



中华人民共和国国家标准

GB/T 14849.4—2014
代替 GB/T 14849.4—2008

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

Methods for chemical analysis of silicon metal—
Part 4: Determination of impurity contents—
Inductively coupled plasma atomic emission spectrometric method

2014-12-05 发布

2015-08-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会



前 言

GB/T 14849《工业硅化学分析方法》分为 9 个部分：

- 第 1 部分：铁含量的测定 1,10-二氮杂菲分光光度法；
- 第 2 部分：铝含量的测定 铬天青-S 分光光度法；
- 第 3 部分：钙含量的测定 火焰原子吸收光谱法、偶氮氯膦 I 分光光度法；
- 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；
- 第 5 部分：杂质元素含量的测定 X 射线荧光光谱法；
- 第 6 部分：碳含量的测定 红外吸收法；
- 第 7 部分：磷含量的测定 钼蓝分光光度法；
- 第 8 部分：铜含量的测定 PADAP 分光光度法；
- 第 9 部分：钛含量的测定 二安替比林甲烷分光光度法。

本部分为 GB/T 14849 的第 4 部分。

本部分按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本部分代替 GB/T 14849.4—2008《工业硅化学分析方法 第 4 部分：电感耦合等离子体发射光谱法测定元素含量》。与 GB/T 14849.4—2008 相比，主要技术变化如下：

- 增加了铜、铬、钒、镁、钴、磷、钾、钠、铅、锌、硼的检测；
- 增加了两种溶样方式；
- 补充了重复性限、再现性限实验数据。

本部分由全国有色金属标准化技术委员会(SAC/TC 243)归口。

本部分负责起草单位：昆明冶金研究院、中国铝业股份有限公司郑州研究院、昆明冶研新材料股份有限公司。

本部分参加起草单位：云南出入境检验检疫局技术中心、通标标准技术服务有限公司、浙江合盛硅业有限公司、云南永昌硅业股份有限公司。

本部分主要起草人：刘维理、王劲榕、李跃平、赵德平、杨毅、赵建为、王云舟、王宏磊、聂长虹、刘英波、卢国洪、吴豫强、张云晖、谭少姬、程志武、周杰。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

- GB/T 14849.4—2008。

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

1 范围

GB/T 14849 的本部分规定了工业硅中铁、铝、钙、锰、钛、镍、铜、铬、钒、镁、钴、磷、钾、钠、铅、锌、硼含量的测定方法。

本部分适用于工业硅中铁、铝、钙、锰、钛、镍、铜、铬、钒、镁、钴、磷、钾、钠、铅、锌、硼量的测定。各元素测定范围见表1。

表1 测定范围

测定元素	质量分数/%	测定元素	质量分数/%
铁	0.020~1.00	镁	0.001 0~0.50
铝	0.020~1.00	钴	0.000 5~0.20
钙	0.010~1.00	磷	0.001 0~0.10
锰	0.005 0~0.50	钾	0.001 0~0.50
钛	0.005 0~0.50	钠	0.001 0~0.50
镍	0.005 0~0.50	铅	0.003 0~0.10
铜	0.001 0~0.50	锌	0.001 0~0.50
铬	0.001 0~0.50	硼	0.000 5~0.20
钒	0.000 5~0.20	—	—

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 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

3 方法提要

试料用氢氟酸、硝酸溶解,高氯酸冒烟除去硅、氟等,残渣用盐酸溶解。利用电感耦合等离子体光谱仪,在选定的最佳测定条件下,测量试样中铁、铝、钙、锰、钛、镍、铜、铬、钒、镁、钴、磷、钾、钠、铅、锌、硼含量。

