



中华人民共和国国家标准

GB/T 31854—2015

光伏电池用硅材料中金属杂质含量的 电感耦合等离子体质谱测量方法

Test method for measuring metallic impurities content in silicon materials used
for photovoltaic applications by inductively coupled plasma mass spectrometry

2015-07-03 发布

2016-03-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本标准由全国半导体设备和材料标准化技术委员会(SAC/TC 203)及材料分技术委员会(SAC/TC 203/SC 2)共同提出并归口。

本标准起草单位:信息产业专用材料质量监督检验中心、中国电子技术标准化研究院、江苏中能硅业科技发展有限公司、洛阳中硅高科技有限公司、国家电子功能与辅助材料质量监督检验中心、天津市环欧半导体材料技术有限公司。

本标准主要起草人:褚连青、王奕、徐静、王鑫、何秀坤、裴会川、冯亚彬、鲁文峰、余慧茹、张雪囡。



光伏电池用硅材料中金属杂质含量的 电感耦合等离子体质谱测量方法

警告——使用本标准的人员应有正规实验室工作的实践经验。本标准并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施,并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本标准规定了利用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测定光伏电池用硅材料中痕量金属杂质含量的方法。

本标准适用于光伏电池用硅材料中痕量金属杂质铁、铬、镍、铜、锌含量的测定。各元素的测量范围见表1。

表1 金属杂质含量测量范围



单位为纳克每克

元素名称	元素符号	测量范围
铬	Cr	$1\sim 2\times 10^3$
铁	Fe	$2\sim 2\times 10^3$
镍	Ni	$1\sim 2\times 10^3$
铜	Cu	$2\sim 2\times 10^3$
锌	Zn	$2\sim 2\times 10^3$
注:在实验室综合条件允许的情况下,检测下限可进一步降低。		

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 25915.1—2010 洁净室及相关受控环境 第1部分:空气洁净度等级

3 方法提要

将试样用硝酸和氢氟酸的混合物溶解,加热使溶液蒸干,溶液中的硅以 SiF_4 的形式挥发。然后用硝酸溶液溶解残渣,用超纯水定容后利用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测定溶液中待分析金属元素的含量。

4 干扰因素

4.1 实验室的洁净度、容器和仪器进样系统的洁净度、试剂和水的纯度以及操作过程等因素直接影响测量结果的准确度,应严格控制。

4.2 双原子离子、多原子离子、基体效应、背景噪声、元素间的干扰、交叉污染和仪器漂移等因素会影响测量结果。

4.3 由于硅材料中金属杂质分布不均匀,样品的选择会影响产品中金属杂质含量的评价结果,因此所取样品应具有代表性。

4.4 如果样品中杂质含量高,可采用电感耦合等离子体原子发射光谱等方法进行测定,以仪器被污染,影响仪器的检测限和精确度。

5 试剂

本方法需要下列试剂:

- a) 超纯水:电阻率大于 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$,且每种金属杂质含量低于 20 ng/L ;
- b) 硝酸:质量分数 65%,每种金属杂质含量均低于 10 ng/L ;
- c) 氢氟酸:质量分数 48%,每种金属杂质含量均低于 10 ng/L ;
- d) 标准贮存溶液:铁、铬、镍、铜、锌、钇浓度均为 1 mg/mL ,采用国内外可以量值溯源的有证标准物质;
- e) 硝酸溶液:硝酸和超纯水的体积比为 $V_{\text{HNO}_3} : V_{\text{H}_2\text{O}} = 1 : 19$;
- f) 硝酸-氢氟酸混合溶液:硝酸和氢氟酸的体积比为 $V_{\text{HNO}_3} : V_{\text{HF}} = 1 : 2$ 。

6 仪器和设备

本方法需要下列仪器和设备:

- a) 电感耦合等离子体质谱仪;
- b) 分析天平:感量为 0.1 mg ;
- c) 通风橱;
- d) 器皿:所用器皿应由聚四氟乙烯(PTFE)或全氟烷氧基树脂(PFA)等耐氢氟酸腐蚀并可清洗的材料制成;
- e) 电热板。

7 环境条件

7.1 温度: $18 \text{ }^{\circ}\text{C} \sim 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

7.2 相对湿度:应不大于 65%。

7.3 洁净度:应优于 GB/T 25915.1—2010 中所定义的 ISO 6 级洁净度要求。

8 试样准备

8.1 将样品加工成便于溶解的颗粒状,粉碎过程中严格避免沾污。

8.2 将试样在适当浓度的氢氟酸溶液中处理,必要时加入适当浓度的硝酸溶液处理,用超纯水洗净。

8.3 将试样于 $100 \text{ }^{\circ}\text{C} \sim 110 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下烘干备用。

9 试验步骤

9.1 试样量

推荐按表 2 称取试样,准确至 0.000 1 g,不同实验室可根据实际情况进行相应调整。

表 2 试样用量

单元素杂质含量 ng/g	试样量 g	硝酸-氢氟酸混合溶液(5.f)用量 mL
1~10	2	40
10~100	1	20
100~500	0.5	10
500~2 000	0.2	8

