团体标准

硅多晶用包装袋内表面杂质含量测定

电感耦合等离子体质谱法

编制说明

（讨论稿）

亚洲硅业（青海）股份有限公司

二〇二四年十二月

1. **工作简况**
2. **项目的必要性简述**

硅多晶是碳中和、碳达峰政策战略的重要环节，随着国家政策的进一步明确，硅材料行业的发展也逐步趋于成熟，硅材料行业的发展关键是绿色环保。硅多晶是半导体材料中使用最广泛的材料，而硅材料对空气的敏感性十分高，很容易受到污染和氧化，所以在储存和运输中需要进行精心的保护。目前每吨多晶硅包装需要PE包装袋200个，据硅业分会和CPIA数据显示，预计2023年我国多晶硅产能可达240万吨，每年需要塑料包装袋多达4.8亿个，目前国内包装袋产能供应充足，但其洁净度的关注变得越来越重要。为了探究包装袋的金属杂质对多晶硅质量的影响，包装袋检测结果的准确性至关重要。

 包装袋的内表面直接与硅多晶接触，内表面金属杂质含量太高，会影响硅多晶的表面金属杂质，污染硅料品质，导致硅多晶的电学性能等降低，因此对于包装袋的验收，内表面金属杂质是必检项目，电感耦合等离子体质谱法因其方法成熟，检测下限低，准确度高，广泛用于硅多晶包装袋的内表面金属杂质的检测。目前行业内的企业都采用电感耦合等离子体质谱法检测硅多晶包装袋内表面的金属杂质，但缺乏统一的执行标准，该标准的制定有利于提高行业内对包装袋的质量把控，促进硅多晶行业的发展。

**2、任务来源**

根据《关于下达2024年第六批协会团体标准制修订计划的通知》(中色协科字〔2024)92号)的要求，本项目计划编号为2024-064-T/CNIA，项目名称为：硅多晶用包装袋内表面杂质含量的测定 电感耦合等离子体质谱法 ，牵头起草单位为亚洲硅业（青海）股份有限公司。要求于2025年完成。

**3、主要参加单位和工作成员及其所做工作**

**3.1 主要参加单位情况**

项目牵头单位亚洲硅业（青海）股份有限公司秉承“推广光伏产业、发展绿色能源”的时代责任感，利用青海当地丰富的水电和光照资源，扎根西部，以降低光伏发电成本，提高光伏产品质量为己任，引进国际先进的改良西门子法，建设年产20000多吨高纯多晶硅生产项目。公司“工艺创新为核心，持续提高产品质量的质量管理模式”于2018年7月获得青海省政府质量奖。公司所属分析中心拥有三十万级、十万级、千级、局部百级的洁净分析环境，检测设备齐全，在化学检测领域拥有电感耦合等离子体质谱仪、电感耦合等离子体光谱仪、气相色谱仪、气相质谱联用仪、傅立叶变换红外光谱仪、傅立叶变换低温红外光谱仪、红外碳硫分析仪、手持式X荧光光谱仪、单点少子寿命测试仪、正置金相显微镜、自动烟尘（气）测试仪等先进的进口检测设备为公司的原料、中控样品及成品的检测和质量保证提供了可靠性及先进的硬件保障。同时分析中心在2013年5月被青海省政府授予“青海省多晶硅重点实验室”并于同年8月获得中国合格评定国家认可委员会实验室认可证书。

**3.2 主要工作成员所负责的工作情况**

本标准主要起草人及工作职责见表1。

表1 主要起草人及工作职责

|  |  |
| --- | --- |
| 起草人 | 工作职责 |
|  | 负责标准的工作指导、组织协调及标准编制 |
|  | 负责标准及编制说明的编制 |
|  | 负责标准文件编辑的审核，组织协调各单位讨论研究 |
|  | 负责搜集整理国内外硅多晶用包装袋技术指标信息，整理征求意见并反馈，协助编写编制说明 |
|  | 提供理论支撑，反馈标准意见 |

**4、主要工作过程**

**4.1起草阶段**

自任务下达后，2024年6月亚洲硅业（青海）股份有限公司成立了《硅多晶用包装袋内表面杂质含量测定 电感耦合等离子体质谱法》标准起草小组，项目小组根据标准制定的原则，立即开展了相关国内外资料、标准的整理和研讨工作。同时组织相关技术人员进行了测定分析方法的实验工作，初步确立了操作步骤的优化、操作的改进，以提升分析结果的稳定性，进一步对标准进行修订。最终按照方法标准的编制原则、框架要求和国家的法律法规，编制完成国家标准《硅多晶用包装袋内表面杂质含量测定 电感耦合等离子体质谱法》讨论稿。

**4.2征求意见阶段**

**4.3 送审阶段**

**4.4 报批阶段**

1. **标准编制原则和确定标准主要内容的论据**

**1、标准编制原则**

本标准按照GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》和GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第4部分： 试验方法标准》的要求进行编写。标准中简述了方法提要，确定了测定范围、所用试剂、样品、试验步骤、试验数据处理等技术内容。

