

分光光度法测定多晶硅中铁和铝

何发林¹, 陈文辉², 罗学涛², 陈朝*¹

(1 厦门大学物理与机电工程学院, 福建厦门 361005; 2 厦门大学材料学院, 福建厦门 361005)

摘要: 将多晶硅(硅粉)用氢氟酸和硝酸二次溶解,用高氯酸的二次冒烟去除氟离子对铝的干扰,用 3 cm 的比色皿解决铁低灵敏度带来的误差大的问题。使用分光光度法准确测定多晶硅中铁和铝的含量。研究了显色条件对显色反应的影响,确定最佳实验条件。结果表明,在 pH 3~5 的乙酸-乙酸钠缓冲溶液中,铁与 5 mL 0.25 g/L 的 1,10-二氮杂菲 10 min 后生成稳定的红色络合物,且在 2~10 μg/50 mL 范围内服从比尔定律;在 pH 5.5~6.1 的六次亚甲基四胺缓冲溶液中,铝与 5 mL 0.3 g/L 的铬天青-S 在 15 min 后形成稳定的紫红色络合物,且在 4~16 μg/50 mL 范围内服从比尔定律。用分光光度法能准确测定纯度为 99.99% 多晶硅(硅粉)中铁和铝含量,并与 ICP-AES 法测试结果对比,相对误差在 5% 左右。

关键词: 多晶硅; 分光光度法; 铁; 铝

中图分类号: O657.32 文献标识码: A

纯度为 99.99% 多晶硅(硅粉)作为物理冶金法提纯至太阳能级多晶硅的重要中间产品,其金属杂质铁、铝的含量在 0.0005%~0.0030% 范围内。目前对纯度为 99.99% 多晶硅(硅粉)中杂质铁、铝没有固定的检测方法,光伏行业内大多是用检测太阳能级硅或半导体级硅的方法检测。这些方法中最具代表性的是电感耦合等离子体法(ICP-AES, ICP-MS)和辉光放电质谱法(GDMS)^[1-2]。虽然这些方法的灵敏度较高,但所用仪器价格相对昂贵。目前分光光度法广泛用于对硅矿石或纯度为 99% 左右的工业硅中杂质的测定^[3-6],但用常规的分光光度法来检测纯度 99.99% 多晶硅(硅粉)中的铁、铝含量时误差很大。这是由于:当铁含量低时,铁与显色液反应后的溶液颜色浅、灵敏度低;当铝含量低时少量氟离子的存在会对铝的测定产生严重的干扰。本文用高氯酸的二次冒烟消除了氟离子对铝的干扰,用分光光度法准确地测定纯度为 99.99% 多晶硅(硅粉)中铁和铝的含量。

1 实验部分

1.1 实验原理

用氢氟酸和硝酸使硅溶解,高氯酸冒烟驱除硅、氟等,残渣用盐酸溶解。测定铁时,由于只有 Fe^{2+} 才能与 1,10-二氮杂菲络合,所以先用盐酸羟胺将 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+} 。在 pH 3~5 的酸性溶液中 Fe^{2+} 与 1,10-二氮杂菲生成红色的络合物,于分光光度计波长 510 nm 处测量其吸光度。测铝时用抗坏血酸掩蔽铁的干扰,在 pH 5.5~6.1 的六亚甲基四胺溶液中,铝与铬天青-S 反应生成紫红色的络合物,于分光光度计波长 545 nm 处测量其吸光度。

1.2 主要仪器和试剂

SP752 型分光光度计(上海光谱有限公司)。

铁标准储备溶液: 100 μg/mL(用时现配),称取 0.700 g 六水合硫酸亚铁铵置于 1000 mL 容量瓶中,加 500 mL 水,溶解后加 50 mL 硫酸,冷却后用水定容至 1000 mL; 铝标准储备溶液: 100 μg/mL(用时现配),称取 1.756 g 十二水合硫酸

收稿日期: 2010-01-25

基金项目: 福建省重大专项/专题资助项目(2007H Z0005-2)

