

ICS 77.120.50

H 64

YS

# 中华人民共和国有色金属行业标准

YS/T 899-202x

## 高纯钽化学分析方法 痕量杂质元素的测定 辉光放电质谱法

Methods for chemical analysis of high purity tantalum-  
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 899-2013 《高纯钽化学分析方法 痕量杂质元素的测定辉光放电质谱法》，与 YS/T 899-2013 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“测定范围 0.0001%~0.010%”调整为“硫、氯、金的测定范围为 0.05 mg/kg ~50 mg/kg，铈、钼、钨的测定范围为 0.001~100 mg/kg，其它元素测定范围为 0.001 mg/kg ~50 mg/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”、“附录 B”、“附录 C”（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、国核锆铪理化检测有限公司、钢研纳克、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司等。

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。

# 高纯钽化学分析方法

## 痕量杂质元素的测定

### 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

本文件规定了采用辉光放电质谱法测定高纯钽中痕量杂质元素的测试方法。

本文件适用于高纯钽中痕量杂质元素的测定。硫、氯、金的测定范围为 0.05 mg/kg ~50 mg/kg，铈、钼、钨的测定范围为 0.001~100 mg/kg，其它元素测定范围为 0.001 mg/kg ~50 mg/kg。

#### 2 规范性引用文件

本文件没有需要引用的文件。

#### 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1 背景空白样品:6N 或者 6N 以上的钽样品（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。

3.2 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。

3.3 仪器检测器校正标准样品：高纯钽材料，进行仪器检测器校正。

#### 4 方法提要

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 试剂与材料

5.1 乙醇 ( $\rho=0.789$  g/mL)，优级纯。

5.2 硝酸 ( $\rho=1.42$  g/mL)，优级纯。

5.3 氢氟酸 ( $\rho=1.15$  g/mL)，优级纯。

5.4 氮气 [ $\varphi(\text{N}_2)$ ]  $\geq 99.99\%$ 。

5.5 氩气 [ $\varphi(\text{Ar})$ ]（等离子体工作用氩气的纯度（体积分数）应大于或等于 99.999%，吹扫用

氩气的纯度（体积分数）应大于或者等于 99.99%）。

5.6 去离子水：电阻率要求达到 18.2 MΩ·cm。

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

5.8 背景空白样品：6N 或者 6N 以上的钽样品（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。

5.9 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。

5.10 仪器检测器校正标准样品：高纯钽材料，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。

## 6 仪器

6.1 高分辨率辉光放电质谱仪（GDMS）：中分辨可达 3500~4000；高分辨可达到 9000~10000。

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 试样

7.1 试样具有均匀性和代表性。

7.2 试样不应采取母材的表面，将试样制备成为块状，要求至少有一个用于辉光放电的光滑平面；试样大小要求能放入辉光放电样品夹空腔内并且其光滑平面能覆盖住样品夹上的放电孔；试样的厚度要求将样品装入样品夹后不影响离子源室的闭合。

7.3 需要时，在装样之前，试料的表面应通过腐蚀清洗：用乙醇（5.1）清洗样品表面上的油污，后用超纯水清洗，用硝酸（5.2）、氢氟酸（5.3）腐蚀清洗，用超纯水反复冲洗后，分析前用高纯氮气（5.4）吹干待测。

## 8 分析步骤

### 8.1 仪器准备工作

8.1.1 质量校正：使用黄铜标准样品（5.9）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 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。

8.1.3 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（5.10）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。

### 8.2 空白试验

条件允许，应在与试样相同的条件下测量背景空白样品（5.8）。

### 8.3 测定

#### 8.3.1 试样装入

试样清洗吹干完毕后，应迅速装载到辉光放电离子源中，并使试样的清洁表面在实验室环境的暴露时间最小化。将制备好的试样装入到高分辨率辉光放电质谱仪离子源中，开启辉光放电。

### 8.3.2 试样预溅射

在正式采集数据前进行一段时间的预溅射，然后将辉光放电离子源溅射条件调节到分析所需要的条件。调节 GDMS (6.1) 参数直到分析时所需的质量分辨率 (中分辨率达到 3500~4000, 在高分辨率达到 9000~10000), 合适的信号强度和合适的基体质量扫描峰形状。

