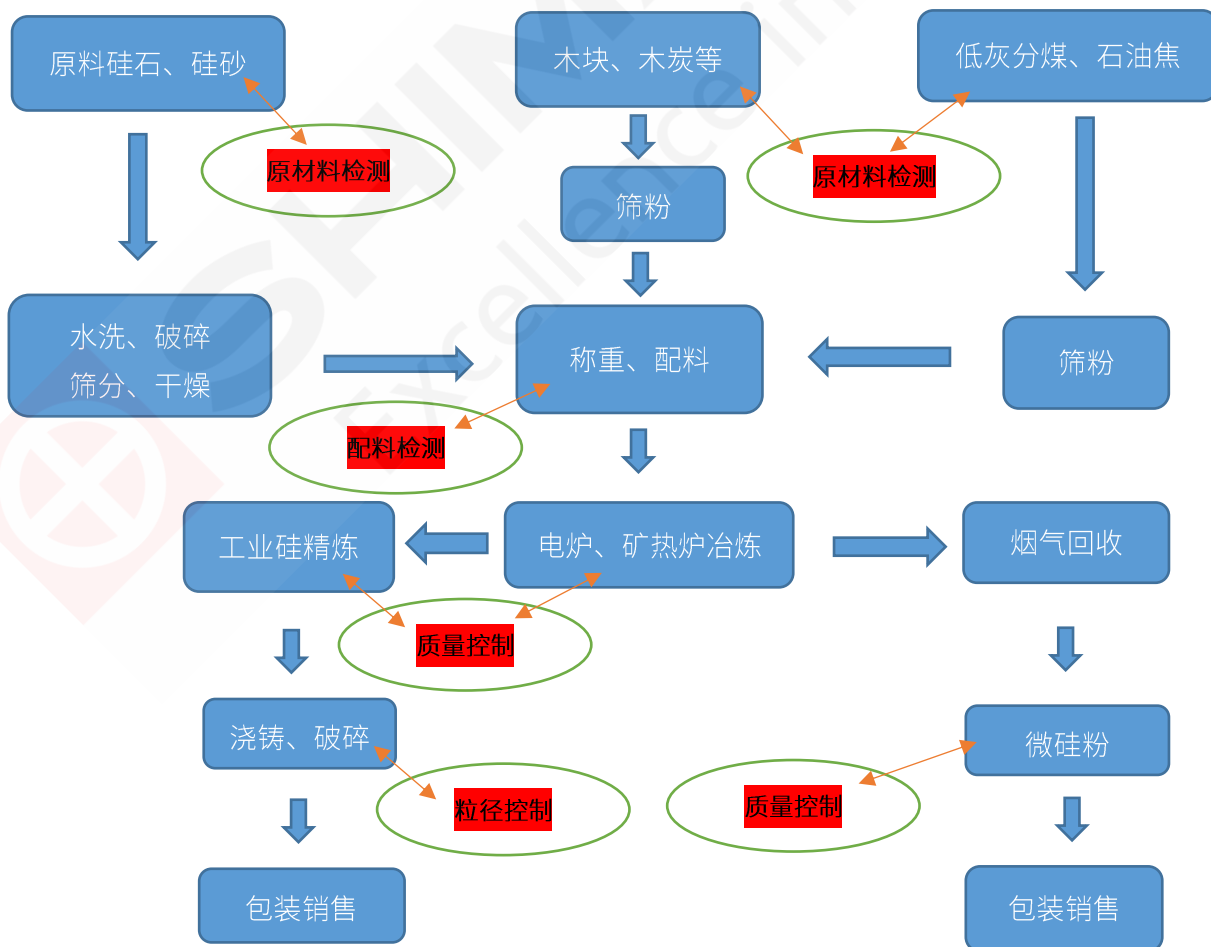
## 1、工业硅简介

工业硅又称准金属硅，主要是由硅石和碳质还原剂在矿热炉内冶炼成的产品，硅石中 $\text{SiO}_2 > 99.0\%$ ， $\text{Al}_2\text{O}_3 < 0.3\%$ ， $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0.15\%$ ， $\text{CaO} < 0.2\%$ ， $\text{MgO} < 0.15\%$ ；粒度为 $15\sim 80\text{mm}$ 。准金属硅主成分硅元素的含量在 $98\%$ 左右（近年来，含 $\text{Si}$ 量 $99.99\%$ 的也列在工业硅内），其余杂质为铁、铝、钙、镁、钾、钠等。按照准金属硅中铁、铝、钙的含量，可分为553、441、411、421、3303、3305、2202、2502、1501、1101等不同的牌号；按照用途分为冶金级、化学级、太阳能级、电子级（IC）等等。准金属硅的附加产品包括微硅粉、边皮硅、黑皮硅和金属硅渣等，广泛应用于耐火材料和混凝土行业。

## 2、工业硅生产工艺

将原料硅石、硅砂等经过洗选、筛分并干燥后，根据所用还原剂的种类，分别按不同的比例配料，从料仓通过送料过程混匀后进入电热炉内，经过高温反应硅被还原成单质硅，经过铸锭、破碎研磨成工业硅粉销售。自电炉溢出的烟气，经过收尘，回收其中的硅粉得到微硅粉产品进行销售。

工业硅生产大概工艺流程就是原料在矿热炉内采用连续作业法进行冶炼，而原料硅石和全木炭冶炼是目前市场采用的主要生产工艺，其生产工艺流程如下：



### 3、工业硅的用途及市场前景

随着科学技术的蓬勃发展，工业硅的用途越来越广泛。钢铁冶金行业，工业硅是冶炼硅钢的合金剂，冶炼特种钢和非铁基合金的脱氧剂；铝合金工业铸造行业中，硅铝合金是用量最大的合金材料，也是汽车铸造行业的最大原材料，汽车汽配等行业用铝对工业硅的需求相当大，汽车工业的发展状况对工业硅的市场兴衰有着直接的影响。

工业硅是用于生产硅橡胶、硅树脂、硅油等有机硅产品的主要原材料，由于有机硅具有优异的性能，因此它的应用范围非常广泛。它不仅作为航空、尖端技术、军事技术部门的特种材料使用，而且也用于国民经济各部门，其应用范围已扩大到建筑、电子电气、纺织、汽车、机械、皮革造纸、化工轻工、金属和油漆、医药医疗等等。

工业硅是提纯多晶硅的主要原材料，工业硅经一系列工艺提纯后生成多晶硅、单晶硅，在光伏产业及电子电器工业中被广泛使用。多晶硅电池主要应用于太阳能屋顶电站、商业电站和高土地成本的城市电站，是目前技术最成熟、应用最广泛的太阳能光伏产品，占据世界光伏市场80%以上的份额，其对金属硅的需求很大。现代化大型集成电路几乎都是用高纯度工业硅制成的，而且高纯度工业硅还是生产光纤的主要原料，可以说工业硅已成为信息时代的基础支柱产业。

随着光伏产业的迅猛发展，太阳能电池对多晶硅需求量越来越大。太阳能作为可再生能源中重要的一种既丰富又无污染的新能源，是各国重点支持领域。国家推广节能计划，新型半导体发光产品、太阳能产品的普及应用，都将对硅行业带来前所未有的机遇。

## 二、工业硅相关检测标准

序号	标准号	标准名称
1	GB/T 14849.2-2007	工业硅化学分析方法 第2部分：铝含量的测定 铬天青-S分光光度法
2	GB/T 14849.4-2014	工业硅化学分析方法 第4部分：电感耦合等离子体原子发射光谱法测定元素含量
3	GB/T 14849.5-2014	工业硅化学分析方法 第5部分：杂质元素含量的测定 X射线荧光光谱法
4	GB/T 14849.6-2014	工业硅化学分析方法 第6部分：碳含量的测定 红外吸收法
5	GB/T 2881-2014	工业硅
6	GB/T 14849.7-2015	工业硅化学分析方法 第7部分：磷含量的测定 磷钼蓝分光光度法
7	GB/T 14849.8-2015	工业硅化学分析方法 第8部分：铜含量的测定 原子吸收光谱法
8	GB/T 14849.9-2015	工业硅化学分析方法 第9部分：钛含量的测定 二安替吡啉甲烷分光光度法
9	GB/T 14849.10-2015	工业硅化学分析方法 第10部分：汞含量的测定 原子荧光光谱法
10	GB/T 14849.11-2016	工业硅化学分析方法 第11部分：铬含量的测定 二苯碳酰二肼分光光度法
11	YS/T 1160-2016	工业硅粉定量相分析 二氧化硅含量的测定 X射线衍射K值法
12	YS/T 1185-2017	工业硅安全生产规范
13	GB/T 14849.1-2020	工业硅化学分析方法 第1部分：铁含量的测定
14	GB/T 14849.3-2020	工业硅化学分析方法 第3部分：钙含量的测定

## 三、工业硅生产原料成分分析

### 1、ICP-OES测定花岗岩中的微量元素

**摘要：**采用高压消解罐法前处理花岗岩样品，ICP-OES法测定了花岗岩GBW07103标准物质中的12种微量元素的含量。实验结果表明，该方法线性相关系数良好( $r>0.9999$ )，精密度高  $RSD<3\%$ ，测定结果准确，分析结果与标准值相吻合，一次进样，可同时测定花岗岩中的微量元素。

**关键词：**地质 花岗岩 微量元素 ICP-OES

花岗岩是一种分布非常广的一种岩石。花岗岩质地坚硬致密、强度高、抗风化、耐腐蚀、耐磨损、吸水性低，色泽可以保存百年以上，是好的建筑材料。全岩样品中各元素的准确测试是地球科学研究的重要手段和依据。微量元素可作为地质-地球化学的指示剂，在解决当代地球科学的基础理论问题、为人类提供足够资源和良好生存环境等方面发挥重要作用。本文使用 ICP-OES 法研究测定了花岗岩 GBW07103 标准物质中的 12 种微量金属元素含量。

#### 1 实验部分

##### 1.1 仪器

岛津 ICPE-9800 系列全谱发射光谱仪

##### 1.2 实验器皿及试剂

实验所用玻璃器皿均用硝酸溶液 (1+1) 浸泡 24 小时后，用去离子水冲洗，干燥备用；实验所用  $\text{HNO}_3$ 、 $\text{HF}$  和  $\text{HCl}$  试剂优级纯试剂，实验用水为超纯去离子水。

##### 1.3 样品的前处理

精确称取 0.1000 g 试样于封闭溶样器的聚四氟乙烯内罐中，加入 1 mL  $\text{HNO}_3$ 、2 mL  $\text{HF}$ ，盖上聚四氟乙烯上盖，装入钢套中，拧紧钢套盖。将高压消解罐放入烘箱中， $190^\circ\text{C}$ 下保持 48 h。冷却后，取出聚四氟乙烯内罐，在电热板上于  $165^\circ\text{C}$ 蒸发至干。然后再加入 1 mL  $\text{HNO}_3$  蒸发至干，此步骤再重复一次。最后，加入 5 mL 6 mol/L 的  $\text{HCl}$ ，再次封闭于钢套中， $150^\circ\text{C}$ 保持 5h，冷却后定容至 25 mL，待测。

##### 1.4 仪器参数

对于含量较高的元素，或灵敏度较高的元素如 Mg, Mn 等，适合采用纵向观测，可在较大线性范围内准确定量分析，并可更有效去除基体干扰；对于微量的元素，如 Pb, P 等，适合采用轴向观测，可提高检测灵敏度。利用 ICPE-9800 系列的轴向、纵向观测自动切换功能，可同时得到轴向、纵向测定数据。仪器工作条件如表 1 所示。

表 1 仪器工作条件

观测方向	雾化器类型	矩管类型	雾化室	辅助气流速 (L/min)	等离子气流速 (L/min)	载气流速 (L/min)	高频频率 (MHz)	高频输出功率 (kW)
轴向/纵向	同心	Mini	旋流	0.6	10	0.7	27.12	1.2

## 2. 结果与讨论

### 2.1 标准曲线配制

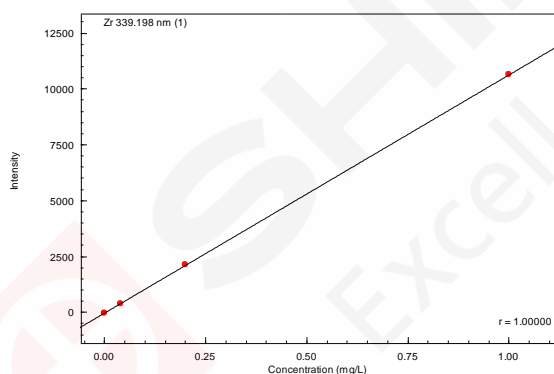
使用 10%盐酸配制各元素的不同浓度标准溶液于 100 mL 容量瓶中，如表 2。

表 2 各元素标准曲线浓度及波长

元素	波长 (nm)	标准曲线浓度 (mg/L)			
		STD1	STD2	STD3	STD4
MgO*	383.826	0	1	5	25
Mn*	257.610	0	0.2	1	5
Ba*	455.403	0	0.2	1	5
Sr*	407.771	0	0.04	0.2	1
P	213.618	0	0.2	1	5
B	249.678	0	0.04	0.2	1
Be	313.107	0	0.04	0.2	1
Pb	220.353	0	0.04	0.2	1
V	292.402	0	0.04	0.2	1
Sn	189.989	0	0.04	0.2	-
Zr	339.198	0	0.04	0.2	1
Nb	309.418	0	0.04	0.2	1

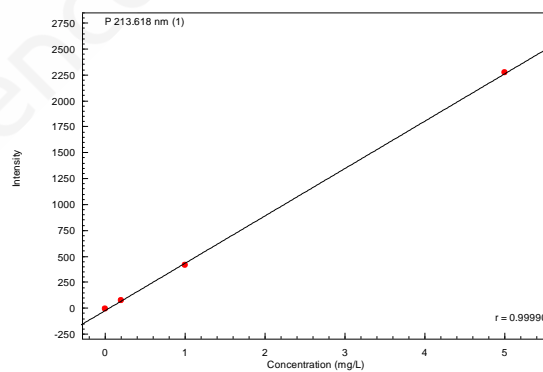
注：\* 纵向观测

### 2.2 部分元素的标准曲线



计算公式:  $\text{Conc.} = a \cdot I^3 + b \cdot I^2 + c \cdot I + d$   
 系数:  $a = 0.0000000$   $c = 9.376535e-005$  权重: 无  
 $b = 0.0000000$   $d = 0.0013202$  零截距: 无  
 检出限(3 $\sigma$ ) = 6.928917e-004 定量下限(10 $\sigma$ ) = 0.0023096

图 1 Zr 元素标准曲线图



计算公式:  $\text{Conc.} = a \cdot I^3 + b \cdot I^2 + c \cdot I + d$   
 系数:  $a = 0.0000000$   $c = 0.0021893$  权重: 无  
 $b = 0.0000000$   $d = 0.0373862$  零截距: 无  
 检出限(3 $\sigma$ ) = 0.0177097 定量下限(10 $\sigma$ ) = 0.0590323

图 2 P 元素标准曲线图

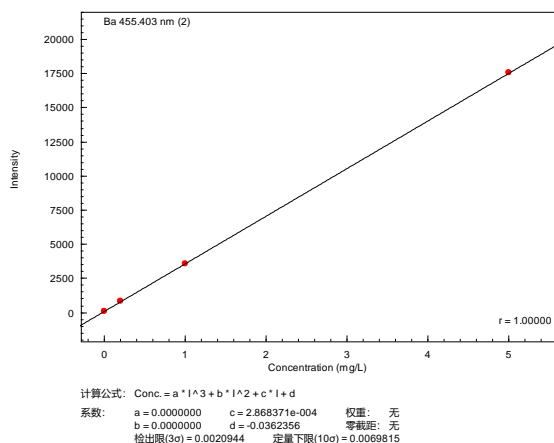


图 3 Ba 元素标准曲线图

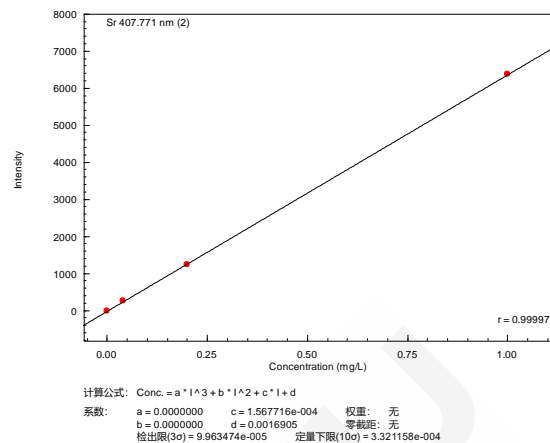


图 4 Sr 元素标准曲线图

### 2.3 部分元素谱峰轮廓图

Zr 339.198 Best

条件1

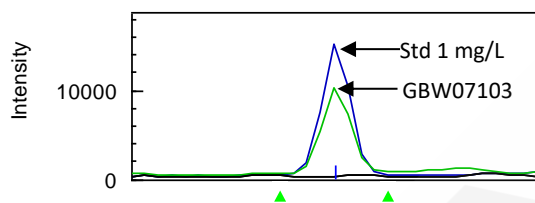


图 5 Zr 元素谱峰轮廓图

P 213.618 Best

条件1

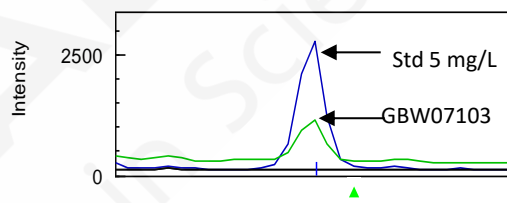


图 6 P 元素谱峰轮廓图

Ba 455.403 Best

条件2

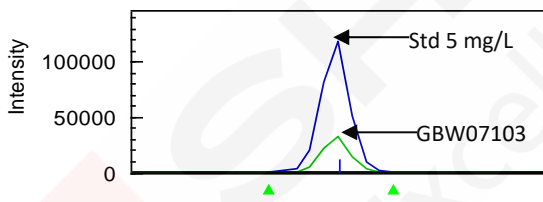


图 7 Ba 元素谱峰轮廓图

Sr 407.771 Best

条件2

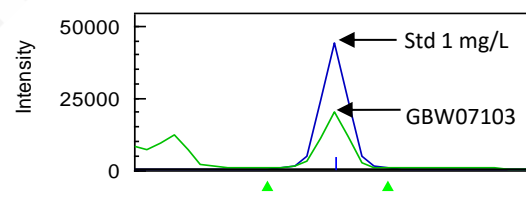


图 8 Sr 元素谱峰轮廓图

Be 313.107 Best

条件1

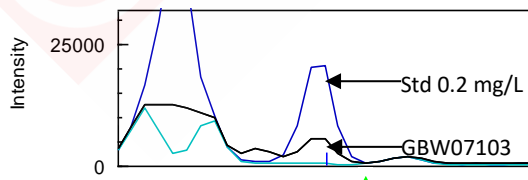


图 9 Be 元素谱峰轮廓图

B 249.678 Best

条件1

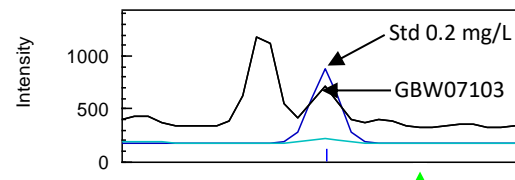


图 10 B 元素谱峰轮廓图

### 2.4 花岗岩样品分析结果及检出限

利用 ICPE-9800 系列法直接测量花岗岩标准品中的各元素，同时对样品空白的分析元素进行 10 次测定，取 3 倍的空白标准偏差所对应的浓度即为各元素的检出限。

表 3 花岗岩 GBW07103 样品分析结果

元素	方法检出限 (mg/L)	GBW07103 标准值	测定结果	单位	RSD (%)
MgO	0.00069	0.42±0.05	0.429	%	0.18
Mn	0.0017	463±27	448	μg/g	0.77
Ba	0.00034	343±45	340	μg/g	0.29
Sr	0.00010	106±9	111	μg/g	0.39
P	0.018	405±30	420	μg/g	1.05
B	0.0022	24±4	27	μg/g	0.92
Be	0.000086	12.4±2.1	12.8	μg/g	0.75
Pb	0.0088	31±4	33	μg/g	1.76
V	0.0012	24±3	24	μg/g	1.49
Sn	0.0093	12.5±2	13.5	μg/g	2.66
Zr	0.00069	167±14	162	μg/g	0.98
Nb	0.0027	40±4	42	μg/g	1.06

### 3. 结论

采用硝酸-氢氟酸封闭高压消解罐法前处理花岗岩标准样品，使用ICPE-9800系列测定了花岗岩GBW07103标准物质中的12种微量金属元素的含量。实验结果表明，该方法线性相关系数良好( $r>0.9999$ )，精密度高RSD<3%，测定结果准确，分析结果与标准值相吻合，一次进样，可同时测定花岗岩中12种微量元素。

## 2、ICP-OES 法测定石英砂岩中的常微量元素

**摘要:** 采用混合酸（硝酸-盐酸-氢氟酸-高氯酸）敞开消解方法前处理石英砂岩样品，ICP-OES 法测定了石英砂岩GBW07106 (GSR-4) 标准物质中的10种常微量金属元素的含量。实验结果表明，该方法线性相关系数良好， $r>0.9995$ ，可同时测定石英砂岩石中的多种金属元素，该方法检出限低，精密度高， $RSD<2.0\%$ ，分析结果与标准值相吻合。

