

文章编号:1001-5078(2009)1292-04

· 红外技术 ·

红外光谱法分析生产中回收高纯 SiCl_4 中有机杂质

郭峰¹, 杨鸿波², 胡智², 谭红², 何锦林²

(1. 临沂师范学院, 山东 临沂 276005; 2. 贵州省理化测试分析研究中心, 贵州 贵阳 550003)

摘要:探索了遵义钛厂海绵钛生产中回收高纯四氯化硅新工艺中有机杂质的红外色谱分析方法。针对四氯化硅极易水解的特点,设计了一套密封取样装置,自制密封红外玻璃样品池,采用 FT-IR FTS4000 红外光谱仪,在 $4000 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ 波段内对高纯四氯化硅样品测量得到红外光谱,通过与美国 Merck 公司标准品四氯化硅(99.9999%)红外光谱图对比,发现在 2257 cm^{-1} 未出现吸收带,可断定样品中不含有三氯氢硅。针对光谱图中 $3700 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ 之间 -OH 的吸收带,选用与四氯化硅极性相似的化学物质 CCl_4 做基体溶液,用三苯基硅醇标准加入法实现了 -OH 基团的定量分析,相关系数 r 为 0.9963,摩尔吸光系数 $\varepsilon = 108 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

关键词:海绵钛;回收高纯四氯化硅;红外光谱分析;有机杂质

中图分类号: TN219

文献标识码: A

Study on infrared spectrophotometric determination of the organic impurity of SiCl_4 recycled from the sponge titanium process

GUO Feng¹, YANG Hong-bo², HU Zhi², TAN Hong², HE Jin-lin²

(1. College of Environment and Tourism, Linyi Normal University, Linyi 276005, China;

2. Research Center for Physical Test and Chemical Analysis of Guizhou, Guiyang 550003, China)

Abstract: Preliminary study on infrared spectrophotometric determination of the organic impurity of high purity SiCl_4 recycled from the sponge titanium process. SiCl_4 is easy to hydrolyze when it is exposed in air, therefore, a sealing unit was designed to get the samples, including a sealing infrared sample cell which was made by ourself. The high purity SiCl_4 was analyzed at the wave band of $4000 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ by FT-IR FTS4000 infrared spectrometer. Infrared spectrum showed that the absorption peak of SiHCl_3 at 2257 cm^{-1} was not existed, so no SiHCl_3 in the samples was demonstrated by comparing with the spectrum of standard sample of high-purity SiCl_4 (99.9999%). Furthermore, the absorption peak of -OH at $3700 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ was analyzed quantitatively. As the polarity of CCl_4 is similar to SiCl_4 , it was chosen as matrix solution. Triphenyl silanol was chosen as standard sample. The results showed correlation coefficient is 0.9963, molar absorptivity $\varepsilon = 108 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, the content of -OH was analyzed quantitatively.

Key words: sponge titanium; recycled high-purity silicon tetrachloride; infrared spectrophotometric determination; organic impurity

1 引言

高纯 SiCl_4 是生产石英通信光纤的主要原料,也是国内外多年来生产电子级多晶硅的基本原料^[1],对其纯度要求非常高。在石英系光导纤维中,光纤中残存的氢氧基(-OH)在近红外区若干波长处有

强吸收,成为石英系光导纤维成品中传输消耗的主

基金项目:贵州省重大攻关项目(No. 黔科合(2004)GY033)资助。

作者简介:郭峰(1982-),女,助教,研究生,主要研究方向为环境污染物样品分析。E-mail: binglingbeier@126.com

收稿日期: 2009-07-31

要根源^[2]。

我国电子工业部部标准 SJ2593 - 85^[2] 是针对传统工艺硅铁氯化法下的高纯四氯化硅的分析, 仅包含对产品中金属杂质的分析方法。国内外对高纯四氯化硅的红外色谱的分析方法, 亦是针对传统工艺下的产品, 其中最常见含氢杂质是 SiHCl_3 。与传统生产工艺不同, 贵州遵义钛厂海绵钛生产过程中回收提纯四氯化硅是一个新工艺, 海绵钛生产中可能引入的有机杂质将直接影响四氯化硅产品的纯度, 因此迫切需要对该工艺下的产品四氯化硅中有机杂质进行定性分析尤其是含氢杂质进行定性定量分析, 从而指导工艺的改进。实验证明, 选用红外光谱仪分析四氯化硅中有机杂质是一种行之有效的分析方法。

2 实验部分

2.1 样品的采集

生产过程中在得到粗 TiCl_4 液后, 经蒸馏出含四氯化硅的低沸物, 再经过间歇精馏得到一定浓度的粗四氯化硅原料液, 进一步提纯得到高纯四氯化硅产品, 工艺现处于小室研究阶段, 高纯四氯化硅样品取自小室阶段产品冷凝柱中的精馏馏分。

