ICS 77.120.99

CCS H 17

YS

中华人民共和国有色金属行业标准

YS/T XXXX—XXXX

|  |
| --- |
|  |

高纯铟化学分析方法

第1部分：痕量杂质元素含量的测定 辉光放电质谱法

Methods for chemical analysis of high purity indium——Part 1：Determination of trace impurity elements contents——Glow discharge mass spectrometry

|  |
| --- |
| （送审稿） |
|  |

XXXX - XX - XX发布

XXXX - XX - XX实施

中华人民共和国工业和信息化部   发布

前 言

本文件按照GB/T1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

YS/T XXX《高纯铟化学分析方法》分为5个部分：

1. 第1部分：镁、铝、硅、硫、铁、镍、铜、锌、砷、银、镉、锡、铊、铅的测定 高质量分辨率辉光放电质谱法；
2. 第2部分：高纯铟中痕量元素的测定 电感耦合等离子体质谱法；
3. 第3部分：硅量的测定 硅钼蓝分光光度法；
4. 第4部分：锡量的测定 苯芴酮-溴代十六烷基三甲胺吸光光度法；
5. 第5部分：铊量的测定 罗丹明B吸光光度法。

本文件是对YS/T 981的第1部分进行的修订，与YS/T981.1-2014相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

* + - * 1. 检测元素种类从14种增加为73种；
				2. 检测下限部分元素修订为0.001μg/g；

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC 243）与全国半导体设备和材料标准化技术委员会材料分技术委员会（SAC/TC203/SC2）共同提出并归口。

本文件主要起草单位：国标（北京）检验认证有限公司。

本文件参与起草单位：株洲科能新材料股份有限公司、广东先导稀材股份有限公司、东方电气（乐山）峨半高纯材料有限公司、云南锡业集团（控股）有限责任公司、朝阳金美镓业有限公司、北京清质分析技术有限公司。

本部分主要起草人：刘红、金智宏、朱赞芳、谭秀珍、朱君、佘宗静、刘智鹏、陈丽诗、汪洋、李铭。

本文件及其所代替文件的历次版本发布情况为：

——2014年首次发布为YS/T 981.1-2014；

——本次为第一次修订。

高纯铟化学分析方法 第1部分：痕量杂质元素含量的测定

辉光放电质谱法

1. 范围

本文件规定了高纯铟中杂质元素含量的测定方法。

本文件适用于高纯铟中杂质元素含量的测定，测定范围见表1。

表1 测定范围

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 测定范围/μg/g | 元素 | 测定范围/μg/g | 元素 | 测定范围/μg/g | 元素 | 测定范围/μg/g | 元素 | 测定范围/μg/g |
| Li | 0.001~10 | V | 0.001~10 | Y | 0.001~10 | Ba | 0.001~10 | Hf | 0.001~10 |
| Be | 0.001~10 | Cr | 0.001~10 | Zr | 0.001~10 | La | 0.001~10 | Ta | 0.05~10 |
| B | 0.001~10 | Mn | 0.001~10 | Nb | 0.001~10 | Ce | 0.001~10 | W | 0.001~10 |
| F | 0.05~10 | Fe | 0.001~10 | Mo | 0.001~10 | Pr | 0.001~10 | Re | 0.001~10 |
| Na | 0.005~10 | Ni  | 0.001~10 | Ru | 0.001~10 | Nd | 0.001~10 | Os | 0.001~10 |
| Mg | 0.005~10 | Co | 0.001~10 | Rh | 0.001~10 | Sm | 0.001~10 | Ir | 0.001~10 |
| Al | 0.005~10 | Cu | 0.001~10 | Pd | 0.001~10 | Eu | 0.005~10 | Pt | 0.001~10 |
| Si | 0.005~10 | Zn | 0.001~10 | Ag | 0.001~10 | Gd | 0.001~10 | Au | 0.005~10 |
| P | 0.005~10 | Ga | 0.005~10 | Cd | 0.001~10 | Tb | 0.001~10 | Hg | 0.001~10 |
| S | 0.05~10 | Ge | 0.005~10 | In | 基体 | Dy | 0.001~10 | Tl | 0.001~10 |
| Cl | 0.05~10 | As | 0.005~10 | Sn | 0.001~10 | Ho | 0.001~10 | Pb | 0.001~10 |
| K | 0.05~10 | Br | 0.05~10 | Sb | 0.001~10 | Er | 0.001~10 | Bi | 0.001~10 |
| Ca | 0.005~10 | Se | 0.05~10 | I | 0.05~10 | Tm | 0.001~10 | Th | 0.001~10 |
| Sc | 0.001~10 | Rb | 0.001~10 | Te | 0.001~10 | Yb | 0.001~10 | U | 0.001~10 |
| Ti | 0.001~10 | Sr | 0.001~10 | Cs | 0.05~10 | Lu | 0.001~10 | - | - |

1. 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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

