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

**编 制 说 明**

（送审稿）

 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

2022年6月

《**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**》

**行业标准编制说明**

一、工作简况

1、任务来源

根据中华人民共和国工业和信息化部2020年8月下发的工信厅科函﹝2020﹞181号《工业和信息化部2020年第二批行业标准制修订和外文版项目计划》的文件精神，行业标准《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》的制定工作由国合通用测试评价认证股份公司、国标（北京）检验认证有限公司负责起草，项目计划编号为[2020-0713T-YS](http://219.239.107.155:8080/TaskBook.aspx?id=YSCPZT06832020)，计划完成年限2022年。

2、项目编制组单位及变化情况

编制组成员包括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、广东先导先进材料股份有限公司。

3、主要参加单位和工作成员及其所做的工作

3.1主要参加单位情况

国合通用测试评价认证股份公司、国标（北京）检验认证有限公司作为起草单位，在标准制定过程中承担以下工作：负责统一样品的收集与发放；负责完成ICP-MS测定氧化锆中杂质元素的试验方案并撰写试验报告；负责组织验证单位完成验证报告，并在综合各验证单位意见的基础上提出《标准征求意见稿》；负责汇总精密度数据，完成数理统计工作；负责意见征集与汇总；并负责在标准预审会、审定会上进行项目介绍与答辩，最终形成报批稿，协助标准化技术委员会秘书处完成标准的报批工作。

国核锆铪理化检测有限公司、集萃新材料研发有限公司是方法的一验单位，负责逐条验证《研究报告》的章条款，对方法的可行性进行论证并给出结论；负责提供本试验室公共样品的原始测定数据；协助起草单位完成标准报批稿的校核工作。

昆明冶金研究院有限公司、广东先导先进材料股份有限公司是方法的二验单位，主要按照《研究报告》中的试验步骤完成公共样品的测定并提供原始测定数据，对于试验中发现的问题及时反馈给起草单位。

3.2主要工作成员所负责的工作情况

本标准主要起草人及工作职责见表1。

表1 主要起草人及工作职责

|  |  |
| --- | --- |
| 起草人 | 工作职责 |
| 墨淑敏、李爱嫦 | 负责方法的起草，各阶段标准文本、编制说明的编写、数据统计等。 |
| 王长华、潘元海 | 组织协调并协助完成试验。 |
| 赵旭东、王桃霞、陆建国 | 负责方法一验工作，对GDMS的条件实验进行了验证，并完成精密度原始数据。 |
| 杨海岸、谭秀珍 | 负责二验，提供了精密度原始数据。 |

4、主要工作过程

4.1 起草阶段

（1）任务落实

2020年8月，工业和信息化部下达工信厅科函﹝2020﹞181号文件，正式批复本项目，项目计划编号为[2020-0713T-YS](http://219.239.107.155:8080/TaskBook.aspx?id=YSCPZT06832020)。2020年11月2日～4日全国有色金属标准化技术委员会在浙江省桐乡市召开有色金属标准项目任务落实会议，会上确定了标准制定的起草单位为国合通用测试评价认证股份有限公司和国标（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、广东先导先进材料股份有限公司、昆明冶金研究院参与验证。

（2）样品收集及试验研究

国合通用测试评价认证股份有限公司接受任务后，成立了《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》研发组，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。2020年11月，起草单位向有研资源环境技术研究院（北京）有限公司征集了3个高纯锆锭。

对3#锆锭中采用GB/T 13747.27-2020《锆及锆合金化学分析方法 第 27部分：痕量杂质元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》 方法定值， Mg、Al、Mn、Cr、Ni、Cu、Mo、Sn、Hf等元素定值结果见表3。上述元素含量范围0.50 mg/kg ～50 mg/kg可作为锆标准样品调节GDMS仪器的RSF因子。定值标样的引入大大提高了检测的准确度。

表2 3#高纯锆样品ICP-MS定值结果

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 元素 | ICP-MS结果/( mg/kg) | 元素 | ICP-MS结果/( mg/kg) |
| Mg | 1.6 | Cu | 1.2 |
| Al | 42.2 | Mo | 0.3 |
| Cr | 19.9 | Sn | 1.3 |
| Mn | 8.6 | Hf | 42.3 |
| Ni | 5.0 |  |  |

2020年11月~12月，项目组成员进行了大量试验，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。在试验过程中，起草单位与一验单位针对元素种类、同位素、前处理方法反复沟通，完成了研究报告并提出《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》（讨论稿）。

（3）验证单位验证

2021年1月，起草单位将样品和研究报告邮寄给验证单位进行数据的验证工作。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，截止2021年5月，各验证单位陆续完成标准的验证工作，并全部返回验证报告。综合验证单位意见，起草单位对讨论稿进行修改完善，形成了《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》（征求意见稿）。

