

氧化锆、氧化钪化学分析方法

第 9 部分：氧化钪中杂质元素含量的测定

电感耦合等离子体原子发射光谱法

编制说明

（讨论稿）

主编单位：国标（北京）检验认证有限公司

2024 年 1 月

氧化锆、氧化钪化学分析方法
第 9 部分：氧化钪中杂质元素含量的测定
电感耦合等离子体原子发射光谱法
编制说明

一、工作简况

1.1 任务来源

根据工信厅科〔2023〕18号《工业和信息化部办公厅关于印发2023年第一批行业标准制修订和英文版项目计划的通知》文件精神（工信厅科函〔2023〕18号 2023-0422T-YS），行业标准《氧化锆、氧化钪化学分析方法 第9部分：氧化钪中杂质元素含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》由全国有色金属标准化技术委员会负责归口，由国标（北京）检验认证有限公司负责起草，由有研资源环境技术研究院（北京）有限公司提供样品，由上海有色金属工业技术监测中心有限公司、国合通用（青岛）测试评价有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、广东腐蚀科学与技术创新研究院、承德天大钒业有限责任公司、辽宁中科力勒检测技术服务有限公司、宝钛集团有限公司、紫金铜业有限公司、大冶有色金属集团控股有限公司、广东医疗参与起草。该项目计划编号为2023-0423T-YS，项目计划完成时间为2024年。

1.2 主要参加单位介绍和主要负责人及参与人负责的工作。

本文件起草单位有：国标（北京）检验认证有限公司、上海有色金属工业技术监测中心有限公司、国合通用（青岛）测试评价有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、广东腐蚀科学与技术创新研究院、承德天大钒业有限责任公司、辽宁中科力勒检测技术服务有限公司、宝钛集团有限公司、紫金铜业有限公司、大冶有色金属集团控股有限公司、广东医疗有限公司。

其中国标（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。上海有色金属工业技术监测中心有限公司、国合通用（青岛）测试评价有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、广东腐蚀科学与技术创新研究院，负责对试验报告中的条件实验进行验证，提供精密度和准确度测试数据，并对标准文本提出修改意见。承德天大钒业有限责任公司、辽宁中科力勒检测技术服务有限公司、

宝钛集团有限公司、紫金铜业有限公司、大冶有色金属集团控股有限公司、广东医疗有限公司为二验单位，负责提供精密度试验数据，并对标准文本提出修改意见。有研资源环境技术研究院（北京）有限公司提供样品。本文件主要起草单位负责人及参与人员主要职责见表 1。

表 1 标准参与人员与主要职责

参与人员	主要职责
张林娜	标准工作前期调研、申报、样品搜集、实验方案的确定、标准文本和编制说明的编写、数理统计计算重复性限和再现性限
	承担一验的主要工作，包括对实验条件试验、实验步骤、试剂材料等的验证，并进行实验样品精密度试验并提供精密度数据 标准文本、编制说明提出修改意见。
	承担二验的主要工作，进行实验样品精密度试验并提供精密度数据，对标准文本、编制说明提出修改意见。

起草单位国标（北京）检验认证有限公司于 2017 年 8 月 17 日成立，注册资金 5 亿元，其实际控制人为有研科技集团有限公司，是我国有色金属行业规模最大的综合性研究开发机构之一。公司自成立以来，承担着“国家新材料测试评价平台-主中心”建设项目，积极整合完善现有测试评价、设计应用、大数据等平台资源，逐步形成立足北京、布点全国、服务全行业的国家新材料测试评价平台。国标（北京）检验认证有限公司作为国标（北京）检验认证有限公司的全资子公司，前身是北京有色金属研究总院分析测试技术研究所，是国家有色金属行业最知名的第三方检验机构。国标（北京）检验认证有限公司运营管理着国家有色金属及电子材料分析测试中心和国家有色金属质量监督检验中心，拥有一支基础理论扎实、实践经验丰富的研究和服务队伍，自 2004 年至今共承担了国家科技支撑计划、国家 863 计划、国家自然科学基金、军工配套等省部级科技项目 40 余项；曾获国家科技进步奖 6 项，国家发明奖 3 项，省部级科技进步一等奖 10 项，二、三等奖 107 项；近 5 年获得国家发明专利 20 余项；负责和参加起草制订分析方法国家标准、行业标准 300 余项；国家标准物质/标准样品 120 个，在国内外科技期刊上发表论文 800 余篇，撰写论著 22 部。

