高纯铪化学分析方法

痕量杂质元素的测定

辉光放电质谱法

**编 制 说 明**

国标（北京）检验认证有限公司

2018年12月

《**高纯铪化学分析方法 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

铪是重要的战略材料，国家非常重视锆铪产业的发展，早在九五期间就投入大量经费恢复建设了原子能级锆铪生产能力。金属铪具有优异的核性能及良好的焊接和加工性能， 常用作核反应的控制棒、水冷高功率长寿命堆，它是发展核电、核动力装置不可替代的核心材料。铪在非核工业中也有重要用途，它是金属材料重要的合金添加剂，是高新技术产业部门不可缺少的材料。

核级海绵铪中除了含有较高含量的锆，通常还含有铁、镁、铬、铝、钠、铜等杂质元素。随着锆铪分离技术的进一步发展，高纯铪生产技术取得了突破性进展，高纯铪的产品标准YS/T 1239-2018颁布实施。该产品标准对高纯铪的化学成分提出了检测要求，然而目前相应的分析方法依然空白，因此建立高纯铪中杂质元素的化学分析方法提上了日程。本标准旨在建立高纯铪的辉光放电质谱分析方法。

2、适用范围

本标准规定了高纯铪中73种痕量杂质元素的测定。本标准适用于高纯铪中73种痕量杂质元素的测定。

这里的高纯铪是指满足YS/T 1239规定的高纯铪产品，其中Hf+Zr>99.99%，Zr/(Hf+Zr)<0.3%，其余均为痕量杂质元素。

3、任务来源

根据中华人民共和国工业和信息化部下发的工信厅科【2017】40号《工业和信息化部办公厅关于印发2017年第一批行业标讯制修订计划的通知》的文件精神，行业标准《高纯铪化学分析方法 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2017-0157T-YS，计划完成年限2019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墨淑敏、王长华、李继东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锆铪检测经验，能够保证该项目计划的顺利完成。

5、主要工作过程

2017年7月25日～27日全国有色金属标准化技术委员会在天津市召开有色金属标准项目会议，会上确定了标准制定的起草单位和验证单位，落实了标准计划项目的进度安排和分工。公共试样由起草单位国标（北京）检验认证有限公司提供。

国标（北京）检验认证有限公司接受任务后，成立了《高纯铪化学分析方法 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铪样品的相关条件实验及公共样品的测定 。2017年8月，准备了3个铪锭，其中2个作为公共样品，1个供各单位调试仪器使用。

2017年8月~10月，国标（北京）检验认证有限公司完成实验方案的研究工作及相关样品的数据测定，编制了《高纯铪化学分析方法 痕量杂质元素的测定 辉光放电质谱法》（征求意见稿）广泛征求相关单位意见。同时将研究报告及样品寄给广东先导稀材股份有限公司进行方法验证。2017年12月广东先导稀材股份有限公司完成验证，将样品寄给金川集团股份有限公司。2018年3月金川集团股份有限公司完成验证，将样品寄给昆明冶金研究院。各验证单位收到样品后非常积极的投入到相关实验流程的验证及数据测定工作中，并及时与我单位沟通。截止2018年3月，收到2份验证报告。

2018年4月23日~25日在陕西汉中召开第一次工作会议，会上对《高纯铪化学分析方法 痕量杂质元素的测定 辉光放电质谱法》（征求意见稿I）进行了讨论。截止2018年8月，广东先导稀材股份有限公司、金川集团股份有限公司、昆明冶金研究院、国核宝钛锆业股份公司均顺利完成标准的验证工作。2018年8月21日~23日在宁夏银川召开有第二次工作会议，会上对《高纯铪化学分析方法 痕量杂质元素的测定 辉光放电质谱法》（征求意见稿II）进行了预审。

国标（北京）检验认证有限公司本标准编制组汇总各验证单位的意见，主要有以下几个方面：

1. 数据测定结果单位统一用μg/kg表示，该意见接受；
2. 有验证单位建议Cd114高分辨率修改为Cd114中分辨率，但是考虑到样品中锆含量较高，而Zr96O18会干扰Cd114，因此仍然选择高分辨率下测定。

