ICS 77.120.99

CCS H 18

YS

中华人民共和国有色金属行业标准

YS/T XXXX—XXXX

|  |
| --- |
|  代替YS/T 923.2-2013 |

高纯铋化学分析方法

第2部分：痕量杂质元素含量的测定

辉光放电质谱法

Methods for chemical analysis of high purity bismuth——Part 2： Determination of trace impurity elements contents——Glow discharge mass spectrometry

|  |
| --- |
| （送审稿） |
|  |

XXXX - XX - XX发布

XXXX - 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1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件是YS/T 923《高纯铋化学分析方法》的第2部分。YS/T 923已经发布了以下部分：

——第1部分： 铜、铅、锌、铁、银、砷、锡、镉、镁、铬、铝、金和镍量的测定 电感耦合等离子体质谱法；

——第2部分：痕量杂质元素含量的测定 辉光放电质谱法。

本文件代替YS/T 923.2-2013《高纯铋化学分析方法 第2部分：痕量杂质元素含量的测定 辉光放电质谱法》，与YS/T 923.2-2013相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

a）更改了测定范围，部分元素从5.0ug/kg~5000ug/kg修改为0.001ug/g~5ug/g。（见2013年版的第1章）；

b)增加了规范性引用文件，（见第2章）；

c）增加了术语与定义，（见第3章）；

d）增加了试验条件，（见第5章）；

e）增加了干扰因素，（见第6章）；

f）增加了检测器校正样品，（见7.9）；

g）增加了质量数校正样品，（见7.10）；

h）删除2013版第4章表1中各元素分辨率模式的规定；

i）第8章8.1节中仪器分辨率不低于3000。

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/TC243）提出并归口。

本文件起草单位：国标（北京）检验认证有限公司、国合通用测试评价认证股份公司、包头稀土研究院、贵研铂业股份有限公司、广东先导稀材股份有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、山东恒邦冶炼股份有限公司、昆明冶金研究院有限公司。

本文件主要起草人：刘红，刘鹏宇，贾晓琪，张秀艳，佘宗静，王应进，谭秀珍，左鸿毅，栾海光，刘英波。

本文件及其所代替文件的历次版本发布情况为：

——2013年首次发布为YS/T 923.2-2013；

——本次为第一次修订。

引言

高纯铋化学分析方法 第2部分：痕量杂质元素含量的测定

辉光放电质谱法

1 范围

本文件描述了高纯铋中杂质元素含量的测定方法。

本文件适用于高纯铋中杂质元素含量的测定。各元素测定范围见表1。

表1 测定范围

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 测定范围/μg/g | 元素 | 测定范围/μg/g | 元素 | 测定范围/μg/g | 元素 | 测定范围/μg/g | 元素 | 测定范围/μg/g |
| Li | 0.001~5 | V | 0.001~5 | Y | 0.001~5 | Ba | 0.001~5 | Hf | 0.001~5 |
| Be | 0.001~5 | Cr | 0.001~5 | Zr | 0.001~5 | La | 0.001~5 | Ta | 0.001~5 |
| B | 0.001~5 | Mn | 0.001~5 | Nb | 0.001~5 | Ce | 0.001~5 | W | 0.001~5 |
| F | 0.05~5 | Fe | 0.001~5 | Mo | 0.001~5 | Pr | 0.001~5 | Re | 0.001~5 |
| Na | 0.005~5 | Co | 0.001~5 | Ru | 0.001~5 | Nd | 0.001~5 | Os | 0.001~5 |
| Mg | 0.005~5 | Ni | 0.001~5 | Rh | 0.001~5 | Sm | 0.001~5 | Ir | 0.001~5 |
| Al | 0.005~5 | Cu | 0.001~5 | Pd | 0.001~5 | Eu | 0.001~5 | Pt | 0.001~5 |
| Si | 0.005~5 | Zn | 0.001~5 | Ag | 0.001~5 | Gd | 0.001~5 | Au | 0.001~5 |
| P | 0.005~5 | Ga | 0.005~5 | Cd | 0.001~5 | Tb | 0.001~5 | Hg | 0.001~5 |
| S | 0.05~5 | Ge | 0.005~5 | In | 0.001~5 | Dy | 0.001~5 | Tl | 0.001~5 |
| K | 0.05~5 | As | 0.005~5 | Sn | 0.001~5 | Ho | 0.001~5 | Pb | 0.001~5 |
| Cl | 0.05~5 | Br | 0.05~5 | Sb | 0.001~5 | Er | 0.001~5 | Th | 0.001~5 |
| Ca | 0.005~5 | Se | 0.05~5 | I | 0.05~5 | Tm | 0.001~5 | U | 0.001~5 |
| Sc | 0.001~5 | Rb | 0.001~5 | Te | 0.001~5 | Yb | 0.001~5 | - | - |
| Ti | 0.001~5 | Sr | 0.001~5 | Cs | 0.001~5 | Lu | 0.001~5 | - | - |

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，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