**关键词:** 地质 石英砂岩 常微量元素 ICP-OES 四酸消解

石英砂岩是一种由硅质胶结物胶结石英砂粒而形成的固结的砂质岩石，主要成分是  $\text{SiO}_2$ 。根据颗粒大小分为粗粒砂岩、中粒砂岩与细粒砂岩；按胶结物不同分为钙质砂岩、硅质砂岩、长石质砂岩等。石英砂岩在玻璃工业、水泥工业中有广泛的应用，也可作为冶金工业中的原料、添加剂或熔剂等，部分石英砂岩甚至可以制成精美的工艺品。准确、快速地测定石英砂岩矿石中的常微量元素含量，对地质勘探和采矿利用都起着至关重要的科研和经济作用。本文使用 ICP-OES 法研究测定了石英砂岩 GBW07106 标准物质中的多种常微量元素含量。

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器

岛津 ICPE-9800 系列全谱发射光谱仪。

#### 1.2 实验器皿及试剂

实验所用器皿为塑料或玻璃材质，使用硝酸溶液 (1+1) 浸泡24小时后，用去离子水冲洗，干燥备用；实验所用  $\text{HNO}_3$ 、 $\text{HF}$ 、 $\text{HClO}_4$  和  $\text{HCl}$  试剂为优级纯试剂，实验用水为超纯去离子水。

#### 1.3 样品的前处理

准确称取 0.5000 g 样品，精确至 0.0002 g，于 50 mL 聚四氟乙烯烧杯中，滴加几滴水润湿，加入 5 mL 硝酸，10 mL 氢氟酸和 2 mL 高氯酸。轻摇后将聚四氟乙烯烧杯置于低温电热板上蒸发至高氯酸冒烟约 3 min，取下冷却；再依次加入 5 mL 硝酸，10 mL 氢氟酸和 2 mL 高氯酸，于低温电热板上加热至高氯酸烟冒尽。趁热加入 6 mL 盐酸和 2 mL 硝酸，在电热板上加热至溶液体积剩约 2~3 mL，用少量去离子水冲洗烧杯壁，微热约 10 min 至溶液清亮，取下冷却，将溶液转移至 25 mL 容量瓶，用去离子水稀释至刻度，摇匀，澄清。同时将溶液分别稀释 10 倍和 100 倍，以测定部分常量元素。

#### 1.4 仪器参数

对于主含量元素的检测，适合采用轴向和纵向观测方式，可获得较大线性范围，实现高低元素含量同时分析。本试验的仪器工作条件如表 1 所示。

表 1 仪器工作条件

观测方向	雾化器类型	矩管类型	雾化室	辅助气流速 (L/min)	等离子气流速 (L/min)	载气流速 (L/min)	高频频率 (MHz)	高频输出功率 (kW)
轴向/纵向	同心	Mini	旋流	0.6	10	0.7	27.12	1.2

## 2. 结果与讨论

### 2.1 标准曲线溶液配制

使用 2%王水溶液配制 Ba、Co、Cr、Ni、Mn、Sr、Ti、V、Fe 和 Mg 的不同浓度标准溶液于 100 mL 容量瓶中，如表 2。

表 2 各元素标准曲线浓度及波长

元素	观测方向	波长 (nm)	标准曲线浓度(mg/L)						
			Blank	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5	STD6
Ba	纵向	455.403	0.00	0.04	0.20	1.00	2.00	5.00	--
Co	轴向	228.616	0.00	--	0.20	1.00	2.00	5.00	--
Cr	轴向	267.716	0.00	0.04	0.20	1.00	2.00	5.00	--
Ni	轴向	231.604	0.00	0.04	0.20	1.00	2.00	5.00	--
Mn	纵向	260.569	0.00	0.04	0.20	1.00	2.00	5.00	--
Sr	纵向	407.771	0.00	--	0.20	1.00	2.00	5.00	--
Ti	轴向	337.280	0.00	--	0.20	1.00	2.00	5.00	10.0
V	轴向	290.882	0.00	0.04	0.20	1.00	2.00	5.00	--
Fe	轴向	259.940	0.00	--	0.20	1.00	2.00	5.00	10.0
MgO	纵向	279.553	0.00	0.04	0.20	1.00	2.00	--	--

## 2.2 各元素标准曲线如下:

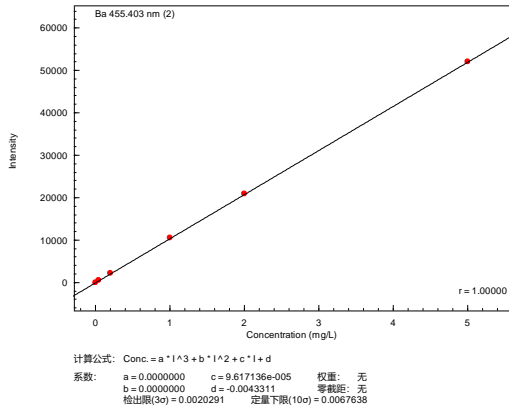


图 1 Ba 元素的标准曲线

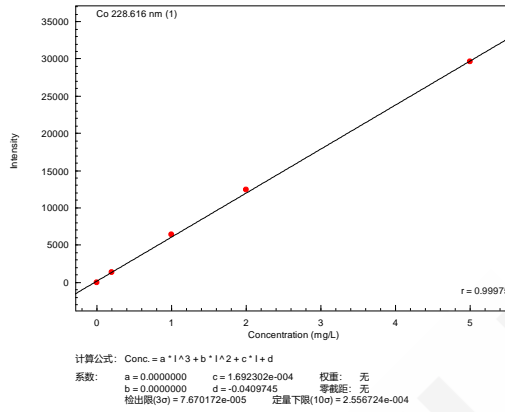


图 2 Co 元素的标准曲线

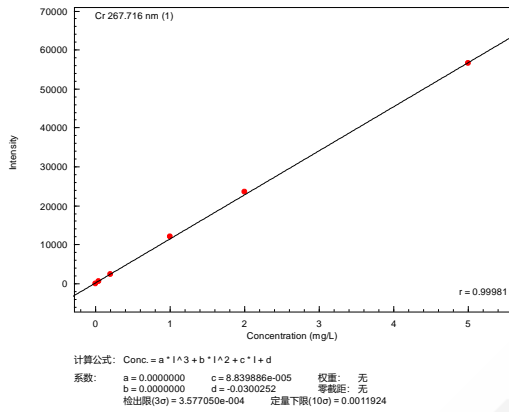


图 3 Cr 元素的标准曲线

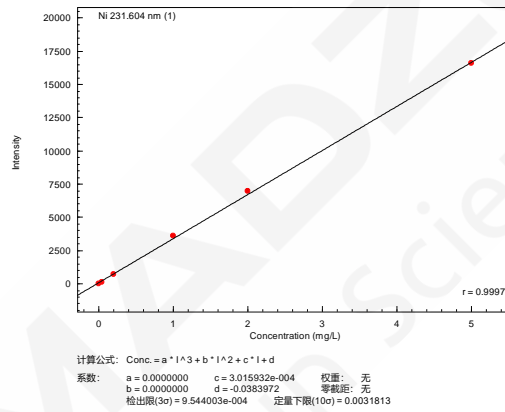


图 4 Ni 元素的标准曲线

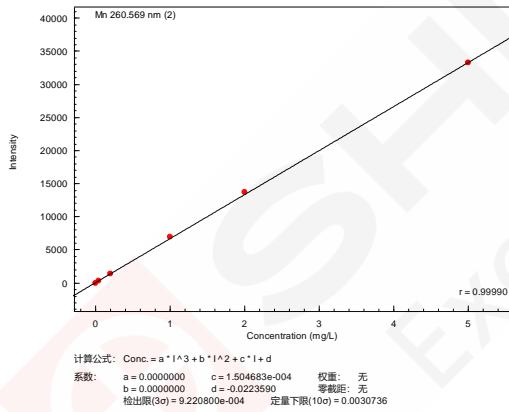


图 5 Mn 元素的标准曲线

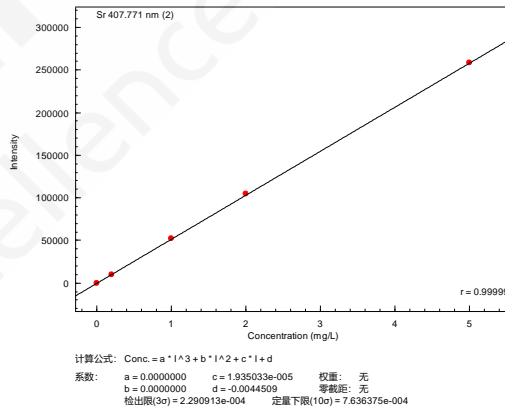


图 6 Sr 元素的标准曲线

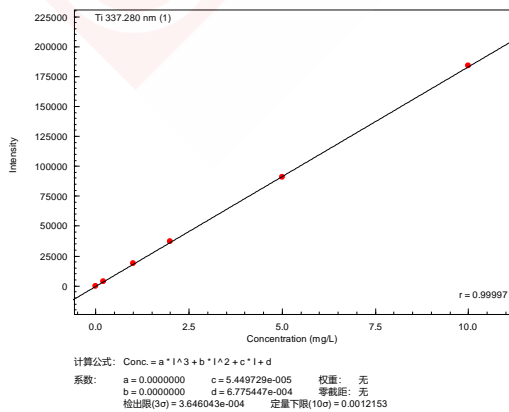


图 7 Ti 元素的标准曲线

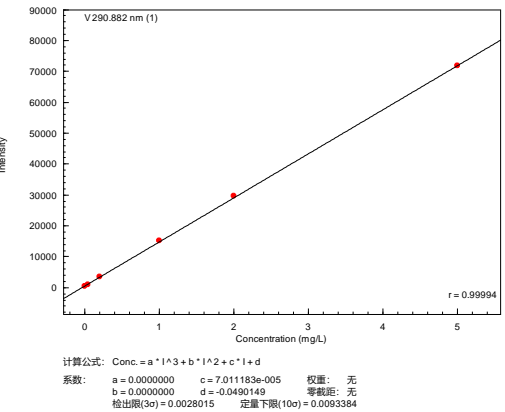


图 8 V 元素的标准曲线

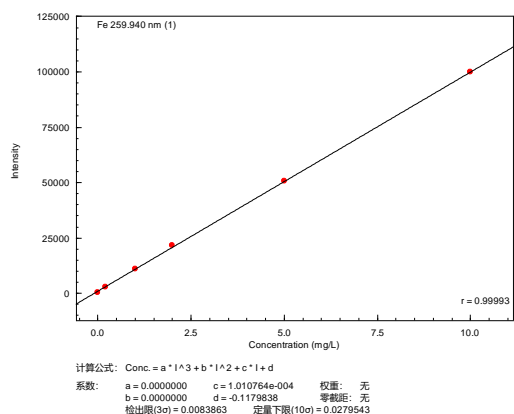


图 9 Fe 元素的标准曲线

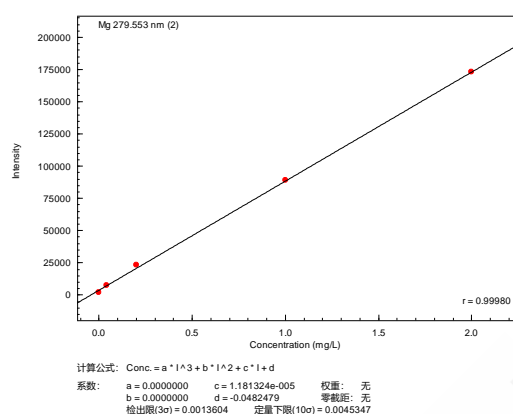


图 10 Mg 元素的标准曲线

### 2.3 各元素谱线轮廓

多元素同时分析时，因为发出的谱线数量非常多，所以谱线可能存在重叠（称为光谱干扰）。当样品中含多种组分并存在光谱干扰时，岛津ICPEsolution软件具有独特的“最佳波长优化”功能，可根据各元素波长灵敏度、信噪比以及谱线间相互干扰情况，自动选择最佳波长。

Ba 455.403 Best

条件2

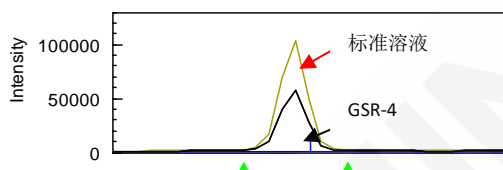


图 11 Ba 元素谱峰轮廓图

Co 228.616 Best

条件1

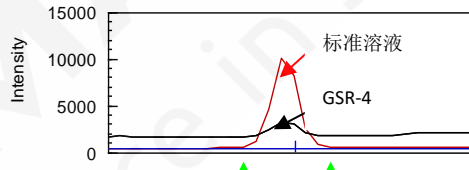


图 12 Co 元素谱峰轮廓图

Cr 267.716 Best

条件1

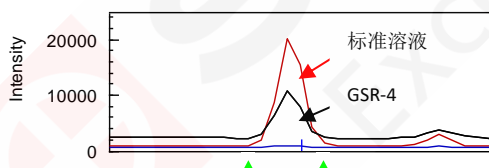


图 13 Cr 元素谱峰轮廓图

Ni 231.604 Best

条件1

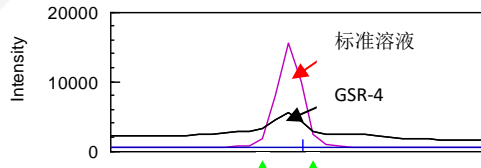


图 14 Ni 元素谱峰轮廓图

Mn 260.569 Best

条件2

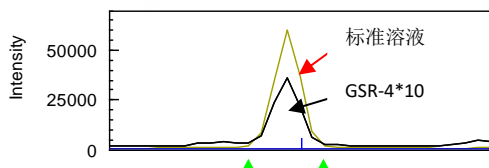


图 15 Mn 元素谱峰轮廓图

Sr 407.771 Best

条件2

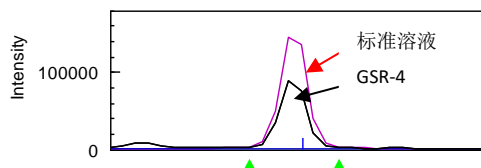


图 16 Sr 元素谱峰轮廓图

Ti 337.280 Best  
条件1

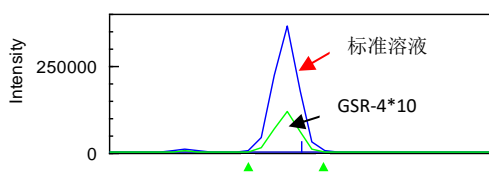


图 17 Ti 元素谱峰轮廓图

V 290.882 Best  
条件1

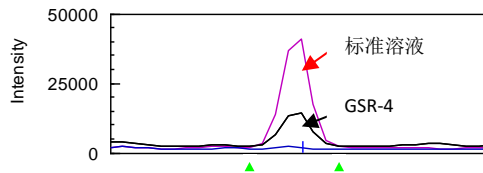


图 18 V 元素谱峰轮廓图

Fe 259.940 Best  
条件1

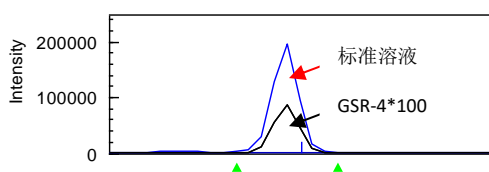


图 19 Fe 元素谱峰轮廓图

Mg 279.553 Best  
条件2

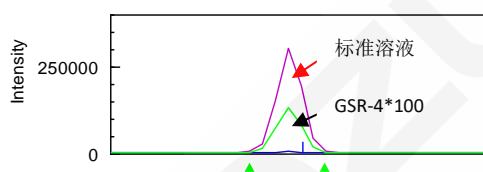


图 20 Mg 元素谱峰轮廓图

## 2.4 样品分析结果及检出限

使用 ICP-OES 法直接测量石英砂岩矿石中多金属元素的含量。对样品空白的分析元素进行 10 次测定，软件中设置[显示定量下限]，标准曲线自动计算各元素的检出限 ( $3\sigma$ )。实验结果见表 3。

表 3 石英砂岩 GBW07106 样品分析结果

元素	方法检出限 (mg/L)	GBW07114 标准值	测定结果	单位	RSD (%)
Ba	0.007	143±14	139	μg/g	0.47
Co	0.0003	6.4±0.6	6.8	μg/g	0.63
Cr	0.001	20±3	20.6	μg/g	1.48
Ni	0.003	16.6±1.1	16.6	μg/g	0.60
Mn	0.003	155±7	148	μg/g	0.50
Sr	0.0007	58±5	57.2	μg/g	0.56
Ti	0.001	1580±80	1640	μg/g	0.32
V	0.009	33±3	30.1	μg/g	0.98
TFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.03	3.22±0.07	3.20	%	1.39
MgO	0.005	0.082±0.020	0.102	%	0.30

## 3. 结论

采用混合酸（硝酸-盐酸-氢氟酸-高氯酸）敞开消解方法前处理石英砂岩矿石样品，ICP-OES 法测定了石英砂岩 GBW07106 标准物质中的多种常微量元素的含量。该方法检出限低，精密度高，分析结果与标准值相吻合，适用于地质样品石英砂岩石中的多种常微量元素的定量分析。

### 3、X 射线荧光光谱法测定硅石原料

**摘要：**作为冶炼工业硅的原料，硅石的纯度直接关系到产品的级别，因此，工业硅冶炼对硅石杂质的含量要求比较苛刻，通常主要杂质为  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{TiO}_2$  等，根据生产工艺要求，主要检测元素为  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 。硅石没有粘结性，直接压片不能获得可用于分析的样品，另外，由于矿物结构的影响，即使能够采用压片分析方法进行分析，也难以获得满意的分析结果。我们采用熔融分析方法进行试验，获得了满意的分析结果。

**关键词：**X 射线荧光光谱仪 硅石原料 杂质含量

#### 1. 实验部分

##### 1.1 分析仪器及试剂

荧光光谱仪 XRF-1800

熔样炉、天平、荧光专用熔剂

##### 1.2 参考工作曲线

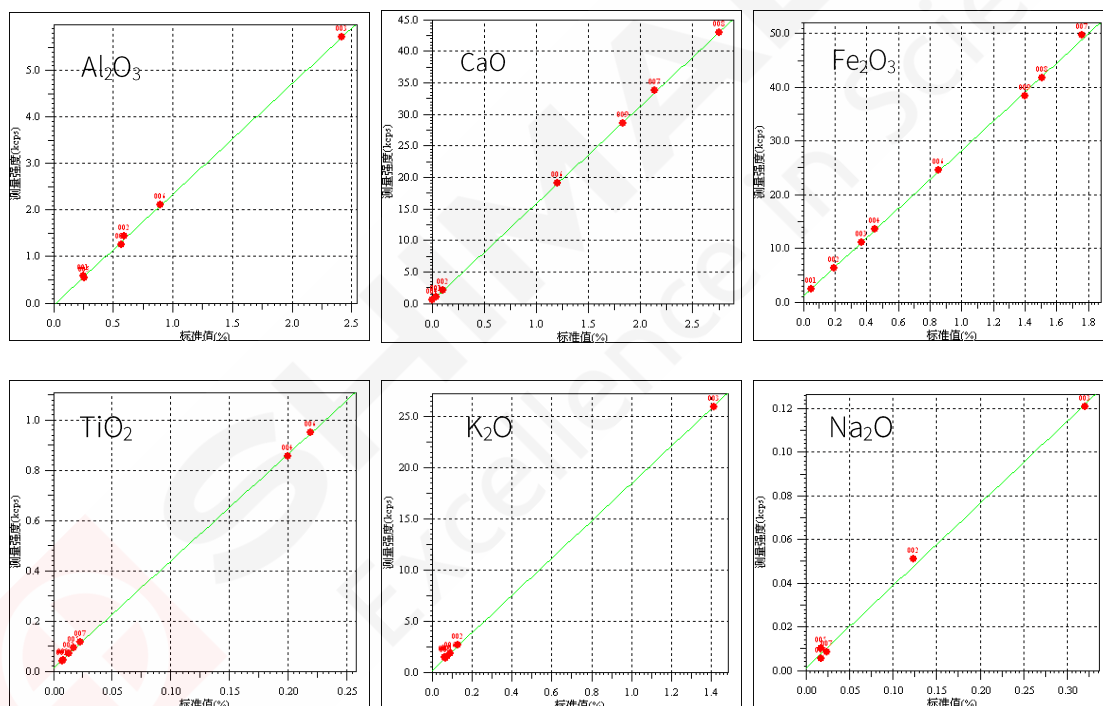


图 1. 部分元素工作曲线

#### 2. 结果讨论

##### 2.1 数据对照

表 1. 分析结果

编号		$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{TiO}_2$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$
1#	参考值	0.050	0.25	0.045	0.0073	0.077	0.055
	分析值	0.045	0.27	0.043	0.0082	0.076	0.060
2#	参考值	0.192	0.596	0.105	0.013	0.13	0.124
	分析值	0.195	0.617	0.109	0.014	0.13	0.140

