

中华人民共和国有色金属行业标准

YS/T 897—202X

高纯铌化学分析方法  
痕量元素含量的测定  
辉光放电质谱法

Methods for chemical analysis of high purity niobium —  
Determination of trace impurity element content—  
Glow Discharge Mass Spectrometry

(讨论稿)

202X-XX-XX 发布

202X-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/T 1.1-2020 《标准化工作导则 第一部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件代替 YS/T 897-2013《高纯铋化学分析方法 痕量杂质元素的测定辉光放电质谱法》，与 YS/T 897-2013 相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

- 增加了“警示”；
- 增加了“2 规范性引用文件”见（2）；
- 增加了“3 术语和定义”见（3）；
- 更改了方法的测定范围，由“除铋、钨、钨外各元素测定范围为 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~5000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，铋的测定范围为 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~300000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，钨和钨的测定范围为 1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~100000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ”调整为硫、氯、钨、钨 50  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~10000  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，钨元素 1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~30000  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，其它元素 1.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~10000  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ”（见 1，2013 版的 1）；
- 更改了方法原理的描述（见 4，2013 版的 2）；
- 增加了仪器检测器校正标准样品（见 5.6）；
- 更改了样品的制备要求和清洗步骤（见 7，2013 版的 5，6）；
- 增加了“8.1 仪器准备”（见 8.1）；
- 更改了部分测定同位素和分辨率（见 8.2，2013 版的 4.2）；
- 增加了“8.3 相对灵敏度因子的测定”见（8.3）
- 增加了“9 试验数据处理”见（9）；
- 增加了“附录 A 精密度试验原始数据”（见附录）。

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：国标（北京）检验认证有限公司负责起草，有色金属技术经济研究院有限责任公司、金川集团股份有限公司、昆明冶金研究院、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、国核锆铀理化检测有限公司、上海有色金属工业技术监测中心有限公司、国合通用测试评价认证股份有限公司、钢研纳克检测技术股份有限公司等。

本文件主要起草人：XXX、XXX、XXX、XXX。

本文件及其所代替文件的历次版本发布情况为：

- 2013 年首次发布；
- 本次为第 1 次修订。

# 高纯铌化学分析方法

## 痕量元素含量的测定

### 辉光放电质谱法

**警示**—使用本标准的人员应有正规实验室工作的实践经验。本标准并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

#### 1 范围

本文件规定了高纯铌中痕量元素含量的测定方法。测定元素见表 1。

本文件适用于高纯铌中痕量元素含量的测定。测定范围：硫、氯、钨、钼 50  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~10000  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，钽元素 1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~30000  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，其它元素 1.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~10000  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

#### 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，凡是注日期的引用文件，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

#### 3 术语和定义

GB/T20000.1 界定的术语和定义适用于本文件。

#### 4 原理

将一个作为阴极的试样安装到等离子体放电室，利用惰性气体（氩气）在高压条件下电离产生的离子撞击样品表面使之发生溅射，从试样表面溅射出来的原子被离子化，通过双聚焦扇形磁场质量分析仪聚焦为离子束，进而被质谱分析器收集检测。在每一元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。进行半定量分析时，控制仪器操作的计算机中的软件中的“典型相对灵敏度因子”自动计算出各元素的质量分数；进行定量分析时，通过在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。

#### 5 试剂或材料

5.1 无水乙醇（ $\rho$  0.789g/mL），优级纯。

5.2 硝酸（1+5）。

5.3 氢氟酸（1+9）。

5.4 高纯铌标准物质：条件允许的情况下，利用有证或具有溯源性的高纯铌标准物质生成待测元素的相对灵敏度因子  $RSF_x$ 。

5.5 背景空白样品：条件允许的情况下，利用纯度不低于 99.999%的铌样品（比被测杂质元素含量更低）作为背景空白样品，检测仪器的背景空白。

5.6 仪器检测器校正标准样品：对于可以利用某些高纯金属材料（例如：高纯铌或高纯钽等材料），能使仪器产生同时位于不同检测器线性动态范围内的稳定信号，用于在相同分析种使用不同的离子收集器测量离子流的情况下检定高分辨率辉光放电质谱仪检测系统的离子计数效率。