**2、确定标准主要内容**

**2.1原理**

将包装袋制成一定体积的试样袋后，装入一定体积5%的硝酸溶液，溶解其表面金属杂质，用电感耦合等离子体质谱仪测定浸泡后溶液内各金属杂质的含量。

**2.2检测元素确定**

参考太阳能级和电子级多晶硅表面金属杂质元素的检测（Fe、Cr、Ni、Cu、Zn、Na、Al、K、Ca、W、Co、Ti、Mo），结合实际多晶硅产品硼元素和磷元素的影响，检测元素初步确定为：Fe、Cr、Ni、Cu、Zn、Na、Al、K、Ca、W、Co、Ti、Mo、B、P 15个元素。

**2.3浸取酸比例确定实验**

表2 浸取酸比例确定实验

|  |  |
| --- | --- |
| **实验方法** | 元素含量（pg/cm2） |
| **样品编号** | **Fe** | **Cr** | **Ni** | **Cu** | **Zn** | **Na** | **Al** | **K** | **Ca** | **W** | **Co** | **Ti** | **Mo** | **B** | **P** | **表金属总和** |
|  A:2%硝酸振摇1min后检测 | 样1 | 0.881 | 0.152 | 0.098 | 0.562 | 46.91 | 0.188 | 1.763 | 0.103 | 3.251 | 0.631 | 0.000  | 0.375 | 0.000  | 0.089 | 10.11 | 65.1  |
| 样2 | 0.894 | 0.142 | 0.081 | 0.536 | 46.02 | 0.438 | 1.375 | 0.100  | 3.382 | 0.598 | 0.000  | 0.250  | 0.000  | 0.063 | 11.75 | 65.6  |
| 样3 | 0.906 | 0.138 | 0.085 | 0.544 | 45.81 | 0.438 | 1.719 | 0.098  | 3.810 | 0.656 | 0.000  | 0.313 | 0.000  | 0.094 | 10.80  | 65.4  |
|  B：5%硝酸振摇1min后检测 | 样1 | 0.818 | 0.162 | 0.102 | 0.653 | 58.88 | 0.300  | 0.875 | 0.100  | 7.375 | 0.824 | 0.000  | 0.271  | 0.000  | 0.121 | 14.69 | 85.2  |
| 样2 | 0.806 | 0.153 | 0.113 | 0.638 | 63.23 | 0.300  | 1.125 | 0.100  | 6.063 | 0.813 | 0.000  | 0.250  | 0.000  | 0.134 | 13.63 | 87.4  |
| 样3 | 0.794 | 0.149 | 0.105 | 0.681 | 62.41 | 0.300  | 1.000  | 0.113  | 6.219 | 0.836 | 0.000  | 0.253  | 0.000  | 0.119 | 14.16 | 87.1  |
| C：10%硝酸振摇1min后检测 | 样1 | 0.75 | 0.136 | 0.223 | 1.233  | 51.19 | 0.313 | 1.313 | 0.103  | 8.250  | 1.813 | 0.000  | 0.263  | 0.000  | 0.232 | 14.31 | 80.1  |
| 样2 | 0.742 | 0.144 | 0.246 | 1.320  | 50.00  | 0.306 | 1.438 | 0.099  | 7.188 | 1.250  | 0.000  | 0.268  | 0.000  | 0.216 | 15.75 | 79.0  |
| 样3 | 0.732 | 0.151 | 0.241 | 1.298  | 50.59 | 0.328 | 1.375 | 0.100  | 7.719 | 1.531 | 0.000  | 0.250  | 0.000  | 0.243 | 16.03 | 80.6  |

从表2可以看出，经A比例（2%硝酸）浸取的样品，锌、钙、磷等元素稍微偏低；B（5%硝酸）和C（10%硝酸）比例检测结果无明显差距，综合考虑采用B（5%硝酸）比例进行检测。