4.2 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、召开工作会议等形式对《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》（征求意见稿）征询意见。

2022年2月28日~3月1日稀有金属分标委会召开网络工作会议，对项目进行了讨论。来自有色金属技术经济研究院、北京矿冶科技集团有限公司、宝鸡钛业股份有限公司、金堆城钼业股份有限公司等单位的三十多位专家对《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》项目进行了讨论专家对征求意见稿各章条款进行了审查、讨论，并提出了修改意见，并要求进一步补充完善编制说明。会后起草单位根据与会专家的意见，修改完成《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》（预审稿）。

2022年5月30日~31日稀有金属分标委会召开网络预审会，来自20多家单位的三十多多名代表参加会议。通过两次工作会议，与会专家对征求意见稿及编制说明充分讨论，并提出宝贵意见。会后起草单位针对会上专家提出的样品制备要求、方法允许相对偏差进行了进一步讨论，修改完成《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》（送审稿）。

通过发函、网上征求以及工作会议征求的意见，汇总于《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》的意见汇总处理表中。

4.3 审定阶段

4.4 报批阶段

二、标准编制原则

本标准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：标准化文件的结构和起草规则》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：标准采用辉光放电质谱同时测定高纯锆中63种杂质元素，方法且检出限低，分析速度快；体现了检测技术的进步。同时，本标准在国内外均为首次制定，具有前瞻性和引领性；

3）适用性：本标准的制定参照了正在制定中的《高纯锆锭》产品标准的检测要求，能够反映当前国内生产高纯锆企业的技术水平，宜于应用，能够满足企业需求。

4）合规性：充分考虑国家法律、安全、卫生、环保法规的要求。

三、标准主要内容的确定依据

本标准为初次制定。在制定过程中起草单位国合通用测试评价认证股份公司、国标（北京）检验认证有限公司及一验单位国核锆铪理化检测有限公司、集萃新材料研发有限公司对测定元素种类、测定范围、样品的前处理过程、仪器工作参数的确定、同位素及分辨率的选择等内容进行了充分的试验论证，并提出试验方案。各参与单位按照实验方案，对高纯锆公共样品中的杂质元素进行测定，在对数据进行统计分析的基础上，给出了方法的相对允许偏差。具体确认内容包括以下内容：

1、检测元素种类

 本标准检测项目的确定参照了正在制定中的《高纯锆锭》（项目计划编号：2020-0047-YS）。起草中的《高纯锆锭》规定对高纯锆中Al、Ca、Cl、Co、Cr、Cu、Fe、Hf、Mg、Mn、Mo、Na、Ni、Pb、Si、Sn、Ti、V、W等20多种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，可由供需方进行商定。编制组充分考虑用户需求，提高标准的适用范围，同时结合辉光放电质谱仪多元素测定的特点，标准拟对高纯锆中杂质元素全谱扫描。

方法的建立过程中发现，106Cd~113Cd均受到ZrO干扰，及时高分辨也无法分开。而114Cd和116Cd与样品中的Sn存在同量异位素干扰，也无法用于Cd的准确定值分析。Ag的同位素107Ag和109Ag分别受到91Zr16O、91Zr18O的干扰；Pd的同位素104Pd、105Pd、106Pd、108Pd、110Pd分别受到90Zr14N、90Zr15N、90Zr16O、92Zr16O、94Zr16O 的干扰； 45Sc受90Zr2+双电荷离子的影响，即使分辨率达到10000依然无法分开，无法采用GDMS测定。因此，Cd、Ag、Pd、Sc不包含在本方法中。Cd、Ag、Pd、Sc等杂质元素存在严重的基体干扰，因此最终确定本方法的测定元素为63种，具体见表3。

表3 元素种类

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Li | Cl | Co | Rb | Sb | Eu | Lu | Au |
| Be | K | Ni | Sr | Te | Gd | Hf | Hg |
| B | Ca | Cu | Y | Ba | Tb | Ta | Tl |
| Na | Ti | Zn | Nb | La | Dy | W | Pb |
| Mg | V | Ga | Mo | Ce | Ho | Re | Bi |
| Al | Cr | Ge | Ru | Pr | Er | Os | Th |
| Si | Mn | As | In | Nd | Tm | Ir | U |
| P | Fe | Se | Sn | Sm | Yb | Pt | — |

2、元素测定范围

各杂质元素的测定范围主要结合当前高纯锆产品中杂质限量的要求，当前高纯锆产品纯度范围99.99%~99.999%，尚达不到6N，元素的测定下限50 µg/kg完全能够满足测试需求。同时，制定中的《高纯锆》产品标准待测元素上限多为0.001%，考虑到高含量的杂质元素采用辉光放电质谱法误差较大，建议采用GB/T 13747.27-2020 《锆及锆合金化学分析方法》准确定量分析。因此，确定本方法的测定范围为0.050 mg/kg～20 mg/kg，并采用可量值溯源的锆标样提高测试的准确性。当本标准的测定范围与GB/T 13747.27-2020重叠时，采用GB/T 13747.27-2020作为仲裁方法。

