

高纯钨化学分析方法
痕量杂质元素含量的测定
电感耦合等离子体质谱法

编制说明

(预审稿)

国标（北京）检验认证有限公司

2023年8月

一、工作简况

1、任务来源

2022年7月14日，工业和信息化部办公厅发布《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》（工信厅科函〔2022〕158号），其中YS/T 900-2013《高纯钨化学分析方法 痕量杂质元素含量的测定 电感耦合等离子体质谱法》标准修订由国标（北京）检验认证有限公司负责，项目计划编号为2022-0840T-YS，项目周期18个月，计划完成年限2024年。

2、项目的目的和意义

GB/T 3459-2006《钨条》、GB/T 3458-2006《钨粉》、GB/T 26023-2010《抗射线用高精度钨板》、YS/T 1025-2015《电子薄膜用高纯钨及钨合金溅射靶材》等相关产品标准中，镁、铝、钙、钛、钒、铬、锰、铁等化学成分是划分产品牌号、等级的重要参数。钨产品中杂质元素含量测定的化学分析方法主要包括GB/T 4324《钨化学分析方法》（28个部分）、YS/T 901-2013《高纯钨化学分析方法 痕量杂质元素的测定 辉光放电质谱法》以及YS/T 900-2013《高纯钨化学分析方法 痕量杂质元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》。

YS/T 900-2013自颁布实施以来广泛的应用于钨产品纯度分析，在产品生产和贸易过程中发挥了重要作用。安泰天龙钨钼科技有限公司、厦门虹鹭钨钼工业有限公司、洛阳爱科麦钨钼科技股份有限公司、太原精钨数控科技股份有限公司、江西省钨与稀土产品质量监督检验中心等生产单位采用本方法对产品进行质量监督。第三方检测机构积极通过CNAS认证，规范采用本方法对客户送检钨样品进行测定，提高了测试结果的准确度；出具的质检报告行业企业互认，助力于产品交易。

另一方面，在采标YS/T 900-2013的过程中，实验人员也发现标准存在一些小的问题，对现行标准进行修订是强化行业标准管理的有效措施，需要与时俱进进行修订。按照《2020年工业通信业标准化工作要点》等文件要求，2021年有色行标YS/T 900-2013复审。标准起草单位北京有色金属研究总院作为复审负责单位，经与产品标准等对照发现，YS/T 900-2013需扩大方法测定范围，修改标准实施过程中发现的问题，因此提出修订计划。旨在通过修订使标准内容更加科学、严谨，适用范围更广，能更好的满足产品的测定需要。

3、项目编制组单位及变化情况

编制组成员包括国标（北京）检验认证有限公司、国合通用（青岛）测试评价有限公司、广东省科学院工业分析检测中心、金川集团股份有限公司、宝钛集团有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、有研亿金新材料有限公司、钢研纳克检测技术股份有限公司、湖北绿钨资源循环有限公司、湖南航天天麓新材料检测有限责任公司、上海有色金属工业技术监测中心有限公司、北矿检测技术股份有限公司、安泰天龙钨钼科技有限公司。

4、主要参加单位和工作成员及其所做的工作

4.1 主要参加单位情况

国标（北京）检验认证有限公司是YS/T 900-2013标准的起草单位，该标准颁布实施时间较长。在标准的使用过程中，起草单位发现2013版本的标准中未涉及GB/T 3459-2006《钨条》、GB/T 3458-2006《钨粉》、GB/T 26023-2010《抗射线用高精度钨板》、YS/T 1025-2015《电子薄膜用高纯钨及钨合金溅射靶材》等纯钨相关产品标准中要求测定的Mg、Al、Ca、Zn、Sn等元素。工信部《2020年工业通信业标准化工作要点》等文件对YS/T 900-2013行业标准进行复审，国标（北京）检验认证有限公司提出修订计划。

2022年7月标准修订计划下达。任务落实会后，国标（北京）检验认证有限公司协同各验证单位成立标准修订编制组，积极协调准备纯钨的公共样品；完成了Mg、Al、Ca、Zn、Sn新增元素ICP-MS分析方法的研究并形成研究报告及《讨论稿》；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《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。

金川集团股份有限公司、国合通用（青岛）测试评价有限公司、广东省科学院工业分析检测中心等3家单位作为一验，负责逐条验证《研究报告》的内容，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。

