

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

**编 制 说 明**

(讨论稿)

国标（北京）检验认证有限公司

2023 年 4 月

# 《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》

## 行业标准编制说明

### 一、工作简况

#### 1. 任务来源

根据工信厅科函《工业和信息化部办公厅关于印发 2022 年第二批行业标准制修订和外文版项目计划的通知》（〔2022〕158 号）文件精神，行业标准《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》的制定工作由国标（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。项目计划编号为：2022-0837T-YS，计划完成年限 2023 年。

#### 2. 主要参加单位和工作组成员及其所作的工作

##### 2.1 本标准起草单位及其分工

本文件起草单位有：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。国标（北京）检验认证有限公司负责统一样品的收集和分发，分析方法的实验研究，样品测试结果的收集和处理，标准文本、试验报告和编制说明的撰写。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同时负责对试验报告中的条件实验进行验证，并对标准文本提出了修改建议和意见。本文件主要起草人保证了该项目计划的顺利完成。

起草单位国标（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。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、

高纯铝、高纯铪等金属的辉光放电质谱法均由本单位负责起草。

## 2.2 本标准起草人员及其工作职责

本标准主要起草人有：（待补充）

各起草单位在本标准编制过程中的工作职责见表 1 所示：

**表 1 各起草人及其工作职责**

序号	起草单位	工作职责
1	国标（北京）检验认证有限公司	试验方案制定、试验样品收集和分发，分析方法研究，试验结果处理，标准文本、试验报告和编制说明撰写等。
2	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、有色金属技术经济研究院有限责任公司、钢研纳克、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司	试验方案验证；提供精密度和准确度测试数据；对标准文本提出修改意见和建议。 提供精密度测试数据；对标准文本提出修改意见和建议。

## 3. 主要工作过程

国标（北京）检验认证有限公司组织骨干技术人员成立项目编制组，制定研究技术路线和实施方案，并组织开展该项目的试验研究与验证工作。主要工作过程经历如下阶段：

### 3.1 立项阶段

2020 年 11 月，国标（北京）检验认证有限公司向全国有色金属标准化技术委员会稀有分标委会提交了 YS/T 899-2013《高纯钽化学分析方法 痕量元素含量的测定 辉光放电质谱法》项目修订的建议书、立项报告及标准草案，经过各位与会专家和全体委员热烈讨论后，同意修订的建议。随后由秘书处组织全体委员网络投票，投票通过后转报给工业和信息化部科技司，并挂网向社会公开征求意见。

2022 年 7 月工业和信息化部发布了根据工信厅科函〔2022〕158 号《工业和信息化部办公厅关于印发 2022 年第二批行业标准制修订和外文版项目计划的通知》，正式下达该标准的修订任务，标准名称为《高纯钽化学分析方法 痕量元素含量的测定 辉光放电质谱法》，技术归口单位为全国有色金属标准化技术委员会，项目计划编号为 2022-0837T-YS，项目周期为 18 个月，完成年限为 2023 年 12 月。

### 3.2 起草阶段

#### 3.2.1 任务落实

2022 年 11 月 1 日~11 月 5 日在福建省厦门市全国有色金属标准化技术委员会粉末冶金分标委组织召开了《高纯钽化学分析方法 痕量元素含量的测定 辉光放电质谱法》的任务落实会。会上确定了由国标（北京）检验认证有限公司牵头负责《高纯钽化学分析方法 痕量元素含量的测定 辉光放电质谱法》的起草工作，由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单位协助起草，共同完成。明确了所采用的分析方法，同时确定了样品制备单位、进度安排等事项（见表 2，3）。

表 2 起草单位和验证单位情况

序号	标准名称	起草单位	验证单位
1	高纯钽化学分析方法 痕量元素含量的测定 辉光放电质谱法	国标（北京）检验认证有限公司	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