5.7 氮气（体积分数大于 $\geq 99.99\%$ ）。

5.8 氩气（等离子体工作用氩气，体积分数；吹扫用氩气，体积分数大于 $\geq 99.99\%$ ）。

## 6 仪器设备

6.1 高分辨率辉光放电质谱仪（GDMS）：质量分辨率可达到 9000。

6.2 机械加工设备，能够使样品制成所需的几何形状并得到光滑的表面。

## 7 样品

7.1 将样品制备成所需要的几何形状（块状或棒状），尺寸应能放入辉光放电离子源内，分析面应平坦光滑，能够稳定地进行辉光放电。

7.2 通常高纯铌经过机械切割加工成合适尺寸的块状样品后，采用无水乙醇（5.1）先将样品加工过程中带入的有机物清除干净；然后使用硝酸（5.2）和氢氟酸（5.3）清洗，用去离子水冲洗干净、用氮气（5.7）吹干或晾干后备用。样品的清洁表面在实验室环境的暴露时间最小化。

## 8 试验步骤

### 8.1 仪器准备工作

#### 8.1 仪器准备工作

8.1.1 首先将辉光放电质谱仪调节到分析所需的质量分辨能力和合适的质量峰形状。如果该仪器在相同分析中使用不同的离子收集器测量离子流，则需要用仪器检测器校正标准样品（5.6）测定每个检测器相对于其他检测器的测量效率以确保检测系统性能正常。

8.1.2 将辉光放电离子源溅射条件调节到分析所需要的条件。应调节仪器参数直到分析时所需的质量分辨率（中分辨率达到 3000~4000，高分辨率达到 9000~10000）、合适的信号强度和合适的基体质量扫描峰形状。

#### 8.2 同位素质量数与分辨率的选择

推荐测定的同位素质量数和分辨率见表1。测定时要求同位素 $^{93}\text{Nb}$ 的谱峰强度不小于 $1 \times 10^9 \text{cps}$ ，峰形符合分辨率要求。

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     | 中分辨 | Sm | 147    | 中分辨 |

|    |    |     |    |     |        |    |     |     |
|----|----|-----|----|-----|--------|----|-----|-----|
| Be | 9  | 中分辨 | Se | 77  | 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 | 87  | 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 | 90  | 中分辨    | Er | 166 | 中分辨 |
| Si | 28 | 中分辨 | Nb | 93  | Matrix | Tm | 169 | 中分辨 |
| P  | 31 | 中分辨 | Mo | 98  | 中分辨    | Yb | 172 | 中分辨 |
| S  | 32 | 中分辨 | Ru | 102 | 中分辨    | Lu | 175 | 中分辨 |
| Cl | 35 | 中分辨 | Rh | 103 | 中分辨    | Hf | 177 | 中分辨 |
| K  | 39 | 高分辨 | Pd | 106 | 中分辨    | Ta | 181 | 中分辨 |
| Ca | 44 | 中分辨 | Ag | 107 | 中分辨    | W  | 184 | 中分辨 |
| Sc | 45 | 中分辨 | Cd | 114 | 中分辨    | Re | 187 | 中分辨 |
| Ti | 48 | 中分辨 | In | 115 | 中分辨    | Os | 190 | 中分辨 |
| V  | 51 | 中分辨 | Sn | 118 | 中分辨    | Ir | 193 | 高分辨 |
| Cr | 52 | 中分辨 | Sb | 123 | 中分辨    | Pt | 194 | 高分辨 |
| Mn | 55 | 中分辨 | Te | 128 | 中分辨    | Au | 197 | 高分辨 |
| Fe | 56 | 中分辨 | I  | 127 | 中分辨    | Hg | 202 | 中分辨 |
| Co | 59 | 中分辨 | Cs | 133 | 高分辨    | Tl | 205 | 高分辨 |
| Ni | 60 | 中分辨 | Ba | 138 | 中分辨    | Pb | 208 | 中分辨 |
| Cu | 63 | 中分辨 | La | 139 | 中分辨    | Bi | 209 | 高分辨 |
| Zn | 64 | 中分辨 | Ce | 140 | 中分辨    | Th | 232 | 中分辨 |
| Ga | 69 | 中分辨 | Pr | 141 | 中分辨    | U  | 238 | 中分辨 |