4 试剂

本标准所用试剂和水,在没有注明其他要求时,均指分析纯试剂和 GB/T 6682 规定的三级水。

- 4.1 高氯酸($\rho=1.67\text{ g/mL}$),优级纯。
- 4.2 氢氟酸($\rho=1.14\text{ g/mL}$),优级纯。
- 4.3 硝酸(1+1),优级纯。
- 4.4 盐酸(1+1),优级纯。
- 4.5 盐酸(1+2),优级纯。
- 4.6 硫酸(1+4),优级纯。
- 4.7 硫酸(5+95),优级纯。
- 4.8 氢氧化钠,优级纯。
- 4.9 氢氧化钠溶液(400 g/L)。
- 4.10 金属铁($\text{Fe}\geq 99.99\%$)。
- 4.11 金属铝($\text{Al}\geq 99.99\%$)。
- 4.12 碳酸钙(基准试剂或优级纯)。
- 4.13 金属锰($\text{Mn}\geq 99.99\%$)。
- 4.14 金属钛($\text{Ti}\geq 99.99\%$)。
- 4.15 金属镍($\text{Ni}\geq 99.99\%$)。
- 4.16 金属铜($\text{Cu}\geq 99.99\%$)。
- 4.17 重铬酸钾(基准试剂或优级纯)。
- 4.18 五氧化二钒($\text{V}_2\text{O}_5\geq 99.99\%$)。
- 4.19 金属镁($\text{Mg}\geq 99.99\%$)。
- 4.20 金属钴($\text{Co}\geq 99.99\%$)。
- 4.21 磷酸二氢钾(基准试剂)。
- 4.22 氯化钾(光谱纯)。
- 4.23 氯化钠(光谱纯)。
- 4.24 金属铅($\text{Pb}\geq 99.99\%$)。
- 4.25 金属锌($\text{Zn}\geq 99.99\%$)。
- 4.26 硼酸(优级纯)。
- 4.27 标准贮存溶液:各分析元素标准贮存溶液的配制参见附录 A,也可使用有证系列国家标准物质(溶液)。
- 4.28 标准溶液 A:将标准贮存溶液(4.5)稀释为 $100\text{ }\mu\text{g/mL}$,并与标准贮存溶液保持一致的酸度(用时稀释)。
- 4.29 标准溶液 B:将标准贮存溶液(4.6)稀释为 $10\text{ }\mu\text{g/mL}$,并与标准贮存溶液保持一致的酸度(用时稀释)。

5 仪器

电感耦合等离子体发射光谱仪。

光源:等离子体光源,使用功率 $750\text{ W}\sim 1\,750\text{ W}$ 。

仪器的工作条件参见附录 B。

6 试样

试样应能通过 0.149 mm 标准筛。

7 分析步骤

7.1 试料

根据分析试液的制备方法(7.4),分析不同元素的称取试料量及定容体积应符合表 2 的规定,称料量精确至 0.000 1 g。

表 2 称料量、定容体积

分析元素	称料量/g	定容体积/mL
Al、Ca、Fe、Mn、Ti、Ni、Cr、Mg、Zn、K、Na	0.25	100
Cu、Co、P、Pb、V	0.50	50
B	0.30	50

7.2 测定次数

独立地进行两次测定,取其平均值。

7.3 空白试验

随同试料做空白试验。

7.4 分析试液的制备

7.4.1 Fe、Al、Ca、Mn、Ti、Ni、Cr、Mg、Co、P、K、Na、Pb、Zn 含量的测定

按表 2 称取的试料(7.1)于 100 mL 铂皿或 250 mL 聚四氟乙烯烧杯中,用少许水润湿,分次加入 5 mL~10 mL 氢氟酸(4.2),待反应停止后,滴加硝酸(4.3)至试样完全溶解,加入 1 mL~3 mL 高氯酸(4.1),继续加热使试料溶解完全,待高氯酸白烟冒尽,取下冷却。加入 5 mL~10 mL 盐酸(4.4),用少许水洗皿壁,加热使残渣完全溶解,冷却至室温,移入表 2 相应体积的塑料容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

注:在测定低含量的易污染元素时,使用高纯酸和石英亚沸蒸馏水,使用清洁的分析器皿。涉及 K、Na 的测定,容量瓶为 PFA 材质(宜选择带证书的 BLAUBRAND 体积计量设备)。

7.4.2 Cu、V 含量的测定

按表 2 称取的试料(7.1)于 250 mL 聚四氟乙烯烧杯中,用少许水润湿,加入 5 mL~10 mL 氢氟酸(4.2),滴加硝酸(4.3)至试样完全溶解,加入 5 mL 盐酸(4.4),继续加热使试样溶解完全,并蒸发至 0.5 mL,取下冷却。再加入 5 mL 盐酸(4.4)加热蒸发至 0.5 mL,取下。用少许水洗杯壁,加入 5 mL 盐酸(4.4),加热使残渣完全溶解,冷却至室温,用水移入表 2 相应体积的容量瓶中,稀释至刻度,摇匀。

7.4.3 B 含量的测定

按表 2 称取的试料(7.1)于 100 mL 铂皿中,用少许水润湿,加入 5 mL~10 mL 氢氟酸(4.2),缓慢

滴加硝酸(4.3)至试料完全溶解,并过量 1 mL,待剧烈反应停止后,加热至近干(控制加热温度低于 140 ℃),取下冷却。加入 10 mL 盐酸(4.5),水浴加热使残渣完全溶解,冷却至室温,移入表 2 相应体积的容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

