高纯钼化学分析方法

痕量杂质元素的测定

辉光放电质谱法

**编 制 说 明**

(审定稿)

国标（北京）检验认证有限公司

2020年10月

《**高纯钼化学分析方法 痕量杂质元素的测定 辉光放电质谱法**》

**行业标准编制说明**

一、工作简况

1、项目的必要性简述

高纯钼主要应用于制备金属靶材或合金靶材，高纯钼溅射靶材由于其杂质含量极少、化学纯度很高，从而可形成更高品质的薄膜材料，现已广泛用于制造薄膜晶体管液晶显示器(TFT-LCD)、半导体工业大规模集成电路的配线材料、光学玻璃、太阳能工业新型薄膜系太阳能电池等高新材料领域。据文献报道，日本大同公司采用电子束精炼法生产出了纯度达 6N 的金属钼材，这种钼材中的金属杂质和气体杂质的含量极低，并且具有易锻造、易轧制和易焊接等优点，比用粉末冶金法生产的金属钼具有更重要和更广泛的用途。目前发布的钼靶材产品标准YS/T1063-2015中规定的钼靶材纯度为99.95%~99.99%；据调查，我国行业内各主要生产企业也正研究开发更高纯度的金属钼产品。本项目的研究来源于有研集团牵头申请的2017年国家重点研发计划 《超高纯稀有/稀贵金属制备技术的研究》(项目编号：2017YFB0305400)。我公司承担了课题五《超高纯稀有/稀贵金属检测评价技术与标准研究》（项目编号：2017YFB0305405）。

目前我国现行钼化学成分分析方法标准系列GB/T4235.X-2013可满足4N纯度高纯钼的分析，但难以用于5N-6N及更高纯度钼的分析。辉光放电质谱法(GDMS)是目前对固体材料直接进行痕量和超痕量分析最有效的手段之一，近20年来得到了快速的发展。GDMS具有优越的检测限和宽动态线性范围的优点，而且样品制备简单、元素间灵敏度差异小、基体效应低，GDMS在高纯金属和半导体材料分析中越来越显示出它的优越性。因此，为了更好地配合5N-6N及以上高纯钼产品的研究开发，提高我国高纯钼产品的分析技术水平，有必要研究建立适用于5N-6N及更高纯度钼的分析方法和标准。进一步健全和完善了我国现行的高纯钼产品的评价。

本标准旨在建立高纯钼的辉光放电质谱分析方法。

2、适用范围

 本标准规定了高纯钼中72种痕量杂质元素的测定。本标准适用于高纯钼中72种痕量杂质元素的测定。

3、任务来源

根据工信部《工业和信息化部办公厅关于印发2018年第四批行业标准制修订计划的通知》（工信厅科[2018]73号）及有色金属工业协会《关于下达2018年第三批协会标准制修订计划的通知》（中色协科字[2018]165号）精神，行业标准《高纯钼化学分析方法 痕量杂质元素的测定 辉光放电质谱法》的制定工作由国标（北京）检验认证有限公司负责起草，项目计划编号为：2018-2036T-YS，计划完成年限2020年。

4、起草单位、起草人情况

国标（北京）检验认证有限公司是中国权威的第三方检验认证服务机构，隶属于北京有色金属研究总院，管理并运营着国家有色金属及电子材料分析测试中心（1983年由原国家科委批准建立）与国家有色金属质量监督检验中心（1985年由国家质量技术监督局批准建立）。中心于1992年通过计量认证(CMA)，2001年通过中国合格评定国家认可委员会（CNAS）认可，是我国金属及电子材料的权威检测机构，同时是我国有色金属行业分析测试标准的主要起草单位之一。

公司拥有一支基础理论扎实、实践经验丰富的研究和服务队伍，其中教授级高工15名，高级工程师39名，工程师26名。建立了以分析化学、材料力学与表面性能、显微组织结构、无损检测为核心的分析测试服务平台，具备了对产品开展多参数、多尺度、高精度、全成分范围检验评价的能力。拥有辉光放电质谱仪、电感耦合等离子体质谱仪、电感耦合等离子体光谱仪、原子吸收光谱仪、原子荧光光谱仪、超高压电子显微镜、大景深激光共聚焦显微镜、波长色散X射线荧光光谱仪等国内外先进仪器，仪器设备在国内实验室处于领先水平。在高纯金属的检测标准制修订中本单位积累了丰富的经验，已经颁布实施的高纯铜、高纯钛、高纯钽、高纯铌等高纯金属的辉光放电质谱法均由本单位负责起草。