表 3 各参与单位联系人及联系方式

序号	姓名	工作单位	单位简称	电话
1	胡芳菲	国标（北京）检验认证有限公司	国标检验	18810641617
2	刘鹏宇	国合通用测试评价认证股份公司	国合通测	13683687900
3	刘红	国标（北京）检验认证有限公司	国标检验	13683015979
4	秦芳林	金川集团股份有限公司	金川集团	15002599799
5	刘英波	昆明冶金研究院有限公司	昆明冶研	13888924198
6	赵旭东	国核锆铪理化检测有限公司	国核锆铪	17392661519
7		北京钢研纳克	钢研纳克	
8	左鸿毅	深圳市中金岭南有色金属股份有限公司	中金岭南	13640186771

### 3.2.2 样品收集及试验研究

2022 年 10 月~2023 年 3 月编制组充分调研了高纯钽生产和应用情况，与此同时编制组开展大量试验工作，完成了仪器工作条件的选择，包括放电电流、放电电压、放电气体流速；仪器稳定性考察，预溅射时间，分析同位素的选择和干扰消除等条件的研究，完成了方法研究报告的条件实验、标准文本和编制说明的讨论稿。

待统一寄送各验证单位，并进行方法验证，后续进行试验数据统计及重复性限和再现性限的计算。

## 二、标准编制原则

### 1. 符合性

标准格式严格按照 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》、GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第 4 部分：试验方法标准》等文件的要求编写，并按照 GB/T 6379.2-2004《测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第 2 部分：确定标准测试方法重复性与再现性的基本方法》的要求进行试验数据的统计及重复性限和再现性限的计算。

### 2. 适用性和先进性

本文件是对 YS/T 899-2013《高纯钽化学分析方法 痕量元素含量的测定 辉光放电质谱法》的修订起草。在充分调研国内外高纯钽相关产品标准及行业内高纯钽分析检测实际需求的基础上，对原标准的测定范围、试验操作的技术细节、精密度数据进行修改或补充，进一步规范了辉光放电质谱法测定高纯钽痕量元素含量的分析方法，同时又体现了行业内对其化学成分分析的技术水平，具有先进性、可操作性和广泛的适用

性。修订将涉及以下几个方面：

- (1) 增加警示、规范性引用文件、术语及定义。
- (2) 完善仪器的准备工作（质量校正、分辨率、测器校正等）增加具体描述。
- (3) 增加对试样的取样、制样以及清洗应该有具体描述。
- (4) 半定量分析与定量分析分别进行具体描述，增加定量分析求取相对灵敏度因子的方法及公式。
- (5) 使用辉光用标准物质进行统一实验，对多家实验室的测定结果进行科学统计分析，补充具体给出重复性和再现性条件下的允许相对偏差。

### 三、标准主要内容的确定依据及主要试验和验证情况分析

#### 1. 方法原理

辉光放电质谱法采用固体样品直接进样，样品作为阴极，阴极与阳极间充入惰性气体（一般是氩气），在两极间加上千伏特电压，氩气电离产生的氩阳离子在电场的作用下加速移向阴极（即样品表面）撞击样品表面使之发生溅射，溅射使样品原子化，原子化的样品扩散至等离子体中进一步离子化。由于原子化与离子化是分离的，分别在靠近样品表面的阴极暗区和靠近阳极的负辉区，使基体效应大大降低，在没有标样的情况下也能给出较准确的元素分析结果。

#### 2. 分析条件的选择

##### 2.1 仪器工作的选择

###### 2.1.1 放电电压

GDMS 分析中，放电电压设定的是最大放电电压，实际测试中的电压低于设定电压。设定放电电压为 1200 V。

###### 2.1.2 放电电流

在相同放电条件下，放电信号强度主要取决于样品的导电性。金属钛导电性较好，灵敏度高，信号较为稳定。设定放电电压为 1200 V，放电电流 15 mA~22 mA 范围调节，考察了放电电流对基体元素 Ta 信号强度的影响。当放电电流达到 18 mA 时，Ta 的信号强度大于  $6 \times 10^9$  cps，分辨率大于 3500，能够满足检测需求，因而选择放电电流为 18 mA。