注 1: 在测定低含量的易污染元素时,使用高纯酸和石英亚沸蒸馏水,使用清洁的分析器皿。

注 2: 在测定磷、钾、钠、硼时标准溶液需单独配制。

注 3: 在测定硼元素时,建议采用电感耦合等离子体原子发射光谱仪采用耐氢氟酸雾化系统。

注 4: 涉及硼的测定,容量瓶为 PFA 材质(宜选择带证书的 BLAUBRAND 体积计量设备)。

7.5 系列标准溶液的配制

Fe	259.9	Mg	240.2、279.6
Al	396.1、308.2	Co	228.6
Ca	317.9	P ^a	177.4、178.3、213.6
Mn	257.6	K	766.4
Ti	334.9、336.1、337.2	Na	589.5
Ni	231.6	Pb	220.3、283.3
Cu	324.7	Zn	213.8、202.5
Cr	267.7	B	249.6、249.7
V	292.4	—	—
^a 当采用 P 分析线 213.6 nm 时,标准溶液和分析试液中铜元素含量应匹配。			

7.6.2 测定条件

7.6.2.1 根据仪器情况选择适宜的氩气流量。

7.6.2.2 将系列标准溶液(7.5)引入电感耦合等离子体原子发射光谱仪(5)中,输入根据试验所选择的仪器最佳测定条件,在各元素选定的波长处,测定系列标准溶液中各元素的强度,当工作曲线的线性相关系数 ≥ 0.999 时,即可进行分析试液(7.4)的测定,根据光强度和浓度的关系计算机自动给出样品中各元素的质量浓度。