标准编制组主要人员王长华、墨淑敏、胡芳菲等长期从事化学分析检测工作，尤其擅长电感耦合等离子体质谱、辉光放电质谱等设备的应用及方法开发，并在日常检测中积累了丰富的检测经验，能够保证该项目计划的顺利完成。

5、主要工作过程

5.1起草阶段

根据工业和信息化部标准计划项目（2018-2036T-YS）的安排要求，全国有色金属标准化技术委员会于2019年5月28日~30日在新疆乌鲁木齐组织召开了《高纯钼化学分析方法 痕量杂质元素的测定 辉光放电质谱法》标准的任务落实会，国标（北京）检验认证有限公司、甘肃精普检测科技有限公司、金堆城钼业股份有限公司、洛阳高科钼钨材料有限公司、昆明冶金研究院、江西省钨与稀土产品质量监督检验中心等多家单位的代表参加了会议。会议确定了由国标（北京）检验认证有限公司负责标准的起草工作，金堆城钼业股份有限公司、甘肃精普检测科技有限公司、昆明冶金研究院、江西省钨与稀土产品质量监督检验中心、洛阳高科钼钨材料有限公司等多家单位参与验证。

表1 起草单位和验证单位落实情况

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **序号** | **标准名称** | **含量范围/%** | **起草单位** | **验证单位** |
| 1 | 痕量杂质元素的测定 辉光放电质谱法 | 10µg/kg～5000µg/kg | 国标检验 | 金堆城钼业、国合、昆明冶金院、江西省钨与稀土质检中心、甘肃精普、洛阳钼业等 |

 国标（北京）检验认证有限公司接受任务后，成立了《高纯钼化学分析方法痕量杂质元素的测定辉光放电质谱法》标准研究小组，负责完成辉光放电质谱法测定高纯钼样品的相关条件实验及公共样品的测定。2019年8月，通过自筹准备了2个高纯钼锭，作为公共样品。

 2019年9月~12月，国标（北京）检验认证有限公司进行了大量试验，对样品前处理方法、测试参数等条件进行了优化，对实验数据进行整理。并于2019年12月4日～12月6日在广东省深圳市召开第一次工作会议，会上国标（北京）检验认证有限公司将项目的进展情况向参会的专家代表作了汇报，会上对研究报告进行了讨论。验证单位及与会专家积极提出宝贵意见，汇总各验证单位的意见，主要有以下几个方面：

 1）前期试验用样品完成了部分条件实验。

2）验证的统一样品均匀性达不到统一样要求，请金堆城钼业协助提供该含量范围的样品。

会议结束之后，国标（北京）检验认证有限公司标准编制小组根据讨论结果，对讨论稿进行修改完善，形成了《高纯钼化学分析方法痕量杂质元素的测定辉光放电质谱法》（征求意见稿）。

5.2 征求意见阶段

编制组通过发函、中国有色金属标准质量信息网上公开、会议等形式对《高纯钼化学分析方法痕量杂质元素的测定辉光放电质谱法》（征求意见稿）征询意见。

2020年9月22日～24日在湖南省长沙市召开有第二次工作会议，会上对《高纯钼化学分析方法 痕量杂质元素的测定 辉光放电质谱法》（征求意见稿）进行意见征询。来自15家单位的近30名代表参加会议，汇总各位专家提出意见主要如下：

1）完善新版标准编写要求；

2）在标准文本中增加附录。由6家实验室对2个不同水平的样品共同试验确定的精密度数据；

3）将汇总的意见逐一讨论落实。（具体意见见处理汇总表）

5.3 审定阶段（待补充）

二、标准编制原则

 本标准主要以钼产品标准要求为依据进行编制。标准的起草过程中遵循以下原则：

1）规范性原则：本标准是根据GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》和GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》的要求进行编写的；

2）先进性：本方法为首次制定，对高纯钼中Mg、Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mo、Nb、Zr、Sn、W、Pb、Na、Si、Ta等杂质元素全扫，且具有很低的检出限；