### 8.3.3 同位素与分辨率的选择

对于 GDMS 中多原子离子等干扰是确实存在的，为了得到准确的分析结果，必须将影响准确测定离子强度的干扰排除或者减小到最低的程度。选择合适的质量数和选择合适的分辨率，如表 1 所示。

表 1 待测元素质量数和测定分辨率

元素	质量数	分辨率	元素	质量数	分辨率	元素	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	90	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	Hf	178	中分辨
K	39	高分辨	Pd	106	中分辨	Ta	181	中高分辨
Ca	44	中分辨	Ag	109	中分辨	W	184	中分辨
Sc	45	中分辨	Cd	114	中分辨	Re	187	中分辨
Ti	47	中分辨	In	115	中分辨	Os	190	中分辨
V	51	中分辨	Sn	118	中分辨	Ir	191	中分辨
Cr	52	中分辨	Sb	123	中分辨	Pt	195	中分辨
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	200	中分辨
Co	59	中分辨	Cs	133	中分辨	Tl	205	中分辨
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	中分辨
Zn	64,67	中分辨	Ce	140	中分辨	Th	232	中分辨
Ga	71	高分辨	Pr	141	中分辨	U	238	中分辨
Ge	72	高分辨	Nd	146	中分辨	-		-

### 8.3.4 相对灵敏度因子的测定

#### 8.3.4.1 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。

#### 8.3.4.2 定量分析

定量分析时，使用钼标准物质（待测元素的含量比检出限大 100 倍且小于 100 mg/kg）进行实验，连续 4 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)。

$$RSF_{(X/M)} = \frac{w_X \times A_{(X_i)} \times I_{(M_j)}}{w_M \times A_{(M_j)} \times I_{(X_i)}} \quad (1)$$

式中：

$RSF_{(X/M)}$  —— 在特定辉光放电条件下测定基体 M 中待测元素 X 的相对灵敏度因子；

$w_X$  —— 待测元素 X 的质量分数，单位为毫克每千克 (mg/kg)；

$A_{(X_i)}$  —— 待测元素 X 的  $i$  同位素丰度；

$I_{(M_j)}$  —— 基体元素 M 的  $j$  同位素谱峰强度；

$w_M$  —— 基体元素 M 的质量分数定义为  $1.00 \times 10^6$ ，单位为毫克每千克 (mg/kg)；

$A_{(M_j)}$  —— 基体元素 M 的  $j$  同位素丰度；

$I_{(X_i)}$  —— 待测元素 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)

含量范围 $w/(mg/kg)$	RSD /%
10~100	5
1~10	10
0.5~1	20

### 8.3.5 样品测量

8.3.5.1 按照 6.1 将仪器调节处在最佳状态，在预分析溅射条件下开始辉光放电。

8.3.5.2 在确定相对灵敏度因子相同的分析条件下，测定样品中痕量元素的含量。最后三次测量数据的相对标准偏差应满足表 3，则应对测量数据进行确认，并计算最后三个测量数据

的平均值。

表 3 等离子体稳定性测试所需的相对标准偏差 (RSD)

含量范围 $w/(mg/kg)$	RSD /%
>10~100	5
>5~10	10
>0.5~5	30
>0.05~0.5	50
>0.01~0.05	80
0.001~0.01	100

## 9 分析结果的计算

被测元素的含量以质量分数  $w_x$  计，以  $mg/kg$  表示，按公式 (2) 计算：

$$w_x = RSF_{(X/M)} \times \frac{A_{(M_j)} \times I_{(X_i)}}{A_{(X_i)} \times I_{(M_j)}} \times w_M \dots\dots\dots (2)$$