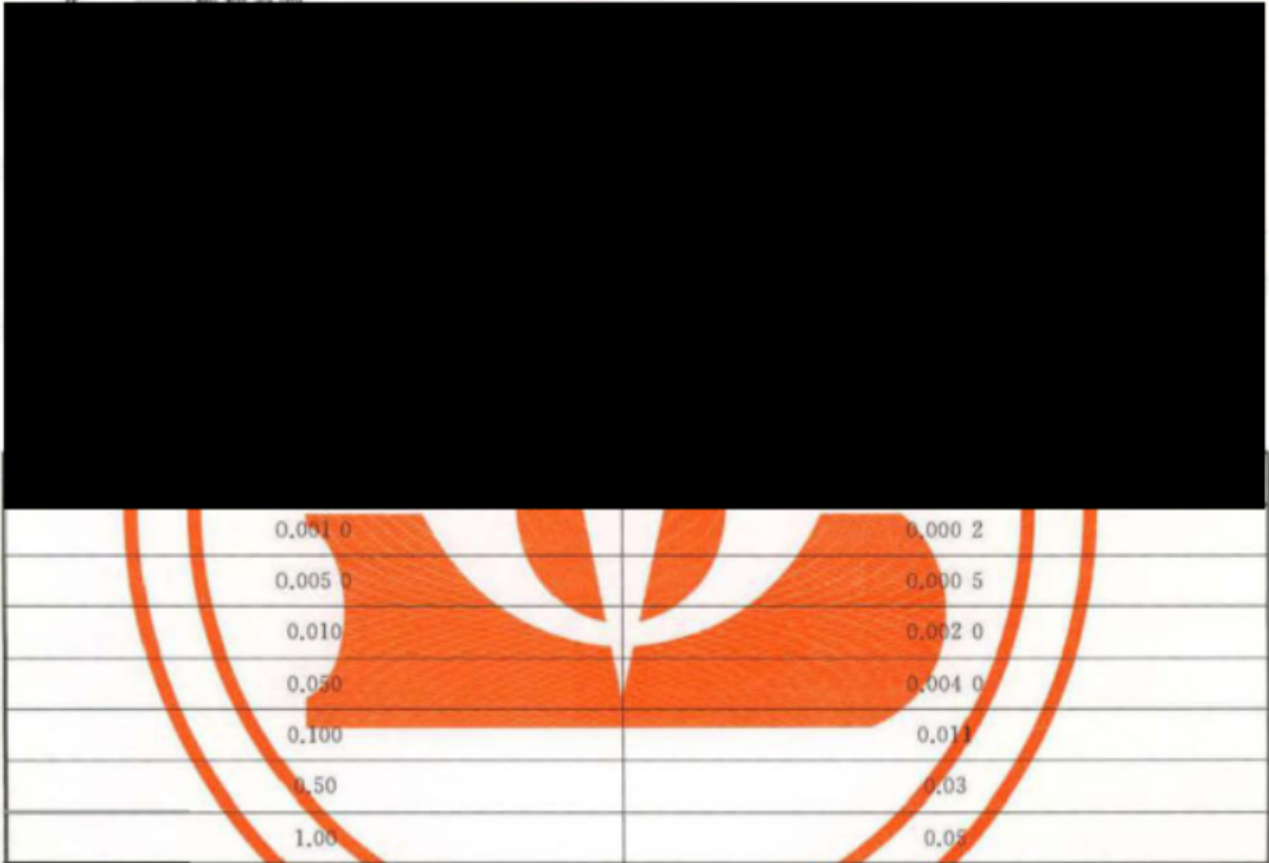
8 分析结果的计算

按式(1)计算待测元素的质量分数,数值以%表示,数值按 GB/T 8170 数值修约规则与极限数值来表示和判定。

$$w(x) = \frac{(c - c_0) \times V \times R \times 10^{-8}}{m_0} \times 100\% \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- $w(x)$ ——待测元素的质量分数,单位为百分比(%)；
- c ——自工作曲线上查得被测元素的质量浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$)；
- c_0 ——自工作曲线上查得空白试验溶液中被测元素的质量浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$)；
- V ——测定分析试液体积,单位为毫升(mL)；
- m_0 ——试样的质量,单位为克(g)；
- R ——稀释系数



9.2 再现性限

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于再现性限(R),超过再现性限(R)的情况不超过 5%,再现性限(R)按表 5 数据采用线性内插法求得。

表 5 再现性限

质量分数/%	$R/\%$
0.001 0	0.000 3
0.005 0	0.000 7
0.010	0.002 5
0.050	0.005 0
0.100	0.012
0.50	0.04
1.00	0.07

10 质量保证与控制

每月用自制的控制标样(如有国家级或行业级标样时,应首先使用)校核一次本标准分析方法的有效性。当过程失控时,应找出原因,纠正错误,重新进行校核。

11 试验报告

本部分规定试验报告所包括的内容。至少应给出以下几个方面的内容:

- 试样;
- 本部分编号;
- 分析结果及其表示;
- 与基本分析步骤的差异;
- 测定中观察到的异常现象;
- 试验日期。

附录 A
(资料性附录)
标准贮存溶液的制备

A.1 铁标准贮存溶液(1.0 mg/mL)

准确称取 1.000 0 g 金属铁(4.10)于烧杯中,加入 40 mL 盐酸(4.4),加热溶解完全,取下冷却,移入 1 000 mL 容量瓶中,补加 30 mL 盐酸(4.4),用水稀释至刻度,摇匀。此溶液 1 mL 含 1.0 mg 铁。

A.2 铝标准贮存溶液(1.0 mg/mL)

准确称取 1.000 0 g 金属铝(4.11)于聚四氟乙烯烧杯中,加入 20 mL 水及 3 g 氢氧化钠(4.8),使其完全溶解后,用盐酸(4.4)慢慢中和至出现沉淀,并过量 20 mL,加热使其溶解,冷却,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液 1 mL 含 1.0 mg 铝。

A.3 钙标准贮存溶液(1.0 mg/mL)

准确称取 2.497 1 g 预先于 105 °C 烘干的碳酸钙(4.12),置于烧杯中,盖上表皿,加入 10 mL 水,逐滴加入盐酸(4.4)至完全溶解,再加入 20 mL 盐酸(4.4),煮沸除去二氧化碳,取下冷却,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液 1 mL 含 1.0 mg 钙。

A.4 锰标准贮存溶液(1.0 mg/mL)

准确称取 1.000 0 g 金属锰(4.13)于 400 mL 烧杯中,盖上表皿,加入 40 mL 盐酸(4.4),缓慢加热溶解完全,取下冷却,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液 1 mL 含 1.0 mg 锰。

A.5 钛标准贮存溶液(1.0 mg/mL)

准确称取 1.000 0 g 金属钛(4.14)于铂金坩埚中,加入少许水,慢慢滴加氢氟酸(4.2)使样品溶解,滴加硝酸(4.3)将低价钛完全氧化,加入 10 mL 硫酸(4.6),摇匀,加热蒸发至刚冒硫酸白烟,取下冷却,将溶液移入 1 000 mL 容量瓶中,用硫酸(4.7)稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1.0 mg 钛。

A.6 镍标准贮存溶液(1.0 mg/mL)

准确称取 1.000 0 g 金属镍(4.15)于 400 mL 烧杯中,盖上表皿,加入 40 mL 盐酸(4.4),缓慢加热溶解完全,取下冷却,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液 1 mL 含 1.0 mg 镍。