3、样品前处理

 锆试样经机械切割加工成片状或棒状试样，要求至少有一个用于辉光放电的光滑平面。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。分别试验了（1）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。试验结果表明，采用氢氟酸（1+19）对样品表面清洗效果最好，能够快速降低待测表面金属杂质元素的残留。因此样品前处理方法为：将试样浸入氢氟酸（1+19）中腐蚀3min～5min，然后依次用去离子水和无水乙醇清洗，取出后用氩气或氮气吹干。

4、 仪器工作参数的确定依据

 仪器工作参数主要包括放电电流及氩气流量等。通过条件试验，可以找到最佳的氩气流速及合适的放电电流，既能保证有足够的灵敏度，又不会因为电流太大而导致短路。





图1 Ar流速的影响 图2 放电电流的影响

通过通过仪器厂家不同，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。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90Zr的谱峰强度不小于5×109 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、 预溅射时间

 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，需要经过一定时间的预溅射，才能使采集数据趋于稳定，因此本标准对预溅射进行了规定，可根据清洗的情况选择适当电流进行5 min~10 min的预溅射。

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锆样品，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且无同量异位素干扰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、Se、As等。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。综上为避免质谱干扰，建议K、Ti、As、Se、Nb、In、Ir、Pt、Au在分辨率＞8000时测定，其余元素可中分辨率测定，各待测元素推荐选择的同位素质量数见表4。

表4 测定同位素和分辨率选择

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 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 |
| 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 | - | - |

7、 精密度

 本标准的公共样品为3个高纯锆锭，63个杂质元素平行测定7次，测定数据较多。为方便统计，且使统计数据具有代表性，将测定范围划分为四个水平，并对代表性数据进行分析。数据分别见表5~表25。

表5 高纯锆1#样品Ni数据

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 平均值 | RSD/% |
| 1 | 0.250 | 0.263 | 0.259 | 0.247 | 0.208 | 0.256 | 0.195 | 0.240  | 11.2  |
| 2 | 0.344 | 0.246 | 0.190 | 0.308 | 0.340 | 0.271 | 0.356 | 0.294  | 20.7  |
| 3 | 0.443 | 0.457 | 0.520 | 0.483 | 0.466 | 0.418 | 0.462 | 0.464  | 6.9  |
| 4 | 0.200 | 0.240 | 0.230 | 0.220 | 0.220 | 0.230 | 0.250 | 0.227  | 7.1  |
| 5 | 0.304 | 0.322 | 0.345 | 0.360 | 0.318 | 0.360 | 0.329 | 0.334  | 6.5  |

表6 高纯锆1#样品Cu数据

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 平均值 | RSD/% |
| 1 | 0.239 | 0.193 | 0.189 | 0.197 | 0.219 | 0.156 | 0.186 | 0.197  | 13.3  |
| 2 | 0.182 | 0.181 | 0.203 | 0.205 | 0.202 | 0.193 | 0.222 | 0.198  | 7.2  |
| 3 | 0.380 | 0.356 | 0.324 | 0.281 | 0.308 | 0.329 | 0.359 | 0.334  | 10.1  |
| 4 | 0.170 | 0.166 | 0.141 | 0.151 | 0.239 | 0.238 | 0.165 | 0.181  | 22.2  |
| 5 | 0.289 | 0.316 | 0.309 | 0.269 | 0.293 | 0.306 | 0.274 | 0.294  | 6.1  |

表7 高纯锆2#样品Ni数据

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 平均值 | RSD/% |
| 1 | 0.082 | 0.076 | 0.067 | 0.056 | 0.063 | 0.065 | 0.060 | 0.067  | 13.7  |
| 2 | 0.069 | 0.117 | 0.165 | 0.129 | 0.108 | 0.151 | 0.120 | 0.123  | 25.3  |
| 3 | 0.153 | 0.139 | 0.118 | 0.137 | 0.134 | 0.148 | 0.120 | 0.136  | 9.6  |
| 4 | 0.100 | 0.097 | 0.056 | 0.091 | 0.086 | 0.063 | 0.056 | 0.078  | 24.8  |
| 5 | 0.097 | 0.065 | 0.121 | 0.130 | 0.118 | 0.128 | 0.090 | 0.107  | 22.4  |