宝钛集团有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、有研亿金新材料有限公司、钢研纳克检测技术股份有限公司、湖北绿钨资源循环有限公司、湖南航天天麓新材料检测有限责任公司、上海有色金属工业技术监测中心有限公司、北矿检测技术股份有限公司等8家单位作为二验，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。

有研亿金新材料有限公司和安泰天龙钨钼科技有限公司为本项目提供公共样品。

4.2 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	负责方法的起草，各阶段标准文本、编制说明的编写。
郑佳乐、邱长丹	协助完成ICP-MS的相关试验。
李爱嫦、祝利红	与验证单位联系及数据统计。
顾续盛、栾剑乔、周明俊、金川	负责方法一验工作，对ICP-MS的条件实验进行了验证，并完成精密度数据。
张媛媛、中金、鲍叶琳、王志清、绿钨、李丹、李晓颖、孙梦荷、任树贵、王小龙、曾云斌、陈娜娜。	负责二验，提供精密度数据。或提供标准验证用纯钨样品。

5、主要工作过程

5.1 起草阶段

(1) 任务落实

2022年7月，工业和信息化部正式批复本项目，项目计划编号为2022-0840T-YS。2022年11月1日~11月5日在福建省厦门召开工作会议，对本项目进行了任务落实。会议明确了项目的时间进度安排，确定国标（北京）检验认证有限公司为起草单位，金川集团股份有限公司、国合通用（青岛）测试评价有限公司、广东省科学院工业分析检测中心等单位参与方法的验证，有研亿金新材料有限公司和安泰科技股份有限公司提供为本方法提供样品。

(2) 样品收集及试验研究

任务落实会议后，起草单位协同验证单位成立项目编制组，重点对修订内容进行了明确。首先，对现行纯钨产品标准如GB/T 3459-2006《钨条》、GB/T 3458-2006《钨粉》、GB/T 26023-2010《抗射线用高精度钨板》、YS/T 1025-2015《电子薄膜用高纯钨及钨合金溅射靶材》等对化学成分的要求进行了梳理。结合ICP-MS的适用范围，确定本次修订过程重点为增加Mg、Al、Ca、Zn、Sn等5个元素的检测，其中Mg、Al、Zn、Sn、测定范围0.0001%~0.010%，Ca测定范围0.0010%~0.010%。

有研亿金新材料有限公司为本次标准修订提供 99.995%钨粉和 99.95%钨粉；安泰天龙钨钼科技有限公司为本次修订提供 99.97%钨板及还原钨粉。经样品筛选，还原钨粉中杂质含量超出本标准起草范围，舍弃。同时采用纯钨（钨质量分数≥99.9%）成分标准样品（片状）（国家标准样品编号：GSB 04-3947-2022）作为公共样品。综上，本次标准起草最终确定 4 个钨样品。

2022 年 2 月~2023 年 4 月，编制组人员对新增元素 Mg、Al、Ca、Zn、Sn 的条件实验包括酸度的影响、质谱干扰特、基体效应及内标元素的选择、工作曲线及检出限等进行条件实验；对本方法测定 Nb 含量存在的问题进行了确认，并确定删除 Nb 含量的测定。按照确定的实验方法，对 4 个钨公共样品中 27 种杂质元素含量重复测定 7 次，并对数据的平均值和相对标准偏差进行整理汇总。

2023 年 4 月中旬，完成本项目《研究报告》和 YS/T 900《高纯钨化学分析方法 痕量杂质元素含量的测定 电感耦合等离子体质谱法》（讨论稿）。

2023 年 4 月 24 日~27 日，有色标委会在湖北省武汉市召开标准工作会议。来自有色金属技术经济研究院、湖南柿竹园有色金属有限责任公司、宝鸡钛业股份有限公司、西安汉唐分析检测有限公司、广东省工业分析检测中心等单位的 40 多位专家进行了讨论，并提出宝贵意见。

（3）验证单位验证

2023 年 4 月，起草单位将样品和方法研究报告邮寄给各验证单位进行数据的验证工作。2023 年 8 月中旬，各验证单位陆续完成验证工作并返回验证报告。验证单位提出的意见及处理意见见表 1-2。