3术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

仪器检测器校正样品 detector calibration sample

能使辉光放电质谱仪产生同时位于不同检测器线性动态范围内稳定信号的样品。

3.2

仪器质量数校正样品 mass calibration sample

对辉光放电质谱仪进行精确质量数校正，用于确定质量峰位置的样品。

4原理

 高纯铋样品作为放电阴极进行辉光放电，其表面原子被等离子体中带电粒子轰击发生溅射，溅射产生的原子被离子化后，离子束通过电场加速进入质谱仪进行测定。在每一待测元素选择的同位素质量处以预设的扫描点数和积分时间对应谱峰积分，所得面积为谱峰强度。无标准样品时，计算机根据仪器软件中的“典型相对灵敏度因子”自动计算出各元素的质量分数；有标准样品时，需通过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试验条件

5.1温度：18 ℃~24 ℃。

5.2相对湿度：不大于65% RH。

6 干扰因素

6.1 室内温度对仪器磁场稳定性有影响，因此应保证仪器室温度稳定性满足实验条件要求。

6.2 多原子离子干扰对个别元素同位素有影响，测定过程中应依据同位素丰度高，干扰少原则选择合适的同位素。

6.3 标样样品或参考样品的使用对测定结果准确度有影响，对于有标准样品或参考样品的属于定量检测，没有标准样品或参考样品时属于半定量检测。

7试剂

除非另有说明，在分析中仅使用确认为MOS级及以上的试剂和去离子水电阻率≥18 MΩ·cm。

7.1 盐酸（ρ=1.19 g/mL）。

7.2 硝酸（ρ=1.42 g/mL）。

7.3 盐酸（1+1）。

7.4 硝酸（1+1）。

7.5 无水乙醇（ρ=0.789 g/mL）。

7.6 高纯氮气（体积分数≥99.99%）。

7.7 高纯氩气（体积分数≥99.9995%）。

7.8 高纯铋标准样品：有证或具有溯源性的高纯铋标准样品。

7.9 检测器校正样品：高纯钽材料（wTa≥99.99%）。

7.10 质量数校正样品：黄铜合金或高纯钽（wTa≥99.99%）。

8仪器设备

8.1 辉光放电质谱仪：质量分辨率不低于3000。测定时要求基体同位素209Bi电流值不小于1.6×10-10 A，峰形符合分辨率要求，用仪器检测器校正样品（7.9）和仪器质量数校正样品（7.10）对仪器进行检测器校正和质量数校正。

8.2 制样加工设备：将试样加工成满足仪器要求的形状和大小，并使其具有平坦光滑的表面，包括切割机、压片机、抛磨机、超声清洗机等。

9样品

9.1样品制备:

样品尺寸应能放入辉光放电离子源内并且能够稳定地进行辉光放电。常规样品指棒状或片状的金属样品，棒状是指直径为2 mm~3 mm、长约20 mm~25 mm的棒状，片状是指直径为12 mm~60 mm、厚度为1 mm~20 mm的片状，保持样品表面光洁和平整。

9.2 样品清洗

在装样之前，试样的表面应通过腐蚀清洗：用无水乙醇（7.5）浸泡样品4 min~5min，清洗掉表面上的油污，用盐酸（7.3）腐蚀8 min~10 min，用水超声清洗8 min~10 min，冲洗10次，再用高纯氮气（7.6）吹干，待测。

10 试验步骤

10.1半定量分析

10.1.1 试样装载

将9中处理好的试样迅速装载到辉光放电离子源中，开启辉光放电，尽量缩短样品清洁表面在实验室环境的暴露时间。

10.1.2 同位素

各待测元素同位素见表2。

表2 各元素同位素

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 同位素 | 元素 | 同位素 | 元素 | 同位素 | 元素 | 同位素 | 元素 | 同位素 |
| Li | 7 | V | 51 | Y | 89 | Ba | 136 | Hf | 177，178 |
| Be | 9 | Cr | 52 | Zr | 90 | La | 139 | Ta | 181 |
| B | 11 | Mn | 55 | Nb | 93 | Ce | 140 | W | 184 |
| F | 19 | Fe | 56 | Mo | 98 | Pr | 141 | Re | 187 |
| Na | 23 | Co | 59 | Ru | 101 | Nd | 142 | Os | 192 |
| Mg | 24 | Ni | 60 | Rh | 103 | Sm | 152 | Ir | 193 |
| Al | 27 | Cu | 63 | Pd | 106 | Eu | 153 | Pt | 195 |
| Si | 28 | Zn | 64 | Ag | 107 | Gd | 158 | Au | 197 |
| P | 31 | Ga | 69 | Cd | 114 | Tb | 159 | Hg | 202 |
| S | 32 | Ge | 73 | In | 115 | Dy | 164 | Tl | 205 |
| K | 39 | As | 75 | Sn | 119 | Ho | 165 | Pb | 208 |
| Cl | 35 | Br | 79 | Sb | 121 | Er | 166 | Bi | 209 |
| Ca | 44 | Se | 82 | I | 127 | Tm | 169 | Th | 232 |
| Sc | 45 | Rb | 85 | Te | 130 | Yb | 174 | U | 238 |
| Ti | 48 | Sr | 88 | Cs | 133 | Lu | 175 | / | / |