表8 高纯锆2#样品Cl数据

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 平均值 | RSD/% |
| 1 | 0.118 | 0.097 | 0.087 | 0.092 | 0.095 | 0.077 | 0.073 | 0.091  | 16.5  |
| 2 | 0.108 | 0.091 | 0.117 | 0.106 | 0.144 | 0.103 | 0.086 | 0.108  | 17.5  |
| 3 | 0.118 | 0.089 | 0.101 | 0.083 | 0.091 | 0.089 | 0.078 | 0.093  | 14.3  |
| 4 | 0.059 | 0.092 | 0.056 | 0.042 | 0.034 | 0.085 | 0.054 | 0.060  | 35.2  |
| 5 | 0.177 | 0.153 | 0.155 | 0.124 | 0.098 | 0.098 | 0.096 | 0.129  | 25.8  |

表9 高纯锆3#样品Co数据

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 平均值 | RSD/% |
| 1 | 0.107 | 0.098 | 0.090 | 0.096 | 0.088 | 0.099 | 0.080 | 0.094  | 9.5  |
| 2 | 0.077 | 0.075 | 0.062 | 0.070 | 0.064 | 0.053 | 0.048 | 0.064  | 16.9  |
| 3 | 0.119 | 0.110 | 0.100 | 0.101 | 0.100 | 0.121 | 0.111 | 0.109  | 8.2  |
| 4 | 0.115 | 0.119 | 0.135 | 0.148 | 0.120 | 0.117 | 0.125 | 0.126  | 9.5  |
| 5 | 0.101 | 0.115 | 0.112 | 0.101 | 0.106 | 0.106 | 0.097 | 0.105  | 6.1  |

表10 高纯锆2#样品Fe数据

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 平均值 | RSD/% |
| 1 | 0.480 | 0.393 | 0.453 | 0.465 | 0.449 | 0.433 | 0.428 | 0.443  | 6.4  |
| 2 | 0.460 | 0.459 | 0.372 | 0.470 | 0.468 | 0.426 | 0.358 | 0.430  | 10.9  |
| 3 | 0.685 | 0.697 | 0.813 | 0.712 | 0.705 | 0.715 | 0.714 | 0.720  | 5.9  |
| 4 | 0.625 | 0.500 | 0.433 | 0.431 | 0.366 | 0.336 | 0.334 | 0.432  | 24.1  |
| 5 | 0.573 | 0.628 | 0.582 | 0.614 | 0.562 | 0.583 | 0.571 | 0.588  | 4.1  |

表11 高纯锆3#样品Zn数据

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 平均值 | RSD/% |
| 1 | 0.379 | 0.330 | 0.330 | 0.372 | 0.245 | 0.309 | 0.247 | 0.316  | 17.0  |
| 2 | 0.506 | 0.685 | 0.494 | 0.347 | 0.478 | 0.479 | 0.310 | 0.471  | 25.8  |
| 3 | 0.451 | 0.470 | 0.511 | 0.519 | 0.511 | 0.463 | 0.438 | 0.480  | 6.8  |
| 4 | 0.531 | 0.305 | 0.381 | 0.302 | 0.473 | 0.376 | 0.209 | 0.368  | 29.6  |
| 5 | 0.403 | 0.433 | 0.407 | 0.348 | 0.315 | 0.401 | 0.345 | 0.379  | 11.3  |

表12 高纯锆3#样品Mo数据

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 平均值 | RSD/% |
| 1 | 0.487 | 0.355 | 0.438 | 0.322 | 0.373 | 0.347 | 0.342 | 0.381  | 15.7  |
| 2 | 0.625 | 0.476 | 0.438 | 0.474 | 0.435 | 0.424 | 0.504 | 0.482  | 14.3  |
| 3 | 0.415 | 0.452 | 0.577 | 0.512 | 0.577 | 0.464 | 0.425 | 0.489  | 13.9  |
| 4 | 0.417 | 0.476 | 0.484 | 0.465 | 0.469 | 0.369 | 0.494 | 0.453  | 9.8  |
| 5 | 0.643 | 0.577 | 0.608 | 0.662 | 0.665 | 0.601 | 0.669 | 0.632  | 5.8  |

表13 高纯锆1#样品Si数据

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 平均值 | RSD/% |
| 1 | 1.28 | 1.36 | 1.24 | 1.34 | 1.31 | 1.38 | 1.43 | 1.33  | 4.8  |
| 2 | 1.64 | 1.49 | 1.61 | 1.52 | 1.52 | 1.59 | 1.47 | 1.55  | 4.1  |
| 3 | 3.38 | 3.01 | 3.12 | 3.15 | 3.09 | 3.01 | 3.14 | 3.13  | 4.0  |
| 4 | 2.15 | 2.16 | 2.10 | 1.93 | 1.84 | 1.89 | 1.86 | 1.99  | 7.0  |
| 5 | 2.31 | 2.14 | 2.30 | 2.27 | 2.09 | 2.20 | 2.16 | 2.21  | 3.8  |