## 2.2 定量分析稳定性数据

表 2. 稳定性考察结果

Sample	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
7202	0.27	0.15	0.041	0.011	0.012	0.17
7202	0.27	0.16	0.040	0.011	0.014	0.16
7202	0.27	0.15	0.041	0.011	0.014	0.17
7202	0.27	0.14	0.040	0.011	0.010	0.17
7202	0.28	0.14	0.040	0.012	0.012	0.16
7202	0.27	0.14	0.042	0.012	0.010	0.16
7202	0.27	0.15	0.041	0.011	0.010	0.16
7202	0.27	0.13	0.041	0.012	0.013	0.17
7202	0.28	0.14	0.041	0.012	0.013	0.17
7202	0.27	0.14	0.042	0.013	0.010	0.16
AVG	0.27	0.14	0.04	0.01	0.01	0.16
SD	0.0036	0.0087	0.0007	0.0006	0.0017	0.0011
RSD(%)	1.33	6.08	1.82	5.03	14.29	0.66

## 3. 结论及注意事项

- (1)由于分析元素含量很低，一定注意分析过程的污染问题。
- (2)注意制样过程的污染，尽量避免使用铁器，破碎后的大块试样，需要使用强力磁铁将铁吸除。
- (3)制样前清洗试样表面，并烘干。
- (4)尽量使用同一批次的试剂，更换试剂需要做空白试验。
- (5)SiO<sub>2</sub>的含量可以通过元素平衡获得，但必须考虑烧失量。

## 4、X 射线荧光在木炭、石油焦、电极等灰份成分分析中的应用

**摘要：**除硅石之外生产工业硅的主要原料为碳质还原剂，这些碳质材料的灰分会在生产过程中富集到工业硅中，成为工业硅的主要杂质之一，同时电极作为消耗品其灰分同样会进入工业硅中。这些碳质原材料中灰分的成分相对比较复杂，一般的分析方法是经过燃烧除碳后再进行成分分析，这样就对灰分成分进行了富集，方法的灵敏度很高。将灰分与一定量的熔剂混合，经高温熔融制成玻璃片，采用 X 荧光分析法可以获得满意的分析结果。

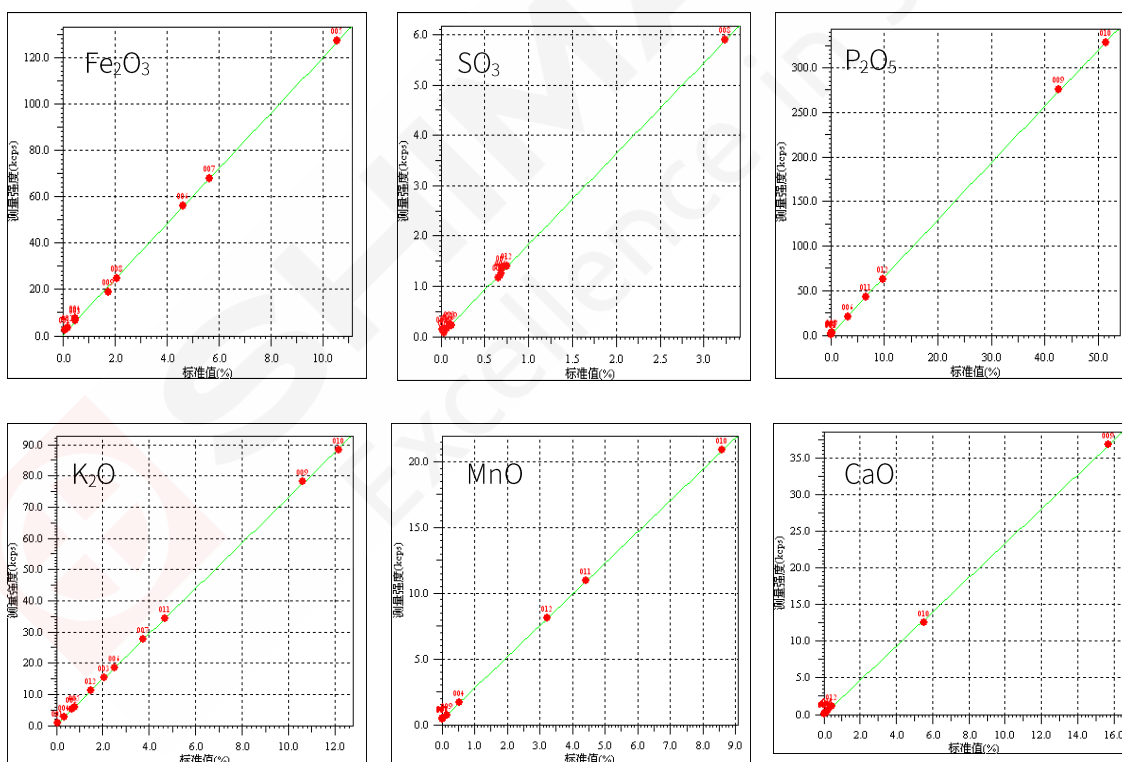
**关键词：**X 荧光分析 木炭 石油焦 电极 灰份 成分分析

### 1. 实验方法简介

试样经 800°C 高温灼烧获得灰分，取一定量灰分与专用熔剂按一定比例混合，经高温熔融制得荧光分析专用玻璃片，此玻璃片可以采用工作曲线法进行准确测量，也可以使用荧光无标样定量软件直接测量得出近似准确的分析结果。工作曲线标样可以使用粘土等国家标准物质也可以采用基准物质进行配制，方法的灵敏度和准确度都很高。

### 2. 实验部分

#### 2.1 典型工作曲线列表



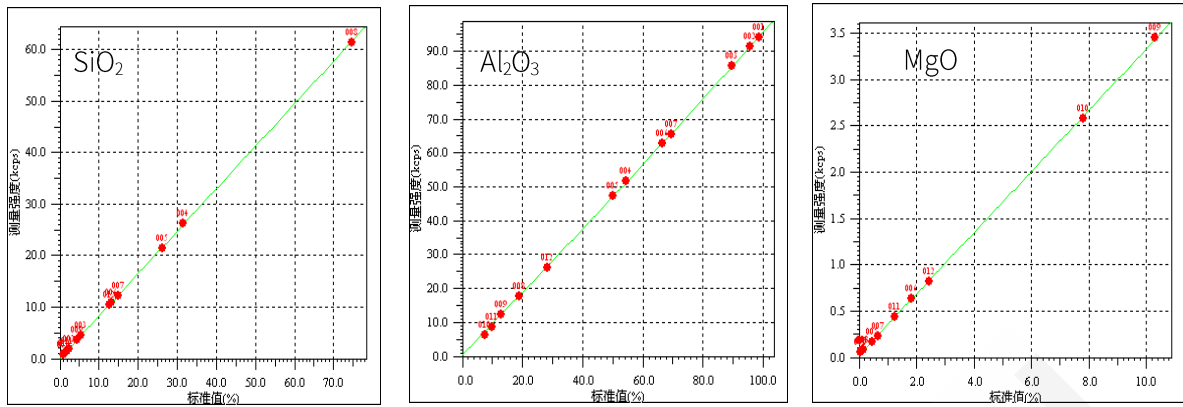


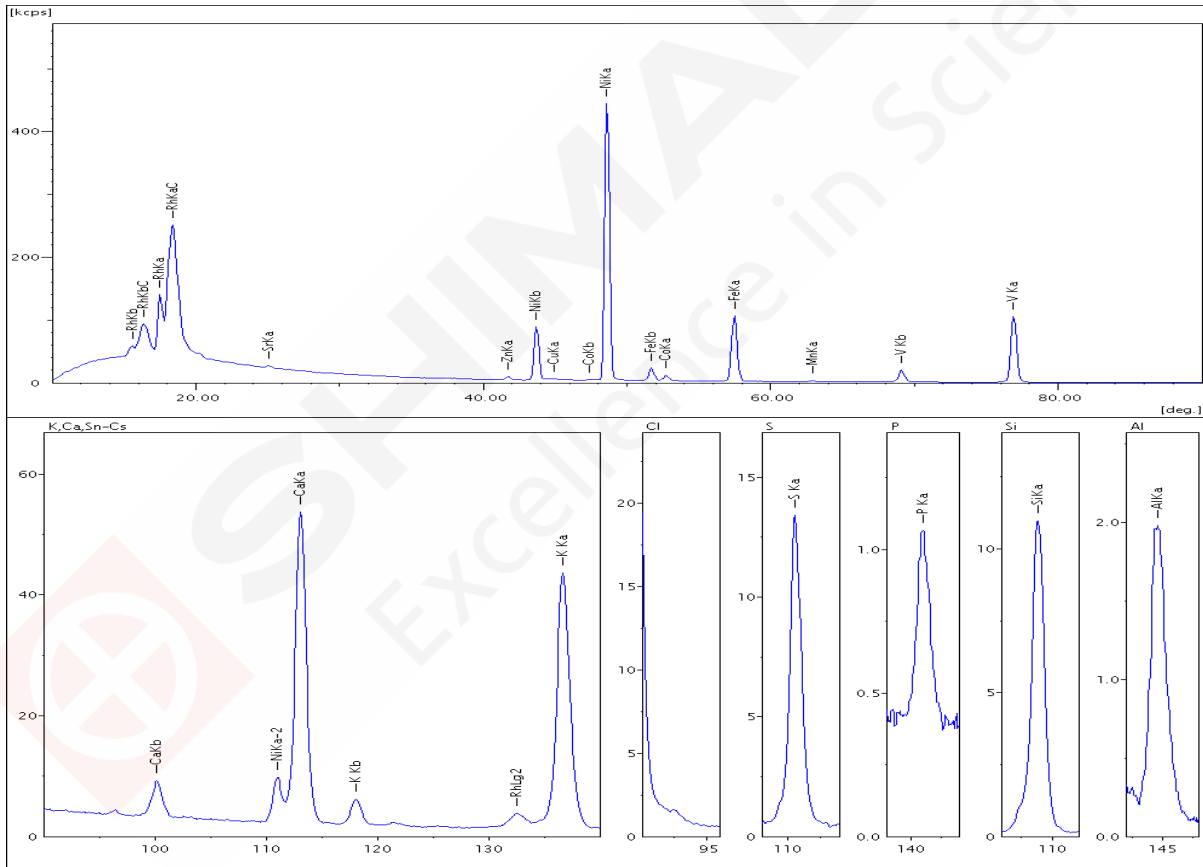
图 1. 标准曲线

## 2.2 特别提示

采用工作曲线法需保证分析结果总量在一定范围之内，否则分析结果有误，通常错误的原因是含有定量分析元素之外的其他元素，必需经过定性分析以确认。

## 2.3 无标 FP法

如果没有合适的标样，可以采用无标样分析方法直接获得分析结果，见下列石油焦分析结果：



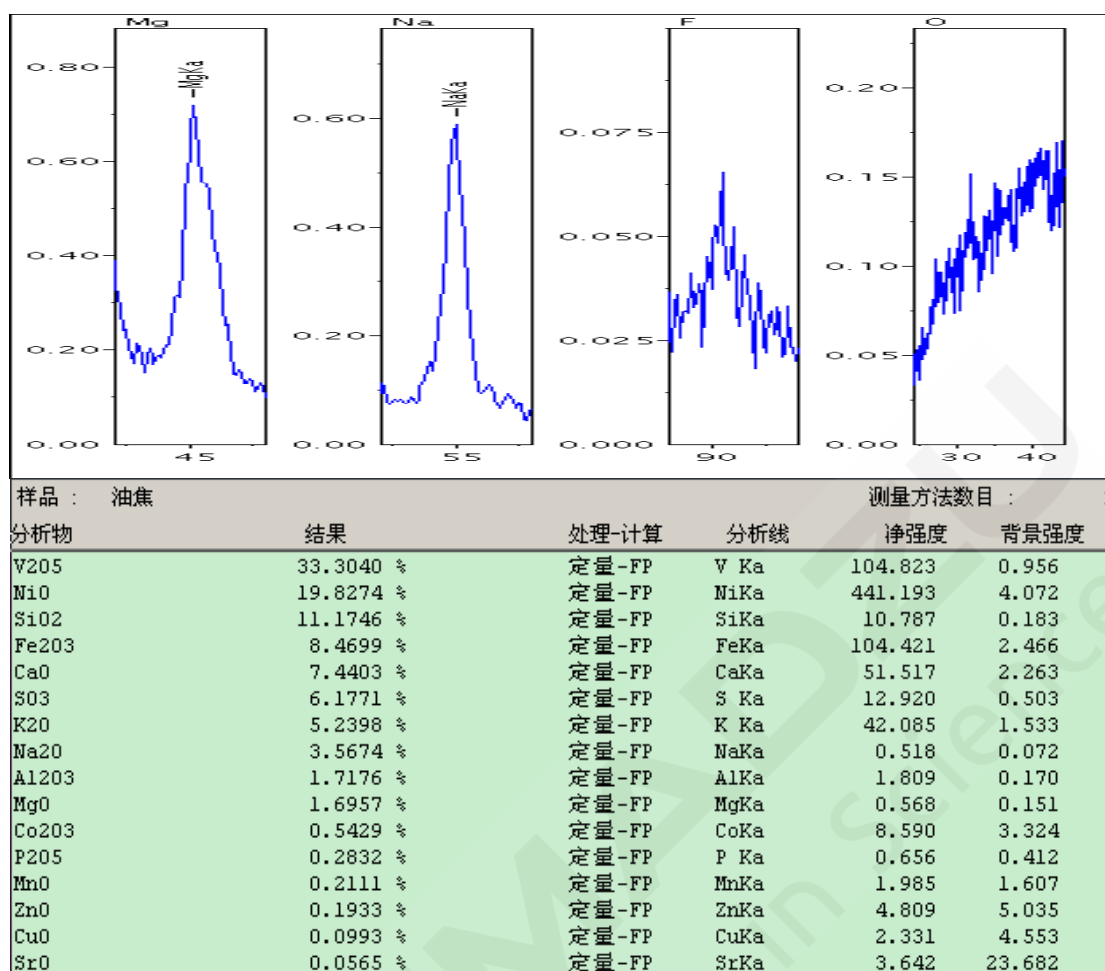


图 2. 无标 FP 法分析结果

### 3. 结论

采用此方法分析碳素原料的灰分，由于采用了去碳富集的方法，方法的灵敏度很高，而且可以配制相应成分的标样，方便准确分析。

## 5、X 射线荧光光谱法测定硅石中杂质元素

**摘要：**本文利用岛津 XRF-1800 波长色散 X 射线荧光光谱仪，采用玻璃熔片制样方法，测定了硅石中主要杂质元素。结果表明， $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{TiO}_2$  等主要杂质元素标准曲线线性良好，相关系数  $r$  均在 0.998 以上。平行 10 次测定各组分 RSD 在 10.0% 以下，满足工业硅生产对硅石主要杂质成分的检测要求。

**关键词：**硅石 X 射线荧光 玻璃熔片 工业硅

硅石是脉石英、石英岩、石英砂岩的总称，主要用于冶金工业用的酸性耐火砖。纯硅石可作石英玻璃或提炼单晶硅，化学工业上用于制备硅化合物和硅酸盐，也可作硫酸塔的填充物，建材工业上用于玻璃、陶瓷、硅酸盐水泥等，冶炼工业上还可用作工业硅、硅铁等铁合金冶炼的原材料。作为冶炼工业硅的原料，硅石的纯度直接关系到产品的级别，因此，工业硅冶炼对硅石杂质的含量要求比较苛刻，通常硅石的主要杂质为  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{TiO}_2$  等。

硅石一般硬度较高，粘结性较差，荧光分析中采用粉末压片法比较困难，在 300MPa 的压力下直接压片，很难加压成型，无法获得满足荧光分析要求的有一定机械强度的样片。采用加入粘结剂的方式可以获得机械强度良好的样片，但是，加入粘结剂通常要求粘结剂与样品一起研磨，以保证粘结剂与样品充分混匀，研磨过程相对费时、费事，并可能会引入研磨材料的污染。另外，自然界中硅石有不同的结晶状态，采用粉末压片法分析时，由于结晶状态等矿物结构的差异会影响荧光强度，无法获得满意的分析结果。因此，硅石样品不太适合使用粉末压片法分析。为了获得满意的分析结果，我们进行了玻璃熔片制样方法实验，采用特殊熔剂与样品按一定比例混合，高温熔融并混合均匀，可以制备成良好的玻璃片。玻璃熔片法破坏了试样原有的矿物结构，使所有元素形成统一的玻璃体结构，适合荧光光谱准确定量分析，通过标样以及标样之间的配比，可以建立适合样品含量范围的工作曲线。实验证明工作曲线线性良好，方法可用于工业硅生产中硅石样品分析。

### 1. 实验部分

#### 1.1 仪器与试剂

波长色散 X 射线荧光光谱仪：XRF-1800 型；全自动熔融制样机：TNRV-01 型；  
铂黄坩埚：材质 95%Pt+5%Au，形状规格与熔样炉配套；四硼酸锂：优级纯；  
碳酸锂：优级纯；脱模剂：30%碘化铵水溶液。

#### 1.2 分析条件

X 荧光光谱仪条件：

光谱室温度：35℃

光谱室环境：真空

光阑：30mm

熔样炉条件：

熔样温度：1050 °C      前静置时间：180 s

熔样时间：720 s      后静置时间：10 s

表 1. 元素测定条件

元素	管电压	管电流	狭缝	晶体	检测器	PHA	背景	2θ	时间
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40kV	80mA	Std	LiF	SC	24-88	1BG	57.54	20s
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40kV	80mA	Std	PET	FPC	25-75	1BG	144.68	20s
CaO	40kV	80mA	Std	LiF	FPC	34-70	1BG	113.14	20s
MgO	40kV	80mA	Std	TAP	FPC	25-75	1BG	45.10	20s
Na <sub>2</sub> O	40kV	80mA	Std	TAP	FPC	25-75	1BG	55.10	20s
K <sub>2</sub> O	40kV	80mA	Std	LiF	FPC	32-74	1BG	136.69	20s
MnO	40kV	80mA	Std	LiF	SC	18-80	1BG	62.97	20s
TiO <sub>2</sub>	40kV	80mA	Std	LiF	SC	24-80	1BG	86.14	20s

## 2. 样品前处理

准确称取四硼酸锂 6.0000 克、碳酸锂 1.0000 克、样品 1.0000 克于铂黄坩埚中，混匀，加入脱模剂 5 滴，放入已恒温至 1050°C 的熔样炉中，启动熔样程序，熔样炉开始计时，自动完成熔融制样过程。计时结束，打开熔样炉，取出坩埚，放置于水平的耐火板上，自然冷却至室温，取出样片，编号备测。

## 3. 结果与讨论

### 3.1 工作曲线

按样品前处理方法制备所有标样，按设置好的仪器条件测定标准样品，元素强度将自动登记至分析组。所有标样测定完毕，按程序计算曲线，通常采用一次直线方程，由于杂质元素含量很低，样品间基体差异很小，通常不需要共存元素校正。典型元素工作曲线见图 1。

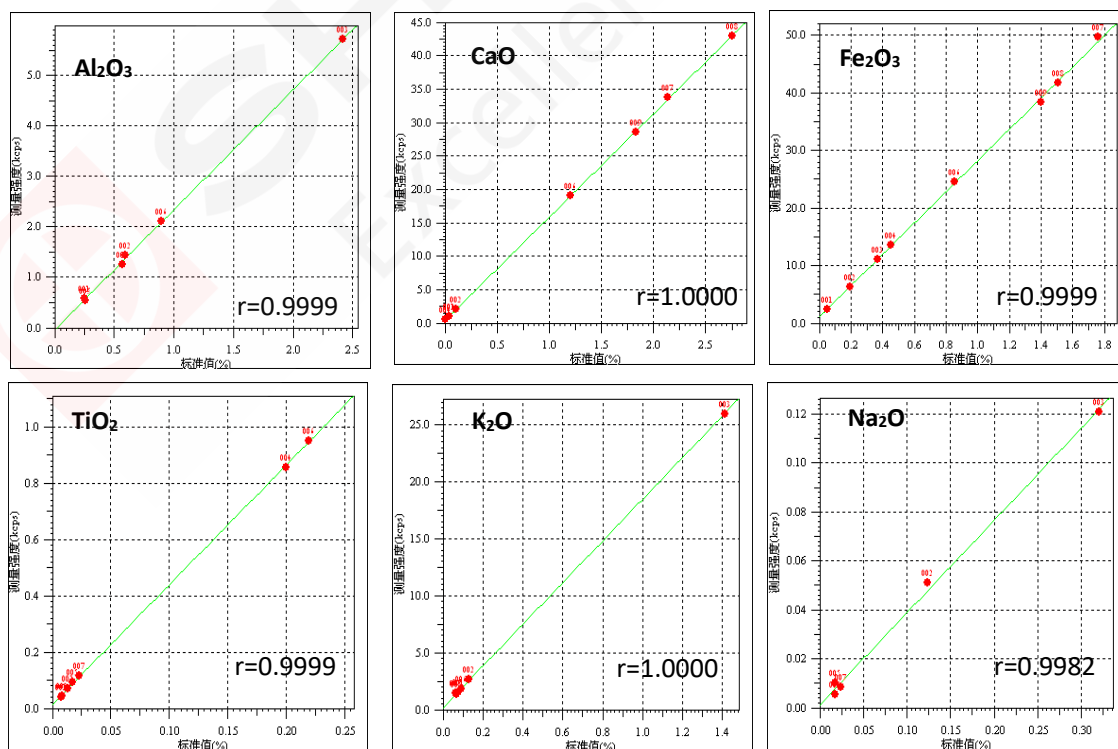


图 1. 元素工作曲线

### 3.2 测量精度

同一样片按设置好的测定条件连续测定 10 次，计算标准偏差及相对标准偏差。数据见表 2。

表 2. 样品测试精度 (%)