3）有验证单位建议将Ga71高分辨率修改为中分辨率，但是通过两个分辨率下的数据比较，发现高分率下背景空白更低，精密度更好，因此保留高分辨率测定。

2018年12月在两次工作会议的基础上，编制组完成《高纯铪化学分析方法 痕量杂质元素的测定 辉光放电质谱法》（送审稿）。2019年XXX月XXX，在XXX召开项目审定会议。来自XX家单位的XXX位专家参加了会议，会上各位专家积极给出修改意见，根据审定会意见形成报批稿。

二、标准编制原则

本标准的制定主要以《高纯铪》YS/T 1239产品标准为依据进行编制。标准的起草过程中遵循以下原则：

1）规范性原：本标准是根据GB/T 1.1-2009《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写规则》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，73种杂质元素全扫，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铪企业的技术水平，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、标准题目

目前，暂无高纯铪相关的化学分析方法，具有参考意义的标准为《YS/T 568 氧化锆、氧化铪化学分析方法》系列。该系列涉及铁、硅、铝、钠、钛、磷等杂质元素的分析，主要采用的方法有分光光度法、原子吸收光谱法、电感耦合等离子体光谱法等。然而这些方法检出限高，测定元素种类少，基本不适用高纯铪的分析检测。辉光放电质谱在微痕量分析方面具有检出限低，多元素全扫等优点，经与相关单位专家讨论，决定采用辉光放电质谱法对高纯铪中的痕量杂质元素进行测定，标准题目拟定为《高纯铪化学分析方法 痕量杂质元素的测定 辉光放电质谱法》。

2、检测项目

《高纯铪》产品标准YS/T 1239-2018规定了高纯铪化学成分的检测要求，要求对Ag、Al、Bi、Ca、Cd、Cl、Co、Cr、Cu、Fe、Ir、K、Mg、Mn、Mo、Na、Nb、Ni、P、Pb、Pt、S、Sb、Sc、Si、Sn、Ta、Th、Ti、U、V、W、Zn等30多种元素的含量进行检测。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。涉及到的杂质元素含量要求多为<0.0001%、<0.0005%或者未检出。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，标准拟对高纯铪中的73种元素进行全扫。

3、元素测定范围

结合高纯铪产品要求的需要，及辉光放电质谱的测定能力，Ta的测定范围为500µg/kg~5000µg/kg，其余元素的测定范围为10µg/kg~5000µg/kg。

4、样品前处理

高纯铪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+氢氟酸、（5）各种浓度的氢氟酸洗液进行清洗。试验结果表面采用氢氟酸（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。因此实验中用无水乙醇和氢氟酸（1+9）依次清洗，然后用去离子水洗净，吹干或晾干后备用。

5、 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。对于高纯铪辉光放电质谱方法，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Hf180主体峰强度不小于5\*109cps，峰的对称性良好，且中分辨率达到4000，高分辨率达到10000左右。

6、 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25mA电流下进行10~20min的预溅射。

图 1 预溅射时间对杂质含量的影响图

7、 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铪样品，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。但是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、As、Br等需要在高分辨率下测定。有些元素会受到基体Hf元素与其它元素形成的多原子离子的干扰，如180Hf1H对181Ta， 180Hf13C对193Ir的干扰，179Hf16O对195Pt，179Hf18O对197Au的干扰，因此Ta、Ir、Pt、Au需在高分辨模式下进行测定。高纯铪中Zr含量<0.3%，ZrO对Cd产生干扰，可选择114Cd在高分辨率下测定。 综上各待测元素的同位素质量数及分辨率如表1所示：