表14 高纯锆1#样品Fe数据

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 平均值 | RSD/% |
| 1 | 3.28 | 3.18 | 2.99 | 2.83 | 2.95 | 3.08 | 3.15 | 3.07  | 5.0  |
| 2 | 2.65 | 2.78 | 2.57 | 2.71 | 2.58 | 2.69 | 2.76 | 2.68  | 3.0  |
| 3 | 6.20 | 6.09 | 6.33 | 6.33 | 6.72 | 6.09 | 6.33 | 6.30  | 3.4  |
| 4 | 3.04 | 2.95 | 2.96 | 2.95 | 3.01 | 2.92 | 2.90 | 2.96  | 1.6  |
| 5 | 4.22 | 4.24 | 4.37 | 4.43 | 4.14 | 4.31 | 4.24 | 4.28  | 2.3  |

表15 高纯锆1#样品Mo数据

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 平均值 | RSD/% |
| 1 | 1.53 | 1.24 | 1.30 | 1.22 | 1.51 | 1.37 | 1.36 | 1.36  | 9.0  |
| 2 | 1.39 | 1.28 | 1.34 | 1.15 | 1.23 | 1.45 | 1.35 | 1.31  | 7.9  |
| 3 | 2.39 | 2.55 | 2.47 | 2.46 | 2.30 | 2.26 | 2.26 | 2.38  | 4.8  |
| 4 | 1.35 | 1.20 | 1.39 | 1.25 | 1.30 | 1.21 | 1.18 | 1.27  | 6.3  |
| 5 | 1.95 | 2.13 | 2.07 | 2.14 | 2.16 | 2.04 | 2.14 | 2.09  | 3.7  |

表16 高纯锆2#样品Si数据

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 平均值 | RSD/% |
| 1 | 2.05 | 2.11 | 1.75 | 1.78 | 1.84 | 1.73 | 1.72 | 1.85  | 8.6  |
| 2 | 1.64 | 1.71 | 1.63 | 1.68 | 1.55 | 1.57 | 1.55 | 1.62  | 4.0  |
| 3 | 1.81 | 1.76 | 1.75 | 1.82 | 1.94 | 1.95 | 2.02 | 1.86  | 5.6  |
| 4 | 1.92 | 1.53 | 1.54 | 1.89 | 1.82 | 1.79 | 1.79 | 1.75  | 9.0  |
| 5 | 2.09 | 2.12 | 2.08 | 2.10 | 2.10 | 2.13 | 2.06 | 2.10  | 1.1  |

表17 高纯锆2#样品Mo数据

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 平均值 | RSD/% |
| 1 | 3.36 | 3.79 | 3.24 | 3.08 | 2.89 | 2.58 | 2.65 | 3.08  | 13.7  |
| 2 | 2.84 | 2.82 | 2.62 | 2.74 | 2.49 | 2.41 | 2.65 | 2.65  | 6.1  |
| 3 | 4.20 | 4.23 | 4.44 | 4.38 | 4.48 | 4.55 | 4.65 | 4.42  | 3.7  |
| 4 | 3.24 | 2.90 | 2.92 | 2.97 | 2.88 | 2.98 | 2.78 | 2.95  | 4.8  |
| 5 | 4.05 | 4.20 | 3.96 | 4.15 | 4.07 | 4.00 | 4.01 | 4.06  | 2.1  |

表18 高纯锆3#样品Mg数据

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 平均值 | RSD/% |
| 1 | 2.02 | 1.88 | 1.74 | 1.85 | 1.97 | 1.91 | 2.11 | 1.93  | 6.3  |
| 2 | 1.48 | 1.61 | 1.65 | 1.58 | 1.58 | 1.65 | 1.51 | 1.58  | 4.2  |
| 3 | 1.75 | 1.70 | 1.68 | 1.65 | 1.68 | 1.53 | 1.62 | 1.66  | 4.2  |
| 4 | 1.88 | 1.78 | 1.84 | 1.86 | 1.71 | 1.69 | 1.79 | 1.79  | 4.1  |
| 5 | 2.87 | 3.23 | 3.01 | 3.00 | 2.93 | 2.84 | 2.73 | 2.94  | 5.4  |

表19 高纯锆3#样品Ti数据

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 平均值 | RSD/% |
| 1 | 1.16 | 1.16 | 1.13 | 1.17 | 1.23 | 1.09 | 1.16 | 1.16  | 3.7  |
| 2 | 1.26 | 0.90 | 1.24 | 1.04 | 1.09 | 0.86 | 1.14 | 1.07  | 14.5  |
| 3 | 1.22 | 1.24 | 1.27 | 1.08 | 1.27 | 1.19 | 1.10 | 1.20  | 6.5  |
| 4 | 1.63 | 1.54 | 1.73 | 1.94 | 1.78 | 1.62 | 1.79 | 1.72  | 7.8  |
| 5 | 1.45 | 1.51 | 1.47 | 1.52 | 1.63 | 1.52 | 1.47 | 1.51  | 3.9  |

