

ICS 77.120.99

CCS H 14

YS

中华人民共和国有色金属行业标准

YS/T XXXX — 202X

高纯锆化学分析方法
痕量杂质元素含量的测定
辉光放电质谱法

Method for chemical analysis of high purity zirconium —
Determination of trace impurity elements content —
Glow discharge mass spectrometry

(报批稿)

202X-XX-XX 发布

202XX-XX-XX 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

工业和信息化部标准报批公示

工业和信息化部标准报批公示

工业和信息化部标准报批公示

工业和信息化部标准报批公示

工业和信息化部标准报批公示

工业和信息化部标准报批公示

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。

本文件由全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC 243）提出并归口。

本文件起草单位：国合通用测试评价认证股份公司、国标（北京）检验认证有限公司、国核锆铪理化检测有限公司、集萃新材料研发有限公司、昆明冶金研究院有限公司、广东先导稀材股份有限公司。

本文件主要起草人：墨淑敏、李爱嫦、王长华、潘元海、赵旭东、王桃霞、杨海岸、谭秀珍、陆建国。

工业和信息化部标准报批公示

工业和信息化部标准报批公示

工业和信息化部标准报批公示

工业和信息化部标准报批公示

工业和信息化部标准报批公示

工业和信息化部标准报批公示

高纯锆化学分析方法

痕量杂质元素含量的测定

辉光放电质谱法

1 范围

本文件规定了高纯锆中 63 种元素含量的测定方法。

本文件适用于高纯锆中 63 种元素含量的测定。元素测定范围 0.05 mg/kg~20.0 mg/kg。

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 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 17433 冶金产品化学分析基础术语

3 术语和定义

GB/T 17433 界定的术语和定义适用于本文件。

4 原理

样品作为阴极进行辉光放电，在氩气气氛下，从样品表面溅射出来的原子被电离，然后通过双聚焦扇形磁场质量分离装置聚焦为离子束，进而被质谱分析器收集检测。在每一待测元素选择的同位素质量数处以预设的扫描点数和积分时间对相应谱峰积分，所得面积即为谱峰强度。

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，在与样品相同的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，仪器调用该相对灵敏度因子并自动计算出各元素的质量分数；当具备锆的系列标准样品时，也可根据工作曲线法计算元素含量。

5 试剂

除非另有说明，在分析中仅使用确认为优级纯的试剂。

5.1 水，GB/T 6682，二级。

5.2 无水乙醇。

5.3 氢氟酸（1+19）。

5.4 质量校正标准样品：已知化学成分的黄铜合金材料，用于对辉光放电质谱仪进行精确质量校正。

5.5 检测器校正标准样品：能使仪器的不同检测器同时产生稳定信号，用于校正辉光放电质谱仪检测系统的离子计数效率。

5.6 仪器背景监控样品：采用纯度不小于 99.999%或待测元素含量低于方法下限的锆样品作为仪器背景监控样品，用于确定分析中的背景贡献。

5.7 锆标准样品：可以量值溯源的纯锆材料，用于获得各待测元素的相对灵敏度因子，待测元素含量范围 0.50 mg/kg~20 mg/kg 为佳。如有必要，可使用非锆标准物质，为所测定的元素产生相对灵敏度因子。标准物质应均匀，无裂纹或孔隙。

