

高纯铌化学分析方法
痕量杂质元素含量测定 辉光放电质谱法

编制说明

北京有色金属研究总院

2012年6月

高纯铼化学分析方法 痕量杂质元素含量测定 辉光放电质谱法

一、任务来源及计划要求

1. 任务来源

根据中国有色金属标准化技术委员会有色标委【2011】19号文件的任务要求，由北京有色金属研究总院负责制定《高纯铼化学分析方法 痕量杂质元素含量测定 辉光放电质谱法》分析方法行业标准，金川新材料科技股份有限公司和东方电气集团峨嵋半导体材料有限公司参与起草，在2012年内完成。

2. 制定单位概况

北京有色金属研究总院近60年的发展，共开展了7000余项课题研究，获科研成果4000余项，其中省部级以上成果1000余项，授权专利和制订国家及行业标准1500余项。当前，主要从事微电子与光电子材料、新能源材料、有色金属特殊功能材料、有色金属结构材料与制备加工技术、有色金属选矿冶金技术、特种装备研制、有色金属材料分析与测试、有色金属情报与软科学等多层次多领域的工程化技术研究开发与服务。总院所属分析测试中心公司检测设备齐全，在化学检测领域拥有辉光放电质谱仪、等离子体质谱仪、直流电弧原子发射光谱仪、等离子发射光谱仪、原子吸收光谱仪、紫外分光光度仪、X荧光光谱仪和气体元素分析仪等多种微量、痕量分析仪器，产品分析检测体系完善，具备完成多种高纯元素材料分析检测的能力，并多次主持和参与国家及行业有关标准的制定和修订。

二、编制过程

1. 分析方法标准编制原则

制定高纯铼化学分析标准一方面应满足现行产品标准技术参数检测需要，正确反映我国高纯材料生产的实际质量水平，另一方面应考虑我国现阶段分析检测水平的实际和世界先进技术发展的趋势，正确兼顾技术先进性、经济合理性的统一。

2. 主要工作过程和工作内容

2011年有研总院测试所成立了辉光放电质谱行业标准制定项目小组，项目小组根据标准在制定中遵循的原则，为保证标准制定工作质量，进行了如下分工：

- 现有痕量分析方法概况调研；
- 方法实验研究，编制实验研究报告；
- 征求相关方的修订意见，确定和委托复验单位；

项目小组随即开展了有关资料、信息收集和调研工作，初步确立了采用先进的辉光质谱法分析高纯铼技术可行，该法具有多元素快速分析特点，样品处理简单，直接分析，大大减少试剂污染，分析灵敏度高，杂质的最低检测限甚至可达到 $1\sim 5\times 10^{-7}\%$ ，是高纯金属和半导体材料最理想的成分检测方法，并在实验研究基础上进一步确立了方法标准的技术要素、仪器参数和性能指标等，于 2012 年 6 月完成标准征求意见稿，在沈阳进行了讨论（或预审）。

三、标准制订的主要内容与论据

1. 杂质检测方法的确定

确立了采用高分辨度的辉光放电质谱法来完成高纯铼的分析检测。该方法具有一定技术先进性，与国际接轨。目前应用较多的电感耦合等离子体质谱法通常只能满足 5N 纯度高纯铼的检测，如需进行更高纯度的检测，对分析环境和试剂提出了很高的要求，分析流程相对较长，样品处理较复杂，不能分析非金属杂质等诸多缺点使其难以满足现代快速检测的需求。

2. 化学成分及测定范围

标准适用于高纯铼中近 73 种元素的测定，可满足 7N 高纯铼的检测。

测定范围：辉光质谱仪器具有高分辨、多元素测定、测定范围广等特殊本领，可完成高纯铼中微量及痕量杂质测定。

3. 标准主要技术内容

本标准文本按照 GB/1.1-2009《标准化工作导则 第 1 部分：标准的结构和编写规则》。

标准中简述了测定方法原理，确定了测定范围、所用试剂、制样要求、仪器测定条件及校验、质量同位素干扰和选择、分析操作步骤、数据处理、以及分析方法评价（RSD）等技术内容。