项目	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MnO	TiO <sub>2</sub>
Average	0.165	0.271	0.012	0.043	0.143	0.041	0.0054	0.011
SD	0.0010	0.0035	0.0006	0.0042	0.0088	0.0007	0.0003	0.0010
RSD(%)	0.6	1.3	5.1	9.8	6.1	1.8	5.6	8.6

### 3.3 样品测试

按样品前处理方法制备生产样品的玻璃样片，用做好的工作曲线测量样片，测定结果见下表 3。由测试数据可以看出，不同产地的硅石样品杂质含量有较大差异，所有测试结果均在工作曲线适用的含量范围之内，分析结果满足用户对生产样品检测的需求。

表 3. 样品测定结果

样品	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MnO	TiO <sub>2</sub>
产地 1	0.013	0.099	0.023	0.026	0.080	0.015	0.003	0.002
产地 2	0.034	0.114	0.611	0.392	0.047	0.008	0.004	0.001
产地 3	0.071	0.102	0.008	0.017	0.034	0.017	0.008	N.D.
产地 4	0.041	2.451	0.024	0.029	0.037	0.053	0.004	0.055
产地 5	0.043	0.414	0.017	0.015	0.024	0.121	0.003	0.026

注：N.D.为未检出

## 4. 结论

本文利用岛津 XRF-1800 波长色散 X 射线荧光光谱仪，结合玻璃熔片制样方法，建立了硅石主要杂质成分分析方法。结果表明，标准曲线线性良好，相关系数均在 0.998 以上，样品测定精度良好，RSD 均在 10.0% 以下，该方法可用于工业硅生产中硅石样品杂质元素分析。

## 6、X 射线荧光光谱熔片法测试硅砂主成分

**摘要：**硅砂样品和特定混合溶剂按合适比例混匀，加入合适脱模剂置于铂黄坩锅中，在高温熔融炉中熔融制成玻璃熔片，用 X 射线荧光光谱法（XRF）测试硅砂主成分  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  等元素，实验结果表明，该方法能消除矿物效应、组织效应和颗粒度效应对分析结果的影响，利用有含量梯度的硅石标样建立标准工作曲线，元素曲线线性良好，相关系数都在 0.997 以上，该分析方法的准确度和分析精度都能够达到国标 GB/T 3404-82 和 GB/T 7143-2010 规定要求。

**关键词：**玻璃熔片 XRF 硅砂样品

硅砂，又名二氧化硅或石英砂，是以石英为主要矿物成分、粒径在 0.020mm-3.350mm 的耐火颗粒物。天然硅砂分为水洗砂、擦洗砂、精选（浮选）砂等，水洗砂主要用于铸造业，擦洗砂主要用于建筑级玻璃和玻璃容器的生产，浮选砂是生产浮法玻璃的原料。硅砂是一种坚硬、耐磨、化学性能稳定的硅酸盐矿物，主要成分是  $\text{SiO}_2$ 。根据  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含量不同，硅砂有普通硅砂、精制硅砂和高纯硅砂之分；纯度较高的硅砂为乳白色的，当杂质含量较多时，会呈现褐红色、浅棕色等颜色。



硅砂是重要的工业矿物原料，广泛用于玻璃、铸造、陶瓷及耐火材料、冶金、建筑、化工、塑料、橡胶、磨料等工业。

对于硅砂样品成分测定，多数采用传统的湿法分析方法，分析周期长、污染环境，逐渐被仪器分析所替代。

本文选用特定溶剂与硅砂试样按一定比例混匀，在高温熔融炉中制成玻璃熔片，在 X 射线荧光仪器上建立工作曲线，经实验验证，该方法简单快速、准确可靠、方便可行。同时玻璃熔片法不仅能消除试样的矿物效应、组织效应和颗粒度效应，并且准确度和重复性良好。

### 1. 实验部分

#### 1.1 仪器及试剂

X 射线荧光光谱仪：XRF-1800 型

全自动熔样炉：TNRV-01C 型

无水四硼酸锂：优级纯

碳酸锂：优级纯



脱模剂：50% NH<sub>4</sub>I 水溶液

## 1.2 分析条件

### 1.2.1 自动高温熔样炉工作条件

熔样温度：1050 °C

炉体摆动时间：720 秒

前静置时间：120 秒

后静置时间：10 秒

### 1.2.2 元素测定分析条件

表 1. 元素测定分析条件

元素	分析谱线	电压 /kV	电流 /mA	分光晶体	探测器	PHA	2θ /°	测量时间 /s
SiO <sub>2</sub>	K <sub>α</sub>	40	70	LiF	FPC	14-96	108.80	20
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>α</sub>	40	70	LiF	SC	14-100	57.52	20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>α</sub>	40	70	PET	FPC	16-80	144.6	20
CaO	K <sub>α</sub>	40	70	LiF	FPC	20-86	113.12	20
MgO	K <sub>α</sub>	40	70	TAP	FPC	14-80	45.00	20
TiO <sub>2</sub>	K <sub>α</sub>	40	70	LiF	SC	20-76	86.14	20
MnO	K <sub>α</sub>	40	70	LiF	SC	16-86	62.97	20
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>α</sub>	40	70	Ge	FPC	18-78	140.95	20
K <sub>2</sub> O	K <sub>α</sub>	40	70	LiF	FPC	18-96	136.69	20
Na <sub>2</sub> O	K <sub>α</sub>	40	70	TAP	FPC	16-98	55.10	20

## 2. 样品前处理

称取适量熔剂、适量硅微粉混合均匀，转移至铂黄坩锅中，加入碘化铵脱模剂，放入自动高温熔样炉中，按设定好的熔样程序自动熔融制成玻璃熔片；取出冷却后按仪器设定的工作条件进行测定。

## 3. 结果与讨论

### 3.1 标准样品

本方法选用硅石标样、国家标准物质、行业标准物质、配制成分合适的梯度标准样品，按照设定的分析条件制作工作曲线，元素分析线性范围宽，适用性广。

表 2. 部分标样成分表

标准物质	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO
YSBC28761-95	99.42	0.05	0.25	0.045	0.0083	0.077	0.055	0.0073	0.0015	0.00074
YSBC28762-95	98.5	0.192	0.596	0.105	0.174	0.13	0.124	0.013	0.003	0.003
93-28	98.5	0.188	0.593	0.102	0.171	0.14	0.128	0.012	0.004	0.0029
YSBC28764-94	94.92	0.37	2.42	0.043	0.042	1.41	0.32	0.0083	0.0045	0.005
YSBC13804-94	97.23	1.14	0.26	0.56	0.067	0.067	0.018	0.017	0.0044	0.017
GBW03114	89.59	0.48	5.48	0.34	0.16	2.07	1.09	0.102	0.014	0.01
PZ-1	99.364	0.079	0.2491	0.043	0.0718	0.0588	0.0538	0.005	0.00168	0.00122
PZ-2	92.911	0.323	3.69	0.23	0.11	1.39	0.73	0.0686	0.00942	0.00673
PZ-3	99.816	0.010	0.0499	0.009	0.0017	0.0154	0.011	0.0015	0.0003	0.00015

### 3.2 工作曲线

用选定硅石标准样品按本方法分析条件建立工作曲线，曲线线性良好，相关系数在 0.998~1.000 之间；部分元素曲线如下：

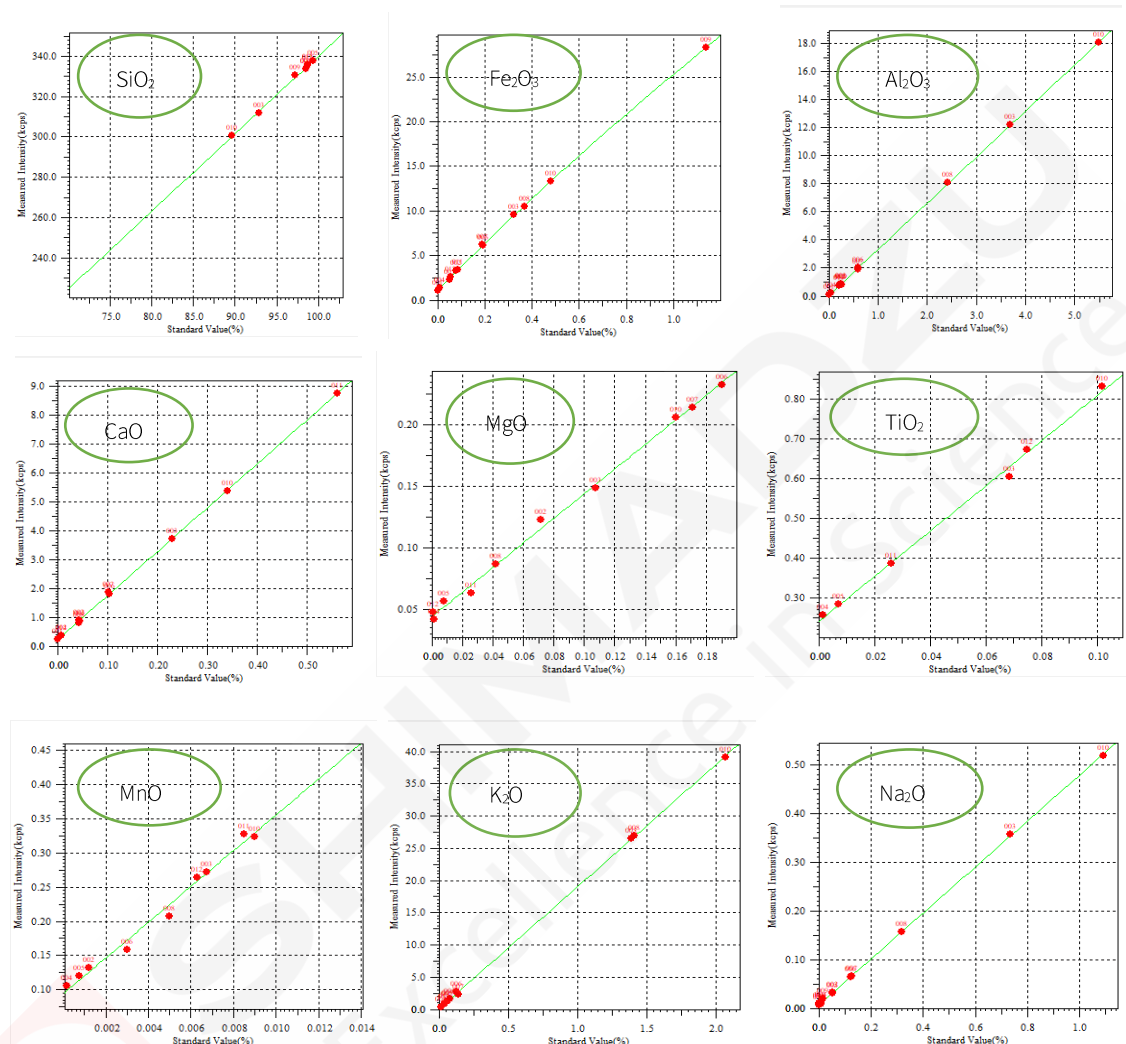


图 1. 部分元素工作曲线

### 3.3 精度实验

选用 GS10201 硅砂样品作为验证样，连续动态测试 10 次，统计标准偏差和相对标准偏差，见表 3。

表 3. GS10201 硅砂样品方法精度试验结果 (%)

序号	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
N=1	99.84	0.0192	0.223	0.0082	0.0134	0.0052	0.0022	0.0556	N.D.
N=2	99.87	0.0194	0.217	0.0089	0.0135	0.0052	0.0023	0.0545	N.D.
N=3	99.84	0.0191	0.216	0.0087	0.0137	0.0056	0.0022	0.0546	N.D.
N=4	99.88	0.0186	0.217	0.0088	0.0134	0.0054	0.0024	0.0553	N.D.

N=5	99.84	0.0190	0.224	0.0083	0.0133	0.0052	0.0023	0.0562	N.D.
N=6	99.87	0.0192	0.215	0.0088	0.0136	0.0056	0.0026	0.0543	N.D.
N=7	99.86	0.0190	0.216	0.0086	0.0138	0.0055	0.0024	0.0555	N.D.
N=8	99.87	0.0186	0.217	0.0086	0.0135	0.0054	0.0023	0.0562	N.D.
N=9	99.86	0.0188	0.218	0.0085	0.0139	0.0054	0.0023	0.0547	N.D.
N=10	99.86	0.0190	0.215	0.0086	0.0135	0.0054	0.0023	0.0553	N.D.
Ave	99.86	0.0190	0.218	0.0086	0.0136	0.0054	0.0023	0.0552	N.D.
STD	0.0156	0.0003	0.0032	0.0002	0.0002	0.0002	0.0001	0.0007	0
RSD	0.02	1.37	1.45	2.71	1.40	2.93	5.63	1.23	0

注：N.D.表示未检出

### 3.4 准确度实验

利用硅石工作曲线，测试不同硅砂样品，得到分析结果，和手工湿法分析的化学结果对比见下表 4。从表 4 可以看出，差值都小于国标 GB/T 7143-2010《铸造用硅砂化学分析方法》中规定元素分析误差要求的范围。

表 4. 准确度结果 (%)

样品	方法	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O
GS10101	XRF 值	0.016	99.42	0.30	0.0145	0.019	0	0.0023	0.083
	化学值	0.015	99.54	0.31	0.015	0.018	0	0.0019	0.078
	差值	0.0011	-0.116	-0.013	-0.0005	0.0013	0	0.0004	0.005
GS10201	XRF 值	0.019	99.84	0.23	0.0084	0.013	0.0057	0.0025	0.055
	化学值	0.02	99.75	0.23	0.0075	0.013	0.0050	0.0029	0.054
	差值	-0.0007	0.085	-0.004	0.0009	0.0004	0.0007	-0.0004	0.0014

## 4. 结论

硅砂样品经高温熔融制成玻璃熔片，使用岛津 XRF-1800 顺序扫描型 X 射线荧光光谱仪分析，工作曲线线性良好，方法精密度高，不产生化学污染，对环境友好；同时采用玻璃熔片法处理硅砂样品，克服了矿物结构对分析结果的影响，降低了共存元素之间的干扰，从而提高分析硅砂样品的检测效率，可作为硅砂类样品主量元素测定的一种高效、可靠、环保的检测手段。

参考文献：

- 1、国家技术监督局 GB/T 3404-82《硅质玻璃原料化学分析方法》
- 2、国家技术监督局 GB/T 7143-2010《铸造用硅砂化学分析方法》
- 3、国家技术监督局 GB/T 9442-2010《铸造用硅砂》
- 4、国家技术监督局 GB/T 12214-2019《熔模铸造用硅砂、粉》
- 5、国家技术监督局 GB/T 26659-2011《铸造用再生硅砂》

## 7、X 射线荧光光谱法测定碳质材料中杂质元素

**摘要：**本文利用岛津 XRF-1800 波长色散 X 射线荧光光谱仪，采用玻璃熔片法制样，建立了测定工业硅生产用碳质材料中杂质元素的方法。碳质材料经灼烧除碳，杂质元素会富集至灰分中，称量一定量的灰分与专用熔剂按一定比例混合，高温熔融制备成玻璃片，用 X 荧光光谱仪进行测定。碳质材料的灰分与粘土化学成分类似，以粘土标样为基础建立工作曲线，工作曲线线性良好，相关系数  $r$  在 0.9999 以上，此方法可以准确测定碳质材料杂质元素化学成分，满足工业硅生产对碳质材料杂质成分的检测要求。

**关键词：**碳质材料 X 射线荧光 玻璃熔片法 工业硅

工业硅生产中使用的碳质材料包括烟煤、半焦、木炭、石油焦、石墨电极等多种以碳为基体的材料，这些碳质材料的杂质在生产过程中会富集到工业硅中，成为工业硅的主要杂质之一。这些碳质材料杂质的成分相对比较复杂，不同材料以及同一类材料不同产地成分不同，工业硅生产中需要对碳质材料中主要杂质成分进行检测以便控制产品中杂质元素的含量。

碳质材料的主要杂质通常包括  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SO}_3$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$  等，这些元素采用化学分析方法检测，操作流程非常复杂，分析速度很慢，无法满足生产需求，采用 X 射线荧光光谱法可以快速准确测定这些元素。

荧光分析方法有粉末压片法和玻璃熔片法等不同样品前处理方法，不同方法适用于不同种类的样品。粉末压片法一般是将样品在 300kN 左右的压力下直接加压成型，玻璃熔片法通常是将样品与熔剂按 1:5~1:10 的比例混合后高温熔融，制备成荧光分析用玻璃熔片。工业硅生产用碳质材料种类较多，不同类别之间杂质成分差别较大，并且有些碳质材料压片困难，采用粉末压片法分析不易操作。另外，由于样品结构多样、成分复杂，采用粉末压片法分析，结果的准确度也难以保证。采用玻璃熔片法可以将不同类别的样品制备成统一的玻璃体，消除了结构对分析结果的影响，降低了共存元素之间的基体效应，分析结果准确度较高。碳质材料含有游离碳，不能直接熔融制样，需要将样品灼烧除碳后，利用灰分与熔剂按一定比例混合高温熔融制样。通过灼烧除碳处理后熔样还保证了熔样稀释比的一致性，进一步提高了分析结果的准确度。通常工业硅用碳质材料灰分含量很低，灼烧除碳实际是对碳质材料杂质成分的富集，提高了方法的灵敏度。实验证明，此方法具有检测灵敏度高，分析结果准确等特点，非常适合碳质材料中杂质元素含量分析。

### 1. 实验部分

#### 1.1 仪器与试剂

波长色散 X 射线荧光光谱仪：XRF-1800 型；  
全自动熔融制样机：TNRV-01 型；  
高温炉：GJXSL-01A-1100；

铂黄坩埚：材质 95%Pt+5%Au，形状规格与熔样炉配套；

混合熔剂：四硼酸锂+偏硼酸锂（67%+33%）；

脱模剂：30%碘化铵水溶液。

## 1.2 分析条件

X 荧光光谱仪条件：

光谱室温度：35℃

光谱室环境：真空

熔样炉条件：

熔样温度：1050℃

前静置时间：180s

熔样时间：720s

后静置时间：10s



表 1. 元素测定条件

元素	管电压	管电流	狭缝	晶体	检测器	PHA	背景	2θ	时间
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40kV	80mA	Std	LiF	SC	24-88	1BG	57.52	20s
SiO <sub>2</sub>	40kV	80mA	Std	PET	FPC	22-76	1BG	108.88	20s
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40kV	80mA	Std	PET	FPC	20-74	1BG	144.68	20s
CaO	40kV	80mA	Std	LiF	FPC	25-75	1BG	113.14	20s
MgO	40kV	80mA	Std	TAP	FPC	25-75	1BG	45.10	20s
Na <sub>2</sub> O	40kV	80mA	Std	TAP	FPC	24-76	1BG	55.10	20s
K <sub>2</sub> O	40kV	80mA	Std	LiF	FPC	25-75	1BG	136.69	20s
MnO	40kV	80mA	Std	LiF	SC	24-88	1BG	62.97	20s
TiO <sub>2</sub>	40kV	80mA	Std	LiF	SC	25-75	1BG	86.14	20s
SO <sub>3</sub>	40kV	80mA	Std	Ge	FPC	25-75	1BG	110.65	20s
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	40kV	80mA	Std	Ge	FPC	25-75	1BG	141.03	20s

## 2. 样品前处理

### 2.1 样品预处理

将灰皿置于 (850±10) °C 高温炉中, 灼烧1小时, 取出冷却至室温, 称量灰皿的质量。进行检查性灼烧, 每次30分钟, 直至两次称量差小于0.0010g, 记录灰皿质量 $m_0$ 。称量碳质材料样品8~10克于已恒重的灰皿中, 准确至0.0001g, 记录样品质量 $m_1$ , 将样品平铺于灰皿中, 置于 (850±10) °C 的高温炉中灰化3小时, 取出冷却至室温, 称量灰分与灰皿总质量。进行检查性灼烧, 每次30分钟, 直至两次称量差小于0.0010g, 记录灰分与灰皿总质量 $m_2$ 。按下式计算灰分含量A。

$$A = \frac{m_2 - m_0}{m_1} \times 100\%$$

### 2.2 熔样

准确称取混合熔剂5.0000克、将步骤2.1中处理后的样品0.2000克于铂黄坩埚中, 混匀, 加入脱模剂5滴, 放入已恒温至1050°C的熔样炉中, 启动熔样程序, 熔样炉开始计时, 自动完成熔融制样过程。计时结束, 打开熔样炉, 取出坩埚, 放置于水平的耐火板上, 自然冷却至室温, 取出样片, 编号备测。

## 3. 结果与讨论

### 3.1 工作曲线

利用粘土标样以及粘土与基准物质配制的标样, 按样品前处理方法 (2.2) 制备标准样片, 按设置好的仪器条件测定标准样片, 元素强度将自动登记至分析组。待所有标样测定完毕, 按程序计算曲线。典型元素工作曲线见图 1。