### 8.3 相对灵敏度因子的测定

#### 8.3.1 半定量分析

半定量分析时，根据仪器软件中的“典型相对灵敏度因子”可用作被测元素的相对灵敏度因子。

#### 8.3.2 定量分析

定量分析时，使用高纯铌标准样品（5.7），连续 5 次的测定数据满足表 2 要求时，取 4 次测定数据的平均值，按式（1）得出被测元素相对灵敏度因子  $RSF_{X/Nb}$ 。

$$RSF_{X/Nb} = \frac{w_X \cdot A_{X_i} \cdot I_{Nb_j}}{w_{Nb} \cdot A_{Nb_j} \cdot I_{X_i}} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- $RSF_{X/Nb}$  —— 在特定辉光放电条件下测定 Nb 中元素 X 的相对灵敏度因子；  
 $w_X$  —— 元素 X 的质量分数，单位为微克每千克（ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ）；  
 $A_{X_i}$  —— 元素 X 的  $i$  同位素丰度；  
 $I_{Nb_j}$  —— 元素 Nb 的  $j$  同位素谱峰强度；  
 $w_{Nb}$  —— 基体元素 Nb 的质量分数定义为  $1.00 \times 10^9$ ，单位为微克每千克（ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ）；  
 $A_{Nb_j}$  —— 基体元素 Nb 的  $j$  同位素丰度；  
 $I_{X_i}$  —— 元素 X 的  $i$  同位素谱峰强度；

表 2 相对灵敏度因子测定所需的相对标准偏差（RSD）

| 分析含量范围（ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ） | RSD % |
|-----------------------------------|-------|
| 5000-30000                        | 5     |
| 500-5000                          | 10    |
| 110-500                           | 15    |
| 10-100                            | 20    |

#### 8.4 空白试验

如果有需要，应在与试样相同的条件下测量背景空白样品（5.5）。

#### 8.5 测定

8.5.1 在正式采集数据前选择适当的电流预溅射大于 10min，以清除样品表面的污染。

8.5.2 将辉光放电离子源溅射条件调节到分析所需的条件，进行测量。同一溅射点连续采集的三个测量数据，精密度满足所允许的相对偏差的要求时，取其平均值作为测量结果。被测元素的含量以质量分数计，计算机直接给出计算结果。

### 9 试验数据处理

被测元素含量以  $\mu\text{g}/\text{kg}$  表示，一般取两位有效数字或小数点后保留一位数字。数值修约按 GB/T 8170 的规定执行。

### 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，按照相同的方法，并在短时间内对同一被测对象进行测试，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相对允许偏差。精密度试验原始数据见附录 A。

表 3 重复性条件下的允许相对偏差

| 分析含量范围 $w / (\mu\text{g}/\text{kg})$ | 允许相对偏差/% |
|--------------------------------------|----------|
| 10~50                                |          |
| >50~300                              |          |
| >300~1000                            |          |
| >1000~5000                           |          |
| >5000~30000                          |          |

## 10.2 再现性

在不同的实验室，由不同的操作者使用不同的设备，按相同的测试方法，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。精密度试验原始数据见附录 A。

表 4 再现性条件下的允许相对偏差

| 分析含量范围 $w / (\mu\text{g}/\text{kg})$ | 允许相对偏差/% |
|--------------------------------------|----------|
| 10~50                                |          |
| >50~300                              |          |
| >300~1000                            |          |
| >1000~5000                           |          |
| >5000~30000                          |          |

## 11 试验报告

试验报告至少应给出以下几个方面的内容：

- 试验对象；
- 本文件编号；
- 分析结果及其表示；
- 与基本分析步骤的差异；
- 测定中观察的异常现象；
- 试验日期。



附 录 A  
(资料性)  
精密度试验原始数据

精密度数据是由 X 家实验室对 2 个不同水平的样品共同试验确定的。每个实验室对每个水平样品独立测定 3-6 次，各实验室测定数据平均值见下表 A.1。

表 A.1 精密度实验原始数据