表20 高纯锆3#样品Cu数据

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 平均值 | RSD/% |
| 1 | 1.42 | 1.19 | 1.27 | 1.33 | 1.32 | 1.44 | 1.32 | 1.33  | 6.4  |
| 2 | 1.09 | 1.13 | 1.14 | 1.13 | 1.33 | 1.18 | 1.14 | 1.16  | 6.8  |
| 3 | 1.36 | 1.28 | 1.29 | 1.13 | 1.29 | 1.04 | 1.03 | 1.20  | 11.1  |
| 4 | 1.25 | 1.13 | 1.07 | 1.08 | 1.02 | 0.96 | 1.03 | 1.08  | 8.6  |
| 5 | 1.25 | 1.40 | 1.43 | 1.34 | 1.22 | 1.29 | 1.24 | 1.31  | 6.3  |

表21 高纯锆3#样品Sn数

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 平均值 | RSD/% |
| 1 | 1.76 | 1.51 | 1.56 | 1.63 | 1.64 | 1.57 | 1.42 | 1.58  | 6.8  |
| 2 | 1.26 | 1.57 | 1.08 | 1.58 | 1.53 | 1.31 | 1.48 | 1.40  | 13.6  |
| 3 | 1.76 | 1.73 | 1.77 | 1.71 | 1.77 | 1.56 | 1.62 | 1.70  | 4.8  |
| 4 | 1.85 | 1.93 | 1.82 | 1.87 | 2.04 | 1.65 | 1.78 | 1.85  | 6.6  |
| 5 | 1.48 | 1.24 | 1.64 | 1.14 | 1.43 | 1.31 | 1.30 | 1.36  | 12.3  |

表22 高纯锆3#样品Ni数

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 平均值 | RSD/% |
| 1 | 5.04 | 4.92 | 5.17 | 4.86 | 5.12 | 5.15 | 5.10 | 5.05  | 2.4  |
| 2 | 4.28 | 4.66 | 4.91 | 5.16 | 4.87 | 5.02 | 5.21 | 4.87  | 6.6  |
| 3 | 4.88 | 5.14 | 5.56 | 5.00 | 5.56 | 4.79 | 4.89 | 5.12  | 6.3  |
| 4 | 6.13 | 6.37 | 6.38 | 6.59 | 6.24 | 6.24 | 6.59 | 6.36  | 2.8  |
| 5 | 4.69 | 5.26 | 4.81 | 4.78 | 4.75 | 4.85 | 4.55 | 4.81  | 4.6  |

表23 高纯锆3#样品Mn数

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 平均值 | RSD/% |
| 1 | 9.70 | 9.10 | 9.26 | 9.23 | 9.70 | 9.80 | 10.17 | 9.57  | 4.0  |
| 2 | 8.30 | 8.50 | 8.44 | 8.55 | 8.02 | 8.24 | 8.27 | 8.33  | 2.2  |
| 3 | 8.60 | 8.83 | 8.48 | 8.05 | 8.48 | 7.69 | 7.94 | 8.30  | 4.9  |
| 4 | 10.30 | 10.33 | 10.64 | 10.73 | 10.30 | 10.46 | 10.50 | 10.47  | 1.6  |
| 5 | 10.35 | 11.38 | 10.60 | 10.70 | 10.42 | 10.01 | 9.79 | 10.46  | 4.9  |

表24 高纯锆2#样品Hf数据

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 平均值 | RSD/% |
| 1 | 18.23 | 18.49 | 17.46 | 17.19 | 16.42 | 15.94 | 16.19 | 17.13  | 5.8  |
| 2 | 17.04 | 17.85 | 18.76 | 17.99 | 17.78 | 17.54 | 17.84 | 17.83  | 2.9  |
| 3 | 14.90 | 17.50 | 15.30 | 17.10 | 12.90 | 15.10 | 15.20 | 15.43  | 9.9  |
| 4 | 19.26 | 19.56 | 16.54 | 18.27 | 16.33 | 15.82 | 15.44 | 17.32  | 9.7  |
| 5 | 20.78 | 20.92 | 21.17 | 21.48 | 20.67 | 21.16 | 20.17 | 20.91  | 2.0  |

表25 高纯锆3#样品Cr数据

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 平均值 | RSD/% |
| 1 | 21.07 | 20.10 | 20.31 | 20.10 | 20.53 | 20.53 | 21.12 | 20.54  | 2.0  |
| 2 | 19.17 | 19.52 | 19.46 | 19.67 | 18.92 | 19.47 | 18.62 | 19.26  | 2.0  |
| 3 | 22.20 | 22.40 | 21.90 | 21.20 | 21.90 | 20.30 | 20.50 | 21.49  | 3.9  |
| 4 | 21.23 | 21.37 | 21.09 | 21.33 | 20.98 | 20.42 | 20.66 | 21.01  | 1.7  |
| 5 | 24.33 | 27.04 | 25.80 | 24.47 | 23.88 | 25.42 | 23.45 | 24.91  | 5.0  |