表1 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 | As | 75 | 高分辨 | Sm | 147 | 中分辨 |
| Be | 9 | 中分辨 | Se | 82 | 高分辨 | 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 | Rb | 85 | 中分辨 | Tb | 159 | 中分辨 |
| Na | 23 | 中分辨 | Sr | 88 | 中分辨 | Dy | 163 | 中分辨 |
| Mg | 24 | 中分辨 | Y | 89 | 中分辨 | Ho | 165 | 中分辨 |
| Al | 27 | 中分辨 | Zr | 91 | 中分辨 | Er | 166 | 中分辨 |
| Si | 28 | 中分辨 | Nb | 93 | 中分辨 | Tm | 169 | 中分辨 |
| P | 31 | 中分辨 | Mo | 95 | 中分辨 | Yb | 172 | 中分辨 |
| S | 32 | 中分辨 | Ru | 101 | 中分辨 | Lu | 175 | 中分辨 |
| Cl | 35 | 中分辨 | Rh | 103 | 中分辨 | Ta | 181 | 高分辨 |
| K | 39 | 高分辨 | Pd | 105 | 中分辨 | W | 184 | 中分辨 |
| Ca | 44 | 中分辨 | Ag | 109 | 中分辨 | Re | 185 | 中分辨 |
| Sc | 45 | 中分辨 | Cd | 114 | 高分辨 | Os | 189 | 中分辨 |
| Ti | 48 | 中分辨 | In | 115 | 中分辨 | Ir | 191 | 高分辨 |
| V | 51 | 中分辨 | Sn | 118 | 中分辨 | Pt | 198 | 高分辨 |
| Cr | 52 | 中分辨 | Sb | 121 | 中分辨 | Au | 197 | 高分辨 |
| Mn | 55 | 中分辨 | Te | 128 | 中分辨 | Hg | 202 | 中分辨 |
| Fe | 56 | 中分辨 | I | 127 | 中分辨 | Tl | 203 | 中分辨 |
| Co | 59 | 中分辨 | Cs | 133 | 中分辨 | Pb | 208 | 中分辨 |
| Ni | 60 | 中分辨 | Ba | 138 | 中分辨 | Bi | 209 | 高分辨 |
| Cu | 63 | 中分辨 | La | 139 | 中分辨 | Th | 232 | 中分辨 |
| Zn | 66 | 中分辨 | Ce | 140 | 中分辨 | U | 238 | 中分辨 |
| Ga | 71 | 高分辨 | Pr | 141 | 中分辨 | — | — | — |
| Ge | 72 | 高分辨 | Nd | 146 | 中分辨 | — | — | — |

8、 精密度

本标准为73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。分别为2#样品的Ag、Si、Ti及1#样品的Si。数据分别见表2~表5。

表2 高纯铪2#样品Ag数据

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 平均值 | RSD/% |
| 1 | 0.0177 | 0.0463 | 0.0271 | 0.0414 | 0.0255 | 0.0192 | 0.0398 | 0.0310 | 36.8 |
| 2 | 0.0471 | 0.0157 | 0.0202 | 0.0318 | 0.0235 | 0.0266 | 0.0247 | 0.0271 | 37.5 |
| 3 | 0.0241 | 0.0187 | 0.0107 | 0.016 | 0.0174 | 0.0202 | 0.024 | 0.0187 | 25.1 |
| 4 | 0.0717 | 0.0856 | 0.0631 | 0.0481 | 0.0536 | 0.0875 | 0.0484 | 0.0654 | 25.5 |
| 5 | 0.0027 | 0.0046 | 0.0038 | 0.0029 | 0 | 0.0049 | 0 | 0.0027 | 74.5 |

表3 高纯铪2#样品Si数据

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 平均值 | RSD/% |
| 1 | 0.117 | 0.1433 | 0.1341 | 0.1138 | 0.1052 | 0.0929 | 0.073 | 0.1113 | 21.5 |
| 2 | 0.4240 | 0.3770 | 0.3486 | 0.5703 | 0.3815 | 0.2536 | 0.2317 | 0.3695 | 30.5 |
| 3 | 0.1472 | 0.1529 | 0.1624 | 0.1761 | 0.1359 | 0.144 | 0.1711 | 0.1557 | 9.5 |
| 4 | 0.2541 | 0.2119 | 0.2282 | 0.2221 | 0.2352 | 0.2484 | 0.2356 | 0.2336 | 6.2 |
| 5 | 0.039 | 0.038 | 0.037 | 0.043 | 0.047 | 0.041 | 0.035 | 0.0400 | 10.1 |

