

DB 13

河 北 省 地 方 标 准

DB 13/T 6137—2025

高纯六氟化钨中杂质的检测

2025 - 05 - 27 发布

2025 - 06 - 03 实施

前 言

本文件按照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》的规定起草。

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。

本文件由邯郸市市场监督管理局提出。

本文件起草单位：中船（邯郸）派瑞特种气体股份有限公司。

本文件主要起草人：马茜茜、崔雯、安园园、张露露、滕鑫胜、殷越玲、陈琛、李帅楠。

高纯六氟化钨中杂质的检测

1 范围

本文件规定了电子工业用气体高纯六氟化钨中杂质的检测原理、试剂或材料、仪器设备、样品、测定步骤及结果处理等。

本文件适用于电子工业用气体高纯六氟化钨中氧+氩、氮气、一氧化碳、四氟化碳、二氧化碳、六氟化硫、四氟化硅、氟化氢、金属元素含量的测定。

2 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 28726 气体分析 氢离子化气相色谱法

GB/T 32386-2015 电子工业用气体 六氟化钨

GB/T 6040-2019 红外光谱分析方法通则国家标准

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 样品

电子工业用六氟化钨样品质量应符合表1的要求。

表1 电子工业用六氟化钨技术指标

项 目			指标		
六氟化钨（WF ₆ ）纯度，10 ⁻² （体积分数）			≥	99.999	99.9995 99.9999
（氧+氩）（O ₂ +Ar）含量，10 ⁻⁶ （体积分数）			≤	0.5	0.5 0.1
氮（N ₂ ）含量，10 ⁻⁶ （体积分数）			≤	1	0.5 0.1
一氧化碳（CO）含量，10 ⁻⁶ （体积分数）			≤	0.5	0.5 0.1
二氧化碳（CO ₂ ）含量，10 ⁻⁶ （体积分数）			≤	0.5	0.5 0.1
四氟化碳（CF ₄ ）含量，10 ⁻⁶ （体积分数）			≤	0.5	0.5 0.1
六氟化硫（SF ₆ ）含量，10 ⁻⁶ （体积分数）			≤	0.5	0.5 0.1
四氟化硅（SiF ₄ ），含量 10 ⁻⁶ （体积分数）			≤	0.5	0.5 0.1
氟化氢（HF）含量，10 ⁻⁶ （体积分数）			≤	5	1 0.3
金属元素含量	钼（Mo）含量，（μg/L）	≤	100	10	10
	铁（Fe）含量，（μg/L）	≤	20	10	5
	钾（K）含量，（μg/L）	≤	5	5	5
	钠（Na）含量，（μg/L）	≤	5	5	5
	铬（Cr）含量，（μg/L）	≤	10	10	5
	钍（Th）含量，（μg/L）	≤	0.1	0.1	0.1
	铀（U）含量，（μg/L）	≤	0.05	0.05	0.05
	钴（Co）含量，（μg/L）	≤	10	10	5
	锰（Mn）含量，（μg/L）	≤	10	10	5
	铅（Pb）含量，（μg/L）	≤	10	10	5

表 1 电子工业用六氟化钨技术指标（续）

项 目		指标		
金属元素含量	锌（Zn）含量，（ $\mu\text{g/L}$ ） \leq	10	10	5
	钙（Ca）含量，（ $\mu\text{g/L}$ ） \leq	5	5	5
	镁（Mg）含量，（ $\mu\text{g/L}$ ） \leq	10	10	5
	镍（Ni）含量，（ $\mu\text{g/L}$ ） \leq	20	20	10
	铜（Cu）含量，（ $\mu\text{g/L}$ ） \leq	5	5	5
	铝（Al）含量，（ $\mu\text{g/L}$ ） \leq	10	10	5
	砷（As）含量，（ $\mu\text{g/L}$ ） \leq	10	10	5
	硼（B）含量，（ $\mu\text{g/L}$ ） \leq	10	10	5
	镉（Cd）含量，（ $\mu\text{g/L}$ ） \leq	2	2	2
	钛（Ti）含量，（ $\mu\text{g/L}$ ） \leq	10	10	5
	锂（Li）含量，（ $\mu\text{g/L}$ ） \leq	10	10	5
	硅（Si）含量，（ $\mu\text{g/L}$ ） \leq	10	10	5
	磷（P）含量，（ $\mu\text{g/L}$ ） \leq	2	2	2

5 氧气+氩气、氮气、一氧化碳、四氟化碳、二氧化碳、六氟化硫、四氟化硅含量的测定

5.1 原理

采用气路切换装置的氦离子化检测器的气相色谱仪（GB/T 28726）对各组分分析。当样品气体经色谱柱分离后进入氦离子化检测器时，与亚稳态的氦发生非弹性碰撞而电离，在检测器的收集极输出相应的微电流，微电流经放大器放大后的电流讯号在一定范围内与组分含量成正比。将样品气体的色谱峰与标准气体进行比较，根据保留时间定性，讯号大小定量，从而测定样品气体中各组分的含量。