3）适用性：本标准能够反映当前国内生产高纯钼企业的技术水平，宜于应用，能够满足企业需求。

三、标准主要内容的确定依据

 本标准为初次制定，因此在标准的起草过程中主要对以下几个方面进行了确认：

1、检测项目

 钼产品标准规定了对高纯钼中Mg、Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Nb、Zr、Sn、W、Pb、Na、Si、Ta等元素含量的检测要求。当需方对产品的化学成分有特殊要求时，还需要根据供需方进行商定。为了使建立的方法应用范围更广，结合辉光放电质谱仪的检测特点，标准拟对高纯钼中的以上元素进行全扫。

2、元素测定范围

结合高纯钼产品要求的需要，及辉光放电质谱的测定能力元素的测定范围为10 µg/kg~5000 µg/kg。

3、样品前处理

 高纯钼经过机械切割加工成合适尺寸的块状样品后，需要对样品的表面进行清洗。通常采用无水乙醇将加工过程中带入的有机物清除干净，然后采用无机酸清洗。分别试验了（1）浓硝酸、（2）盐酸、（3）王水、（4）硝酸(1+5)+氢氟酸(1+9)洗液进行清洗。试验结果表面采用硝酸(1+5)+氢氟酸(1+9)对样品表面清洗效果最好，不仅有效的清除了表面的污染，快速降低了待测表面金属杂质元素的残留。因此实验中用硝酸(1+5)+氢氟酸(1+9)依次清洗，然后用去离子水洗净，吹干或晾干后备用。

4、 仪器工作参数的确定依据

 仪器厂家不同，型号不同，所需的仪器参数不尽相同，但是在测试前必须通过调节满足灵敏度和分辨率的要求。对于使用ELEMENT GD探索高纯钼辉光放电质谱方法，研究结果表明要想获得准确的测定结果，必须通过参数调节使92Mo主体峰强度不小于1×109 cps，峰的对称性良好，且中分辨率达到4000，高分辨率达到10000左右。

5、 样品预溅射

 实验中发现，经过酸洗的样品表面在装样等操作步骤中仍然会导致钾、钠、硅、钙等元素偏高，通过需要经过一定时间的预溅射，才能使其测得的质量分数趋于稳定，因此本标准对预溅射进行了规定，可根据清洗的情况选择在以适当电流进行10 min~20 min的预溅射。（推荐25 mA）

 图 1 预溅射时间对杂质含量的影响图

6、 元素同位素及分辨率的确定依据

 采用辉光放电质谱测定高纯钼样品，大多数元素不存在基体干扰，因此只需要在中分辨率下选择丰度高的质量数进行测定即可。其中Cd同位素的质谱干扰如表2所示。8种天然同位素均受到钼基体带来的多原子离子的干扰。即使在高分辨率条件下也无法实现对Cd的测定。

表2

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 同位素 | 多原子离子干扰 | 同质异位素干扰 |
| 106Cd | 14N92Mo、12C94Mo | 106Pd |
| 108 Cd | 12C96Mo、13C95Mo、14N94Mo、 16O92Mo | 108Pd |
| 110 Cd | 12C98Mo、13C97Mo、14N96Mo、16O94Mo | 110Pd |
| 111 Cd( | 13C98Mo、14N97Mo、16O95Mo、 | - |
| 112 Cd | 12C100Mo、14N98Mo、16O96Mo、17OH95Mo | 112Sn |
| 113 Cd | 13C100Mo、16O97Mo、17OH96Mo | 113In |
| 114 Cd | 14N100Mo、16O98Mo、17OH97Mo | 114Sn |
| 116 Cd | 16O100Mo | 116Sn |

有些元素受到放电气体（氩气）形成的单原子或多原子离子的干扰，如K、Ge、Se、Br等需要在高分辨率下测定。有些元素会受到基体Mo元素与其它元素形成的多原子离子的干扰，需要在高分辨下测定，如92Mo++对46Ti,94 Mo++对47，96 Mo++对48Ti，98 Mo++对49Ti，100Mo++对50Ti造成干扰，综合考虑96 Mo++在高分辨条件下测定48Ti；93Nb受92 MoH、102Ru受100 MoHH。因此，综上各待测元素的同位素质量数及分辨率。如表3所示。