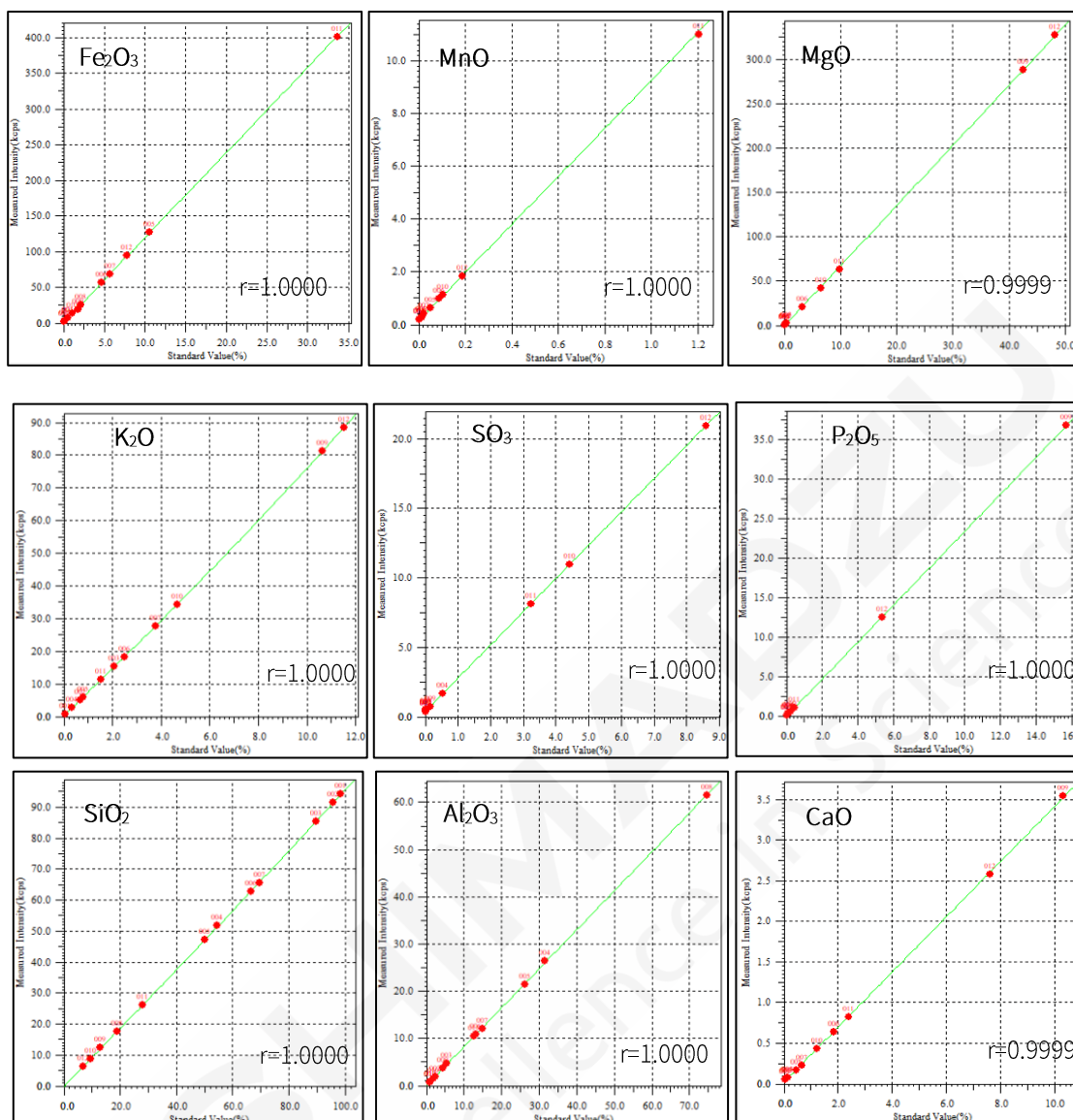


图 1. 工作曲线

### 3.2 结果计算

按样品前处理方式处理试样，样片分析结果为灼烧基元素含量，干基元素含量需要根据灰分进行返算，可以利用软件通过设置附加计算的方式对结果进行返算，计算公式如下：

$$C_i = C_0 \times A$$

式中：

$C_i$ ---干基元素含量 (%) ；

$C_0$ ---灼烧基元素含量 (%) ；

A---样品灰分含量

### 3.3 熔样配比

玻璃熔片法熔样配比一般在5:1~10:1之间比较合适，本方法选择5克熔剂+0.2克样品(90%)不在最佳配比范围之内，这是因为碳质材料中灰分含量较低，通常在5%以下，获得足够熔样用的灰分需要灼烧大量样品，通常超过10克样品灰化操作就比较费时，可操作性不佳。考虑到大部分试样灼烧8~10克就可

以获得0.2克灰分，所以选择称样量为0.2克，对于灰分含量更低的样品需要增加灰化时的称样量。

### 3.4 精度实验

选一个样品连续测定十次，计算精度，测定数据及返算后的数据见表2。由于灼烧富集的缘故，试样灰分越低，精度就越好。

表2. 精度数据(%)

项目		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	TiO <sub>2</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O
测定值	Average	1.81	0.04	0.14	6.47	4.76	0.34	0.12	41.84	31.18	0.27	13.09
	Average	0.091	0.0021	0.0069	0.32	0.24	0.017	0.0060	2.09	1.56	0.013	0.65
换算值	SD	0.0004	0.0001	0.0002	0.0007	0.0006	0.0003	0.0003	0.0054	0.0037	0.0008	0.0074
	RSD(%)	0.4	6.3	3.4	0.2	0.2	1.7	4.7	0.3	0.2	5.8	1.1

注：样品灰分为5.00%

### 4. 结论

本文利用岛津 XRF-1800 波长色散 X 射线荧光光谱仪，结合玻璃熔片法制样，建立了碳质材料中主要杂质成分分析方法。采用灼烧处理去除游离碳，使熔样能够顺利进行，灼烧处理对杂质元素进行了富集，提高了检测灵敏度。采用粘土标样为基础建立标准曲线，标准曲线线性良好。此方法可用于测定工业硅生产中的碳质材料，测定结果满足用户需求。

## 四、工业硅生产成品成分分析

### 1、ICP-OES 测定工业硅中杂质元素的含量

**摘要：**本文参考GB/T 14849.4-2014《工业硅化学分析方法 第4部分：杂质元素含量的测定电感耦合等离子体原子发射光谱法》，采用湿法消解工业硅粉样品，利用岛津电感耦合等离子体发射光谱仪ICPE-9820测定了样品中杂质元素的含量。分析结果表明，各元素的方法检出限为0.004 mg/kg~6 mg/kg；仪器精密度优良，RSD值小于1.30% (n=6)；样品加标回收率为96.0%~110%。该方法灵敏度高，精密度优良，适用于工业硅粉中杂质元素含量的测定。

**关键词：**电感耦合等离子体原子发射光谱法 工业硅 杂质元素

工业硅粉又称金属硅粉，是银灰色或暗灰色粉末，有金属光泽。其熔点高，耐热性能好，电阻率高，具有高度抗氧化作用，被称为“工业味精”，是很多高科技产业不可缺少的基础原材料。硅材料中B、P、Cu、Fe等都是极有害的杂质，因此，电子工业中对硅材料的纯度要求极高。

电感耦合等离子体原子发射光谱法（ICP-OES）以其测定元素范围广、线性分析范围宽、分析精密度高、基体干扰小、分析速度快、可同时测多元素等众多优点而受到分析工作者青睐。

本文参考GB/T 14849.4-2014《工业硅化学分析方法 第4部分：杂质元素含量的测定电感耦合等离子体原子发射光谱法》，采用湿法消解工业硅粉样品，利用岛津电感耦合等离子体发射光谱仪ICPE-9820测定了工业硅粉中杂质元素的含量。

#### 1. 实验部分

##### 1.1 仪器设备

岛津 ICPE-9820 型电感耦合等离子体发射光谱仪。



图 1. 岛津 ICPE-9820 型电感耦合等离子体发射光谱仪

##### 1.2 仪器条件

表 1. ICP-OES分析条件

仪器参数	设定值	仪器参数	设定值
高频功率	1.20 kW/0.8 kW	等离子体气流速	10.0 L/min
辅助气流速	0.60 L/min	载气流速	0.70 L/min
炬管类型	Mini	雾化器类型	同轴
雾化室	旋流雾室	高频频率	27.12 MHz

### 1.3 样品前处理

杂质元素溶液制备 (除 B 外)：准确称取 0.25 g 样品于 250 mL 聚四氟乙烯烧杯中，用少许水润湿，加入 5~10 mL (1:1) 氢氟酸，分次加入 5~10 mL (1:1) 硝酸，待剧烈反应完成后，加入 1~2 mL 高氯酸，继续加热使样品溶解完全，待高氯酸白烟冒尽，取下冷却，加入 5 mL (1:1) 盐酸，用少许水清洗皿壁，加热使残渣完全溶解，冷却至室温，将溶液转移至 100 mL 塑料容量瓶中，用纯水定容至刻度，同法制备方法空白和样品加标溶液。

B 元素分析溶液制备：准确称取 0.30 g 样品于 250 mL 聚四氟乙烯烧杯中，用少许水润湿，加入 5~10 mL (1:1) 氢氟酸，分次加入 5~10 mL (1:1) 硝酸，待剧烈反应完成后，低温 (低于 140°C) 加热至尽干，取下冷却，加入 10 mL (1:1) 盐酸，用少许水清洗皿壁，水浴加热使残渣完全溶解，冷却至室温，将溶液转移至 50 mL 塑料容量瓶中，用纯水定容至刻度，同法制备方法空白和样品加标溶液。

### 1.4 标准溶液配制

用 2% 盐酸配制混合标液系列，Fe 元素浓度为 0、1.00、5.00、10.0 和 20.0 mg/L；其它元素浓度为 0、0.05、0.10、0.50、1.00 和 2.00 mg/L。根据元素含量不同，线性浓度范围可进行适当调整。

## 2. 结果与讨论

### 2.1 标准曲线

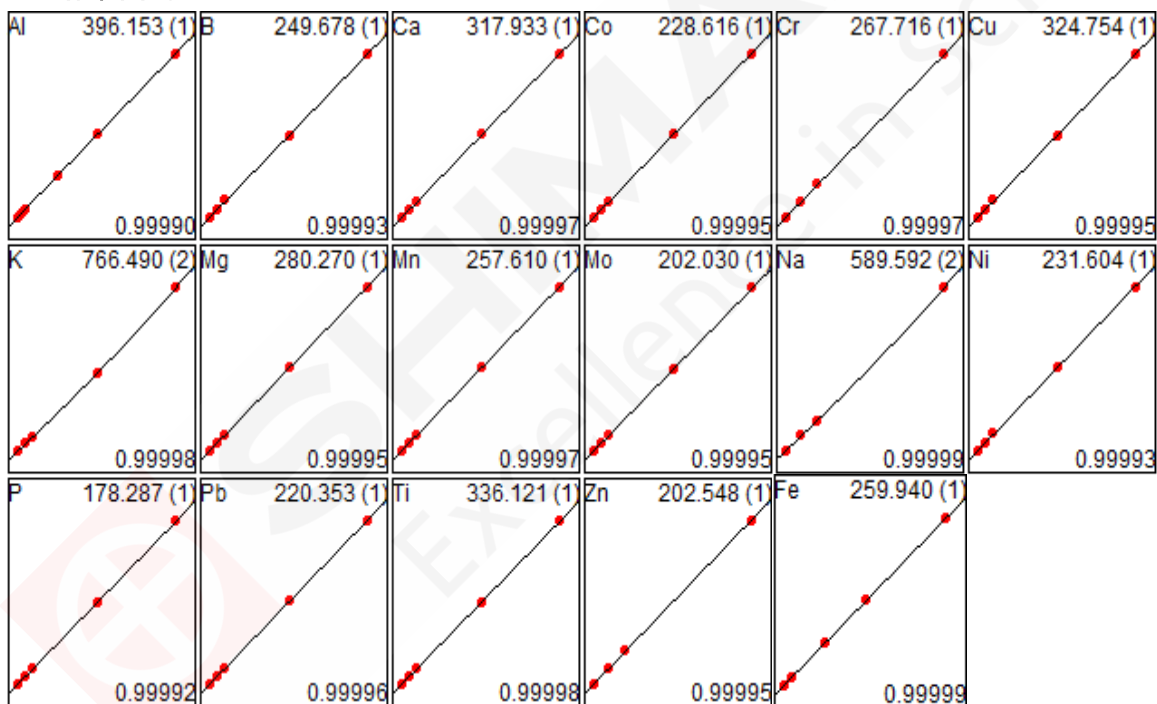


图 2. 元素标准曲线

### 2.2 检出限

以方法空白溶液连续测定 10 次，以测定结果的 3 倍标准偏差及称样量和定容体积计算，得到该方法的检出限 (MDL)，各元素的检出限如表 2 所示。

表 2. 方法检出限(mg/kg)

元素	分析波长 (nm)	方法检出限	元素	分析波长 (nm)	方法检出限
Al	396.153 (1)	2	Mn	257.610 (1)	0.03
B	249.678 (1)	0.4	Mo	202.030 (1)	0.3

a	317.933 (1)	0.3	Na	589.592 (2)	0.2
Co	228.616 (1)	0.3	Ni	231.604 (1)	0.2
Cr	267.716 (1)	0.3	P	178.287 (1)	6
Cu	324.754 (1)	0.2	Pb	220.353 (1)	3
Fe	259.940 (1)	3	Ti	336.121 (1)	0.07
K	766.490 (2)	0.3	Zn	202.548 (1)	0.2
Mg	280.270 (1)	0.004			

备注：(1) 功率为 1.2 kW；(2) 功率为 0.8 kW。

### 2.3 分析结果

按照样品前处理程序，对工业硅粉样品进行分析测定，分析结果见表 3。同时对样品进行样品加标回收率实验，加标回收率为 96.0%-110%之间，每份加标样品测定 6 次，RSD 值小于 1.30%，仪器精密度优良。

表 3. 分析结果及加标回收率

分析元素	样品分析结果 (mg/L)	RSD (n=3, %)	样品含量 (mg/kg)	加标量 (mg/L)	加标后测定结果 (mg/L)	RSD (n=6, %)	回收率 (%)
Al	0.87	0.89	362	0.50	1.35	0.48	96.0
B	0.14	0.29	23.1	0.10	0.24	0.34	100
Ca	0.38	1.10	168	0.50	0.86	0.30	96.0
Co	0.018	2.11	7.35	0.10	0.12	0.71	102
Cr	0.032	0.90	13.1	0.10	0.13	0.73	98.0
Cu	0.14	1.07	57.8	0.10	0.25	1.22	110
Fe	7.39	0.20	0.308*	10.0	17.1	0.29	97.1
K	0.005	1.20	2.10	0.10	0.11	0.71	105
Mg	0.007	0.74	3.90	0.10	0.11	0.46	103
Mn	0.18	1.17	76.0	0.10	0.29	0.41	110
Mo	0.011	5.22	4.75	0.10	0.11	0.55	99.0
Na	0.009	0.62	4.30	0.10	0.11	0.46	101
Ni	0.28	0.98	117	0.10	0.39	0.69	110
P	0.054	13.4	22.6	0.50	0.54	1.11	97.2
Pb	N.D.	--	--	0.10	0.11	1.30	110
Ti	0.46	1.01	190	0.50	0.96	0.64	100
Zn	0.004	0.50	1.55	0.10	0.11	0.64	106

1、\*代表%含量；2、N.D.代表未检出。

### 3. 结论

本文采用湿法消解工业硅粉样品，利用岛津电感耦合等离子体发射光谱仪 ICPE-9820 测定了工业硅粉中杂质元素的含量。该方法灵敏度高，精密度好，线性范围宽，可快速准确测定批量工业硅粉中杂质元素的含量。

## 2、ICPMS-2030 系列测定二氧化硅中多种金属杂质元素的含量

**摘要:**本文采用了岛津 ICPMS-2030 系列型电感耦合等离子体质谱仪测定了二氧化硅样品中的 Ce、Co、Cr、Cu、Fe、Mn 及 Ni 等 7 种金属元素。实验结果表明,该方法具有灵敏度高,检出限低(0.20~8.89  $\mu$ g/kg),精密度高 ( $RSD \leq 2.15\%$ ),分析速度快,操作简单,加标回收率在 98.6~108.0%,该方法可适于二氧化硅样品的金属杂质元素测定。

**关键词:** 二氧化硅 ICPMS-2030 系列 金属杂质元素

二氧化硅是制造玻璃、耐火材料、光导纤维、电子工业材料以及适应玻璃、镜片、光学仪器等的原料。仪器加工生产的水晶粉、水晶砖、石英砂和硅微粉等产品,用于不同目的时,对其微量杂质元素的含量有不同的要求,通常必须严格控制。目前采用的国家标准分析方法包含了化学分析法、原子吸收光谱法等,但都具有操作麻烦,耗时多,仪器精密度灵敏度达不到要求等缺点。

电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)能同时测定多种金属元素含量,具有较高的灵敏度和较低的检出限,在痕量金属含量的测定方面具有较大优势。

本文用硫酸-氢氟酸溶样,在盐酸介质中用岛津新品电感耦合等离子体质谱仪 ICPMS-2030 系列测定二氧化硅中的微量杂质元素,获得了较满意的分析结果。

### 1. 实验部分

#### 1.1 仪器

岛津 ICPMS-2030 系列电感耦合等离子体质谱仪。

#### 1.2 实验器皿及试剂

实验所用器皿分别为塑料或玻璃材质,使用硝酸溶液(1+1)浸泡 24 小时后,用去离子水冲洗,干燥备用;实验所用试剂为优级纯试剂,实验用水为超纯去离子水。

#### 1.3 样品前处理

称取 1.0 g (精确至 0.0001g) 试样,用少量水浸润,加 10mL 氢氟酸,再加 5 滴硫酸(1+1),加热至样品溶至尽干,如果样品为溶解完全,再重复一次。冷却后加入 2mL 盐酸(1+1),加热至样品溶解清亮后,转移至 50mL 容量瓶定容,去离子水定容,同时做空白试样。

#### 1.4 仪器参数

等离子体参数:

高频功率: 1.2 kW

辅助气流速: 1.1 L/min

炬管类型: Mini

雾化室: 旋流

采样深度: 5.0 mm

等离子体气流速: 8.0 L/min

载气流速: 0.7 L/min

雾化器类型: 同心

雾室温度: 5°C

高频频率: 27.12 MHz

碰撞池参数:

碰撞气种类: He

池电压: -21 V

碰撞气流速: 6.0 mL/min

能量过滤器电压: 7.0 V

## 2. 结果与讨论

### 2.1 标准曲线溶液配制

使用 1% 盐酸配制 Ce、Co、Cr、Cu、Fe、Mn 及 Ni 的标准溶液（含 100  $\mu\text{g/L}$  的内标 Ge、Sc、In），配制浓度如表 2 所示。

表 2. 标准溶液浓度及分析质量数

元素	质量数 (amu)	标准曲线浓度( $\mu\text{g/L}$ )						
		Blank	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5	STD6
Ce*	142	$\mu\text{g/L}$	0.00	0.50	1.00	5.00	10.0	50.0
Co*	59	$\mu\text{g/L}$	0.00	0.50	1.00	5.00	10.0	50.0
Cr*	52	$\mu\text{g/L}$	0.00	0.50	1.00	5.00	10.0	50.0
Cu*	65	$\mu\text{g/L}$	0.00	0.50	1.00	5.00	10.0	50.0
Fe*	56	$\mu\text{g/L}$	0.00	0.50	1.00	5.00	10.0	50.0
Mn*	55	$\mu\text{g/L}$	0.00	0.50	1.00	5.00	10.0	50.0
Ni*	60	$\mu\text{g/L}$	0.00	0.50	1.00	5.00	10.0	50.0

