

X 射线荧光光谱法测定工业硅中杂质元素

XRF-029

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 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。

■ 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

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	40 kV	80 mA	Std	LiF	SC	24-88	1BG	57.54	20 s
Al	40 kV	80 mA	Std	PET	FPC	25-75	1BG	144.68	20 s
Ca	40 kV	80 mA	Std	LiF	FPC	34-70	1BG	113.14	20 s
Cu	40 kV	80 mA	Std	LiF	SC	25-75	1BG	45.10	20 s
Ni	40 kV	80 mA	Std	LiF	SC	25-75	1BG	55.10	20 s
Cr	40 kV	80 mA	Std	LiF	SC	32-74	1BG	136.69	20 s
Mn	40 kV	80 mA	Std	LiF	SC	18-80	1BG	62.97	20 s
Ti	40 kV	80 mA	Std	LiF	SC	24-80	1BG	86.14	20 s
Co	40 kV	80 mA	Std	LiF	SC	24-84	1BG	52.8	20 s
P	40 kV	80 mA	Std	Ge	FPC	16-70	1BG	141.16	20 s
V	40 kV	80 mA	Std	LiF	SC	25-75	1BG	76.94	20 s
Mg	40 kV	80 mA	Std	TAP	FPC	22-86	1BG	45.17	20 s

压片机条件:

压力: 300 kN

加压方式: 持续加压

加压时间: 30 s

泄压方式: 缓慢泄压

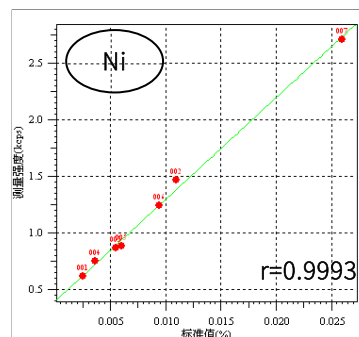
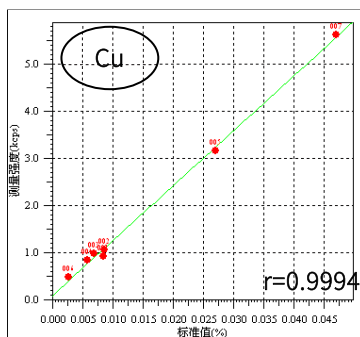
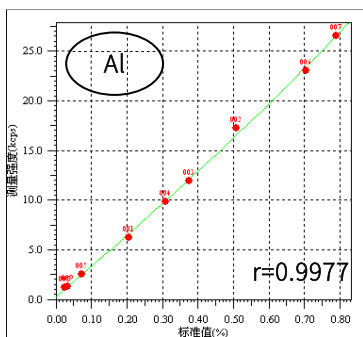
■ 样品前处理

将试样研磨至全部通过 0.149 mm 试样筛, 称取试样 15.0 g, 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, 编号备测。

■ 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。



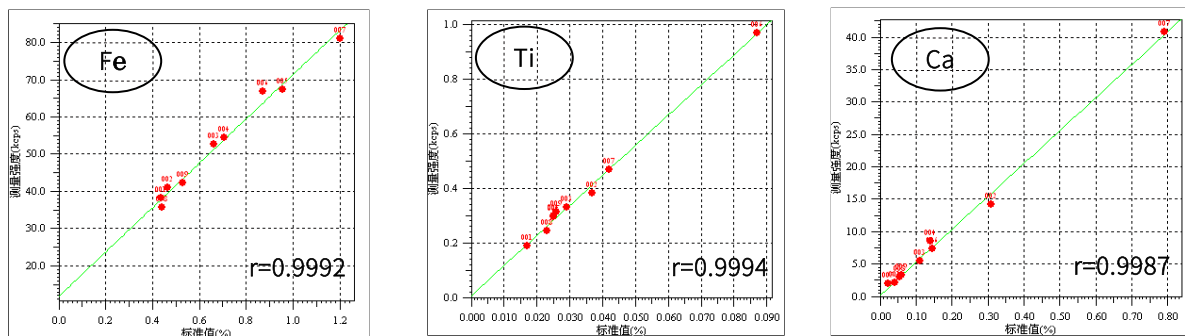


图 1 元素工作曲线

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 β 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

■ 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。

岛津应用云