5.8 氩气：等离子体工作用氩气的纯度（体积分数）不小于 99.999%；吹扫用氩气的纯度（体积分数）不小于 99.99%。

5.9 氮气：纯度（体积分数）不小于 99.99%。

6 仪器设备

6.1 辉光放电质谱仪：质量分辨率大于 3500。

6.2 制样设备：能够将样品加工成所需的形状和大小，并使其具有平滑的表面，包括切割机、压片机、磨抛机、超声清洗机等。

7 样品

7.1 样品应具有均匀性和代表性。

7.2 不同仪器的放电池对样品的几何形状和大小有不同的要求。用合适的制样设备（6.2）将样品加工成仪器可以接受的样品。

7.3 将样品浸入氢氟酸（5.3）中腐蚀 3 min~5 min，然后依次用水（5.1）和无水乙醇（5.2）清洗，取出后用氩气（5.8）或氮气（5.9）吹干。

8 试验步骤

8.1 校准仪器

8.1.1 进行质量校正。必要时使用质量校正标准样品（5.4）对辉光放电质谱仪进行精确质量校正，确定质量峰的位置。

8.1.2 进行检测器校正。必要时用检测器校正标准样品（5.5）检定不同检测器间的相对效率，确保仪器检测系统性能正常。

8.1.3 调节辉光放电质谱仪参数，获得分析所需的质量分辨率和合适的质谱峰形状，中分辨下要求 ^{90}Zr 的每秒钟计数不小于 5×10^9 。

8.2 空白试验

在与样品相同的条件下测定仪器背景监控样品（5.6），以确定仪器背景情况。

8.3 相对灵敏度因子的确定

无标准样品时，直接调用仪器软件中的“典型相对灵敏度因子”。有标准样品时，在与样品相同的测定条件下对锆标准样品（5.7）进行试验，测定相对灵敏度因子。当连续 4 次的测定数据满足表 1 要求时，取其平均值，按式（1）计算相对灵敏度因子（RSF）。具备系列标准样品时，可按 8.5 进行。

$$\text{RSF}(X/Zr) = \frac{w(X) \times A(X_i) \times I(Zr_j)}{w(Zr) \times A(Zr_j) \times I(X_i)} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

RSF(X/Zr)——在特定辉光放电条件下测定 Zr 中元素 X 的相对灵敏度因子；

w (X) ——元素 X 的质量分数，单位为毫克每千克 (mg/kg)；

A (X_i) ——元素 X 的 i 同位素丰度；

I (Zr_j) ——元素 Zr 的 j 同位素谱峰强度，cps；

w (Zr) ——基体元素 Zr 的质量分数定义为 1.00×10^6 ，单位为毫克每千克 (mg/kg)；

A (Zr_j) ——基体元素 Zr 的 j 同位素丰度；

I (X_i) ——元素 X 的 i 同位素谱峰强度，cps。

表 1 相对灵敏度因子测定所需的相对标准偏差 (RSD)

含量范围 mg/kg	RSD %
0.5~5	20
>5~20	10

8.4 测定

8.4.1 建立适用于锆样品分析的数据采集方案。该方案包括但不限于：选择待测元素同位素(见表 2)、设定每个同位素的积分时间、指定存储数据的文件等。

8.4.2 样品(7.3)干燥后，迅速装载到辉光放电离子源中，尽量降低清洁表面在实验室环境中的暴露。

8.4.3 开启辉光放电，并选择适当电流进行 5 min~10 min 预溅射，清除样品表面残存的污染。

8.4.4 将辉光放电离子源溅射条件调节到分析所需要的条件，测定所有选定同位素的谱峰强度。使用标准样品进行定量分析时，要求样品与标准样品的分析条件相同。测定次数不少于 3 次，当连续 3 次的测定数据满足表 3 的要求时，计算 3 次测定数据的平均值。

表 2 测定元素种类及同位素选择

元素	同位素 质量数	元素	同位素 质量数	元素	同位素 质量数	元素	同位素 质量数
Li	7	Co	59	Sb	121	Lu	175
Be	9	Ni	60	Te	128	Hf	178
B	11	Cu	63	Ba	138	Ta	181
Na	23	Zn	66	La	139	W	182
Mg	24	Ga	69	Ce	140	Re	185
Al	27	Ge	72	Pr	141	Os	189
Si	28	As	75	Nd	146	Ir	191
P	31	Se	77	Sm	149	Pt	195
Cl	35	Rb	85	Eu	151	Au	197
K	39	Sr	88	Gd	157	Hg	202

表 2 测定元素种类及同位素选择 (续)

元素	同位素质量数	元素	同位素质量数	元素	同位素质量数	元素	同位素质量数
Ca	44	Y	89	Tb	159	Tl	205
Ti	49	Nb	93	Dy	163	Pb	208
V	51	Mo	97	Ho	165	Bi	209
Cr	52	Ru	101	Er	166	Th	232
Mn	55	In	115	Tm	169	U	238
Fe	56	Sn	119	Yb	172	—	—