数据汇总分析见表26，其中离群值以\*标注。

表26 数据分析结果

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 编号 | 元素 | 试验室数据平均值/(mg/kg),(n=7) | 相对差/% |
| 1# | Ni | 0.240 | 0.294 | 0.464 | 0.227 | 0.334 | 105.8 |
| 1# | Cu | 0.197 | 0.198 | 0.334 | 0.181 | 0.294 | 99.3 |
| 2# | Ni | 0.067 | 0.123 | 0.136 | 0.078 | 0.107 | 106.9 |
| 2# | Cl | 0.091 | 0.108 | 0.093 | 0.060 | 0.129 | 148.7 |
| 3# | Co | 0.094 | 0.064 | 0.109 | 0.126 | 0.105 | 100.4 |
| 2# | Fe | 0.443 | 0.430 | 0.720 | 0.432 | 0.588 | 91.7 |
| 3# | Zn | 0.316 | 0.471 | 0.480 | 0.368 | 0.379 | 118.0 |
| 3# | Mo | 0.381 | 0.482 | 0.489 | 0.453 | 0.632 | 71.2 |
| 1# | Si | 1.33 | 1.55 |  3.13 \* | 1.99 | 2.21 | 60.5 |
| 1# | Fe | 3.07 | 2.68 |  6.30 \* | 2.96 | 4.28 | 57.3 |
| 1# | Mo | 1.36 | 1.31 | 2.38 | 1.27 | 2.09 | 83.4 |
| 2# | Si | 1.85 | 1.62 | 1.86 | 1.75 | 2.10 | 32.7 |
| 2# | Mo | 3.08 | 2.65 | 4.42 | 2.95 | 4.06 | 65.1 |
| 3# | Mg | 1.93 | 1.58 | 1.66 | 1.79 | 2.94 | 88.4 |
| 3# | Ti | 1.16 | 1.07 | 1.20 | 1.72 | 1.51 | 81.5 |
| 3# | Cu | 1.33 | 1.16 | 1.20 | 1.08 | 1.31 | 39.5 |
| 3# | Sn | 1.58 | 1.40 | 1.70 | 1.85 | 1.36 | 60.7 |
| 3# | Ni | 5.05 | 4.87 | 5.12 | 6.36 | 4.81 | 44.0 |
| 3# | Mn | 9.57 | 8.33 | 8.30 | 10.47 | 10.46 | 39.1 |
| 2# | Hf | 17.13 | 17.83 | 15.43 | 17.32 | 20.91 | 48.4 |
| 3# | Cr | 20.54 | 19.26 | 21.49 | 21.01 |  24.91 \* | 18.4 |

在数据分析的基础上，给出实验室间分析结果允许的相对偏差，见表27。

表27 允许相对偏差

|  |  |
| --- | --- |
| 元素含量范围*w/*(mg/kg) | 相对偏差/% |
|  0.05～0.30 | 200 |
|  ＞0.30～1.0 | 150 |
| ＞1.0～5.0 | 100 |
|  ＞5.0～20.0 | 50 |

四、标准中涉及专利的情况

本标准不涉及专利和知识产权问题。

五、预期达到的社会效益

（一）项目的必要性

锆作为重要的稀有金属，由于具有惊人的抗腐蚀性能，极高的熔点，超高的硬度和强度。由于锆的热中子俘获截面小，有突出的核性能，是发展原子能工业不可缺少的材料，可作反应堆芯结构材料。金属锆在化工、农药、印染等行业中可用来制造耐腐蚀的反应塔、泵、热交换器等，它还可作为炼钢过程中的脱氧、脱氮剂。高纯锆是在锆原材料基础上，对杂质元素进一步分离提纯得到的。高纯金属锆已进入《战略性新兴产业分类（2018）》的分类表（代码3.2.5.3），隶属锆铪材料制造类别。建立材料的评价体系对于提升产品质量、指导产品应用具有重要的意义。

目前，国内相关单位已经开始制定高纯锆产品的行业标准《高纯锆锭》（计划编号：2020-0047T-YS），Al、Ca、Co、Cr、Cu、Fe等杂质元素含量是产品等级的重要参数，杂质含量上限多为0.001%，因此建立健全高纯锆分析方法标准迫在眉睫。

表 28 高纯锆锭的化学成分

|  |  |
| --- | --- |
| 元素 | 质量分数/% |
| 主元素，不小于 | Zr a | 99.95 |
| 杂质元素，不大于 | Hf | 0.005 |
| Al | 0.001 |
| Ca | 0.001 |
| Co | 0.001 |
| Cr | 0.001 |
| Cu | 0.001 |
| Fe | 0.005 |
| Mg | 0.001 |
| Mn | 0.001 |
| Mo | 0.001 |
| Na | 0.001 |
| Ni | 0.001 |
| Pb | 0.001 |
| Si | 0.002 |
| Sn | 0.001 |
| Ti | 0.001 |
| V | 0.001 |
| W | 0.001 |
| Cl | 0.001 |
| C | 0.01 |
| H | 0.002 |
| N | 0.005 |
| O | 0.01 |
| a：锆含量为100%减去所列杂质元素（不含Cl、 C、 H 、N、 O）的余量。 |