表3 测定同位素和分辨率选择

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 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 | Sm | 147 | 中分辨 |
| Be | 9 | 中分辨 | As | 75 | 中分辨 | Eu | 151 | 中分辨 |
| B | 11 | 中分辨 | Br | 79 | 高分辨 | Gd | 157 | 中分辨 |
| F | 19 | 中分辨 | Se | 82 | 高分辨 | Tb | 159 | 中分辨 |
| Na | 23 | 中分辨 | Rb | 85 | 中分辨 | Dy | 164 | 中分辨 |
| Mg | 24 | 中分辨 | Sr | 88 | 中分辨 | Ho | 165 | 中分辨 |
| Al | 27 | 中分辨 | Y | 89 | 中分辨 | Er | 166 | 中分辨 |
| Si | 28 | 中分辨 | Zr | 90 | 中分辨 | Tm | 169 | 中分辨 |
| P | 31 | 中分辨 | Nb | 93 | 高分辨 | Yb | 172 | 中分辨 |
| S | 32 | 中分辨 | Ru | 102 | 高分辨 | Lu | 175 | 中分辨 |
| Cl | 35 | 中分辨 | Rh | 103 | 中分辨 | Hf | 178 | 中分辨 |
| K | 39 | 高分辨 | Pd | 105 | 中分辨 | Ta | 181 | 中分辨 |
| Ca | 44 | 中分辨 | Ag | 107 | 高分辨 | W | 182 | 中分辨 |
| Sc | 45 | 中分辨 | In | 115 | 高分辨 | Re | 185 | 中分辨 |
| Ti | 48 | 高分辨 | Sn | 120 | 高分辨 | Os | 189 | 中分辨 |
| V | 51 | 中分辨 | Sb | 121 | 中分辨 | Ir | 191 | 中分辨 |
| Cr | 52 | 中分辨 | Te | 128 | 高分辨 | Pt | 195 | 中分辨 |
| Mn | 55 | 中分辨 | I | 127 | 中分辨 | Au | 197 | 中分辨 |
| Fe | 56 | 中分辨 | Cs | 133 | 高分辨 | Hg | 202 | 中分辨 |
| Co | 59 | 中分辨 | Ba | 136 | 高分辨 | Tl | 205 | 中分辨 |
| Ni | 60 | 中分辨 | La | 139 | 高分辨 | Pb | 208 | 中分辨 |
| Cu | 63 | 中分辨 | Ce | 140 | 高分辨 | Bi | 209 | 中分辨 |
| Zn | 66 | 中分辨 | Pr | 141 | 中分辨 | Th | 232 | 中分辨 |
| Ga | 71 | 中分辨 | Nd | 143 | 中分辨 | U | 238 | 中分辨 |

7、 精密度

依据以上实验条件，对1#、2#高纯钼样品进行15min的预溅射，平行测定7次。由于本标准为72个杂质元素全扫，测定数据较多，且很多杂质元素含量极低，因此选取了不同含量范围的4个元素进行了数据分析。见表4～表7。

表4 2#样品Al测定数据

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 测定元素 | 各试验室数据平均值Xi/(mg/kg)  | RSD/% | 均值的平均值X/(mg/kg) | (Xmax-Xmin)/X/% |
| 1 | Al27(MR) | 0.0151 | 18.6 | 0.1596 | 123.4 |
| 2 | 0.015  | 15.7 |
| 3 | 0.0200 | 11.0 |
| 4 | 0.0247 | 7.6 |
| 5 | 0.005  | 95.30  |
| 6 | 0.146 | 77.67 |

表5 1#样品Bi测定数据

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 测定元素 | 各试验室数据平均值Xi/(mg/kg)  | RSD/% | 均值的平均值X/(mg/kg) | (Xmax-Xmin)/X/% |
| 1 | Bi209(MR) | 0.0233 | 21.5 | 0.0178 | 129 |
| 2 | 0.023 | 24.0 |
| 3 | 0.0140 | 62.7 |
| 4 | 0.0194 | 39.2 |
| 5 | 0.002  | 58.05  |
| 6 | 0.025 | 19.73 |