2.2 仪器和试剂

实验用仪器包括: FTS4000 傅里叶红外光谱仪、自制 5 cm 光程的 U 形玻璃红外样品池、ZnS 窗片、万能胶黏、密封手套箱 (有机玻璃)、5 A 分子筛。

实验用试剂包括: 美国认定值为 99.9999% 高纯 SiCl_4 标样 (CAS: 10026 - 04 - 7)、高纯氮气 (99.99%)、三苯基硅醇。

2.3 取样装置

用红外光谱测定四氯化硅的困难主要有三个方面。第一, 由于四氯化硅极易水解, 稍微一接触空气即产生浓厚的氯化氢烟雾, 如果装置密封性能不好, 不仅腐蚀仪器, 更重要的是影响人体健康。第二, 由于高纯四氯化硅中所含的杂质的量很少, 常规的液体池厚度不能满足要求。第三, 四氯化硅溶液腐蚀窗片, 重新使用样品池需要将其擦亮, 应用起来很不方便。

因此, 选用一种密封好、厚度合适、便于清洗和重新装配使用的密封池是解决红外光谱测定四氯化硅的关键。本试验自制红外玻璃密封池^[3]和一个简易的取样装置解决了上述问题, 简单易行。

2.3.1 自制 U 形红外玻璃密封样品池

样品池主体为圆柱体 (如图 1 所示), 中空, 玻

璃材料厚 1 mm。池体中部接一连通支管, 两侧在同一平面, 支管上端两个小喇叭口便于装料和用小塞塞紧密封。液池的长度可根据需要变化, 本试验为 5 cm 长。

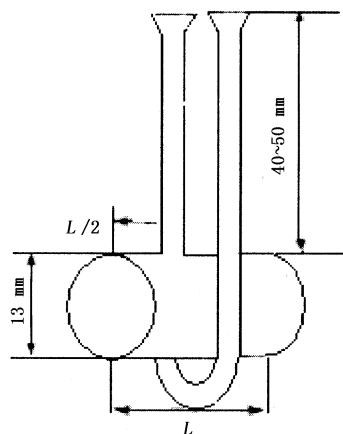


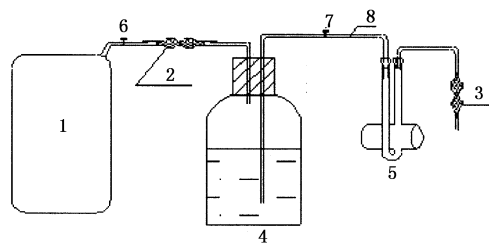
图1 U形红外玻璃密封样品池^[3]

2.3.2 红外透光窗片

分析样品时需要选择窗片, 一般常用的有五种^[4], 通过比较最后选择 ZnS 窗片 (厚 2 mm, 直径 20 mm)。在样品池两个截面用万能胶各粘接一块窗片。

2.3.3 取样装置

取样装置如图 2 所示, 氮气经浓硫酸干燥后装入氮气囊; 打开活塞 6 和 7, 轻压氮气球, 使得四氯化硅顺着塑料管 8 逐滴流入样品池 5 中; 样品装好后关闭所有的活塞, 用夹子夹紧样品两端软管。用样品池架固定, 即可进行光谱测量。测量完毕, 将氮气囊 1 与干燥管 3 的一端相连, 将试剂瓶 4 更换成废液瓶, 即可将测量完毕的样品反压回废液瓶内, 可以避免因为四氯化硅的水解腐蚀硫化锌窗片, 实现重复利用, 同时可以有利于样品池的清洗。



1 - 充满干燥氮气的气球; 2, 3 - 填充 5A 分子筛的干燥管; 4 - 试剂瓶; 5 - 样品池; 6, 7 - 活塞; 8 - 聚四氟乙烯塑料管

图2 取样装置

2.4 实验方法

将 U 形红外玻璃密封样品池用样品架固定好, 放于红外光谱仪舱内, 合上样品舱盖, 绘制红外光谱。在 $4000 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ 波段扫描数次取样平均,