注：\*为使用氦气碰撞模式

### 2.2 元素标准曲线如下：

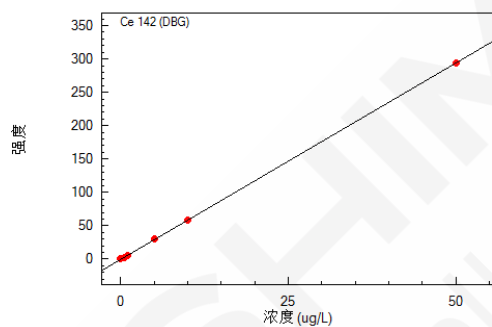


图 1. Ce 元素标准曲线  $r=1.0000$

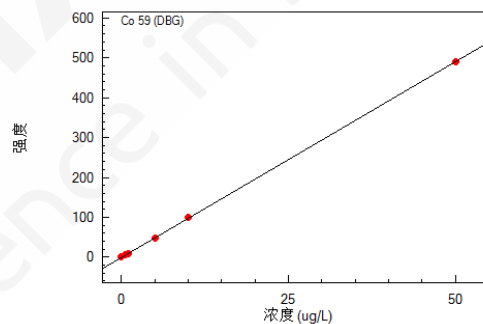


图 2. Co 元素标准曲线  $r=1.0000$

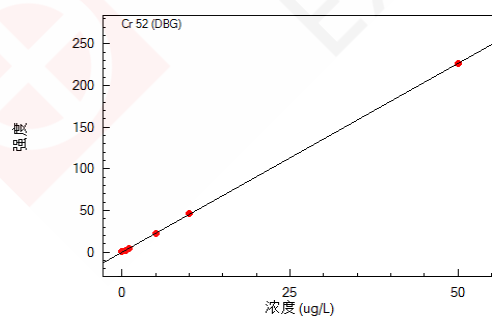


图 3. Cr 元素标准曲线  $r=1.0000$

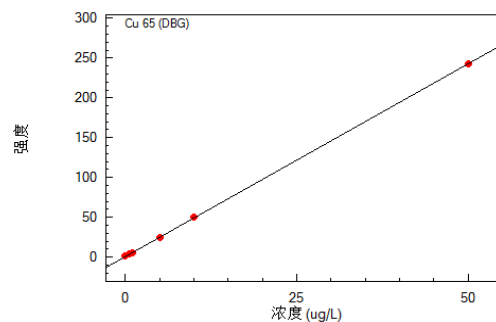


图 4. Cu 元素标准曲线  $r=1.0000$

### 2.3 部分元素质量轮廓图

质谱分析存在着同量异位素干扰、多原子离子干扰、难熔氧化物干扰、双电荷离子干扰和基体干扰等多种类型的干扰因素。ICPMS-2030 系列的八极杆碰撞池通过引入氦气碰撞，可以有效地消除干扰。当分析结果异常，需要经验去识别甄选时，岛津 LabSolutions ICPMS 软件具有独特的“诊断助手”功能，可根据各元素的质量灵敏度、等效背景浓度、干扰情况等因素综合判断，对结果做出“Best”，“Good”和“NG”的判断，并给出相应的诊断依据，可大大提高分析效率并保证分析结果的准确。

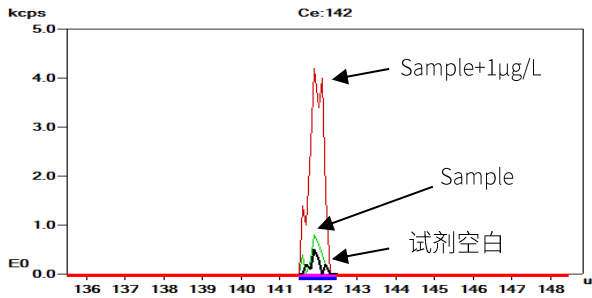


图 5. Ce 元素质量轮廓

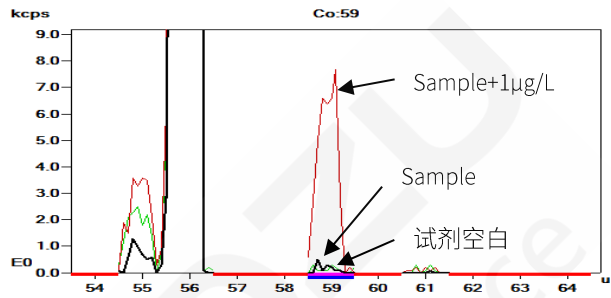


图 6. Co 元素质量轮廓

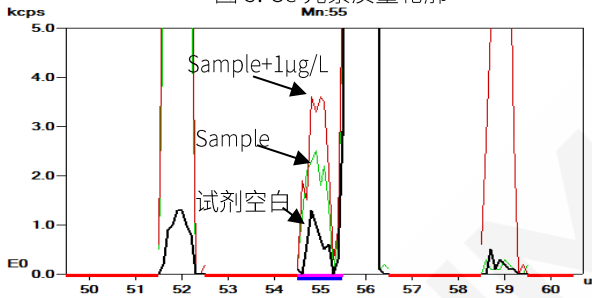


图 7. Mn 元素质量轮廓

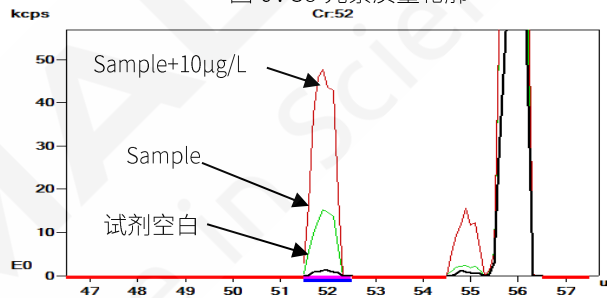


图 8. Cr 元素质量轮廓

### 2.4 样品分析结果及检出限

对样品空白的分析元素进行 11 次测定，计算各元素的方法检出限，同时做加标实验，实验结果见表 3。

表 3. 二氧化硅样品分析结果

元素	校正内标	检出限 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	检测浓度 ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )	测定结果 ( $\mu\text{g}/\text{g}$ )	加标浓度 ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )	加标回收率 (%)	RSD (%) (n=3)
Ce	$^{115}\text{In}$	0.27	N.D.	N.D.	1.0	99.4	0.05
Co	$^{72}\text{Ge}$	0.20	N.D.	N.D.	1.0	98.6	0.14
Cr	$^{45}\text{Sc}$	0.87	4.504	225.2	10.0	98.7	0.68
Cu	$^{72}\text{Ge}$	0.45	1.9	95	1.0	106.0	1.33
Fe	$^{45}\text{Sc}$	8.89	16.4	820	10.0	101.0	1.15
Mn	$^{45}\text{Sc}$	0.73	1.27	63.5	1.0	108.0	0.69
Ni	$^{72}\text{Ge}$	1.56	0.9613	48.065	1.0	101.5	2.15

注：N.D.为未检出

### 3. 结论

使用岛津电感耦合等离子体质谱仪 ICPMS-2030 系列同时测定了二氧化硅样品中的 Ce、Co、Cr、Cu、Fe、Mn 及 Ni 等 7 种金属元素。分析结果加标回收率良好。实验结果表明，该方法具有灵敏度高，检出限低(0.20~8.89  $\mu\text{g}/\text{kg}$ )，精密度高 ( $\text{RSD} \leq 2.15\%$ )，分析速度快，操作简单，加标回收率在 98.6~108.0%，该方法可适于二氧化硅样品的金属元素测定。



### 3、EDX 在有机硅分析中的应用

**摘要：**建立了使用 X 射线荧光法对有机硅中的硅元素进行分析的新方法，通过与化学分析结果进行比对，可以满足测试需求。

**关键词：**X射线荧光 有机硅 定量分析

有机硅，即有机硅化合物，是指含有Si-C键、且至少有一个有机基是直接和硅原子相连的化合物，习惯上也常把那些通过氧、硫、氮等使有机基与硅原子相连接的化合物也当作有机硅化合物。

由于有机硅独特的结构，兼备了无机材料与有机材料的性能，具有表面张力低、粘温系数小、压缩性高、气体渗透性高等基本性质，并具有耐高低温、电气绝缘、抗氧化稳定性、耐候性、难燃、憎水、耐腐蚀、无毒无味以及生理惰性等优异特性，广泛应用于航空航天、电子电气、建筑、运输、化工、纺织、食品、轻工、医疗等行业。随着有机硅数量和品种的持续增长，应用领域不断拓宽，形成化工新材料界独树一帜的重要产品体系，许多品种是其他化学品无法替代而又必不可少的。

有机硅溶液中硅元素的浓度是重要的评价指标，一般使用化学方法进行分析，涉及样品的消解、定容等前处理操作。本文使用能量色散型X射线荧光光谱（EDX）对有机硅溶液中的硅元素进行了分析，可以满足分析要求。由于EDX无需制样，操作灵活方便，该方法可以成为现有化学分析方法的有力补充。

#### 1. 实验部分

##### 1.1 仪器

岛津 EDX-LE Plus 能量色散型 X 射线荧光光谱仪



##### 1.2 样品制备或样品前处理

样品状态为溶液，装至 EDX 仪器配置的带有聚丙烯膜的样杯中进行分析。

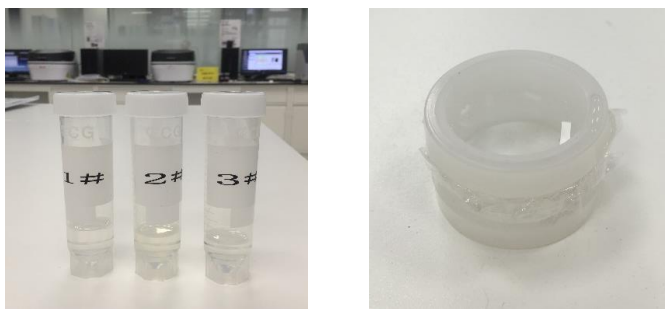


图 1. 样品与测试状态示意图

### 1.3 仪器参数

靶材: Rh 电压: 50kV  
 氛围: 大气 滤光片: none  
 积分时间: 100s  
 定量类型: 定性/定量基本参

## 2. 结果讨论

### 2.1 测试结果

首先使用基本参数法对各样品进行定性分析, 对溶液的主量成分设置为“CHO”(代表简单有机物)平衡, 结果如表1. EDX-LE Plus的元素测试范围为 $_{13}\text{Al}\sim_{92}\text{U}$ , 对有机硅溶液中C、H和O这些主量元素不能检测, 基本参数法的理论强度计算中, 需要考虑样品中的所有元素, 因此使用EDX软件中的“平衡”功能处理C、H和O元素。表1中Si的定性结果与化学值具有良好的相关性, 低浓度样品测试值十分吻合, 在高浓度端有一定误差。针对高浓度端的误差, 可以对方法进行校正。以定量FP法校正Si元素的灵敏度系数曲线, 如图2, 校正后得到了与化学值一致的结果。化学分析值我们以等离子体发射光谱法(ICP)测试得到。

表 1. Si分析结果

序列号	化学分析值 (%)	EDX 定性结果 (%)	EDX 定量结果(重复分析) (%)		
1	0.634	0.674	0.629	0.630	0.629
2	3.88	4.75	3.51	3.47	3.49
3	13.6	19.1	13.6	13.6	13.7

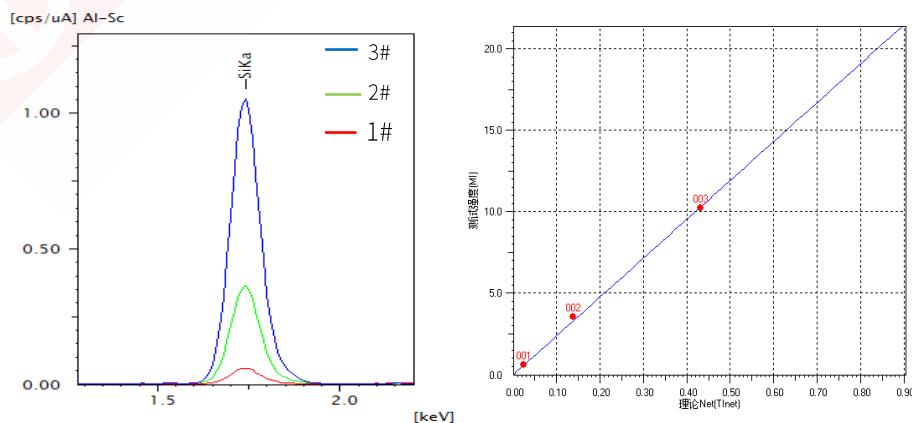


图 2. Si 测试谱图和校正曲线

EDX的结果与化学值的相关性，以及在校正后进行的三次重复分析中，展现出的良好稳定性，证明EDX满足对Si进行定量分析的性能要求。EDX的半定量分析功能，在没有任何校正样品的前提下，可以直接得到半定量结果。

综上所述，当标准样品可获得时，EDX可以满足有机硅中Si元素的定量分析要求；当标准样品不可得时，EDX的半定量功能也能直接给出样品中Si的含量，具有很好的参考价值。由于EDX测试方便快捷，操作灵活，半定量分析可以解决不少测试需求，当对准确度要求较高时，可以使用标样进行校正，完成定量分析，且精密度好，能够替代部分化学分析工作。

### 3. 结论

使用岛津EDX-LE Plus对有机硅溶液中的Si含量分别进行了定性分析和定量分析。EDX分析无需样品前处理，灵活便捷，其定性半定量功能有一定的准确度，定量分析具有良好的准确度和稳定性，对可扩展现有的分析方法。



SHIMADZU  
Excellence in Science

## 4、X 射线荧光在工业硅分析中的应用

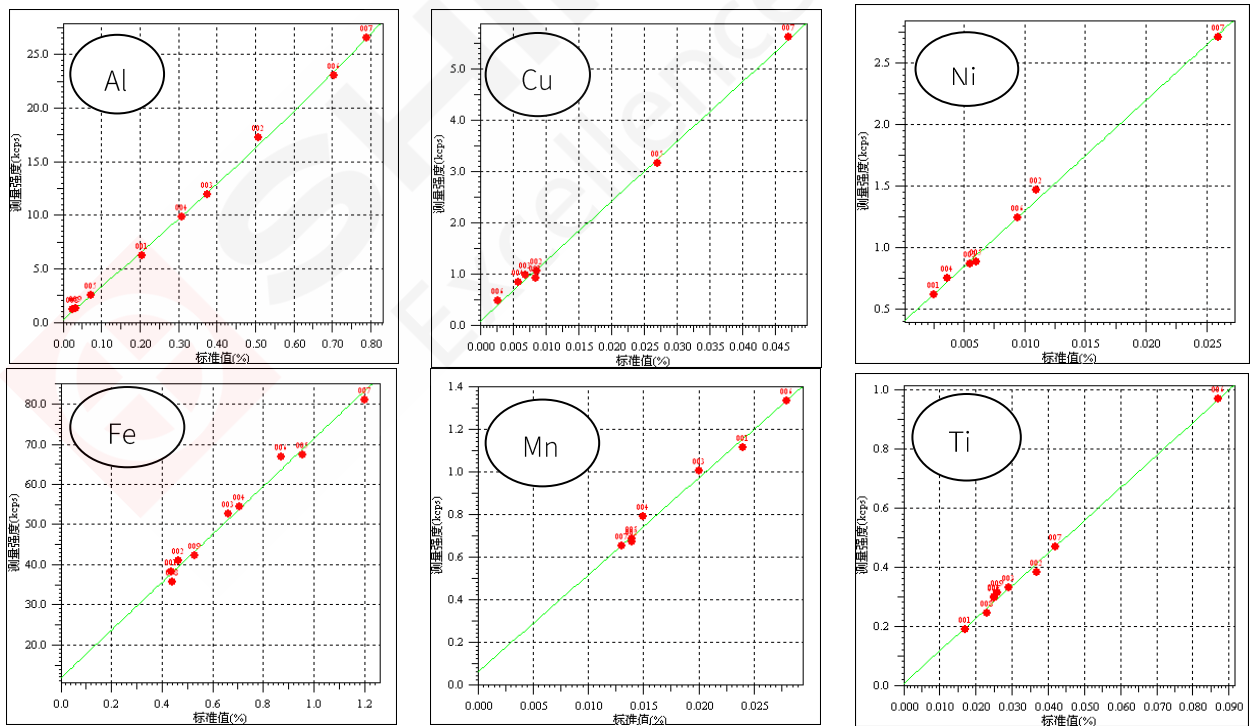
**摘要：**工业硅是氧化硅经碳质还原剂高温熔炼生产的一种基础材料，被广泛应用于化工、冶金、电子信息、机械制造、航空航天、船舶制造、能源开发等各工业领域，是现代工业尤其是高科技产业必不可少的材料。工业硅是生产硅铝合金、硅镁合金、硅青铜等许多中间合金的重要原料；高纯硅用于生产集成电路半导体、制造太阳能电池等材料；化学级工业硅是生产有机硅，加工硅树脂、硅橡胶等的原料。应用于电子行业的工业硅（高纯硅）具有明显的半导体性质，是一种优良的半导体材料。工业硅的主要杂质元素为 Fe、Al、Ca，另外常含有 V、Ni、Cr、Ti 等微量杂质元素，由于杂质含量较低，采用化学分析方法测定比较困难，并且分析速度慢；仪器分析可以采用原子吸收或 ICP-OES 分析法，但是由于复杂的样品前处理，往往分析速度也比较慢，并且容易引入试剂空白等干扰因素，分析结果的准确度难以保证。X 荧光光谱分析方法具有操作简单，分析速度快等特点，经过试验已经获得了比较满意的分析结果。

**关键字：**X 荧光光谱法 工业硅 分析

### 1. 实验部分

#### 1.1 元素工作曲线

采用国家标准样品建立工作曲线，在保证线性精度的前提下，可以直接用于分析样品的检测。将化学分析样品用压片机压制成荧光分析用样品，直接测量即可，由于样品前处理简单，避免了干扰元素的引入，分析结果准确可靠。参考曲线及稳定性数据如下：



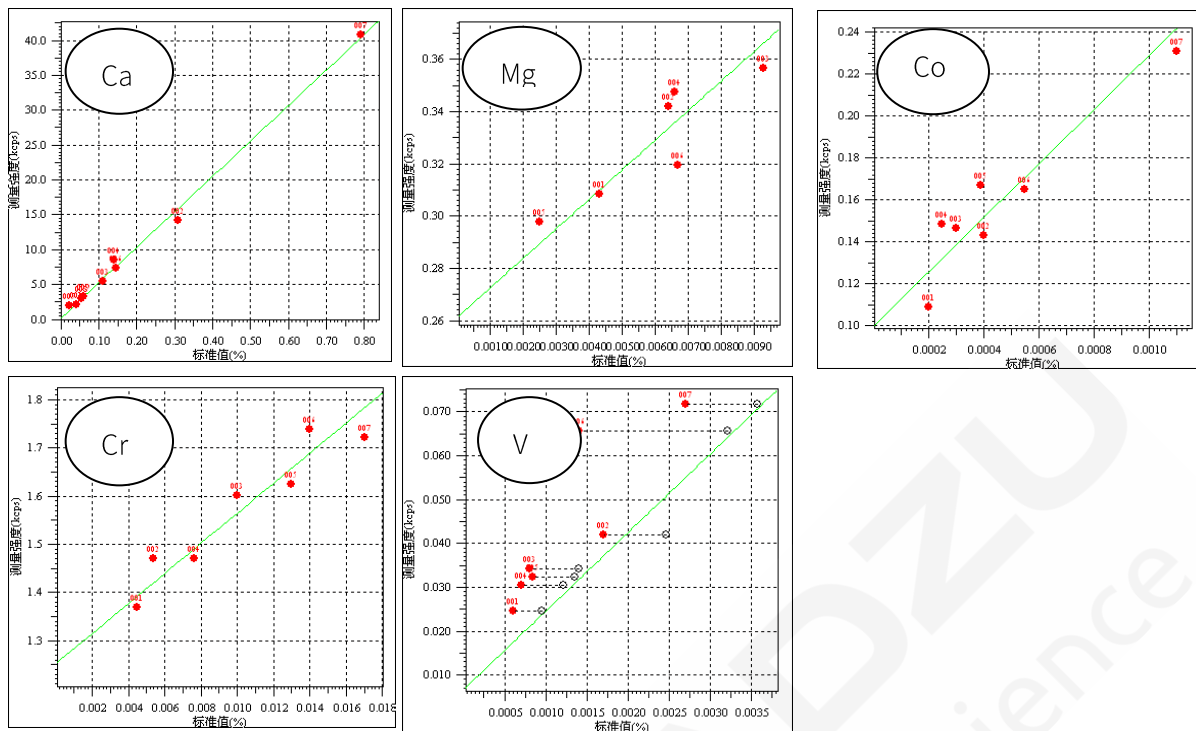


图 1. 工作曲线

## 1.2 分析稳定性测试

表 1. 工业硅样品 1# 稳定性数据

Sample	Cu	Ni	Co	Fe	Mn	Cr	V	Ti	Ca	Al
1	0.048	0.014	0.0007	0.42	0.011	0.0044	0.017	0.055	0.074	0.53
1	0.048	0.014	0.0007	0.42	0.011	0.0043	0.017	0.054	0.073	0.53
1	0.049	0.015	0.0007	0.42	0.011	0.0042	0.016	0.055	0.074	0.53
1	0.049	0.014	0.0007	0.42	0.011	0.0040	0.017	0.056	0.073	0.53
1	0.048	0.015	0.0005	0.42	0.011	0.0040	0.016	0.055	0.074	0.53
1	0.048	0.015	0.0006	0.42	0.011	0.0040	0.017	0.056	0.073	0.53
1	0.049	0.014	0.0007	0.42	0.011	0.0041	0.017	0.056	0.074	0.53
1	0.048	0.015	0.0007	0.42	0.011	0.0041	0.016	0.055	0.073	0.53
1	0.049	0.015	0.0006	0.43	0.011	0.0041	0.016	0.056	0.074	0.53
1	0.048	0.014	0.0007	0.43	0.011	0.0041	0.017	0.056	0.073	0.54
AVG	0.048	0.015	0.0007	0.42	0.011	0.0041	0.016	0.055	0.073	0.53
SD	0.0002	0.0002	0.0001	0.0009	0.0002	0.0001	0.0003	0.0006	0.0002	0.0020
RSD(%)	0.38	1.47	10.59	0.23	1.93	3.24	2.10	1.12	0.36	0.39