9.2 测定次数

独立地进行 3 次测定,取 3 次测量结果的算术平均值。

9.3 空白试验

随同试样做空白试验。

9.4 标准溶液的配制

9.4.1 混合元素标准溶液的配制

将铁、铬、镍、铜、锌的标准贮存溶液,逐级稀释(稀释过程中保持合适的酸度),配制成混合元素标准溶液,此混合元素标准溶液中各元素浓度为 1 $\mu\text{g/mL}$ 。

9.4.2 标准系列工作溶液的配制



在 5 个洁净的 100 mL 容量瓶中,分别加入 0 μL 、50 μL 、100 μL 、300 μL 、500 μL 混合元素标准溶液,再分别加入 40 mL 硝酸溶液,用超纯水定容。此标准系列溶液中铁、铬、镍、铜、锌的浓度分别为 0 $\mu\text{g/L}$ 、0.50 $\mu\text{g/L}$ 、1.00 $\mu\text{g/L}$ 、3.00 $\mu\text{g/L}$ 、5.00 $\mu\text{g/L}$ 。所配制的标准系列工作溶液浓度值应尽量与样品溶液中待测元素的浓度值接近。

9.4.3 钇标准溶液的配制

移取 100 μL 钇标准贮存溶液,置于 100 mL 容量瓶中,加入 40 mL 硝酸溶液,用超纯水稀释至刻度,摇匀,此标准溶液浓度为 1 $\mu\text{g/mL}$ 。

9.4.4 钇标准工作溶液的配制

移取 200 μL 钇标准溶液于 100 mL 容量瓶中,加入 40 mL 硝酸溶液,用超纯水稀释至刻度,摇匀,此标准工作溶液浓度为 2 $\mu\text{g/L}$ 。

9.5 样品溶液的制备

将试样置于一具有适当容积的、洁净的敞口容器中,按表 2 加入适量的硝酸-氢氟酸混合溶液,加热

使试样溶解后,在 160 ℃~170 ℃下将溶液蒸发至干。室温冷却后,加入 4 mL 硝酸-氢氟酸混合溶液溶解残渣,然后再次在 160 ℃~170 ℃下将溶液蒸发至干。加入 4 mL 硝酸溶液,充分摇动使残渣完全溶解,将溶液转移至 10 mL 容量瓶中,用超纯水定容,摇匀,备 ICP-MS 测定。

9.6 仪器分析

9.6.1 仪器准备

测试前电感耦合等离子体质谱仪需要设定适当的工作条件,并进行调谐,以达到最佳测试条件。

9.6.2 同位素的选择

样品中各待分析元素和内标元素同位素的选择应按表 3 进行。

表 3 同位素选择汇总表

待测金属元素				内标元素 ^a	
元素名称	同位素	元素名称	同位素	元素名称	同位素
铁	⁵⁶ Fe	铬	⁵³ Cr	钇	⁸⁹ Y
镍	⁶⁰ Ni	铜	⁶³ Cu		
锌	⁶⁶ Zn				
^a 除钇外,还可以选择其他元素作为内标。					

9.6.3 分析

将空白溶液、样品溶液和标准系列工作溶液分别在电感耦合等离子体质谱仪上进行分析,以钇标准工作溶液为内标,用内标法校正。以标准系列工作溶液中各元素信号与内标元素信号的比值为纵坐标,以标准系列工作溶液中各元素的浓度为横坐标做校正曲线,仪器自动给出空白溶液和样品溶液中各待测元素的质量浓度。根据实际情况也可采用其他方法进行定量分析。

10 结果处理

按式(1)计算样品中各金属杂质的质量分数:

$$w_x = \frac{(c_2 - c_1) \times V}{m} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- w_x ——分别为样品中铁、铬、镍、铜、锌的质量分数,单位为纳克每克(ng/g);
- c_1 ——空白溶液中待测元素的浓度,单位为纳克每毫升(ng/mL);
- c_2 ——样品溶液中待测元素的浓度,单位为纳克每毫升(ng/mL);
- V ——样品溶液的体积,单位为毫升(mL);
- m ——试样的质量,单位为克(g)。

11 精密度

在重复性条件下获得两次独立的测试结果,在以下给出的平均值范围内,这两个测量结果的绝对差值不超过重复性限(r),超过重复性限(r)的情况不超过 5%,重复性限(r)按表 4 数据采用线性内插法求得。

表 4 重复性限

单位为纳克每克

样品序号	1 #	2 #	3 #
w_{Cr}	9	52	710
r_{Cr}	4	11	81
w_{Fe}	12	91	1 100
r_{Fe}	5	10	100
w_{Ni}	10	59	870
r_{Ni}	4	11	92
w_{Cu}	8	67	970
r_{Cu}	4	15	160
w_{Zn}	16	85	570
r_{Zn}	6	12	81
注：重复性限(r)为 $2.80S_r$, S_r 为重复性标准差, w 为质量分数。			

12 质量保证与控制

检验时,应用控制样品对过程进行校核。当过程失效时应找出原因,纠正错误后,重新进行校核。

13 报告

报告至少应包含以下内容:

- 送样单位和送样日期;
- 样品名称、规格和编号;
- 样品状态描述;
- 样品存放及运输情况;
- 仪器型号;
- 测量环境;
- 测量结果;
- 操作者、测量日期、测量单位。