GB/T 14264 半导体材料术语

1. 术语和定义

GB/T 14264 《半导体材料术语》界定的术语和定义适用于本文件。

3.1

标准样品 standard sample

有证或具有溯源性的标准样品，用于测定获得待测元素的相对灵敏度因子。

1. 原理

 高纯铟样品作为放电阴极进行辉光放电，其表面原子被等离子体中带电粒子轰击发生溅射，溅射产生的原子被离子化后，离子束通过电场加速进入质谱仪进行测定。在每一待测元素选择的同位素质量处以预设的扫描点数和积分时间对应谱峰积分，所得面积为谱峰强度。无标准样品时，计算机根据仪器软件中的“典型相对灵敏度因子”自动计算出各元素的质量分数；有标准样品时，需通过与被测试样相同的分析条件、离子源结构以及测试条件下对标准样品进行独立测定获得相对灵敏度因子，应用该相对灵敏度因子计算出各元素的质量分数。

1. 试验条件

5.1温度：试验在18℃~24℃进行。

5.2湿度：不大于65%。

1. 试剂或材料

除非另有说明，在分析中仅使用确认为MOS级及以上的试剂，去离子水电阻率≥18 MΩ·cm。

6.1硝酸(*ρ*=1.42 g/mL)。

6.2 硝酸（1+1）。

6.3无水乙醇(*ρ*=0.789 g/mL)。

6.4高纯氮气（体积分数≥99.99%）。

6.5高纯氩气（体积分数≥99.999%）。

6.6高纯铟标准样品：待测杂质元素的含量在方法测定范围内，并尽量与待测样品杂质含量接近。

6.7背景空白样品：比待测样品杂质含量至少低一个数量级的高纯铟样品作为背景空白样品，检测仪器的背景空白。

6.8仪器检测器及质量数校正样品：高纯钽（*w*Ta≥99.99%）。

1. 仪器设备

 辉光放电质谱仪：质量分辨率不低于3000。测定时要求基体同位素115In电流值不小于1.6×10-10 A，峰形符合分辨率要求。用仪器检测器校正样品和仪器质量数校正样品（6.8）对仪器进行检测器校正和质量数校正。

1. 样品

8.1样品制备

样品尺寸应能放入辉光放电离子源内并且能够稳定地进行辉光放电。常规尺寸有片状和棒状，片状样品要求直径为12 mm ~60 mm，厚度为1mm ~20 mm，样品表面需保持光洁和平整；棒状样品要求直径为2 mm~3 mm、长约20 mm~23 mm。

8.2 样品清洗

在装样之前，试料的表面应通过腐蚀清洗：用无水乙醇（6.3）浸泡样品4 min~5min，清洗掉表面上的油污，用硝酸（6.2）腐蚀8 min~10 min，用水超声清洗8 min~10 min，冲洗10次，再用高纯氮气（6.4）吹干，待测。

1. 试验步骤

9.1 半定量分析

9.1.1 试样装入

将8中处理好的样品迅速装载到辉光放电离子源中，开启辉光放电，尽量缩短样品清洁表面在实验室环境的暴露时间。

9.1.2 同位素

各待测元素同位素见表2。

表2 各元素同位素

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **元素** | **同位素** | **元素** | **同位素** | **元素** | **同位素** | **元素** | **同位素** | **元素** | **同位素** |
| Li | 7 | V | 51 | Y | 89 | Ba | 136 | Hf | 177，178 |
| Be | 9 | Cr | 52 | Zr | 90 | La | 139 | Ta | 181 |
| B | 11 | Mn | 55 | Nb | 93 | Ce | 140 | W | 184 |
| F | 19 | Fe | 56 | Mo | 98 | Pr | 141 | Re | 187 |
| Na | 23 | Co | 59 | Ru | 102 | Nd | 142 | Os | 192 |
| Mg | 24 | Ni | 60 | Rh | 103 | Sm | 152 | Ir | 193 |
| Al | 27 | Cu | 63 | Pd | 106 | Eu | 153 | Pt | 195 |
| Si | 28 | Zn | 64 | Ag | 107 | Gd | 158 | Au | 197 |
| P | 31 | Ga | 69 | Cd | 111 | Tb | 159 | Hg | 202 |
| S | 32 | Ge | 73 | In | 115 | Dy | 164 | Tl | 205 |
| K | 39 | As | 75 | Sn | 119 | Ho | 165 | Pb | 208 |
| Cl | 35 | Br | 79 | Sb | 121 | Er | 166 | Bi | 209 |
| Ca | 44 | Se | 82 | I | 127 | Tm | 169 | Th | 232 |
| Sc | 45 | Rb | 85 | Te | 130 | Yb | 174 | U | 238 |
| Ti | 48 | Sr | 88 | Cs | 133 | Lu | 175 | / | / |