式中：

$w_x$  —— 待测元素 X 的质量分数，单位为毫克每千克 ( $mg/kg$ )；

$RSF_{(X/M)}$  —— 在特定辉光放电条件下测定基体 M 中待测元素 X 的相对灵敏度因子；

$A_{(M_j)}$  —— 基体元素 M 的  $j$  同位素丰度；

$I_{(X_i)}$  —— 待测元素 X 的  $i$  同位素谱峰强度；

$A_{(X_i)}$  —— 待测元素 X 的  $i$  同位素丰度；

$I_{(M_j)}$  —— 基体元素 M 的  $j$  同位素谱峰强度；

$w_M$  —— 基体元素 M 的质量分数定义为  $1.00 \times 10^6$ ，单位为毫克每千克 ( $mg/kg$ )。

## 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 所列的重复性条件下的允许相对偏差。

表 4 重复性条件下的允许相对偏差 RD

含量范围 $w/(mg/kg)$	RD/%
>10~100	
>5~10	
>0.5~5	

>0.05~0.5	
>0.01~0.05	
0.001~0.010	

## 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 5 所列的再现性条件下的允许相对偏差。

表 5 再现性条件下的允许相对偏差

含量范围 $w/(mg/kg)$	允许相对偏差 RD/%
>10~100	
>5~10	
>0.5~5	
>0.05~0.5	
>0.01~0.05	
0.001~0.010	

## 11 试验报告

试验报告至少应包含以下内容：

- a) 试样名称；
- b) 本标准编号；
- c) 分析结果及其表示；
- d) 与基本分析步骤的差异；
- e) 测定中观察到的异常现象；
- f) 试验日期。

## 12 质量保证和控制

应用标准样品或控制样品，根据日常样品检测工作量定期校核本分析方法的有效性。当过程失控时，应找出原因，纠正错误后，重新进行校核。

## 附录 A

(资料性附录)

## 检出限值测定

## A.1 概述

质量为  $M_i$  的同位素的离子流等于测量到的总离子流减去来自所有其他干扰源的离子流。干扰源的离子流中，一部分可能单独源自离子检测器（检测器噪声）另一部分可能是由于与质量接近但不等于  $M_i$  之同位素或分子的离子的质量分辨不完全。在这些情况下，应对干扰贡献部分进行评估，并应从所测量的信号中扣除。如果无法明确测定出在  $M_i$  下对所测量离子流有贡献部分干扰的来源，则所测量的离子流减去已识别来源的干扰贡献部分构成了此同位素导致离子流的检出限值的上限。

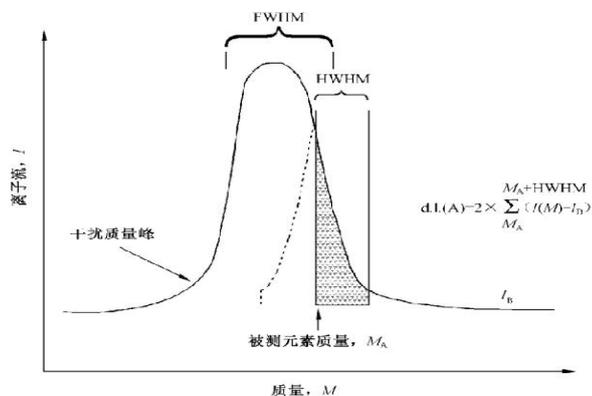
## A.2 三种类型的检出限值得测定

## A.2.1 类型I检出限值

如果相应质量的被测元素信号无法从可能的干扰离子信号中识别出来，被测元素信号与一个相关同位素的相似信号不能质量分辨，则认为整个信号或质量峰是源于被测元素的，计算出的被测元素浓度构成其实际含量的上限值。

## A.2.2 类型II检出限值

如果一个被测元素和一个干扰离子质量分辨不完全，信号内部没有局部最小值来确认质量峰至少有两个独立贡献部分(被测元素加上干扰离子)的存在，则应从被测元素质量位置开始，向远离干扰离子质量方向在该元素半峰高处的半峰宽度（HWHM，半值半宽）质量范围内对整个离子信号进行积分后,再将结果加倍（见图 A.1），估算出被测元素浓度的上限值。