注：为避免质谱干扰，建议钾、钛、砷、硒、铌、钨、铀、钼、金在分辨率>8000时测定。

8.5 工作曲线绘制

当具备锆的系列标准样品时，在与样品相同的测量条件下测定系列标准样品，得到待测元素与基体锆元素的离子束比 (*IBR*)，绘制待测元素质量分数 w 与 *IBR* 之间的工作曲线。根据工作曲线，计算样品中待测元素的含量。系列标准样品的个数一般要求 $n \geq 3$ 。

9 试验数据处理

仪器根据软件中的“典型相对灵敏度因子”或以锆标准样品 (5.7) 校正后的“相对灵敏度因子”或按照绘制的工作曲线 (8.5) 自动进行数据处理，计算并输出结果。

元素含量以质量分数计，数值以毫克每千克 (mg/kg) 表示。计算结果表示到小数点后 1 位；质量分数小于 1 mg/kg 时，结果表示到小数点后 2 位。数值修约按照 GB/T 8170 规定执行。

10 精密度

10.1 重复性

在同一实验室，由同一操作者使用相同设备，按相同的分析方法，并在短时间内对同一被测对象相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的相对偏差不超过表 3 所列的重复性条件下的允许相对偏差。

表 3 重复性条件下的允许相对偏差

元素含量范围 mg/kg	允许相对偏差 %
0.05~0.30	150
>0.30~1.0	100
>1.0~5.0	50
>5.0~20.0	25

10.2 再现性

在不同的实验室，由不同操作者使用不同设备，按相同的定量分析方法，对同一被测对象相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的相对偏差不超过表 4 所列的再现性条件下的允许相对偏差。实

验室间样品代表性元素测定结果见附录 A。

表 4 再现性条件下的允许相对偏差

元素含量范围 mg/kg	允许相对偏差 %
0.05~0.30	200
>0.30~1.0	150
>1.0~5.0	100
>5.0~20.0	50

11 试验报告

试验报告至少应给出以下几个方面的内容：

- a) 试验对象；
- b) 本文件编号；
- c) 结果；
- d) 观测到的异常现象；
- e) 试验日期。

附录 A

(资料性)

从实验室间试验结果得到的统计数据

5家实验室于2021年对3个高纯锆样品进行共同试验,每个实验室在重复性条件下独立测定7次。对含量范围在0.05 mg/kg~20.0mg/kg的杂质元素进行统计分析,各实验室测定数据的平均值见表A.1。

表 A.1 精密度实验数据表

编号	元素	各实验室7次测定结果平均值 mg/kg				
		1	2	3	4	5
1#	Ni	0.240	0.294	0.464	0.227	0.334
1#	Cu	0.197	0.198	0.334	0.181	0.294
2#	Ni	0.067	0.123	0.136	0.078	0.107
2#	Cl	0.091	0.108	0.093	0.060	0.129
3#	Co	0.094	0.064	0.109	0.126	0.105
2#	Fe	0.443	0.430	0.720	0.432	0.588
3#	Zn	0.316	0.471	0.480	0.368	0.379
3#	Mo	0.381	0.482	0.489	0.453	0.632
1#	Si	1.33	1.55	3.13	1.99	2.21
1#	Fe	3.07	2.68	6.30	2.96	4.28
1#	Mo	1.36	1.31	2.38	1.27	2.09
2#	Si	1.85	1.62	1.86	1.75	2.10
2#	Mo	3.08	2.65	4.42	2.95	4.06
3#	Mg	1.93	1.58	1.66	1.79	2.94
3#	Ti	1.16	1.07	1.20	1.72	1.51
3#	Cu	1.33	1.16	1.20	1.08	1.31
3#	Sn	1.58	1.40	1.70	1.85	1.36
3#	Ni	5.05	4.87	5.12	6.36	4.81
3#	Mn	9.57	8.33	8.30	10.47	10.46
2#	Hf	17.13	17.83	15.43	17.32	20.91
3#	Cr	20.54	19.26	21.49	21.01	24.91