作者简介: 何发林,男,硕士生; E-mail: linfahe@163.com

通讯联系人: 陈朝,博士生导师,主要研究方向为晶体硅太阳能电池; E-mail: cchen@xmu.edu.cn

铝钾置于 1 000 mL 容量瓶中, 加 500 mL 水, 溶解后加 50 mL 硫酸, 冷却后用水定容至 1 000 mL; 六亚甲基四胺溶液: 300 g/L; 盐酸羟胺溶液: 10 g/L; 1, 10-二氮杂菲溶液: 0. 25 g/L, 称取 0. 25 g 1, 10-二氮杂菲置于 1 000 mL 容量瓶中, 加入 2 mL 盐酸, 再加入 600 mL 水, 溶解后用水定容至 1 000 mL。乙酸-乙酸钠缓冲溶液(pH 4. 2): 称取 68. 000 g 乙酸钠置于烧杯中, 加入 125 mL 水, 溶解后移入 250 mL 容量瓶中再加入 60 mL 冰乙酸, 用水稀释至刻度。铁的混合显色液: 盐酸羟胺 + 1, 10-二氮杂菲+ 乙酸-乙酸钠(体积比 1: 1: 2, 一周内使用); 铬天青 S 乙醇溶液: 0. 3 g/L, 称取 0. 300 g 铬天青 S 置于烧杯中, 加水和无水乙醇各 25 mL, 溶解后加入 475 mL 水, 用无水乙醇定容至 1 000 mL。氢氟酸、硝酸、盐酸、高氯酸、抗坏血酸(10 g/L)用时现配。

所用试剂均为优级纯, 实验用水为去离子水。

1. 3 实验方法

1. 3. 1 试液制备 参照文献[7], 称取适量硅样品, 置于聚四氟乙烯坩埚中, 加入 10 mL 氢氟酸, 4 mL 硝酸(分四次缓慢的滴入坩埚中), 1 min 后把坩埚放到加热板上加热, 蒸干, 再加入 0. 4 mL 氢氟酸和 0. 1 mL 硝酸, 加热。硅粉完全溶解后, 冷却, 加入 3 mL 高氯酸, 加热蒸干, 取出, 冷却, 再加 3 mL 高氯酸, 蒸干, 冷却。加入 5 mL 盐酸(1+9)和 3 mL 去离子水将蒸干的固体溶解, 将溶液移至 50 mL 容量瓶中, 定容, 摇匀, 制得试样溶液。实验中要随同硅样品做试剂空白。

1. 3. 2 样品测定 测定铁: 各取 10 mL 试样溶液和空白溶液于两个 50 mL 容量瓶中。分别在两容量瓶中加 5 mL 铁混合显色液, 定容, 摇匀, 放置 20 min。用 3 cm 比色皿在波长 510 nm 处测定试样溶液和空白溶液的吸光度^[7]。

测定铝: 各取 20 mL 试样溶液和空白溶液于两个 50 mL 容量瓶中。分别在两容量瓶中加 2. 5 mL 抗坏血酸溶液, 5 mL 铬天青 S 乙醇溶液, 2. 5 mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液, 定容, 摇匀, 放置 20 min。用 1 cm 比色皿在波长 545 nm 处测定试样溶液和空白溶液的吸光度^[7]。

2 结果与讨论

2. 1 硅的溶解

理论上只要硝酸和氢氟酸过量, 硅粉就能完

全溶解, 但实际上硅粉却不能完全溶解, 反应后还有一层很细的硅粉漂浮在溶液上不参与混合酸反应。这是因为硅粉与氢氟酸和硝酸混合酸反应后硅粉颗粒慢慢变小, 表面的吸附能力也增强, 由于吸附了反应过程中生成的气体, 细硅粉漂浮在液面上, 而吸附的气体阻断了硅与混合酸的反应。实验时先加氢氟酸和硝酸后将溶液蒸干, 再加少量的氢氟酸和硝酸, 二次蒸干过程中硅粉能完全溶解。

2. 2 氟离子的影响

由于硅溶解过程中氢氟酸过量, 利用高氯酸一次发烟后还有少量的氟离子存在, 而氟离子又是铝离子的掩蔽剂, 氟离子存在时与铝离子发生络合反应生成 AlF_2^{2+} 、 AlF_2^+ 、 AlF_3 , 所以有氟离子存在时会消耗一部分的铝离子从而降低溶液的吸光度^[8]。另一方面, 铝与铬天青 S 络合物的稳定常数 $\log \beta_1 = 4. 32$, 而氟-铝络合物的稳定常数 $\log \beta_1 = 6. 13$ 、 $\log \beta_2 = 11. 15$ 、 $\log \beta_3 = 15. 00$, 则铝与氟生成的络合物比铝与铬天青 S 生成络合物更稳定, 所以有氟离子存在时铝离子会先与氟离子络合, 剩余的铝离子才与铬天青 S 络合^[9]。当铝含量在 0. 001 0% 左右时, 少量氟离子的存在对测试结果影响很大。此外在实验中还发现, 二次冒烟后样品的吸光度明显高于一次冒烟的吸光度, 这也说明二次冒烟比一次冒烟能更好的去除氟离子, 把氟离子对铝离子的掩蔽作用降到最低。而高氯酸三次冒烟后的测试结果和二次冒烟结果几乎一样, 所以本实验采用二次冒烟。