表4 高纯铪 1#样品Si数据

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 平均值 | RSD/% |
| 1 | 0.5282 | 0.5463 | 0.4979 | 0.4433 | 0.4778 | 0.449 | 0.4219 | 0.4806 | 9.6 |
| 2 | 0.6642 | 0.5331 | 0.2451 | 0.0450 | 0.8654 | 0.5281 | 0.6239 | 0.5007 | 54.7 |
| 3 | 1.082 | 1.0551 | 1.0523 | 1.0087 | 1.0978 | 1.1019 | 1.1926 | 1.0843 | 5.3 |
| 4 | 0.3541 | 0.356 | 0.4103 | 0.3572 | 0.3218 | 0.3959 | 0.3538 | 0.3642 | 8.1 |
| 5 | 0.176 | 0.161 | 0.179 | 0.19 | 0.178 | 0.185 | 0.179 | 0.1783 | 5.1 |

表5 高纯铪 2#样品Ti数据

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 平均值 | RSD/% |
| 1 | 2.0755 | 1.9704 | 1.8104 | 2.0269 | 2.1552 | 1.8527 | 2.0084 | 1.9856 | 6.1 |
| 2 | 2.1995 | 2.1926 | 2.2139 | 2.2658 | 2.3430 | 2.2796 | 2.1129 | 2.2296 | 3.3 |
| 3 | 5.0828 | 5.3045 | 5.732 | 6.6608 | 4.9133 | 5.3866 | 5.9291 | 5.5727 | 10.7 |
| 4 | 1.7796 | 1.7348 | 1.8008 | 1.7273 | 1.7856 | 1.7403 | 1.8043 | 1.7675 | 1.8 |
| 5 | 2.325 | 2.344 | 2.354 | 2.304 | 2.306 | 2.261 | 2.207 | 2.3001 | 2.2 |

剔除异常值后，数据汇总分析见表6。

表6 数据分析结果

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 各试验室数据平均值Xi  /(mg/kg) | 均值的平均值  X/(mg/kg) | (Xmax-Xmin)/X  /% |
| 2#-Ag | 0.031、0.027、0.019、0.065、0.010 | 0.030 | 180.9 |
| 2#-Si | 0.112、0.156、0.233、0.040 | 0.135 | 142.7 |
| 1#-Si | 0.481、0.501、0.365、0.178 | 0.381 | 84.8 |
| 2#-Ti | 1.985、2.229、1.768、2.300 | 2.070 | 25.7 |

在数据分析的基础上，给出实验室之间分析结果允许的相对偏差，见表7。

表7 允许差

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

四、标准水平分析

辉光放电质谱法测定高纯铪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，能够满足高纯铪产品标准的要求，符合我国现阶段的实际情况，基本达到国际先进水平。

五、与现行法律、法规、强制性国家标准及相关标准的关系

本标准属于铪的化学分析方法标准，领域内没有强制性国家标准。本标准与现行法律、法规和相关标准相协调、无冲突。

六、专利及涉及知识产权

本文件起草过程中没有检索到专利和知识产权问题。

七、重大分歧意见的处理和依据

无。

八、标准作为强制性或推荐性国家（或行业）标准的建议

建议该标准为推荐性为行业标准。

九、贯彻标准的要求和措施建议

由于《高纯铪》产品标准YS/T 1239-2018制定时本标准尚未颁布实施，因此在YS/T1239-2018中对于高纯铪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。建议高纯铪的生产和使用单位积极组织本标准的学习与宣贯，可向企业、公司和科研院校（所）推荐本标准。建议YS/T 1239修订时将本标准作为化学成分检测的参照标准予以规定。

十、废止现行有关标准的建议

本标准为新制定标准，不涉及其它标准的废止。

十一、其它应予说明的事项

无。

十二、推广应用的预期效果

本标准是高纯铪分析方法标准，与高纯铪产品标准相配合，对我国高纯铪的生产、贸易具有较强的指导作用，弥补了高纯铪分析方法的空白，对于促进我国铪产品的生产、贸易具有重要意义。

国标（北京）检验认证有限公司

2018年12月