干燥压缩 N_2 吹扫光路,DTGS 检测。

测量后用干燥的 N_2 将四氯化硅反压出样品池,并立即用 10% HF 酸润洗样品池,烘干,放置于干燥器中,可重复使用。

3 结果与讨论

3.1 红外谱图及分析

通过测量得到高纯四氯化硅红外光谱如图 3 所示。

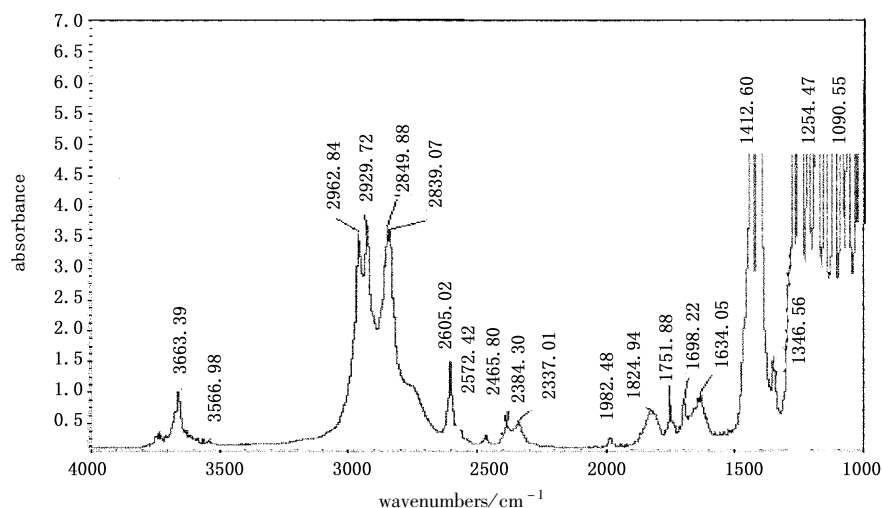


图3 四氯化硅样品图谱

美国 Merck 公司生产的标准品 $SiCl_4$ (99.9999%) 红外光谱如图 4 所示。

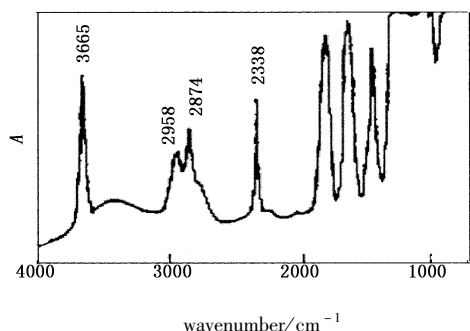


图4 美国 Merck 公司生产的 $SiCl_4$ 红外光谱^[6]

3.2 红外光谱图剖析

图谱中可通过吸收的特征区进行物质的辨别。正四面体结构的四氯化硅分子有四个基频振动模式,其中两种振动模式已经超出了图中的波长范围。但图 3 中 1500 cm^{-1} 以下的那些强吸收带分别为四氯化硅中基频和倍频吸收带。

据文献报道^[6],美国 Merck 公司生产的 $SiCl_4$ 红外光谱图中,在 $3665, 2958, 2847, 2338, 2048\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收带分别为四氯化硅中的 $-OH$ 、 $-CH$ 、溶解 HCl、溶解 CO_2 和 COS 等杂质官能团的吸收。

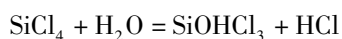
通过两个红外光谱图对比分析发现在 2257 cm^{-1} 中均未出现吸收带,据文献报道^[6],该处是 $SiHCl_3$ 的特征吸收带,因此可以断定新工艺下的样品中不含有三氯氢硅。

样品四氯化硅红外光谱中,在 $3663, 2970 \sim 2925, 2830 \sim 2860, 2337, 2605 \sim 2572, 1540 \sim 1630, 1750 \sim 1825\text{ cm}^{-1}$ 分别是 $-OH$ 、 CH -aliphatic (脂肪族)、溶解 HCl、溶解 CO_2 、 $R-SH$ 、酰胺类、 Si_2OCl_6 等杂质官能团的吸收。

3.3 羟基 $-OH$ 的定量分析

含氢杂质是高纯四氯化硅分析中所关心的问题。

当四氯化硅与空气接触就会与其中的水分反应,其反应方程式如下:



反应生成的 $SiOHCl_3$ 中含有 $-OH$, 因此在 $3700 \sim 3600\text{ cm}^{-1}$ 的红外吸收区域就会有 $-OH$ 的振动吸收峰。若研究 $-OH$ 的吸光度并确定其含量,最好是能够得到 $SiOHCl_3$ 的纯物质,并将其加入到四氯化硅中测定其吸光度进行定量。但是 $SiOHCl_3$ 这种纯物质很难获得,而且四氯化硅极易水解,既使得到了纯物质也得不到良好的分析效果。

为了对 $-OH$ 进行定量分析,选用四氯化硅极性相似的物质 CCl_4 做基体溶剂以及具有对称结构的三苯基硅醇^[6]作为标准物质,分别配置 0.01 mg/mL 、 0.03 mg/mL 、 1 mg/mL 三苯基硅醇标准系列溶液对 $-OH$ 进行定量分析。得到如图 5 所示三苯基硅醇的红外光谱图。