5.2 试剂或材料

5.2.1 载气：高纯氦气，纯度 $\geq 99.999 \times 10^{-2}$ （体积分数）。

5.2.2 标准气体：

- 氦中氧气+氩气标准气体：含量为 5×10^{-6} （体积分数）；
- 氦中氮气标准气体：含量为 5×10^{-6} （体积分数）；
- 氦中一氧化碳标准气体：含量为 5×10^{-6} （体积分数）；
- 氦中四氟化碳标准气体：含量为 5×10^{-6} （体积分数）；
- 氦中二氧化碳标准气体：含量为 5×10^{-6} （体积分数）；
- 氦中六氟化硫标准气体：含量为 5×10^{-6} （体积分数）；
- 氦中四氟化硅标准气体：含量为 5×10^{-6} （体积分数）。

5.3 仪器设备

配备气路切换装置和氦离子化检测器（PDD）的气相色谱仪，仪器对氧气+氩气、氮气、四氟化碳、二氧化碳方法检出限不大于 0.01×10^{-6} （体积分数），一氧化碳方法检出限不大于 0.02×10^{-6} （体积分数），六氟化硫、四氟化硅方法检测限为 0.10×10^{-6} （体积分数）。

a) 色谱柱

预分离柱 I：长约 0.6 m，内径 2.2 mm，内部装填颗粒度为（60~80）目的 CST 柱不锈钢色谱柱或其他等效色谱柱；

色谱柱 I：长约 1.8 m，内径约 2.2 mm，内部装填颗粒度为（40~60）目的 5A 分子筛不锈钢色谱柱或其他等效色谱柱；

预分离柱 II：长约 4.0 m，内径 2.2 mm，内部装填颗粒度为（80~100）目的 WF6 预柱不锈钢（参照国标）色谱柱或其他等效色谱柱；

色谱柱 II：长约 3 m，内径约 2.2 mm，内部装填颗粒度为（60~80）目的 Haysep Q 不锈钢色谱柱或其他等效色谱柱。

b) 仪器气路分析流程见附录 A。

5.4 测定步骤

5.4.1 测定前准备

按仪器操作规程启动仪器，并严格试漏，以保证管路气密性。调整仪器各部件达到测定条件，待仪器稳定后即可测定。

测定推荐条件如下：

- a) 载气流速：120 mL/min；
- b) 衰减： 10^{-9} ；
- c) 色谱柱温度：60 ℃；
- d) 检测器温度：150 ℃；
- e) 进样体积：1 mL。

5.4.2 标准气体测定

标准气应选用有证标准物质认定证书的标准气体。在符合规定的测定条件下定体积进样，待测定组分峰出完后，测其峰面积，取平行测定两次峰面积的算术平均值为定量标准，两次峰面积的相对偏差应不大于 5%。

5.4.3 样品气体测定

将待测样品气用取样阀及取样管与仪器进样阀入口连接，充分置换取样阀及其管道。按仪器操作规程，以定标时同样的测定条件定体积切换进待测样品气。平行测定待测样品气至少两次，取其平均值。

5.5 结果处理

按公式（1）分别计算氧气+氩气、氮气、一氧化碳、四氟化碳、二氧化碳、六氟化硫、四氟化硅的含量。

$$\Phi_i = \Phi_{si} \times \frac{A_i}{A_{si}} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- Φ_i ——样品气中待测组分 i 的含量（体积分数， 10^{-6} ）；
- Φ_{si} ——标准气中待测组分 i 的含量（体积分数， 10^{-6} ）；
- A_i ——样品气中待测组分 i 的峰面积；
- A_{si} ——标准气中待测组分 i 的峰面积；
- I ——代表待测组分。

6 氟化氢含量的测定

6.1 原理

当用一定频率的红外光照射某物质分子时，若该物质的分子中某基团的振动频率与它相同，则物质就能吸收这种红外光，若不同频率的红外依次通过测定分子时，就会出现不同的强弱吸收现象。根据郎伯而定律，得到该物质的红外吸收光谱图。

6.2 试剂或材料

氮中氟化氢标准气体：含量为 $(1\sim10) \times 10^{-6}$ （体积分数）。

6.3 仪器设备

采用配备相应气体池的傅立叶红外光谱仪测定六氟化钨中氟化氢的含量。检测限： 0.1×10^{-6} (V/V)。

6.4 测定步骤

6.4.1 测定前准备

6.4.1.1 按傅立叶红外光谱仪说明书启动仪器，并严格试漏，以保证管路气密性。调整仪器各部件达到测定条件，待仪器稳定后即可测定。

6.4.1.2 测定推荐条件如下：

- a) 窗片： BaF_2 ；
- b) 分辨率： 4cm^{-1} ；
- c) 气体池温度： 35°C ；
- d) HF 特征峰波数： 4038.2cm^{-1} 。