9.1.3 试样预溅射：

在正式采集数据前进行5 min~20 min的预溅射，去除样品表面污染；然后将辉光放电离子源溅射条件调节到表A中的分析条件。

9.1.4样品测量

在预分析溅射条件下开始辉光放电，仪器软件中的“典型相对灵敏度因子”用作被测元素的相对灵敏度因子，测定样品中痕量元素的含量。连续三次测量数据的相对标准偏差应满足表3，则应对测量数据进行确认，并计算最后3个测量数据的平均值。当具备空白样品时，应在与试样相同的条件下测量空白样品（6.7）。

9.2定量分析

9.2.1 相对灵敏度因子的测定

使用高纯铟标准样品（6.6）按9.1操作，在样品的同一个位置连续3次的测定数据满足表3要求时，取3次测定数据的平均值，按式（1）计算被测元素相对灵敏度因子(RSF)：

$RSF\_{\left({X}/{In}\right)}=\frac{w\_{（X）}×A\_{（X\_{i}）}×I\_{(In\_{j})}}{w\_{（In）}×A\_{(In)}×I\_{(X\_{i})}}$………………… (1)

式中：

RSF(X/In)——待测元素的相对灵敏度因子；

w(X)——元素X的质量分数，单位为微克每克（µg/g）；

A Xi——元素X的*i*同位素丰度；

IInj——元素In的*j*同位素谱峰强度，以每秒计数（cps）表示；

w（In）—— 基体元素In的质量分数定义为1.00×106，单位为微克每克（μg/g）；

AInj——In元素的*j*同位素丰度；

I Xi——待测元素的同位素谱峰强度，以每秒计数（cps）表示；

表3相对灵敏度因子测定、预溅射、等离子体稳定性试验所需的相对标准偏差

|  |  |
| --- | --- |
| 分析含量范围/μg/g | 相对标准偏差% |
| 0.001~0.01 | 100 |
| 0.01~0.05 | 50 |
| 0.05~0.5 | 30 |
| 0.5~5 | 20 |
| 5~50 | 10 |

9.2.2样品测量

按9.1操作步骤测量待测样品，连续三次测量数据的相对标准偏差应满足表3，则应对测量数据进行确认，并计算最后3个测量数据的平均值，利用9.2.1中所得相对灵敏度因子，计算样品中痕量元素的含量。

1. 试验数据处理

被测元素的含量以质量分数*w*(X/Ga)计，按式(2)计算：

$w\_{\left(X\right)}=RSF\_{({X}/{In})}×\frac{I\_{X}×A\_{In}}{A\_{X}×I\_{In}}×w\_{(In)}$...........................(2)

式中：

*w*(X/In)——待测元素的质量分数，单位为微克每克（µg/g）；

*RSF*(X/In)——待测元素的相对灵敏度因子；

*I*X——待测元素的同位素谱峰强度，以每秒计数（cps）表示；

*A*In——In元素的同位素丰度；

*A* X——待测元素的同位素丰度；

*I*In——In元素的同位素谱峰强度，以每秒计数（cps）表示；

*w*（In）—— 基体元素In的质量分数定义为1.00×106，单位为微克每克（μg/g）；

分析结果由计算机直接给出。元素含量一般以µg/g表示，依据GB/T 8170《数值修约规则与极限数值的表示和判定》，结果如小于0.01 µg/g，取小数点后一位有效数字；如大于0.01 µg/g并小于10 µg/g，取两位有效数字，大于等于10 µg/g取整数部分有效位数。

1. 精密度

实验室内与实验室间在重复性条件和再现性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，其绝对差值不超过表4所列允许相对偏差，超过的情况不超过5%。

表4 允许相对偏差

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 元素含量范围µg/g | 实验室内允许相对差值% | 实验室间允许相对差值% |
| ≥0.001～0.01 | 150 | 300 |
| ≥0.01～0.1 | 80 | 200 |
| ≥0.1～1 | 50 | 150 |
| ≥1～10 | 30 | 80 |

1. 试验报告

试验报告至少应给出以下几个方面的内容：

a)试样名称及编号；

b)使用的标准（包括发布或出版年号）；

c)分析结果及其表示；

d)与基本分析步骤的差异（若有）；

e)测定中观察到的异常现象（若有）；

f)试验日期。

附录A

（资料性）

表A.1 辉光放电质谱仪工作条件

|  |  |
| --- | --- |
| **工作参数** | **参数值** |
| 放电电流 | 2.50mA |
| 放电电压 | 1250 V |
| 工作气流量 | 0.641 SCCM |
| 提取电压 | 4795 V |
| 离子源垂直电压 | 41.50 V |
| 离子源水平电压 | -29.50 V |
| 水平传送透镜电压 | 1818 V |
| 垂直传送透镜电压 | 1076 V |

表A.2 辉光放电质谱仪工作条件

|  |  |
| --- | --- |
| **工作参数** | **参数值** |
| 放电电流 | 20 mA |
| 放电电压 | 900~1100 V |
| 工作气流量 | 470/(mL/min) |
| 提取电压 | -2000 V |
| 聚焦电压/ | -986 V |
| X-偏转电压 / | -0.96 V |
| Y-偏转电压 / | -0.10 V |