1.3 主要工作过程

国标（北京）检验认证有限公司在接到该标准制订任务后，立即组织骨干人员成立了

标准编制组，制定了该标准的研究内容、技术路线、任务分工和进度安排。主要工作过程安排如下：

1.3.1 起草阶段

2023年6月25日全国有色金属标准化技术委员会召开了全国有色金属标准工作会议，在有色金属分标会上对《氧化锆 氧化钪化学分析方法第8部分和第9部分》行业标准进行了任务落实。确定了由国标（北京）检验认证有限公司、上海有色金属工业技术监测中心有限公司、国合通用（青岛）测试评价有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、广东腐蚀科学与技术创新研究院、承德天大钒业有限责任公司、辽宁中科力勒检测技术服务有限公司、宝钛集团有限公司、紫金铜业有限公司、大冶有色金属集团控股有限公司、广东医疗等单位参与起草。

会上确定采用电感耦合等离子体原子发射光谱法测定氧化钪中的铝、钙、钴、铁、镁、锰、钼、钠、镍、磷、硅、钽、钛、钒、锌、锆等16种元素的测定，测定范围如下表

元素	检测范围/%	元素	检测范围/%
Al	0.02-0.7	Ca	0.004-0.5
Co	0.002-0.02	Fe	0.004-2.0
Mg	0.004-1.0	Mn	0.004-0.5
Mo	0.004-1.0	Na	0.1-1.0
Ni	0.004-0.5	P	0.01-0.05
Si	0.05-1.0	Th	0.01-0.05
Ti	0.004-2.0	V	0.004-1.0
Zn	0.004-1.0	Zr	0.1-5.0

(2) 标准制定过程：

根据工信厅科（2023）18号《工业和信息化部办公厅关于印发2023年第一批行业标准制修订和外文版项目计划的通知》文件精神（工信厅科函[2023]18号 2023-0422T-YS），此标准的制定周期为16个月，因此标准制定小组根据周期制定标准制定计划如下：

2024年1月31日前—主起草单位完成试验工作，将样品+试验报告→一验二验证单位；
2024年4月28日前—一验二验证单位完成验证，同时重复性数据+验证报告→主起草单位；

2024年6月30日前—主起草单位准备标准讨论稿（含试验报告）+讨论稿编制说明→标准预审会；

2024年8月31日前—主起草单位准备标准送审稿（方法标准含试验报告+验证报告）+送审稿编制说明+征求意见汇总处理表→审定会

1.3.2 征求意见阶段

二、标准编制原则

2.1 符合性

本文件严格按照 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9部分：试验方法标准》、GB/T 6379.2-2004《测量方法与结果的准确度》的要求进行编制。

2.2 适用性和先进性：

依据 YS/T 1140-2016《二氧化铪》产品标准的要求，并结合氧化铪材料生产和使用的实际需求，确定测定方法和测定范围，提高了本标准的适用性。通过充分调研，采用操作简便、灵敏度高、精密度和准确好、在行业内普及的电感耦合等离子体原子发射光谱法，能很好地满足行业对氧化铪的分析测试需求，提高了本标准的可操作性和先进性。

三、确定标准主要内容的依据

3.1 测定元素种类与范围的确定

根据目前的产品标准 YS/T 1140-2016《二氧化铪》，氧化铪粉体中微量杂质元素含量已经根据市场对于氧化铪粉体性能的要求发生了变化。该标准规定的不同牌号二氧化铪的化学成分中指出，HfO₂-1 中铝的含量≤0.05%，HfO₂-2 中铝的含量≤0.08%，HfO₂-3 中铝的含量≤0.1%，HfO₂-1 中铁的含量≤0.6%，HfO₂-2 中铁的含量≤1.0%，HfO₂-3 中铁的含量≤1.5%，HfO₂-1 中钛含量≤1.0%，HfO₂-2 中钛含量≤1.2%，HfO₂-3 中钛含量≤1.5%。氧化锆/(氧化锆+氧化铪)均≤3.00%，钠含量均≤0.5%，钴含量均≤0.01，磷含量均≤0.05，硅含量均≤0.2，钍含量均≤0.04。