6.4.2 标准气体测定

用气体标准样品进样。记录标准样品中氟化氢在 4038.2cm^{-1} 处吸收峰的吸光度信号（峰面积或峰高）。每种标准样品至少重复进样两次，直至两次平行测定的相对偏差不大于5%，取其平均值。

6.4.3 样品气体测定

为防止气体池内残余的水分与六氟化钨样品发生反应，首先将气体池升温到 110°C ，然后利用氦气（GB/T 4844-2011）对气体池进行抽空/吹洗（ ≥ 3 次），抽空完毕后，将气体降温至 35°C ，待用。

将待测样气连接到仪器的进样系统，待仪器稳定后，以测定气体标准样品同样的测定条件进样，记录样品中氟化氢在 4038.2cm^{-1} 处吸收峰的吸光度信号（峰面积或峰高），重复进样至少两次，直至两次平行测定的相对偏差不大于5%，取平均值。

6.5 结果处理

按公式（2）分别计算氟化氢的含量。

$$\Phi_{HF} = \Phi_{SHF} \times \frac{A_{HF}}{A_{SHF}} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

- Φ_{HF} ——样品气中HF的含量（体积分数， 10^{-6} ）；
- Φ_{SHF} ——标准气体中HF的含量（体积分数， 10^{-6} ）；
- A_{HF} ——样品气中HF的峰面积或峰高；
- A_{SHF} ——标准气体中HF的峰面积或峰高；

7 金属杂质含量的测定

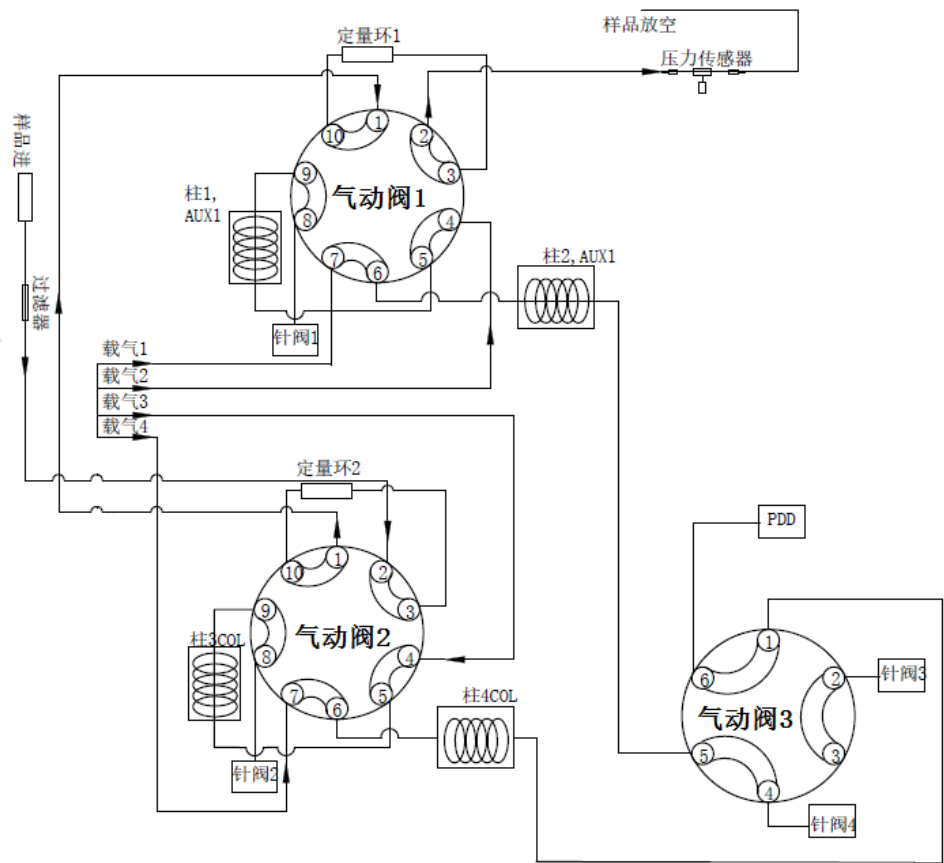
按照GB/T 32386-2015中4.5规定的方法进行测定。

8 精密度和准确度

六氟化钨中杂质的检测结果的相对标准偏差不大于10%。

附录 A
(资料性)

六氟化钨中氧气+氩气、氮气、一氧化碳、四氯化碳、二氧化碳、六氟化硫、四氟化硅含量测定气路示意图



- 注：
- 1. 定量环1、定量环2的体积均为1mL；
 - 2. 针阀均为放空阀；
 - 3. 氧气+氩气、氮气、一氧化碳经气动阀1、柱1 AUX1、柱2 AUX1进入PDD检测器；
 - 4. 四氯化碳、二氧化碳、六氟化硫、四氟化硅经气动阀1、柱3 COL、柱4 COL进入PDD检测器；

图A.1 氧气+氩气、氮气、一氧化碳、四氯化碳、二氧化碳、六氟化硫、四氟化硅测定气路示意图