表 1-2 验证单位提出的意见及反馈

编号	意见内容	处理意见
1	增加 ^{48}Ti 作为推荐同位素	采纳
2	钙元素推荐质量数增加 44	采纳
3	建议采用钪、铈、铊混合内标	采纳
4	8.5 标准系列溶液的制备中未包含下限 0.0001%的含量	不采纳，线性范围宽，已注明可根据需要调整
5	8.2 平行做两份试验，结果是否取平均值	多数标准未写，不采纳
6	6.1 碰撞反应系统” 建议改为碰撞 / 反应系统	采纳
7	建议表 1 中增加不同元素的测定模式	不采纳
8	稀释气辅助有助于降低基体效应，建议在方法文本中增加该项说明	不是标配，也不是必备，暂不增加该说明
9	$^{186}\text{W}^{2+}$ 双电荷对 $^{93}\text{Nb}^{+}$ 干扰是否可忽略	不采纳

起草单位综合各验证单位反馈意见对《讨论稿》进行修改完善，形成 YS/T 900《高纯钨化学分析方法 痕量杂质元素含量的测定 电感耦合等离子体质谱法》（征求意见稿）。

5.2 征求意见阶段

2023 年 8 月 21 日~23 日，有色标委会在贵州省贵阳市召开预审会。来自 XXXXXX、XXXXXX、XXXXXX 等单位的 XX 多位专家对预审稿进行了讨论，并提出宝贵意见。

5.3 审定阶段

5.4 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：

（一）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；并按照 GB/T 6379.2-2004《测量方法与结果的准确度》进行数理统计分析。

（二）先进性：标准采用电感耦合等离子体质谱法测定纯钨中锂、铍、硼、镁、铝、钙、钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、镓、砷、锶、锆、钼、镉、锡、锑、铟、铊、铅和铋等 27 种杂质元素含量。本次修订后，标准的适用范围更广。

（三）适用性：本标准以满足我国钨产品实际检测需求为原则，宜于应用。标准适用于 GB/T 3459-2006《钨条》、GB/T 3458-2006《钨粉》、GB/T 26023-2010《抗射线用高精度钨板》、YS/T 1025-2015《电子薄膜用高纯钨及钨合金溅射靶材》等多种钨产品中杂质元素的测定，有利于快速确定产品牌号，对生产企业的技术进步产生积极的促进作用。

（四）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

本标准是对 YS/T 900-2013《高纯钨化学分析方法 痕量杂质元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》的第 1 次修订。本次修订主要对以下几个方面进行了确认：

1、增加元素种类

YS/T 900-2013《高纯钨化学分析方法 痕量杂质元素含量的测定 电感耦合等离子体质谱法》涉及锂、铍、硼、钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、镓、砷、锶、锆、钼、镉、锡、锑、铟、铊、铅和铋含量的测定。本次修订过程对 GB/T 3459-2006《钨条》、GB/T 3458-2006《钨粉》、GB/T 26023-2010《抗射线用高精度钨板》、YS/T 1025-2015《电子薄膜用高纯钨及钨合金溅射靶材》等钨相关产品标准中对产品化学成分的要求进行了统计，发现部分元素尚未包含在 2013 版标准测定范围中。因此，本次修订根据产品标准结合 ICP-MS 的应用范围，拟增加 Mg、Al、Ca、Zn、Sn 的测定，Mg、Al、Zn、Sn 测定范围 0.0001%~0.010%，钙测定范围 0.0010%~0.010%。修订后的标准共完成纯钨中 27 种杂质元素的分析。

2、删除 Nb 含量的测定

Nb 为单一同位素元素，YS/T 900-2013 中采用 ^{93}Nb 进行定量分析，测定范围 0.0001%~0.010%。但在标准使用过程中，实验人员发现 ^{93}Nb 受到 $^{186}\text{W}^{2+}$ 双电荷干扰（理论分辨率约为 1300），可导致测定结果不准确。本实验采用 1#W 样品（ $w \geq 999.995\%$ ， $w_{\text{Nb}} < 0.0001\%$ ）对干扰情况进行确认。

调节 ICP-MS 双电荷离子产率 $< 3.0\%$ ，测定 1#W 中 Nb 含量，测定值为 0.0005%（ $n=7$ ）。结果表明， $^{186}\text{W}^{2+}$ 双电荷干扰无法忽略。考虑到 GB/T 3459-2006《钨条》、GB/T 3458-2006《钨粉》、GB/T 26023-2010《抗射线用高精度钨板》、YS/T 1025-2015《电子薄膜用高纯钨及钨合金溅射靶材》等纯钨产品标准中未涉及对 Nb 的测定需求，因此本次修订删除 Nb 含量测定。