**2.4浸取时间确定实验**

表3 浸取时间确定实验

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **实验方法** | **样品编号** | **Fe** | **Cr** | **Ni** | **Cu** | **Zn** | **Na** | **Al** | **K** | **Ca** | **W** | **Co** | **Ti** | **Mo** | **B** | **P** | **表金属总和** |
| 5%硝酸振摇1min后检测 | 样1 | 0.430  | 0.121  | 0.161  | 0.112  | 70.375  | 0.838  | 2.250  | 0.100  | 8.750  | 0.000  | 0.000  | 0.250  | 0.000  | 1.563  | 19.313  | 104  |
| 样2 | 0.446  | 0.103  | 0.176  | 0.109  | 69.500  | 0.725  | 2.188  | 0.100  | 9.938  | 0.000  | 0.000  | 0.313  | 0.000  | 1.632  | 22.750  | 108  |
| 样3 | 0.451  | 0.132  | 0.188  | 0.123  | 69.938  | 0.831  | 2.219  | 0.100  | 9.344  | 0.000  | 0.000  | 0.281  | 0.000  | 1.552  | 21.031  | 106  |
| 5%硝酸振摇5min后检测 | 样1 | 0.462  | 0.142  | 0.204  | 0.153  | 68.650  | 0.625  | 3.250  | 0.438  | 9.688  | 0.000  | 0.000  | 0.295  | 0.000  | 2.063  | 20.125  | 106  |
| 样2 | 0.474  | 0.135  | 0.222  | 0.143  | 65.000  | 0.651  | 3.020  | 0.412  | 9.750  | 0.000  | 0.000  | 0.300  | 0.000  | 2.250  | 19.375  | 102  |
| 样3 | 0.452  | 0.126  | 0.212  | 0.136  | 67.825  | 0.638  | 3.156  | 0.398  | 8.219  | 0.000  | 0.000  | 0.298  | 0.000  | 1.998  | 18.250  | 102  |
| 10%硝酸振摇10min后检测 | 样1 | 0.625  | 0.136  | 0.234  | 0.231  | 70.690  | 0.690  | 2.438  | 0.512  | 8.188  | 0.000  | 0.000  | 0.321  | 0.000  | 1.553  | 16.320  | 102  |
| 样2 | 0.631  | 0.142  | 0.256  | 0.233  | 71.563  | 0.704  | 2.250  | 0.489  | 8.938  | 0.000  | 0.000  | 0.318  | 0.000  | 1.621  | 14.813  | 102  |
| 样3 | 0.622  | 0.151  | 0.244  | 0.212  | 71.126  | 0.721  | 2.411  | 0.501  | 8.063  | 0.000  | 0.000  | 0.320  | 0.000  | 1.574  | 19.563  | 106  |

从表3可以看出，浸取时间不同，各元素检测结果无明显差距，说明浸取时间对检测结果无明显影响，综上应采用浸取1min后检测。

**2.5检出限确认**

按照5%硝酸的比例，在相同条件下参考样品前处理方式后检测空白内各杂质元素含量。

表4 各元素检出限确认

|  |  |
| --- | --- |
| **编号** | **元素含量（pg/cm2）** |
| Fe | Cr | Ni | **Cu** | **Zn** | **Na** | **Al** | **K** | **Ca** | **W** | **Co** | **Ti** | **MO** | **B** | **P** |
| 1 | 0.0050  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.011  | 0.064  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  |
| 2 | 0.0050  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.013  | 0.069  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  |
| 3 | 0.0050  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.013  | 0.074  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  |
| 4 | 0.0050  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.012  | 0.069  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  |
| 5 | 0.0060  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.011  | 0.069  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  |
| 6 | 0.0060  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.011  | 0.069  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  |
| 7 | 0.0060  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.013  | 0.069  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  |
| 8 | 0.0060  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.013  | 0.069  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  |
| 9 | 0.0050  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.012  | 0.069  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  |
| 10 | 0.0060  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.011  | 0.067  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  |
| 11 | 0.0060  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.011  | 0.064  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  |
| 平均值 | 0.0055  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.012  | 0.068  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  |
| 标准偏差 | 0.00052  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00094  | 0.0027  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  |
| 检出限（pg/cm2） | 9.79E-05 | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 1.77E-04 | 5.12E-04 | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  |

综合上述空白检测数据，各元素检出限为0pg/cm2左右，结合目前行业在用的安捷伦、PE品牌的ICP-MS设备检测精度10ppt，综合拟定各元素检出限为1pg/cm2。

**2.6方法的精密度验证**

由亚洲硅业（青海）股份有限公司组织《硅多晶用包装袋内表面杂质含量测定 电感耦合等离子体质谱法》实验室间比对，评价硅多晶用包装袋内表面杂质含量的重复性，作为标准的精密度要求。亚洲硅业（青海）股份有限公司准备样品寄送至各参编单位，并提供检测方式由其他参编单位进行测定。

1. **标准水平分析**

本标准的制定填补了国内硅多晶包装袋表面金属检测的空白。

**四、与我国有关的现行法律、法规和相关强制性标准的关系**

本标准属于硅多晶生产行业硅多晶用包装袋表面杂质含量的测定方法标准，与现行法律、法规和相关标准相协调、无冲突。本标准属于首次制定标准。

**五、重大分歧意见的处理经过和依据**

编制组根据起草前确定的编制原则进行了标准起草，标准起草小组前期进行了充分的准备和调研，并做了大量调查论证、信息分析和实验工作，在主要技术内容上，行业内取得了较为一致的意见，标准起草过程中未发生重大分歧意见。

**六、标准作为强制性标准或推荐性标准的建议及其理由**

本标准为硅多晶用包装袋表面金属杂质含量的测定方法标准，适用于包装袋表面金属杂质的测定，建议本标准作为推荐性团体标准发布实施。

**七、贯彻标准的要求和措施建议（包括组织措施、技术措施、过渡办法等内容）**

**八、采用国际标准和国外先进标准的情况**

本标准制定过程中未采用国际标准或国外先进标准。

1. **代替或废止现行有关标准的建议**

**十、其他应予说明的事项**

无。

 标准编制组

 2024年12月