10.1.3 试样预溅射

在正式采集数据前进行5 min~20 min的预溅射，去除试样表面污染；然后按表A.1调节辉光放电离子源溅射条件。

10.1.4样品测量

在预分析溅射条件下开始辉光放电，仪器软件中的“典型相对灵敏度因子”用作被测元素的相对灵敏度因子，测定样品中痕量元素的含量。连续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3个测量数据的平均值。

10.2 定量分析

10.2.1相对灵敏度因子的测定

使用高纯铋标准样品（7.8）按10.1.4操作，在样品的同一个位置连续3次的测定数据满足表3要求时，取3次测定数据的平均值，按式（1）计算被测元素相对灵敏度因子(RSF)：

$RSF\_{\left({X}/{Bi}\right)}=\frac{w\_{（X）}×A\_{（X\_{i}）}×I\_{(Bi\_{j})}}{w\_{（Bi）}×A\_{(Bi)}×I\_{(X\_{i})}}$………………… (1)

式中：

*RSF*（X/Bi） 在选定的辉光放电条件下测定Bi中元素X的相对灵敏度因子；

*w*（X） 元素X的质量分数，单位为微克每克（μg/g）；

*A*（Xi） 元素X的*i*同位素丰度；

*I*（Bij） 元素Bi的j同位素谱峰强度，以每秒计数（cps）；

*w*（Bi） 基体元素Bi的质量分数定义为1.00×106，单位为微克每克（μg/g）；

*A*（Bij） 基体元素Bi的*j*同位素丰度；

*I*（Xi） 元素X的*i*同位素谱峰强度，以每秒计数（cps）；

表3相对灵敏度因子测定、预溅射、等离子体稳定性试验所需的相对标准偏差

|  |  |
| --- | --- |
| 分析含量范围μg/g | 相对标准偏差% |
| 0.001~0.01 | 100 |
| 0.01~0.05 | 50 |
| 0.05~0.5 | 30 |
| 0.5~5 | 20 |

10.2.2样品测量

按10.1.4操作步骤测量待测样品，连续三次测量数据的相对标准偏差应满足表3，否则应对测量数据进行确认，并计算最后3个测量数据的平均值，利用10.2.1中所得相对灵敏度因子，计算样品中痕量元素的含量。

11试验数据处理

被测元素的含量以质量分数*w*(X/Bi)计，按式(2)计算：

$w\_{\left(X\right)}=RSF\_{({X}/{Bi})}×\frac{I\_{X}×A\_{Bi}}{A\_{X}×I\_{Bi}}×w\_{(Bi)}$...........................(2)

式中：

*w*(X/Bi)——待测元素的质量分数，单位为微克每克（µg/g）；

*RSF*(X/Bi)——待测元素的相对灵敏度因子；

*I*X——待测元素的同位素谱峰强度，以每秒计数（cps）表示；

*A*Ga——Bi元素的同位素丰度；

*A*X——待测元素的同位素丰度；

*I*Bi——Bi元素的同位素谱峰强度，以每秒计数（cps）表示；

*w*（Bi） 基体元素Bi的质量分数定义为1.00×106，单位为微克每克（μg/g）；

分析结果由计算机直接给出。元素含量一般以µg/g表示，当结果如小于0.01 µg/g，取小数点后一位有效数字；如大于0.01 µg/g并小于10 µg/g，取两位有效数字；如大于等于10 µg/g，取整数部分有效位数。

12精密度

实验室内与实验室间在重复性条件和再现性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，其相对差值不超过表4所列允许相对偏差，超过的情况不超过5%。

表4 允许相对偏差

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 元素含量范围µg/g | 实验室内允许相对偏差% | 实验室间允许相对偏差% |
| 0.001~0.02 | 150 | 300 |
| ＞0.02～0.06 | 100 | 200 |
| ＞0.06～0.2 | 70 | 200 |
| ＞0.2～0.6 | 50 | 150 |
| ＞0.6～2 | 40 | 120 |
| ＞2～5 | 20 | 80 |

13试验报告

试验报告至少应给出以下内容：

a)试样名称及编号；

b)本文件编号；

c)分析结果及其表示；

d)与基本分析步骤的差异（若有）；

e)测定中观察到的异常现象（若有）；

f)试验日期。

附录A

（资料性）

辉光放电质谱仪推荐工作条件见表A.1。

表A.1 辉光放电质谱仪工作条件

|  |  |
| --- | --- |
| 工作参数 | 参数值 |
| 放电电流 | 2.50mA |
| 放电电压 | 1250 V |
| 工作气流量 | 0.641 SCCM |
| 提取电压 | 4795 V |
| 离子源垂直电压 | 41.50 V |
| 离子源水平电压 | -29.50 V |
| 水平传送透镜电压 | 1818 V |
| 垂直传送透镜电压 | 1076 V |