###### 2.1.3 放电气体流速

对于高纯钽放电电流和气体流量对基体信号强度影响最大。高的放电电流和低的气体流量容易将样品强烈激发，易发生短路现象。设定放电电流为 18mA，氩气流量从 275mL/min 逐渐增加到 350mL/min，基体元素 Ta 的信号强度先增强后减弱，氩气流量 300mL/min 时，Ta 信号强度最强，为  $6 \times 10^9$  cps，此时为最佳气流量。

##### 2.2 仪器稳定性考察

表 4 中除放电电流和气体流量外，其余参数基本选择仪器默认指标。仪器状态在一段时间内或者更换氩气后会有微小的变化。因此测试之前需对参数进行微调，以保证钽信号强度和分辨率达到要求。连续采集 10 次 K、Na、Ca、Si 对钽的信号比值进行统计，RSD<3%，仪器稳定性较好。在相同放电条件下，放电信号强度主要取决于样品的导电性。金属钽导电性较好，灵敏度高，信号较为稳定。

表 4 辉光放电质谱仪的工作参数

参数	数值	参数	数值
放电电压/V	1200	聚焦电压/V	-1230.0
提取电压/V	-2000.0	Shape 电压/V	135
放电电流/mA	18	X 方向聚焦电压/V	1.62
氩气流量/(mL/min)	300	Y 方向聚焦电压/V	0.45

### 2.3 预溅射时间

样品在测定之前需用酒精、稀硝酸、氢氟酸的混合酸对样品表面依次进行清洗，在分析前进行预溅射，以易沾污的 K、Na、Ca、Si 等元素为例，预溅射时间太短，达不到消除样品表面污染物的目的；激发时间过长容易使被离子化的样品堆积在锥孔附近，使得进入磁场的离子越来越少，相应的电信号逐渐减弱，同时离子也容易堆积在阳极帽，造成短路，对分析结果造成影响。高纯钽样品经过 10min 的溅射，K、Na、Ca、Si 信号强度即达到稳定状态。说明通过溅射残留沾污去除彻底，这段时间设定为预溅射时间。所以，分析过程中预溅射时间大于 10min，以保证溅射能够去除残留沾污。

### 2.4 分析同位素的选择和干扰消除

分析同位素一般以丰度大、干扰小为原则进行选择，以达到灵敏度较高的要求。辉光质谱中常见的干扰主要有氩气和其中掺杂的少数 N、O、H，以及基体元素产生的离子、二价离子、离子团带来的质谱干扰。大部分质谱干扰可在中分辨模式下消除，如  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ 、 $^{14}\text{N}^{14}\text{N}$  对  $^{28}\text{Si}$  的干扰、ArO 对  $^{56}\text{Fe}$  的干扰，在分辨率大于 4000 时待测元素与干扰峰可完全分开。某些重叠的质谱峰可选择高分辨模式下进行消除，以降低干扰对分析的影响。对于比较特殊的，Ca 元素丰度最大的同位素为  $^{40}\text{Ca}$ ，但是由于受到  $^{40}\text{Ar}$  的质谱峰重叠，干扰特别严重，即使在高分辨模式下也不能完全分开，而  $^{44}\text{Ca}$  虽然丰度只有 2.08%，但在中分辨模式下则能与干扰  $^{28}\text{Si}^{16}\text{O}$ 、 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$  和  $^{14}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$  很好地分开，因此选择  $^{44}\text{Ca}$  为分析同位素，中分辨模式进行分析。

按照上述分析同位素的选择方法，表 5 所示为高纯钽在辉光质谱法测试时同位素及分辨率模式的选择情况。

表 5 测定同位素和分辨率选择

测定元素	质量数	分辨率	测定元素	质量数	分辨率	测定元素	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	-		-