注：图中公式用于检出限计算

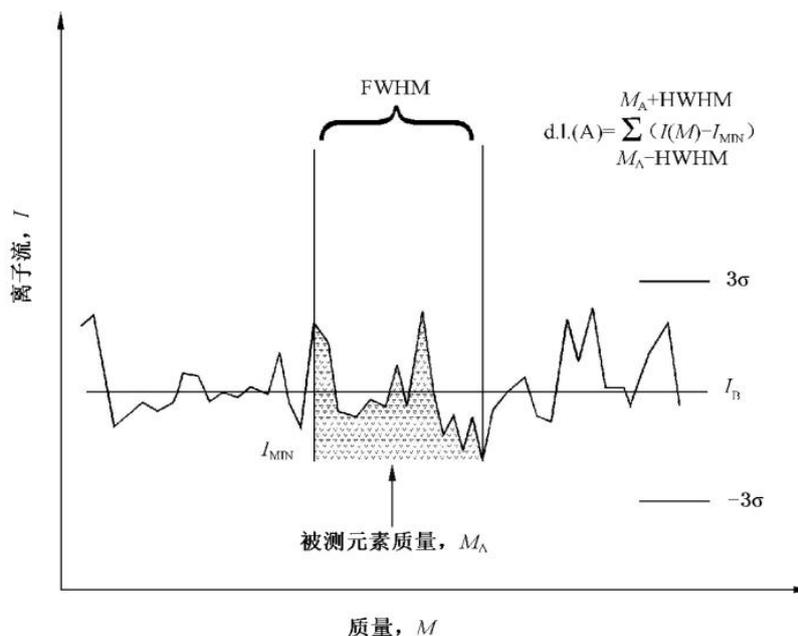
图 A.1 类型II检出限值

## A.2.3 类型III检出限值

如果被测元素和任何可能的干扰离子之间的质量差值大于质量峰的 1.5 FWHM (FWHM, 半值全宽: 半峰高处的全峰宽度), 则被测元素信号将叠加到检测器噪声信号或质量相近离子的松散信号上(见图 A.2), 检出 限值按下列步骤计算:

a)如果在质量  $M$  的信号 FWHM 范围内的离子计数总数为  $N$ , 则检出 限值由 式 (A.1)计算: $d.l.=3+5N$ .....(A.1)

b)对于被测元素信号与一个变化平滑的非零背景信号相叠加的检出 限值的等效计算如下: 在一个以  $M$  为中心、宽度等于 FWHM 的质量区间 内 记录下测得信号的下限值, 从 FWHM 的质量区间内的每一个测量信号上减去这个下限值, 当判断必要时可以 剔除最 多达 5% 的测量值以排除极端测量值, 计算这些差值在质量区间 内 的总和, 这个总和, 即 被测元素的合适定量,构成了质量为  $M$  的同位素的检出限值。



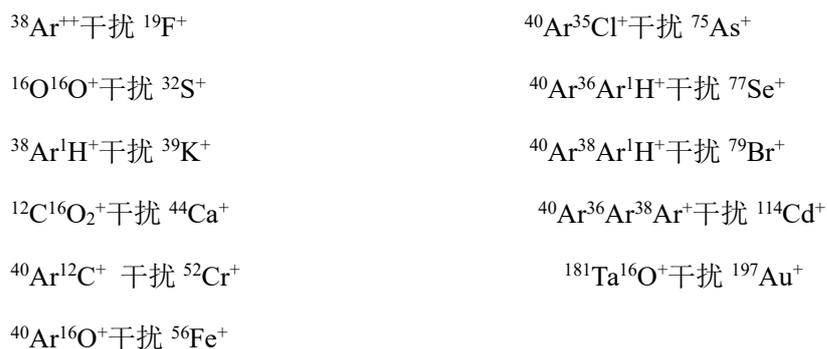
注: 图中公式用于检出限计算

图 A.1 类型III检出限值

附录 B  
(资料性附录)  
干扰因素

B.1 钽基体、等离子体气体（氩气）、大气杂质（氢、碳、氮、氧）和来自离子源部件背景的原子和分子组合的多原子离子可能会显著干扰所选定待测元素同位素在痕量级别质量分数下的离子流的测定。

示例：



B.2 当试样外表的表面不规则（例如，粗糙度或尖锐边缘）增加时，测量的准确度和精密度可能降低。通过制备合适的试样表面和试样形状（例如，通过化学机械抛光、电化学抛光或酸蚀处理）可控制或避免这种降低。

B.3 若仪器的分辨率达不到要求、方法不正确，或者仪器状态不正常都可能导致测试结果的偏差。

B.4 检出限值的测定依据 ASTM F 1593-08 规定。

附录 C  
(资料性附录)  
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 C.1。

表 C.1 精密度实验原始数据