## 2. 结论

采用荧光分析可以获得相对准确的分析结果，但是对于 Co、Mg 等元素由于含量太低，分析结果准确度较差。

无论采用何种分析方法都应注意制样污染，例如：Fe 是必检元素，因此制样过程尽量不要使用铁器，必须使用时用强力磁铁将铁吸除。

## 5、X 射线荧光光谱熔片法分析硅微粉主成分

**摘要：**试样和特定溶剂按一定比例混匀，放入铂黄坩埚中，在高温熔融炉中熔融制成玻璃熔片，用 X 射线荧光光谱法（XRF）分析硅微粉中主成分  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  等元素，实验结果表明，该方法能消除矿物效应、组织效应和颗粒度效应的影响，提高了硅微粉分析方法的准确度。

**关键词：**玻璃熔片 XRF 硅微粉

硅微粉是一种无毒、无味、无污染的无机非金属材料。由于它具备耐温性好、耐酸碱腐蚀、导热系数高、高绝缘、低膨胀、化学性能稳定、硬度大等优良的性能，被广泛用于化工、电子、集成电路（IC）、电器、塑料、涂料、高级油漆、橡胶、国防等领域。



根据其用途硅微粉分为以下几类：普通硅微粉、电工级硅微粉、电子级硅微粉系列、熔融石英硅微粉、超细石英硅微粉、.纳米硅微粉。尤其是电子级硅微粉，主要用于集成电路、电子元件行业；而纳米硅微粉，作为纳米材料中的重要一员，已经成为传统产品的提档升级换代的新材料。

硅微粉的成分测定，以前多数是采用传统的湿法分析方法，分析周期长、污染环境；逐渐被仪器分析所替代。XRF 玻璃熔片法不仅能消除试样的矿物效应、组织效应和颗粒度效应，并且准确度和重复性良好。

本方法选用特定溶剂与试样按照比例混匀，在高温熔融炉中制成玻璃熔片，在 X 射线荧光光谱仪器上建立工作曲线，经实验验证，该方法简单快速、准确可靠、方便可行。

### 1. 实验部分

#### 1.1 仪器及试剂

X 射线荧光光谱仪：XRF-1800 型

全自动熔样炉：TNRV-01C 型

无水四硼酸锂：优级纯

碳酸锂：优级纯

脱模剂：50%  $\text{NH}_4\text{l}$  水溶液



## 1.2 分析条件

### 1.2.1 自动高温熔样炉工作条件

熔样温度：1050 °C

前静置时间：120 s

炉体摆动时间：720s

后静置时间：10 s

### 1.2.2 元素测定分析条件

表 1. 元素测定分析条件

元素	分析谱线	电压 /kV	电流 /mA	分光晶体	探测器	PHA	2 $\theta$ /°	测量时间 /s
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K $\alpha$	40	70	LiF	SC	14-98	57.52	20
MnO	K $\alpha$	40	70	LiF	SC	18-82	62.97	20
SiO <sub>2</sub>	K $\alpha$	40	70	LiF	FPC	16-92	108.80	20
CaO	K $\alpha$	40	70	LiF	FPC	20-80	113.12	20
MgO	K $\alpha$	40	70	TAP	FPC	16-74	45.00	20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K $\alpha$	40	70	PET	FPC	18-74	144.6	20
K <sub>2</sub> O	K $\alpha$	40	70	LiF	FPC	20-92	136.69	20
Na <sub>2</sub> O	K $\alpha$	40	70	TAP	FPC	18-96	55.10	20

## 2. 样品前处理

称取适量熔剂、适量硅微粉混合均匀，转移至铂黄坩锅中，加入碘化铵脱模剂，放入自动高温熔样炉中，按设定好的熔样程序自动熔融制成玻璃熔片；取出冷却后按仪器设定的工作条件进行测定。

## 3. 结果与讨论

### 3.1 标准样品

本方法选用国家标准样品、行业标准样品、配制合成标准样品，按照设定的分析条件制作工作曲线，元素分析线性范围宽，适用性广。部分配制标样见下表 2。

表 2. 配置标样成分表

序号	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	MnO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
p=1	99.603	0.0330	0.0083	0.0070	0.0009	0.0033	0.0086	0.0238
p=2	99.124	0.2777	0.0363	0.0127	0.0092	0.0029	0.0720	0.0365
p=3	98.394	0.7650	0.0738	0.0138	0.0185	0.0031	0.1186	0.0356
p=4	98.815	0.4253	0.0140	0.0124	0.0072	0.0017	0.0143	0.0288

### 3.2 工作曲线

用选定标准样品按本方法分析条件建立工作曲线，曲线线性良好，相关系数 0.9998；部分元素曲线如下：

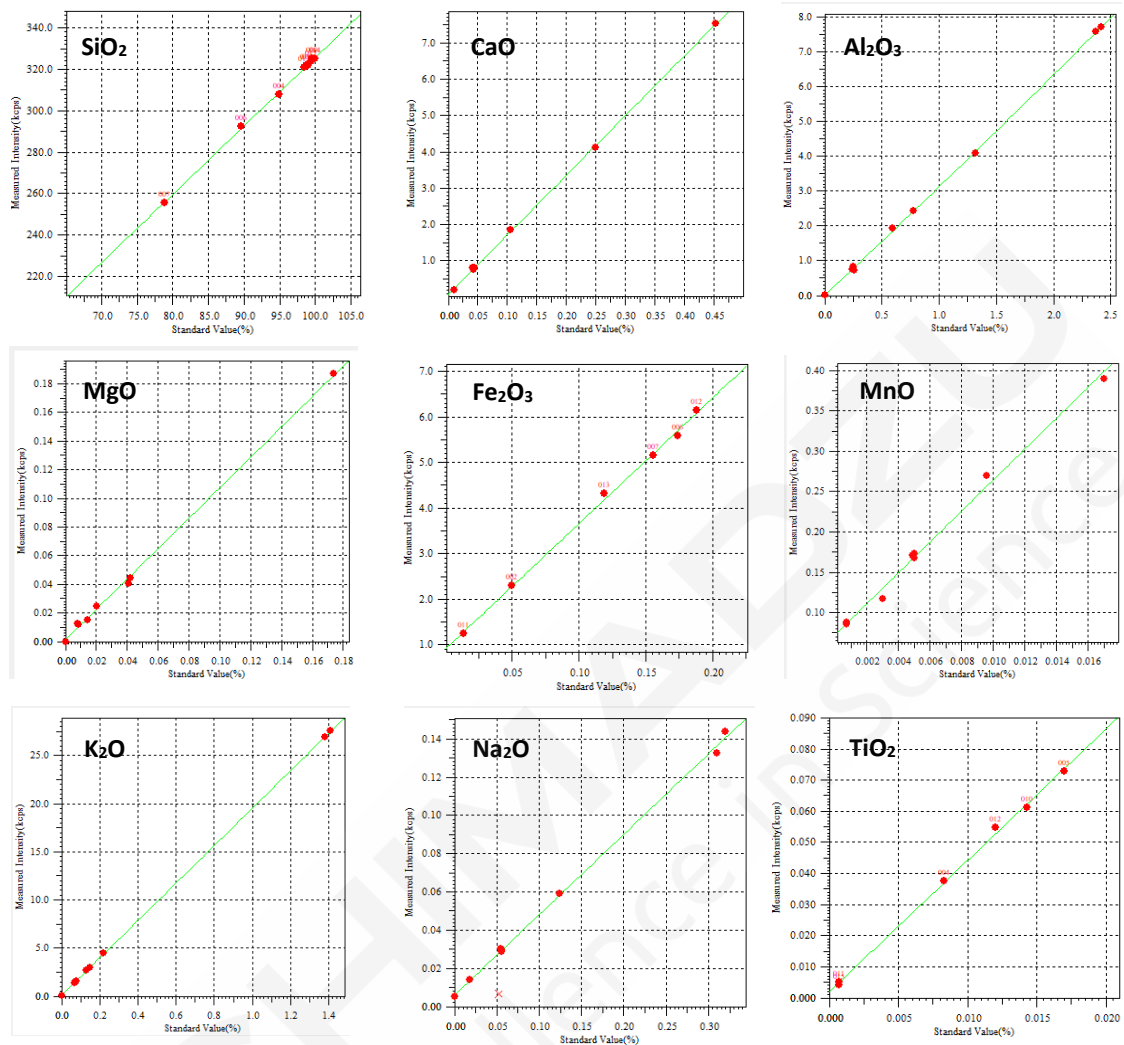


图 1. 工作曲线

### 3.3 精度实验

选用 GS-3035 作为验证样，连续动态测试 10 次，统计标准偏差和相对标准偏差，见表 3

表 3. GS—3035 标样方法精度试验结果 (%)

序号	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	MnO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
N=1	99.366	0.0093	0.460	0.0024	0.0133	0.0016	0.0139	0.0205
N=2	99.358	0.0091	0.460	0.0027	0.0134	0.0016	0.0137	0.0219
N=3	99.385	0.0090	0.460	0.0026	0.0128	0.0015	0.0138	0.0171
N=4	99.388	0.0092	0.463	0.0021	0.0127	0.0017	0.0138	0.0187
N=5	99.360	0.0088	0.470	0.0028	0.0134	0.0018	0.0135	0.0185
N=6	99.353	0.0086	0.467	0.0028	0.0133	0.0015	0.0147	0.0195
N=7	99.361	0.0090	0.467	0.0022	0.0131	0.0016	0.0139	0.0173
N=8	99.360	0.0088	0.471	0.0027	0.0138	0.0017	0.0135	0.0196
N=9	99.370	0.0094	0.467	0.0026	0.0132	0.0018	0.0139	0.0187

N=10	99.389	0.0091	0.463	0.0027	0.0137	0.0017	0.0148	0.0198
Ave	99.369	0.0090	0.465	0.0026	0.0133	0.0017	0.0140	0.0192
STD	0.0133	0.0002	0.0041	0.0002	0.0003	0.0001	0.0004	0.0014
RSD	0.0134	2.7151	0.8893	9.4559	2.6117	6.3535	3.2103	7.4999

#### 4. 结论

硅微粉样品经高温熔融制成玻璃熔片，使用岛津 XRF-1800 顺序扫描型 X 射线荧光光谱仪分析，工作曲线线性良好，方法精密度高，不产生化学污染，对环境友好；同时采用玻璃熔片法克服了矿物结构对分析结果的影响，降低了共存元素之间的干扰，从而可以提高分析硅微粉样品的检测效率，可作为硅微粉及微硅粉类样品主量元素测定的一种高效、可靠、环保的检测手段。

参考文献：

- 1、国家技术监督局 GB/T 6901.2 或 GB/T 6901.3 《硅微粉中二氧化硅的测定》
- 2、国家技术监督局 GB/T 6901.5 或 GB/T 6901.6 《硅微粉中氧化铝的测定》
- 3、国家技术监督局 GB/T 14506.11-1993 《邻二氮杂菲光度法测定三氧化二铁量》
- 4、国家技术监督局 GB/T 6901.8 《硅微粉中氧化钙和氧化镁的测定》
- 5、国家技术监督局 GB/T 14506.11-1993 《火焰原子吸收分光光度法测定氧化钾和氧化钠量》

## 6、X 射线荧光光谱法测定工业硅中杂质元素

**摘要:** 本文参考 GB/T 14849.5-2014《工业硅化学分析方法 第 5 部分:元素含量的测定 X 射线荧光光谱法》，利用岛津 XRF-1800 波长色散型 X 射线荧光光谱仪，采用粉末压片制样方法，测定工业硅中杂质元素含量。利用工业硅标准样品建立相应工作曲线，各杂质元素标准曲线线性良好，平行测定 10 次，各组分精度良好。方法适用于工业硅中铁、铝、钙、锰、镍、钛、铜、磷、镁、铬、钒、钴含量的测定，满足工业硅生产对杂质成分的检测需求。

**关键词:** 工业硅 X射线荧光 粉末压片

工业硅又称金属硅，被广泛应用于化工、冶金、电子信息、机械制造、航空航天、船舶制造、能源开发等各工业领域，是现代工业尤其是高科技产业必不可少的材料。工业硅是生产硅铝合金、硅镁合金、硅青铜等许多中间合金的重要原料；工业硅也用作冶炼特种钢和非铁基合金的脱氧剂；化学工业上工业硅用于生产硅橡胶、硅树脂、硅油等有机硅；纯度更高的工业硅称作高纯硅，用于生产集成电路半导体、制造太阳能电池等材料。

工业硅是氧化硅经碳质还原剂高温熔炼生产的一种基础材料，主成分硅元素的含量在 98%左右，其余杂质为铁、铝、钙等。因其用途不同而划分为多种规格，按照金属硅中铁、铝、钙的含量，可分为 553、441、411、421、3303、3305、2202、2502、1501、1101 等不同的牌号。工业硅的主要杂质元素为 Fe、Al、Ca，另外常含有 V、Ni、Cr、Ti、Mn、Cu、P、Mg、Co 等微量杂质元素，由于杂质含量较低，采用化学分析方法测定比较困难，并且分析速度慢，无法满足生产需求；仪器分析可以采用原子吸收或 ICP-OES 分析方法，但是，由于复杂的样品前处理，往往分析速度也比较慢，并且容易引入试剂空白等干扰因素，分析结果的准确度有时难以保证，在工业硅生产现场适用性也不高。X 射线荧光光谱法作为一种快速分析方法，具有操作简单，分析速度快等特点，广泛应用于各种规模化工业生产中，经试验验证，采用粉末压片 X 射线荧光光谱法分析工业硅中杂质元素含量，能够得到相对准确的分析结果，可以满足工业硅生产对杂质元素含量检测的需求。

### 1. 实验部分

#### 1.1 仪器与试剂

X 射线荧光光谱仪: XRF-1800 型;                      压片机: MP-50 型;  
振动磨: ZHN-1B 型;                                      粘结剂: 淀粉(分析纯);  
助磨剂: 三乙醇胺(分析纯)。

#### 1.2 分析条件

X 荧光光谱仪条件:  
光谱室温度: 35°C      光谱室环境: 真空

压片机条件:

压力: 300kN

加压时间: 30s

加压方式: 持续加压

泄压方式: 缓慢泄压

表 1. 元素测定条件

元素	管电压	管电流	狭缝	晶体	检测器	PHA	背景	2θ	时间
Fe	40kV	80mA	Std	LiF	SC	24-88	1BG	57.54	20s
Al	40kV	80mA	Std	PET	FPC	25-75	1BG	144.68	20s
Ca	40kV	80mA	Std	LiF	FPC	34-70	1BG	113.14	20s
Cu	40kV	80mA	Std	LiF	SC	25-75	1BG	45.10	20s
Ni	40kV	80mA	Std	LiF	SC	25-75	1BG	55.10	20s
Cr	40kV	80mA	Std	LiF	SC	32-74	1BG	136.69	20s
Mn	40kV	80mA	Std	LiF	SC	18-80	1BG	62.97	20s
Ti	40kV	80mA	Std	LiF	SC	24-80	1BG	86.14	20s
Co	40kV	80mA	Std	LiF	SC	24-84	1BG	52.8	20s
P	40kV	80mA	Std	Ge	FPC	16-70	1BG	141.16	20s
V	40kV	80mA	Std	LiF	SC	25-75	1BG	76.94	20s
Mg	40kV	80mA	Std	TAP	FPC	22-86	1BG	45.17	20s

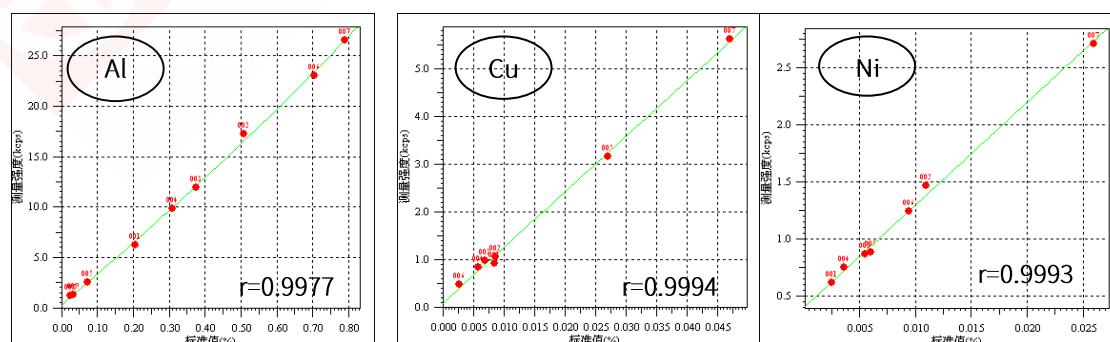
## 2. 样品前处理

将试样研磨至全部通过0.149mm试样筛,称取试样15.0g,淀粉3.0克,加3滴三乙醇胺,于振动磨上研磨90秒,将压片机的上压头与下压头用酒精棉或纱布擦拭干净,将压片用塑料环置于下压头中央,小心添加样品于塑料环中间,并用称样勺压平,使样品填满整个塑料环,将放有塑料环及试样的下压头放置于压片机下压头位置上,使上下压头垂直对齐,确认压片机状态正常后按启动按钮,压片程序自动完成,取下下压头,取出样片,编号备用。

## 3. 结果与讨论

### 3.1 工作曲线

按样品前处理方法制备所有标样,按设置好的仪器条件测定标准样品,元素强度将自动登记至分析组。所有标样测定完毕,按程序计算曲线。典型元素工作曲线见图 1。



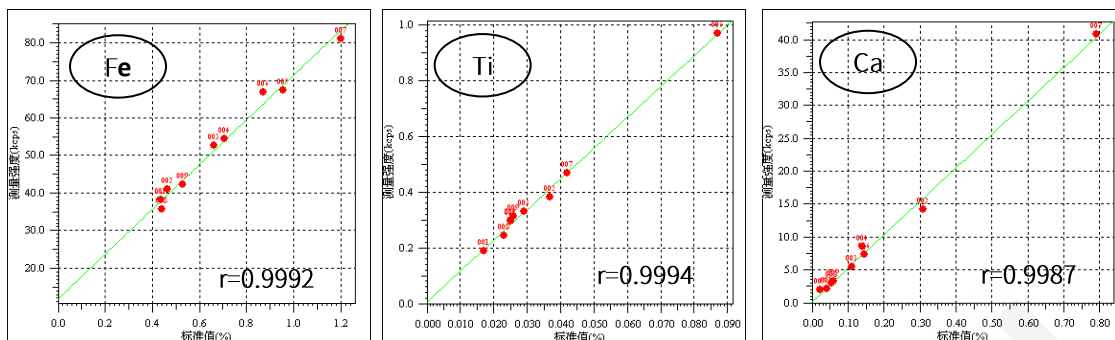


图 1. 元素工作曲线

### 3.2 测试精度

同一样片按设置好的测定条件连续测定10次，对结果进行统计分析，数据见表2。

表 2. 测试精度 (%)

元素	Fe	Al	Ca	Mn	Cu	Ni	Cr	V	Ti
平均值	0.42	0.53	0.073	0.011	0.048	0.015	0.0041	0.016	0.055
极差	0.0027	0.0062	0.0008	0.0007	0.0006	0.0005	0.0005	0.0011	0.0021
标准偏差	0.0010	0.0021	0.0003	0.0002	0.0002	0.0002	0.0001	0.0003	0.0006
RSD(%)	0.2	0.4	0.3	1.9	0.4	1.4	3.4	2.1	1.1

### 3.3 重复性检查

选定一个样品，在重复性条件下测定两次，数据满足国标要求，结果见表 3。

表 3. 重复性数据 (%)

元素	Fe	Al	Ca	Ti	Cu	Ni	Cr
S1	0.2971	0.1174	0.0249	0.0412	0.0058	0.0138	0.0043
S2	0.2849	0.1167	0.0248	0.0422	0.0055	0.0139	0.0036
Average	0.2910	0.1171	0.0249	0.0417	0.0057	0.0139	0.0040
差值	0.0122	0.0007	0.0001	0.0010	0.0003	0.0001	0.0007
重复性限 r	0.0151	0.0110	0.0028	0.0074	0.0018	0.0016	0.0011

注：Mn、V、P、Mg、Co 含量低于检出限值，未统计。

### 3.4 共存元素影响

样品中元素间可能存在相互干扰，样品主要元素为硅，含量一般在98%以上，基体基本一致，由基体引起的共存元素之间吸收增强效应不明显，通常不必考虑。分析元素含量梯度相对较大，个别元素之间存在一定的重叠影响，必要时需要进行重叠校正，标准附录中给出了分析元素可能存在的干扰谱线，实验中发现最典型的干扰是TiK<sub>β</sub>线对分析元素V的重叠影响，表4列出了校正前后V的工作曲线系数。

表 4. 重叠校正前后曲线系数对比

项目	曲线斜率	曲线截距	精确度	最大偏差	相关系数
校正前	0.0354	-0.00027	0.000382	0.000649	0.9690
校正后	0.0559	-0.00037	0.00022	0.00050	0.9896

#### 4. 结论

本文参考国标 GB/T 14849.5-2014，利用岛津 XRF-1800 波长色散 X 射线荧光光谱仪，建立了工业硅主要杂质成分分析方法。结果表明，标准曲线线性良好，样品测定精度良好，重复性结果满足国标要求。利用此方法测定工业硅，测定结果满足生产需求。