2. 3 pH 值的影响

实验表明, 测量铁离子显色反应的最佳 pH 值为 3~ 5, 乙酸-乙酸钠溶液可作为缓冲溶液控制显色溶液的 pH 值。测量铝离子显色反应的最佳 pH 值为 5. 5~ 6. 1, 六次亚甲基四胺溶液可作为缓冲溶液来控制显色溶液的 pH 值。

2. 4 显色液用量

测定铁时, 加入的显色液要使亚铁离子全部络合并适当过量。实验表明当加入 3~ 6 mL 铁混合显色液时溶液的吸光度最大。实验时选择加入 5 mL。

测定铝时, 由于铬天青 S 乙醇溶液本身有颜色, 所以显色剂的用量直接影响溶液吸光度的大小, 用量越大空白溶液的吸光度也越大。在其他条件不变时, 根据试验, 显色剂的适宜用量范围为

4~ 6 mL, 本实验选取 5 mL。

2 5 显色时间

室温下铁离子在 10 min 后显色完全, 30 min 内溶液的吸光度趋于稳定; 铝离子在 15 min 后显色完全, 40 min 内溶液吸光度保持不变。本实验铁和铝的显色时间都选 20 min。

2 6 共存离子的影响

在 Fe^{2+} 为 $2 \mu g/mL$ 的测定体系中, 以下共存离子 (以 mg 计): Ca^{2+} (10), Mn^{2+} (2), Al^{3+} (0.2), $V V$ 、 $Ti IV$ (0.1) 对的铁测定不会产生干扰。在 Al^{3+} 为 $1 \mu g/mL$ 的测定体系中, 以下共存离子 (以 mg 计): Ca^{2+} (10), Fe^{2+} (3), Mn^{2+} (2), $V V$ 、 $Ti IV$ (0.1) 对的铝测定不会产生干扰, 但 F^- 、 Fe^{3+} 会产生干扰, 实验中加入抗坏血酸将 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+} 屏蔽干扰, 而 F^- 通过高氯酸的二次冒烟去除。

2 7 空白实验

由于实验中使用的各种优级纯试剂中含有少量的铁, 所以测铁和铝时都要随同实验做试剂空白。

2 8 校准曲线

利用铁和铝标准储备溶液配制 $1 \mu g/mL$ Fe^{2+} 和 $2 \mu g/mL$ Al^{3+} 的标准工作溶液 (使用时现配)^[7]。

分取 0~ 10 mL Fe^{2+} 标准工作溶液于 50 mL

容量瓶中, 在每个容量瓶中加入 5 mL 铁的混合显色液, 定容, 摇匀, 放置 20 min 后用 3 cm 比色皿分别测吸光度。以 Fe^{2+} 浓度 ($\mu g/50 mL$) 为横坐标, 吸光度为纵坐标, 绘制校准曲线。 Fe^{2+} 在 2~ 10 $\mu g/50 mL$ 范围内服从比尔定律, 线性回归方程为: $A = 0.01155\rho + 0.04345$, 相关系数 $r = 0.9999$ 。

分取 0~ 10 mL Al^{3+} 标准工作溶液于 50 mL 容量瓶中, 再在每个容量瓶中加入 2.5 mL 抗坏血酸溶液, 5 mL 铬天青 S 乙醇溶液, 2.5 mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液, 放置 20 min, 且每加一种试剂后都要将溶液摇匀, 然后再加另一种试剂。最后用 1 cm 比色皿测定吸光度, 并绘制 Al^{3+} 的校准曲线。 Al^{3+} 在 4~ 16 $\mu g/50 mL$ 范围内服从比尔定律, 线性回归方程为: $A = 0.05137\rho + 0.05600$, 相关系数 $r = 0.9996$ 。

3 样品分析

称取 1.000 g 多晶硅样品, 置于聚四氟乙烯坩埚中, 以下同实验方法。对于铁, 分别取 3 个样品进行测试, 并与 ICP-AES 法的测试结果对比, 如表 1 所示。