北矿检测验证双电荷干扰 0.0001%左右，国合（青岛）验证结果干扰 0.0003%左右。

3、增加 Cr、Ti、Ga 推荐质量数

YS/T 900-2013 中 Cr、Ti 分别采用 ^{53}Cr （丰度=9.50%）、 ^{47}Ti （丰度=7.44%）、 ^{69}Ga （丰度=60.11%）

进行定量分析。本次修订拟增加 ^{52}Cr (丰度=83.79%)、 ^{48}Ti (丰度=73.72%) 作为推荐同位素, 其丰度更高, 能够获得更好的灵敏度。同时, 增加 ^{71}Ga , 避免 $^{52}\text{Cr}^{17}\text{O}^+$ 、 $^{53}\text{Cr}^{16}\text{O}^+$ 等多原子离子对测定结果的影响。新增同位素质量数无基体氧化物、双电荷干扰。

验证单位提议增加 Ca44, 予以采纳。

4、新增元素质谱干扰情况

本次修订拟增加 Mg、Al、Ca、Zn、Sn 的测定。钨同位素质量数有 180、182、183、184 和 186, ^{24}Mg 、 ^{27}Al 、 ^{66}Zn 、 ^{118}Sn 同位素丰度高且无同量异位素干扰, 无基体氧化物、双电荷干扰, 可以直接采用。 $^{40}\text{Ca}^+$ 受到 $^{40}\text{Ar}^+$ 的干扰, 可采用 H_2 模式进行测定。

5、酸度影响

根据 YS/T 900-2013, 0.10g 样品用 2 mL 硝酸和 2 mL 氢氟酸溶解。本次修订, 溶样方法保持不变。当硝酸、氢氟酸体积分数分别为 1%、2%、3% 时, 配制质量浓度为 40 ng/mL 的 Mg、Al、Ca、Zn、Sn 溶液, 在推荐的同位素质量数处进行测定, 结果见表 2。

表 2 酸度对测定结果的影响

元素	硝酸体积分数			氢氟酸体积分数		
	1%	2%	3%	1%	2%	3%
Mg	39.90	40.39	39.55	40.46	40.34	41.29
Al	41.00	41.51	41.28	41.04	41.16	41.48
Ca	39.46	39.89	39.53	40.65	39.92	40.49
Zn	40.02	39.53	39.74	41.49	40.35	39.61
Sn	40.64	40.63	40.82	40.68	40.75	40.83

由结果可知, 硝酸、氢氟酸在 1%~3% 范围内变化时 Mg、Al、Ca、Zn、Sn 测定结果无明显变化。一验单位验证结果与起草单位一致。

6、基体效应与内标元素

YS/T 900-2013 中采用 Cs 为内标进行校正。采用 1#W 样品进行基体效应试验。在基体浓度分别为 0、0.2mg/mL、0.5mg/mL、1.0mg/mL 时, 加入 10ng/mL 的 Sc、Cs、Tl 混合内标溶液 (1.6) 和 40 ng/mL 的 Mg、Al、Ca、Zn、Sn 杂质元素, 在选定的同位素质量数处进行测定, 各杂质元素信号强度以 CPS 计, 结果见表 3。由结果可知, 随着基体浓度的增加, Mg、Al、Ca、Zn、Sn 信号强度均有下降趋势, 表明 W 基体对待测元素信号有抑制作用。

分别以 Sc、Cs、Tl 为内标, 对测定结果进行校正。表 4 为基体浓度为 1.0mg/mL 时, 内标校正后的测定结果。由结果可知, 采用内标校正, 40 ng/mL 待测元素测定值在 40.12ng/mL~40.90ng/mL 范围内, 即内标法可以校正基体效应对 Mg、Al、Ca、Zn、Sn 测定结果的影响。因此, 修订后本方法仍采用 Cs 为内标。

表 3 钨基体浓度对测定结果的影响

基体浓度	Mg	Al	Ca	Zn	Sn
0mg/mL	408293.1	527131.5	176817.2	112350.7	233701.2
0.2mg/mL	400885.8	516578.0	169151.4	111453.7	235848.5
0.5mg/mL	367928.5	478726.6	151849.3	102573.6	215184.5