已经颁布的 GB/T 13747《锆及锆合金化学分析方法》标准系列采用光度法、原子吸收光谱法、电感耦合等离子体质谱法、电感耦合等离子体发射光谱法等方法对锆及锆合金产品中杂质元素进行分析，然方法涉及元素仍不够全面，检出限也不能满足高纯锆的需求。而辉光放电质谱法在高纯金属的检测方面具有独特的优势，本标准旨在采用这一先进技术，对高纯锆中杂质元素进行全面的分析，弥补该领域的空白。本标准主要服务于《高纯锆锭》产品标准，有助于产品质量提升。

（二）项目的可行性

辉光放电质谱（GDMS）具有优越的检测限和宽动态线性范围，且样品制备简单、基体效应低，近20年来得到了快速发展，是高纯金属、半导体材料痕量杂质元素分析的重要手段，弥补了其它方法检出限无法满足测试需要的缺陷。目前采用辉光放电质谱法分析样品中痕量杂质已经具有成熟的经验，国内外均有GDMS分析方法标准的颁布。因此，采用GDMS测定高纯锆中痕量金属杂质在技术上是可行的。

起草单位国合通用测试评价认证股份公司、国标（北京）检验认证有限公司具有成熟的技术基础，辉光放电质谱法测定高纯锆中痕量杂质元素作为企业内部已经应用多年，并于2019年发表中文核心期刊文章《辉光放电质谱法测定高纯锆中36种痕量杂质元素》。本项目将完成方法的标准化，同时通过方法比对、多家验证单位进行验证试验等充分验证方法的可靠性，也为方法日后推广打下基础。

（三）标准预期的作用和效益

我国锆产业发展主要是兼顾民用锆和高纯锆的需求，建立高纯锆材的检测、评估及质保体系。由于锆突出的核性能，是发展原子能工业不可缺少材料，纯度大于99.99%高纯锆目前主要应用于军工科研单位。有研科技集团有限公司、国核宝钛锆业股份公司等单位均是高纯锆产品的主要生产单位。军工单位在产品性能方面具有更加严格的要求，高纯锆检测标准的制定必将为产品质量的把控起到关键性作用，能够好的推动锆产业的发展，带来更好的经济效益和社会效益。

本标准属于分析方法标准，服务于产品标准，能够满足高纯锆产品的检测需求。本部分是对GB/T 13747《锆及锆合金化学分析方法》系列的补充完善，增加了元素种类，扩大了检测范围。本标准的颁布实施有助于各检测机构统一标准，提高数据的准确度，助力锆产业健康发展。

六、采用国际标准和国外先进标准的情况

本文件为我国首次制定。经查，本文件与国内外现行标准及制定中的标准无重复交叉情况。本标准未采用（包括等同采用、修改采用及非等效采用）国际标准或国外先进标准。

七、与现行法律、法规、强制性国家标准及相关标准的关系

 本标准属于锆化学分析方法标准，领域内有GB/T 13747《锆及锆合金化学分析方法》系列标准，本标准主要分析对象为高纯锆产品，是GB/T 13747系列标准的有益补充，使锆分析方法更加完善，覆盖的产品系列更加全面。当本标准与GB/T 13747测定范围重叠时，以GB/T 13747中的方法为仲裁方法。

本标准服务于正在制定中的《高纯锆锭》产品标准。与现行法律、法规和相关标准相协调、无冲突。

八、重大分歧意见的处理和依据

无重大分歧。

九、标准作为强制性或推荐性国家（或行业）标准的建议

建议本标准为推荐性行业标准。

十、贯彻标准的要求和措施建议

本标准涉及高纯锆中痕量杂质的同时测定，采用的设备为辉光放电质谱仪。该设备目前的市场占有率在逐步增加。建议高纯锆产品的生产单位及各大检测机构积极组织本标准的学习与宣贯，并向企业、公司和科研院校（所）推荐本标准。标准使用过程中出现疑问，标准的起草单位有义务进行必要的解释，可通过网络会议、讲座等形式进行标准内容的讲解。建议标准发布6个月后实施。

同时，标准要与时俱进，标准颁布实施后要定期进行复审，必要时启动修订程序。修订时可根据产业发展、标准运行情况，升级为国家标准。

十一、废止现行有关标准的建议

本标准为首次制定，不涉及相关标准的废止。

十二、其它应予说明的事项

无。