对于铝, 取 3 个样品分别用高氯酸一次冒烟和本方法 (即二次冒烟法) 进行测试, 与 ICP-AES 法测试结果对比, 如表 2 所示。

表 1 多晶硅样品中铁的测试结果

Table 1 Determination results of iron in polycrystalline samples

样品 Sample	本法测定值 ($w/10^{-4}\%$) Found by this method	平均值 ($w/10^{-4}\%$) Average	相对标准偏差 (%) RSD	ICP-AES 法测定值 ($w/10^{-4}\%$) Found by ICP-AES
1#	10.8, 10.3, 10.2	10.4	5.3	11.0
2#	27.7, 27.5, 26.9	27.4	3.4	28.3
3#	13.2, 13.9, 13.9	13.7	6.8	14.7

表 2 多晶硅样品中铝的测试结果

Table 2 Determination results of aluminum in polycrystalline samples

样品 Sample	本法 This method		分光光度法 (一次发烟) Spectrophotometry (One time fuming)		ICP-AES 法测定值 ($w/10^{-4}\%$) Found by ICP-AES
	测定值 ($w/10^{-4}\%$) Found	RSD (%)	测定值 ($w/10^{-4}\%$) Found	RSD (%)	
1#	5.7, 6.3, 5.6	4.9	4.4, 4.9, 4.1	28	6.2
2#	7.4, 7.1, 7.3	4.5	6.1, 6.2, 6.2	19	7.6
3#	10.3, 10.3, 10.1	5.1	9.4, 9.5, 9.5	13	10.8

注: ICP-AES 法测定结果由佳科太阳能硅有限公司提供。

Note: The determination results of ICP-AES were provided by JACO SOLAR SI LIMITED.

参考文献:

- [1] 王春梅, 张淑珍, 吴琼, 等. 半导体硅原料及辅助材料总杂质的 ICP-AES 测定[J]. 光谱学与光谱分析 (Spectroscopy and Spectral Analysis), 1995, 15(2): 45-48.
- [2] 余兴, 李小花, 王海舟. 辉光放电质谱分析技术的应用进展[J]. 冶金分析 (Metallurgical Analysis), 2009, 29(3): 29-30.
- [3] 焦凤菊. 结晶硅中铁铝钙的测定[J]. 冶金分析 (Metallurgical Analysis), 2003, 23(6): 70-71.
- [4] 张爱勤. 分光光度法测定工业硅中的铝铁[J]. 广东化工 (Guangdong Chemical Industry), 1997, (4): 58-59.
- [5] 杜广德, 童万全. 结晶硅中铁铝钙的快速分析[J]. 理化检验 化学分册 (Physical Testing and Chemical Analysis: Part B Chemical Analysis), 1995, 31(4): 238.
- [6] 尹巍. 工业硅分析方法探讨[J]. 标准化报道 (Reporting of Standardization), 2001, 22(3): 19-20.
- [7] 实用工业硅技术编写组. 实用工业硅技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 191-195.
- [8] 张云, 李大鹏, 杨立, 等. 氟-铝络合滴定计算分析法测定乙醇水溶液介质中的铝[J]. 分析化学 (Chinese Journal of Analytical Chemistry), 2005, 33(7): 947-950.
- [9] 中南矿冶学院分析化学检验室等编著. 化学分析手册 [M]. 北京: 科学出版社: 610-650.

Determination of iron and aluminum in polycrystalline silicon by spectrophotometry

HE Fā lín¹, CHEN Wēn huī², LUO Xuē tāo², CHEN Chāo^{*1}

(1. College of Physics and Mechanical & Electrical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

2. College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: The polycrystalline silicon (silica powder) was double dissolved with hydrofluoric acid and nitric acid. The interference of fluorine with aluminum was eliminated by double smoking of perchloric acid. The great error caused by low sensitivity of iron was solved by using 3 cm cuvette. The content of iron and aluminum in polycrystalline silicon were accurately determined by spectrophotometry. The effect of coloring conditions on coloring reaction was investigated to obtain the optimal experimental conditions. The results showed that in HAc-NaAc buffer solution at pH 3-5, Fe²⁺ could form a stable red complex with 5 mL of 1, 10-phenanthroline (0.25 g/L) after 10 min and Beer's law was obeyed for iron in the range of 2-10 μg/50 mL. In hexamethylenetetramine buffer solution at pH 5.5-6.1, the Al³⁺ could form a stable purple-red complex with 5 mL of chromeazurol S (0.3 g/L) after 15 min, and Beer's law was obeyed for aluminum in the range of 4-16 μg/50 mL. The content of iron and aluminum in polycrystalline silicon (silica powder) with purity of 99.99% could be accurately determined by spectrophotometry. The determination results were compared with those obtained by ICP-AES. The relative error was about 5%.

Key words: polycrystalline silicon; spectrophotometry; iron; aluminum