## 五、工业硅粒度及形貌表征分析

### 1、激光粒度仪测试二氧化硅的粒度

**摘要:** 本文参考标准《橡胶配合剂 沉淀水合二氧化硅粒度分布的测定 激光衍射法》(GB/T 32698-2016)，使用岛津激光粒度仪 SALD-2300 湿法测试二氧化硅的粒径大小和分布，为了解二氧化硅的粒度信息提供参考。本法使用纯水为分散介质，可同时在搅拌和超声条件下进行测试，样品分散充分，测试速度快，数据稳定且重复性好，可满足不同应用场景下二氧化硅粒度的测试要求。

**关键词:** 激光粒度仪 二氧化硅 粒度

二氧化硅的化学式为 $\text{SiO}_2$ ，有晶态和无定形两种形态。二氧化硅在工业生产中被广泛应用，是制造玻璃、石英、水玻璃、光导纤维、电子电器的重要原料和部件，是科学研究的重要材料。

在不同的应用场景下，对二氧化硅形态的要求不同，其中粒度分布是非常重要物理指标。国标《橡胶配合剂 沉淀水合二氧化硅粒度分布的测定 激光衍射法》(GB/T 32698-2016)中规定了使用激光粒度仪分析二氧化硅粒径的方法，得到了广泛的应用。此方法测试简单、迅速，是二氧化硅粒度分布的理想分析手段。

国标GB/T 32698-2016的中规定使用激光粒度仪测量二氧化硅粒度分布的方法。本文参考标准方法使用岛津激光粒度仪SALD-2300和MS23型循环流通池，以纯水为分散介质，在超声和搅拌条件下测试二氧化硅的粒径大小和分布，满足不同应用场景下二氧化硅粒度的测试要求。

#### 1. 仪器

激光粒度仪 SALD-2300，循环流通池 MS23



图 1. 激光粒度仪 SALD-2300+MS23 型循环流通池

#### 2. 实验部分

##### 2.1 二氧化硅材料样品



图 2. 二氧化硅样品

## 2.2 测试方法和条件

以纯水为分散介质，使用 MS23 型循环流通池在超声和搅拌条件下进行测试。岛津激光粒度仪 SALD-2300 具有以下优势：

- ①循环流通池可实现纯水自动添加、超声和搅拌、自动清洗等功能；
- ②软件特有的光强分布再计算（LDR）功能，可自动计算物质的最佳折射率，获得可靠的粒径分布数据；
- ③测定速度快，数据稳定可靠。

本次测试条件如下表 1 所示。

表 1. SALD-2300 测试二氧化硅的条件

仪器参数	设定值	仪器参数	设定值
进样单位	MS23 型循环流通池	流通池流速	10
超声功能	开启	折射率设置	1.50-0.10i

### 2.2.1 样品前处理

取适量二氧化硅粉末用纯水搅拌均匀，经外部超声分散后，滴加至循环流通池中，同时添加少量表面活性剂（1%家用洗涤剂），随后进行测试。

### 2.2.2 结果与讨论

#### (1) 粒径分布图

在同样的条件下对各二氧化硅粉末样品分别进样测试 3 次。二氧化硅粉末的粒径分布及重复性测试结果见下图 3、图 4 和图 5 所示。

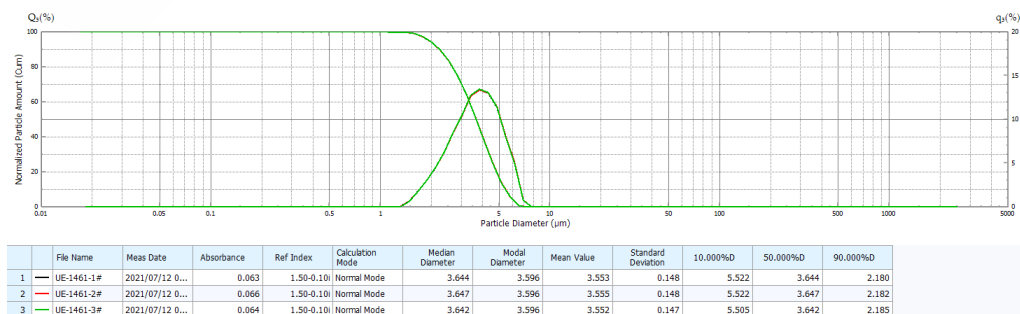


图 3. 二氧化硅 UE-1461 粒径分布图

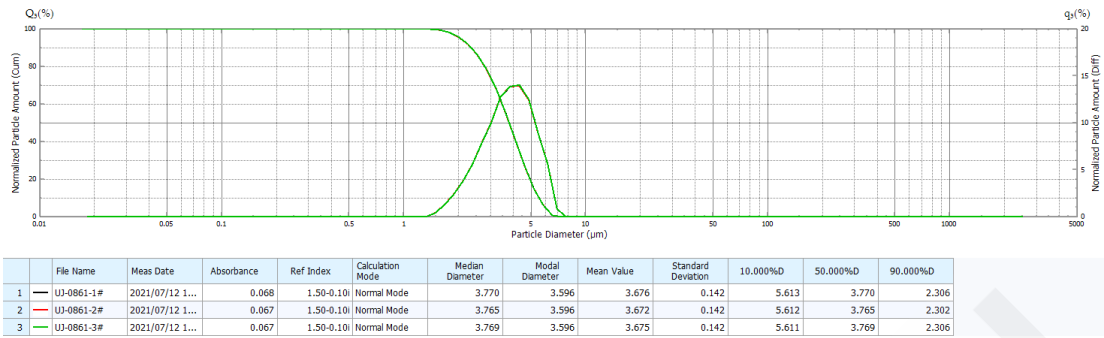


图 4. 二氧化硅 UE-0861 粒径分布图

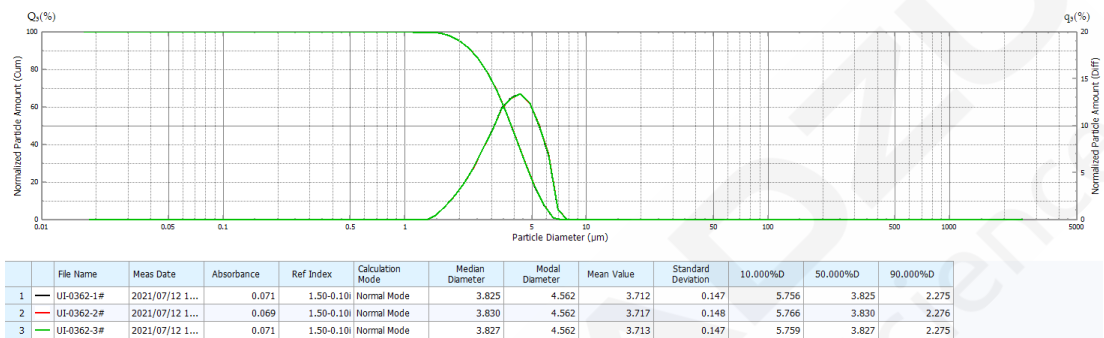


图 5. 二氧化硅 UE-03621 粒径分布图

从图上可看到，测试的重复性良好，三次重复测定结果 RSD 均小于 0.2%，表明样品粉末混合均匀，在介质中分散充分，仪器稳定性良好。

## (2) 结果汇总

二氧化硅样品的粒度测试结果汇总见下表 2 所示。

表 2. 二氧化硅样品粒度测试结果

样品 编号	D10 ( $\mu\text{m}$ )	D50 ( $\mu\text{m}$ )	D90 ( $\mu\text{m}$ )	众数粒径 ( $\mu\text{m}$ )	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )
二氧化硅 UE-1461	5.516	3.644	2.182	3.596	3.533
二氧化硅 UJ-0861	5.612	3.768	2.305	3.596	3.676
二氧化硅 UI-0362	5.760	3.827	2.305	4.562	3.712

## 3. 结论

粒度分布对二氧化硅性能有极大影响，激光粒度仪是获取粒度分布信息的可靠工具。本文参考国标《橡胶配合剂 沉淀水合二氧化硅粒度分布的测定 激光衍射法》(GB/T 32698-2016)，使用岛津激光粒度仪 SALD-2300 测试二氧化硅的粒度分布，简单易行，测试速度快，结果重复性好。智能化软件可自动完成数据分析，展示有关样品粒度的各种信息，为掌握二氧化硅材料的粒度提供参考。

## 2、扫描探针显微镜(SPM)表征二氧化硅薄膜材料的表面形貌以及粗糙度

**摘要：**二氧化硅薄膜具有良好的硬度、光学、介电性质及耐磨、抗侵蚀等特性，在光学、微电子等领域有着广泛的应用前景，是目前国际上广泛关注的功能材料。本文采用岛津扫描探针显微镜（SPM）技术对二氧化硅薄膜样品的表面形貌以及粗糙度进行了表征，对二氧化硅薄膜的制备方法和制备工艺优化提供了一定的指导。

**关键词：**扫描探针显微镜 SPM 二氧化硅薄膜 表面形貌 粗糙度

二氧化硅具有硬度高、耐磨性好、绝热性好、光透过率高、抗侵蚀能力强以及良好的介电性质，在诸多领域得到了很好的应用，如用于电子器件和集成器件、光学薄膜器件、传感器等相关器件中。针对不同的用途和要求，二氧化硅薄膜的制备方法主要有物理气相沉积、化学气相沉积、氧化法、溶胶凝胶法和液相沉积法等。不同方法制备的二氧化硅薄膜，其厚度、粗糙度、致密性、均匀性、等差异较大，性能也随之受到影响。通过改善二氧化硅薄膜的制备方法和制备工艺，实现批次化生产中既能保证工艺的稳定，又最大化地降低生产成本，一直是人们的热门研究工作之一。

本文采用岛津扫描探针显微镜（SPM）技术，测定了二氧化硅薄膜样品在不同范围内的表面形貌，并通过计算得到了相应的粗糙度值，对二氧化硅薄膜的制备方法和制备工艺优化起到了一定的指导作用。

### 1. 实验部分

#### 1.1 仪器

岛津扫描探针显微镜 SPM-9700HT



图 1. 扫描探针显微镜 SPM-9700HT

#### 1.2 分析条件

功能模式：动态模式

扫描范围：5  $\mu\text{m}$  x 5  $\mu\text{m}$ , 2  $\mu\text{m}$  x 2  $\mu\text{m}$

探 针：弹性系数 2 N/m

像 素：512 x 512

扫描环境：大气环境

### 1.3 样品

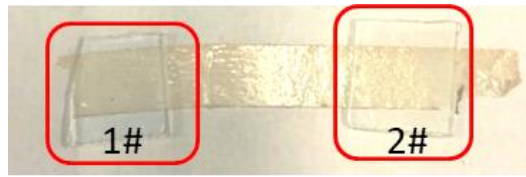


图 2. 二氧化硅薄膜样品

### 1.4 测试过程

将 2 个薄膜样品分别用双面胶固定在不锈钢样品台上，采用扫描探针显微镜 SPM-9700HT 进行测试，测试前用洁净气体轻吹样品表面。

## 2. 结果与讨论

随机选取薄膜样品的某一区域进行表面形貌扫描测试，获得  $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$  和  $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$  范围内的形貌图（见图 3 和图 4）。由形貌图可以观察到样品表面的颗粒结构，其中，颜色较暗的区域表示高度较低，颜色较亮的区域表示高度较高。此外，通过软件计算，分别得到了两个样品在  $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$  扫描范围内的表面粗糙度数值，其中 1#样品的均方根粗糙度  $R_q=4.992\ \text{nm}$ ，2#样品的均方根粗糙度  $R_q=3.044\ \text{nm}$ 。

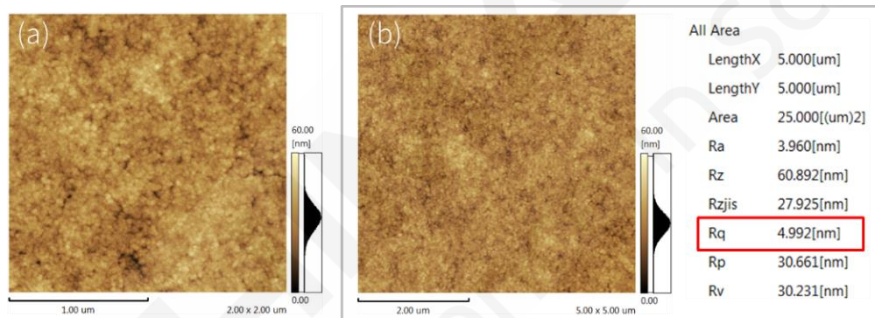


图 3. 1#样品的形貌图及粗糙度值：(a)图为  $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ ；(b)图为  $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$

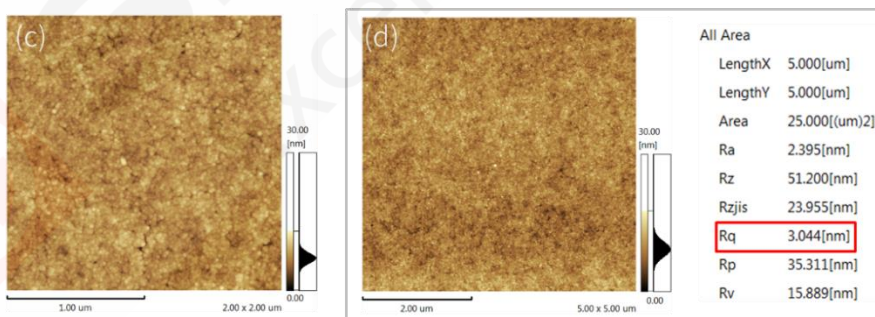


图 4. 2#样品的形貌图及粗糙度值：(c)图为  $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ ；(d)图为  $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$

为了更加直观、清晰地反映薄膜样品的表面形貌信息，对  $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$  范围内的二维图像进行了三维转换，得到了薄膜样品的三维高度图（见图 5 和图 6），从三维图中可以直观清晰地观察到样品表面的颗粒结构，其中高度值从低到高依次由蓝色、黄色和红色表示。三维图像中剖面线 PQ 上的高度信息，也可直观地读取样品表面的粗糙程度。分别从 1#样品和 2#样品的剖面线 PQ 上任意选取 A、B 和 C、D 四个点，读取 A-B 和 C-D 之间的高度差，见表 1。

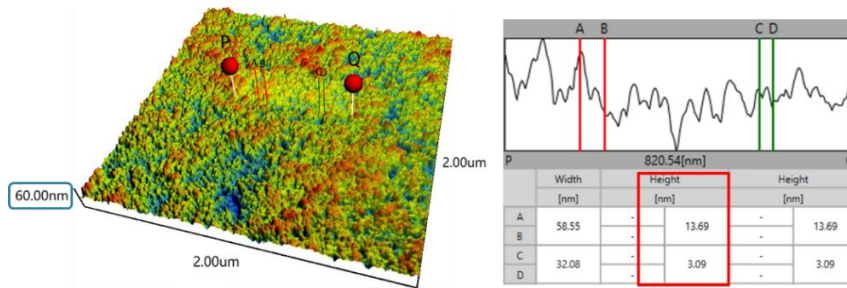


图 5. 1#样品的 3D 形貌以及剖面分析

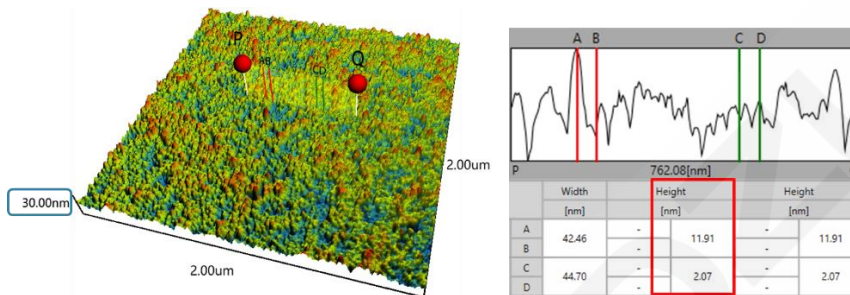


图 6. 2#样品的 3D 形貌以及剖面分析

表 1. 二氧化硅薄膜样品的剖面分析

样品编号	1#薄膜	2#薄膜
高度差(nm) A-B	13.69	11.91
C-D	3.09	2.07

将二氧化硅薄膜样品 1#、2#数据进行对比分析，发现无论是从较小面积(2 μm x 2 μm)内三维形貌的直观观察分析，还是从较大面积(5 μm x 5 μm)内计算得到的均方根粗糙度 Rq 值的大小，1#样品的表面粗糙度均大于 2#样品的表面粗糙度。

### 3. 总结

使用岛津扫描探针显微镜 (SPM) 技术，测定了二氧化硅薄膜样品在不同范围内的表面形貌，并通过计算得到了相应的均方根粗糙度 Rq 值。测试结果表明形貌图和均方根粗糙度值均可以反映薄膜样品的粗糙度情况，对二氧化硅薄膜的制备方法和制备工艺优化具有一定指导意义。

## 附录 检测项目所用仪器一览表

序号	检测项目	应用报告	岛津应对仪器	页码
1	工业硅生产原料成分分析	ICP-OES 测定花岗岩中的微量元素	ICPE-9800 系列	4
		ICP-OES 法测定石英砂岩中的常微量元素	ICPE-9800 系列	8
		X 射线荧光光谱法测定硅石原料	XRF-1800	13
		X 射线荧光在木炭、石油焦、电极等灰份成分分析中的应用	XRF-1800	15
		X 射线荧光光谱法测定硅石中杂质元素	XRF-1800	18
		X 射线荧光光谱熔片法测试硅砂主成分	XRF-1800	21
		X 射线荧光光谱法测定碳质材料中杂质元素	XRF-1800	25
2	工业硅生产成品成分分析	ICP-OES 测定工业硅中杂质元素的含量	ICPE-9820	30
		ICPMS-2030 系列测定二氧化硅中多种金属杂质元素的含量	ICPMS-2030 系列	33
		EDX 在有机硅分析中的应用	EDX-LE Plus	37
		X 射线荧光在工业硅分析中的应用	XRF-1800	40
		X 射线荧光光谱熔片法分析硅微粉主成分	XRF-1800	42
		X 射线荧光光谱法测试工业硅中杂质元素	XRF-1800	46
3	粒度及形貌表征	激光粒度仪测试二氧化硅的粒度	SALD-2300	50
		扫描探针显微镜(SPM)表征二氧化硅薄膜材料的表面形貌及粗糙度	SPM-9700HT	53



本公司三条工厂获得 ISO 认证

JQA-0376

## ⊕ 岛津企业管理 (中国) 有限公司/岛津 (香港) 有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

### 北京

北京市朝阳区朝外大街16号中国人寿大厦14层  
邮政编码: 100020  
电话: (010)8525-2310/2312 传真: (010)8525-2531

### 沈阳

沈阳市青年大街167号北方国际传媒中心11层  
邮政编码: 110016  
电话: 024-23255577 传真: (024)2325-5577

### 西安

西安市锦业一路56号研祥城市广场A座501  
邮政编码: 710065  
电话: 029-62737878 传真: (029) 6273-7879

### 乌鲁木齐

乌鲁木齐市中山路339号中泉广场14H座  
邮政编码: 830002  
电话: (0991)230-6271/6272 传真: (0991)230-6273

### 郑州

郑州市中原路220号裕达国际贸易中心A座20层2011室  
邮政编码: 450007  
电话: (0371)8663-2981/2983 传真: (0371)8663-2982

### 上海

上海市徐汇区宜州路180号华鑫慧享城B2栋  
邮政编码: 200233  
电话: (021)3419-3888 传真: (021)3419-3666

### 成都

成都市锦江区创意产业商务区三色路38号博瑞·创意成都写字楼  
B座12层  
邮政编码: 610063  
电话: (028)8619-8421/8422 传真: (028)8619-8420

### 南京

南京市鼓楼区汉中中路2号亚太商务楼27层B座  
邮政编码: 210005  
电话: (025)8689-0258 传真: (025)8689-0237

### 重庆

重庆市渝中区青年路38号重庆国贸中心1702座  
邮政编码: 400010  
电话: (023)6380-6068/6058 传真: (023)6380-6551

### 武汉

武汉市武昌区临江大道96号武汉万达中心31层3112室  
邮政编码: 430060  
电话: (027) 5908-0488 传真: (027) 5908-0470

### 广州

广州市天河区高唐路230号广电智慧大厦  
邮政编码: 510656  
电话: (020) 3718-3888 传真: (020) 3718-3804

### 昆明

昆明市青年路432号天恒大酒店 908室  
邮政编码: 650021  
电话: (0871)6315-2986/2987 传真: (0871)6315-2991

### 深圳

深圳市福田区天安数码城天展大厦1楼 F2.6-1C  
邮政编码: 518040  
电话: (0755)8340-2852 传真: (0755)8389-3100

### 长沙

湖南省长沙市芙蓉区解放西路188号国金中心T1大楼3115室  
邮政编码: 410005

### 香港

香港九龙尖沙咀海洋中心1028室  
SUITE 1028, OCEAN CENTRE, HARBOUR CITY,  
TSIM SHA TSUI, KOW LOON, HONG KONG  
电话: (00852)2375-4979 传真: (00852)2199-7438

用户服务热线电话: 800-8100439  
400-6500439

本产品样本所宣传的内容, 以本版本为准  
样本中的试验数据除注明外为本公司的试验数据

日本总公司工厂已通过ISO质量·环境管理体系的认证

注: 此样本所有信息仅供参考, 如有变动恕不另行通知