A.7 铜标准贮存溶液(1.0 mg/mL)

准确称取 1.000 0 g 铜(4.16),置于 400 mL 烧杯中,加入 40 mL 硝酸(4.3),盖上表面,缓慢加热至完全溶解,驱除氮氧化物,冷却,将溶液移入 1 000 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL

含 1.0 mg 铜。

A.8 铬标准贮存溶液(1.0 mg/mL)

准确称取 2.828 5 g 基准重铬酸钾(4.17)(预先在 140 °C 烘干 1 h,置于干燥器中,冷却至室温)于 400 mL 烧杯中,溶于水中,将溶液移入 1 000 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1.0 mg 铬。

A.9 钒标准贮存溶液(1.0 mg/mL)

准确称取 1.785 0 g 预先在 110 °C 烘干 1 h 并在干燥器中冷却至室温的五氧化二钒(4.18),置于 400 mL 烧杯中,加入 40 mL 氢氧化钠溶液(4.9),盖上表面,缓慢加热至完全溶解,冷却后加入 100 mL 盐酸(4.4),将溶液移入 1 000 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1.0 mg 钒。

A.10 镁标准贮存溶液(1.0 mg/mL)

准确称取 1.000 0 g 镁(4.19),置于 400 mL 烧杯中,加入 40 mL 盐酸(4.4),盖上表面,缓慢加热至完全溶解,冷却,将溶液移入 1 000 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1.0 mg 镁。

A.11 钴标准贮存溶液(1.0 mg/mL)

准确称取 1.000 0 g 金属钴(4.20),置于 400 mL 烧杯中,加入 60 mL 盐酸(4.4),10 mL 硝酸(4.3),盖上表面,低温加热溶解至完全,将溶液移入 1 000 mL 容量瓶中,加入 40 mL 盐酸(4.4),以水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1.0 mg 钴。

A.12 磷标准贮存溶液(1.0 mg/mL)

准确称取 4.393 6 g 于 110 °C 干燥至恒重的基准磷酸二氢钾(4.21)于 400 mL 烧杯中,加入 200 mL 水,溶解完全后移入 1 000 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1.0 mg 磷。

A.13 钾标准贮存溶液(1.0 mg/mL)

准确称取 1.906 7 g 氯化钾(4.22)(预先于 500 °C~600 °C 灼烧至恒重)于 400 mL 烧杯中,加入 20 mL 盐酸(4.4)微热溶解。冷却,将溶液移入 1 000 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1.0 mg 钾。

A.14 钠标准贮存溶液(1.0 mg/mL)

准确称取 2.540 9 g 氯化钠(4.23)(预先于 500 °C~600 °C 灼烧至恒重)于 400 mL 烧杯中,加入 20 mL 盐酸(4.4)微热溶解。冷却,将溶液移入 1 000 mL PFA 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1.0 mg 钠。

A.15 铅标准贮存溶液(1.0 mg/mL)

准确称取 1.000 0 g 铅(4.24),置于 400 mL 烧杯中,加入 40 mL 硝酸(4.3),盖上表面,缓慢加热至完全溶解,驱除氮氧化物,冷却,将溶液移入 1 000 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1.0 mg 铅。

A.16 锌标准贮存溶液(1.0 mg/mL)

准确称取 1.000 0 g 锌(4.25),置于 400 mL 烧杯中,加入 40 mL 盐酸(4.4),盖上表面,缓慢加热至完全溶解,冷却,将溶液移入 1 000 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1.0 mg 锌。

A.17 硼标准贮存溶液(1.0 mg/mL)

准确称取 0.572 0 g 已于真空干燥器中干燥过的硼酸(4.26)于 400 mL 烧杯中,加入 200 mL 水,盖上表面,微热使其完全溶解,冷却,将溶液移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。贮存于 PFA 容量瓶中,此溶液 1 mL 含 1.0 mg 硼。

附 录 B
(资料性附录)
仪器工作条件

功率/W	辅助气/(L/min)	雾室压/Psi	泵/(r/min)	长波/s	短波/s
1 150	0.5	31~35	50	5~10	8~15

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
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
GB/T 14849.4—2014

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲 2 号(100029)
北京市西城区三里河北街 16 号(100045)

网址 www.spc.net.cn

总编室:(010)64275323 发行中心:(010)51780235
读者服务部:(010)68523946

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 1 字数 19 千字
2014 年 12 月第一版 2014 年 12 月第一次印刷

*

书号: 155066 • 1-50540 定价 18.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68510107



GB/T 14849.4—2014