表6 2#样品Nb测定数据

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 测定元素 | 各试验室数据平均值Xi/(mg/kg)  | RSD/% | 均值的平均值X/(mg/kg) | (Xmax-Xmin)/X/% |
| 1 | Nb93(HR) | 0.292 | 8.1 | 0.284 | 48.7 |
| 2 | 0.234 | 11.4 |
| 3 | 0.378 | 4.6 |
| 4 | 0.268 | 3.3 |
| 5 | 0.234  | 4.33  |
| 6 | 0.379 | 15.3 |

表7 2#样品Cu测定数据

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 测定元素 | 各试验室数据平均值Xi/(mg/kg)  | RSD/% | 均值的平均值X/(mg/kg) | (Xmax-Xmin)/X/% |
| 1 | Cu63(MR) | 0.142 | 17.7 | 0.118 | 111 |
| 2 | 0.138 | 13.0 |
| 3 | 0.124 | 6.1 |
| 4 | 0.066 | 13.0 |
| 5 | 0.039  | 8.24  |
| 1116 | 0.197 | 42.98 |

表8 2#样品Fe测定数据

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 测定元素 | 各试验室数据平均值Xi/(mg/kg)  | RSD/% | 均值的平均值X/(mg/kg) | (Xmax-Xmin)/X/% |
| 1 | Fe56(MR) | 0.350 | 4.3 | 0.326 | 85.9 |
| 2 | 0.341 | 5.0 |
| 3 | 0.360 | 6.1 |
| 4 | 0.429 | 2.1 |
| 5 | 0.060  | 14.09  |
| 6 | 0.149 | 19.65 |

表9 1#样品Ru测定数据

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 测定元素 | 各试验室数据平均值Xi/(mg/kg)  | RSD/% | 均值的平均值X/(mg/kg) | (Xmax-Xmin)/X/% |
| 1 | Ru102(HR) | 2.935 | 17.7 | 3.48 | 37.7 |
| 2 | 3.57 | 9.2 |
| 3 | 3.244 | 21.2 |
| 4 | 4.25 | 2.5 |
| 5 | 3.425  | 28.22  |
| 6 | 3.834 | 7.99 |

在数据分析的基础上，给出实验室之间分析结果再现性的相对偏差，见表10。

表10再现性条件下的允许相对偏差

|  |  |
| --- | --- |
| 元素含量范围*w /* (µg/kg) | 相对偏差/% |
| 10～50  | 200 |
| ＞50～300  | 150 |
| ＞300～1000  | 100 |
| ＞1000～5000  | 50 |

四、标准中涉及专利的情况

 本文件不涉及专利问题。

五、预期达到的社会效益等情况

辉光放电质谱法测定高纯钼中杂质元素的方法是初次制定的分析方法。该方法具有多元素同时测定、测定范围广、检出限低等特点，能够满足高纯钼产品标准的要求，符合我国现阶段的实际情况。

本文件与高纯钼产品标准相配合，对我国高纯钼的生产、贸易具有较强的指导作用，弥补了高纯钼分析方法的空白，对于促进我国钼产品的生产、贸易具有重要意义。

六、采用国际标准和国外先进标准的情况

6.1采用国际标准和国外先进标准的程度

 经查，国外无相同类型的国际标准。

6.2国际、国外同类标准的对比分析

经查，国外无相同类型的国际标准。

6.2与测试的国际样品、养鸡的有关数据对比情况

 无。

七、与现行法律、法规、强制性国家标准及相关标准协调配套情况

本文件与现行法律、法规和强制性国家标准没有冲突。

本文件与现行标准及制定中的标准无重复交叉情况。

八、重大分歧意见的处理经过和依据

编制组严格按既定编制原则进行编写，本文件起草过程中未发生重大的分歧意见。

九、标准作为强制性或推荐性标准的建议

建议该文件为推荐性行业标准，供相关组织参考采用。

十、贯彻标准的要求和措施建议

高纯钼的化学成分检测规定表述为按照供需双发商定的检测方法进行。建议高纯钼的生产和使用单位积极组织本文件的学习与宣贯，可向企业、公司和科研院校（所）推荐本标准。建议产品标准修订时将本文件作为化学成分检测的参照标准予以规定。

十一、废止现行有关标准的建议

本文件为新制定文件，不涉及其它文件的废止。

十二、其它应予说明的事项

无。

国标（北京）检验认证有限公司

项目编制组

 2020年10月