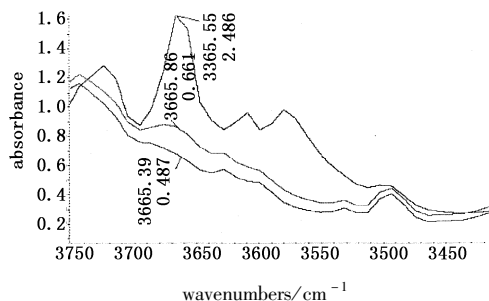


图5 三苯基硅醇的红外光谱图

在 $3700 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ 之间选择 3665 cm^{-1} 处的特征吸收峰为羟基定量振动峰。

浓度及吸光度值如表 1 所示。

表1 -OH 的浓度及吸光度

项目	浓度/($\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)	吸光度
1	0.01	0.487
2	0.03	0.661
3	1	2.486

以浓度 (mol/L) 为横坐标, 吸光度 A 为纵坐标作直线, 如图 6 所示。

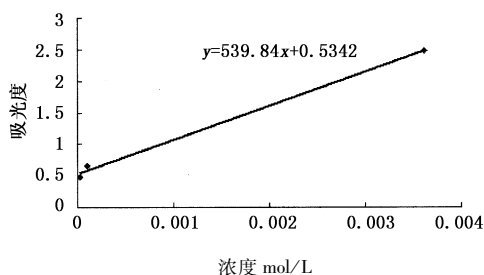


图6 -OH 浓度与吸光度直线

浓度与吸光度值所得线性关系为 $Y = 539.84 X + 0.5342$, 斜率 $k = 539.84$, 相关系数为 0.9963。

根据吸光度与浓度的计算公式:

$$A = \varepsilon bc$$

其中, A 为吸光度; ε 为吸光系数; b 为红外池子的长度, cm ; c 为样品浓度, mol/L 。

由于 $k = \varepsilon b$, 本次试验液体池长度 $b = 5 \text{ cm}$, 代入求得:

$$\varepsilon = 108 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

与文献[6]中报道的范围 $\varepsilon = 93 \sim 160$ 相吻合。

运用该方法, 若样品中 $-\text{OH}$ 的吸光度 $A = 1.0$, 通过计算即可得到样品中羟基的含量, 从而实现了羟基的定量分析。

对于红外光谱中所出现的其他有机杂质, 今后亦可以通过寻找适合的标准物质, 采用标准加入法逐一分析。

4 结论

采用 FT-IR FTS4000 红外光谱仪在 $4000 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ 波段内对高纯四氯化硅样品进行光谱测量, 通过美国 Merck 公司标准品四氯化硅 (99.9999%) 红外光谱图和样品四氯化硅红外光谱对比, 样品中在 2257 cm^{-1} 中均未出现吸收带, 可断定样品中没含有三氯氢硅; 在 $3663, 2970 \sim 2925, 2830 \sim 2860, 2337, 2605 \sim 2572, 1540 \sim 1630, 1750 \sim 1825 \text{ cm}^{-1}$ 有吸收带, 可以分析其分别为 $-\text{OH}$ 、 $\text{CH}-\text{aliphatic}$ (脂肪族)、溶解 HCl 、溶解 CO_2 、 $\text{R}-\text{SH}$ 、酰胺类、 Si_2OCl_6 等杂质官能团的吸收; 针对样品四氯化硅光谱图中 $3700 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ 之间 $-\text{OH}$ 的吸收带, 选用极性相似的化学物质 CCl_4 做基体, 三苯基硅醇做标准物质, 对基团 $-\text{OH}$ 进行了定量分析和计算, 标准曲线相关系数 r 为 0.9963, 实现了 $-\text{OH}$ 定量分析。

参考文献:

- [1] 朱新芳, 李卜森. FT-IR 法测量高纯四氯化硅中的微量三氯氢硅[J]. 光谱学与光谱分析, 1994, (2): 35-38.
- [2] 中华人民共和国电子工业部标准 SJ 2593 ~ 2595 - 85 高纯四氯化硅[S]. 1985 年.
- [3] 陈文生. 一种经济简便的红外密封池的研制[J]. 光谱与光谱分析, 2002, (1): 171-173.
- [4] 吴谨光. 近代傅里叶变换红外光谱技术及应用[M]. 北京: 科学技术文献出版社, 1994, 12.
- [5] 高志国, 等. 用 KBr 压片代替晶体盐窗绘制红外光谱图方法的探讨[J]. 光谱仪器与分析 2005, (3): 43-47.
- [6] Thomas Y Kometani, et al. Infrared spectrophotometric determination of hydrogen-containing impurities in silicon tetrachloride[J]. Anal. Chem., 1987, 59: 1089-1010.