四、主要技术参数说明

4.1 分析样品制备。样品制成圆饼状，要求表面平整光滑。

4.2 GD-MS 仪器参数。按照常规方法选择辉光放电质谱仪（GD-MS）的仪器测定条件，见表 1

表 1 Element GD-MS 测定参数

离子源参数	电流	载气流量	冷却温度
	30mA	430mL/min	15℃

4.3 同位素及分辨率选择

表 2 测定同位素及分辨率

元 素	同位素 质量数	分辨率	元 素	同位素 质量数	分辨率	元 素	同位素 质量数	分辨率
Li	7	中分辨	Ge	72	高分辨	Pr	141	中分辨
Be	9	中分辨	As	75	中分辨	Nd	146	中分辨
B	11	中分辨	Se	82	高分辨	Sm	147	中分辨
F	19	中分辨	Br	79	高分辨	Eu	153	中分辨
Na	23	中分辨	Rb	85	中分辨	Gd	157	中分辨
Mg	24	中分辨	Sr	88	中分辨	Tb	159	中分辨
Al	27	中分辨	Y	89	中分辨	Dy	163	中分辨
Si	28	中分辨	Zr	90	中分辨	Ho	165	中分辨
P	31	中分辨	Nb	93	中分辨	Er	166	中分辨
S	32	中分辨	Mo	95	中分辨	Tm	169	中分辨
Cl	35	中分辨	Ru	101	中分辨	Yb	174	中分辨
K	39	高分辨	Rh	103	中分辨	Lu	175	中分辨
Ca	44	中分辨	Pd	105	中分辨	Hf	178	中分辨
Sc	45	中分辨	Ag	109	中分辨	Ta	181	中分辨
Ti	48	中分辨	Cd	114	中分辨	W	182	中分辨
V	51	中分辨	In	115	中分辨	Os	192	中分辨
Cr	52	中分辨	Sn	118	中分辨	Ir	193	中分辨
Mn	55	中分辨	Sb	121	中分辨	Pt	195	中分辨
Fe	56	中分辨	Te	128	中分辨	Au	197	高分辨
Co	59	中分辨	I	127	中分辨	Hg	198	高分辨
Ni	60	中分辨	Cs	133	中分辨	Pb	208	中分辨
Cu	63	中分辨	Ba	138	中分辨	Bi	209	中分辨
Zn	68	中分辨	La	139	中分辨	Th	232	中分辨
Ga	69	中分辨	Ce	140	中分辨	U	238	中分辨

4.4 根据被测杂质元素的质量含量，最后采集的两个测量数据需要满足表 3 的要求。

表 3 测试数据稳定性要求

分析含量范围/(mg/kg)	相对标准偏差/%
>2~5	5
>0.6~2	10
>0.2~0.6	20
>0.06~0.2	30
>0.02~0.06	40
0.005~0.02	50

4.5 重复性和再现性条件下的相对允许偏差

表 4 重复性和再现性

分析含量范围	重复性条件下的相对允许偏差 /%	重复性条件下的相对允许偏差 /%
>2000~5000 $\mu\text{g}/\text{kg}$	5	10
>600~2000 $\mu\text{g}/\text{kg}$	10	20
>200~600 $\mu\text{g}/\text{kg}$	20	40
>60~200 $\mu\text{g}/\text{kg}$	30	60
>20~60 $\mu\text{g}/\text{kg}$	40	80
5~20 $\mu\text{g}/\text{kg}$	50	100

五、验证的情况与结果

本分析标准实验研究结果见实验的技术报告，第二和第三方验证由金川新材料科技股份有限公司东方电气集团峨嵋半导体材料有限公司院负责完成。

六、与国外同类标准水平的对比分析

近二十年来，世界范围内开始普遍采用质谱分析技术进行高纯材料杂质分析，ICP-MS 技术目前已经成熟，GD-MS 技术开始进入实际应用，由于它是一种固体直接进样分析技术，大大减少了因使用化学试剂而引入的样品污染，提高了分析准确度，因此是一项更为可靠的先进技术。但从调研相关方法标准的制定情况看，多数国家并没有制定相应的行业标准和国家标准，而通常是企业自己的标准。目前国内外尚无辉光放电质谱测定高纯铼的分析方法标准。

本 GD-MS 方法标准相对于电感耦合等离子体质谱和光谱分析方法等标准，具有分析元素多，测定下限低、分析范围广，检测速度快等优点，是世界上普遍认可进行高纯金属和半导体材料化学成分分析的先进技术手段。该分析标准的制定代表了世界先进水平，其实施将积极促进我国高纯金属材料工业的技术发展。

七、与现行法规、标准的关系

本标准适用于5N~7N高纯铼中杂质的测定。本标准符合国家现行的有关法律、法规的规定。本标准属于首次制定标准，与现行标准无冲突。

八、实施标准的要求和措施的建议

本项辉光放电质谱分析标准代表了高纯材料分析技术发展的新水平，但由于该项技术在

国内应用时间并不长，研究仍有待进一步深入和发展。本标准只针对采用辉光放电型的质谱分析仪进行高纯铼分析时提出了一些通用性准则，可能因仪器设备型号、硬件参数设定不同以及具体使用情况的差异，在样品检测结果上会有一定的差异，因此仍需要操作者进行相关技术细节的深入研究，以获得可靠性数据。

建议本标准作为推荐性标准实施。并希望该标准在应用中能多加强同行间的技术交流，共同解决实践中出现的技术问题，使标准不断完善。

九、其他要说明的事项

无。

十、参考资料清单

[1] GB/T1.1-2000 标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写。