目前对于氧化铪材料中微量元素的测定仅有 2008 年制定的 YS/T 568.9-2008《氧化锆、氧化铪化学分析方法 氧化铪中铝、钙、镁、锰、钠、镍、铁、钛、锌、钼、钒、锆量的测定电感耦合等离子体发射光谱法》，但改标准不能满足产品标准 YS/T 1140-2016《二氧化铪》中规定的含量大于 1%的铁和钛的产品的测定。同时该标准中没有对钴、硅、磷、钍的含量进行测定。

因此，重新修订 YS/T 568.9 氧化铪的测定范围，具体范围如下：

表 3 氧化锆测定元素种类与范围

%（质量分数）

元素	检测范围/%	元素	检测范围/%
Al	0.02-0.7	Ca	0.004-0.5

Co	0.002-0.02	Fe	0.004-2.0
Mg	0.004-1.0	Mn	0.004-0.5
Mo	0.004-1.0	Na	0.1-1.0
Ni	0.004-0.5	P	0.01-0.05
Si	0.05-1.0	Th	0.01-0.05
Ti	0.004-2.0	V	0.004-1.0
Zn	0.004-1.0	Zr	0.1-5.0

在分析方法标准方面，目前对于氧化铪材料中微量元素的测定仅有 YS/T 568.9-2008《氧化锆、氧化铪化学分析方法 氧化铪中铝、钙、镁、锰、钠、镍、铁、钛、锌、钼、钒、锆量的测定电感耦合等离子体发射光谱法》，对氧化铪及下游产品的品质把控起到了非常重要的支撑作用，然而，随着相应产品标准 YS/T 1140-2016《二氧化铪》的修订和实施以及分析检测技术的发展，根据实验室检测样品及了解到进口氧化铪的检测涉及到相关元素的测定，该系列分析方法标准在测定元素种类、测定含量范围、测定过程等方面已无法满足配套使用的需求，因此，我们选择对 YS/T 568.9-2008 进行修订。本标准不存在知识产权问题。

3.2、样品的溶解

氧化铪的组成成分主要是氧化铪、氧化锆，根据实验验证，考察不同溶解方式的溶解效果。试验发现，称取 0.10g 氧化铪样品，分别试验电热板、高压溶样罐、微波消解不同溶样方式的效果，结果证明，电热板消解过程中，有些样品未完全溶解，高压溶样罐和微波消解两种方式都可以将样品消解完全，相对于高压消解罐的方法微波消解的智能化程度高、可以控温、空压，避免污染，空白值低，处理样品周期短，效率更高，综合考虑，本实验采用高压罐溶样方式。

表 4 不同溶样方式的选择

序号	溶解体系	溶解方式	溶解速率	溶解效果
1	HNO ₃ :HF=1:1	电热板	—	有些样品未完全溶解
2		高压溶样罐	慢	溶清
3		微波消解	快	溶清

在酸度实验过程中发现溶样过程中加入氢氟酸钽的检测结果偏低。因此采用硝酸-氢氟酸-微波消解-高氯酸冒烟方式溶解样品，具体步骤如下：将试料置于微波消解罐中，加入 2 mL 硝酸和 2 mL 氢氟酸，微波辅助消解至样品溶解完全，取下冷却至室温。将试料溶液移至 100 mL 聚四氟乙烯烧杯中，加入 2 mL 高氯酸，低温加热冒浓白烟至湿盐状，取下冷

却，用少量水吹洗杯壁，加入 4 mL 硝酸，10 mL 水，加热煮沸 20 min，取下冷却，移至相应体积的容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

3.3 仪器条件优化

考察了电感耦合等离子体发射光谱的仪器条件，主要包括射频发生器功率、雾化气流量、辅助气流量、冷却气流量、观察高度、进液泵速等对被测元素谱线发射强度的影响，选择了最优组合的仪器测量参数，见表 6。