## 2.5 精密度试验

依据以上实验条件，各验证单位（如表 6）对 1#、2#、3#高纯钽锭进行 10min 的预溅射，平行测定 7 次所得结果如下表 7、表 8 所示。注意：样品具有均匀性和代表性。当样品外表的表面不规则（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。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。

表 6 各实验室序号

1	国标（北京）检验认证有限公司
2	国合通用测试评价认证股份公司
3	金川集团股份有限公司
4	昆明冶金研究院有限公司
5	国核锆铪理化检测有限公司
6	北京钢研高纳科技股份有限公司
7	深圳市中金岭南有色金属股份有限公司

表7 1#试样测定结果(单位: mg/kg) (待补充)

表8 2#试样测定结果(单位: mg/kg) (待补充)

#### 四、标准中涉及的专利情况

本标准不涉及专利问题。

#### 五、标准预期达到的社会经济效益等情况

钽良好的综合性能使其广泛应用于电子、化工、航空航天等领域。高纯钽的纯度可达 4N5，其中主要的杂质是伴生元素 Nb 和制备过程中较难除去的高熔点元素 Mo、W 等，其他金属元素的含量大多在  $\mu\text{g/g}$  至  $\text{ng/g}$  量级甚至更低，因此对高纯钽中痕量杂质元素的全面分析提出了较高的要求。GDMS 是利用辉光放电源作为离子源与质谱仪器联接进行质谱测定的一种分析方法。GDMS 在多个学科领域均获得重要应用。在材料科学领域，GDMS 已成为无机固体材料，尤其是高纯材料杂质成分分析的强有力手段。高纯钽的全元素分析更是依靠 GDMS 的分析手段。尤其是近年来随着仪器设备的迅猛发展，高纯标准物质的成功研发，推动了 GDMS 将有可能成为高纯物质的定量分析的重要手段，服务于生产及使用单位的研发及使用。因此，现有的方法标准急需修订，以适应行业发展的需要。

##### 5.2、准预期的作用和效益

本文件颁布执行后，本文件与高纯钽产品标准相配合，对我国高纯钽的生产、贸易具有较强的指导作用，对于促进我国钽产品的生产、贸易具有重要意义。

#### 六、采用国际标准和国外先进标准的情况

经查询，本文件为我国首次修订。国际上没有相关标准。

#### 七、与现行法律、法规、强制性国家标准及相关标准协调配套情况

本文件的技术内容与现行相关法律、法规和强制性国家标准没有冲突。在标准修订过程中充分考虑到了国内外高纯钛相关产品标准的技术内容，能够与国内外现行的产品标准配套使用。本标准内容全面、条款详细、格式规范，符合 GB/T 1.1-2020 的相关要求。

## 八、重大分歧意见的处理经过和依据

本文件与现行法律、法规和强制性国家标准没有冲突。本文件与现行标准及制定中的标准无重复交叉情况。

## 九、标准性质的建议说明

根据标准化法和有关文件规定，建议该文件为推荐性国家标准，供相关组织参考采用。

## 十、贯彻标准的要求和措施建议

1. 在标准实施前应保证标准文本在镁相关生产和应用单位及检测机构中有充足的供应，这是保证新标准贯彻实施的基础。

2. 针对标准使用的不同对象，有侧重地开展标准的宣贯培训，建议生产和使用单位积极组织本文件的学习与宣贯，向企业、公司和科研院校（所）推荐本标准。以保证标准的贯彻实施。

3. 对于标准使用过程中出现的疑问，起草单位有义务进行必要的解释。

## 十一、废止现行有关标准的建议

建议废止原标准 YS/T 899-2013《高纯钽化学分析方法 痕量元素含量的测定 辉光放电质谱法》。

## 十二、其他应予说明的事项

无。

国标（北京）检验认证有限公司  
项目编制组  
2023年4月