表 5 仪器最佳参数

功率 power (kw)	雾化气流量 Atomization gas flow rate (L/min)	辅助气流量 Auxiliary Gas Flow (L/min)	等离子气 流量 Plasma gas flow rate (L/min)	泵速 pump speed (rpm)	观测高度 observation height (mm)	一次读 数时间 One reading time /s	稳定 时间 stability time/s	进样时 间 inject time/s
1.20	0.70	1.00	12.0	12	8	5	15	25

3.4、分析谱线选择

通过实验结合仪器自带谱图，选择待测元素不受基体和其它共存元素峰干扰，结合灵敏度和信噪比等参数，选择待测元素合适谱线，见表 6。

表 6 待测元素谱线选择

元素	谱线/nm	元素	谱线/nm
Al	394.40	Ca	393.36/396.84
Co	228.61/231.16	Fe	238.20/259.94
Mg	279.55	Mn	257.61
Mo	202.03/204.28	Na	589.59
Ni	230.29/231.60	P	213.61
Si	250.69/288.15	Th	318.01
Ti	334.18/337.28	V	292.40/309.31
Zn	206.20/213.85	Zr	339.19

备注：由于仪器不同，上述推荐用分析谱线不一定适用于所有仪器，因此，在实验中，需要根据所用仪器，选择合适的分析谱线。

3.5、酸度影响

3.5.1 为了考察酸度对待测元素的影响情况,以 0.5 $\mu\text{g/mL}$ 、5.0、 $\mu\text{g/mL}$ 、10.0、 $\mu\text{g/mL}$ 的待测元素标准溶液为研究对象,分别加入下表所述浓度的酸,按照实验方法及选定的仪器条件进行测定,结果见表 7。

表 7 测试酸度对待测元素标准溶液发射强度的影响

酸度	元素及加入浓度								
	0.50	5.00	10.00	0.50	5.00	10.00	0.50	5.00	10.00
	Al ($\mu\text{g/mL}$)			Co ($\mu\text{g/mL}$)			Fe ($\mu\text{g/mL}$)		
2mLHNO ₃ +2mLHF	450	4268	8025	639	6427	12765	1206	12118	23958
3mLHNO ₃ +3mLHF	432	4251	7932	642	6361	12856	1208	11954	23985
5mLHNO ₃ +5mLHF	446	4226	7965	631	6319	12823	1198	11974	24014
	Mg ($\mu\text{g/mL}$)			Mn ($\mu\text{g/mL}$)			Ni ($\mu\text{g/mL}$)		
2mLHNO ₃ +2mLHF	25147	252844	502456	13258	132750	26541	412	4088	8062
3mLHNO ₃ +3mLHF	25169	251584	505462	13215	132115	26512	399	4023	8047
5mLHNO ₃ +5mLHF	25913	251097	503455	13198	131907	26347	402	3990	8099
	V ($\mu\text{g/mL}$)			Zn ($\mu\text{g/mL}$)			Mo ($\mu\text{g/mL}$)		
2mLHNO ₃ +2mLHF	1410	13876	27526	1996	20164	38631	209	2128	4125
3mLHNO ₃ +3mLHF	1397	13791	27486	1879	19630	40246	208	2084	4213
5mLHNO ₃ +5mLHF	1423	13775	27582	2007	19315	39795	216	2068	4154
	Ti ($\mu\text{g/mL}$)			Zr ($\mu\text{g/mL}$)			Si ($\mu\text{g/mL}$)		
2mLHNO ₃ +2mLHF	7192	70957	140395	3867	39223	78855	602.5	5881.5	11654.0
3mLHNO ₃ +3mLHF	7286	70188	142019	3892	38629	77856	625.8	5846.3	11712.3
5mLHNO ₃ +5mLHF	7012	70198	141021	3987	38427	76258	614.6	5912.6	11691.5
	P ($\mu\text{g/mL}$)								
2mLHNO ₃ +2mLHF	108	945	1906						
3mLHNO ₃ +3mLHF	102	913	1792						
5mLHNO ₃ +5mLHF	98	893	1867						
	Ca ($\mu\text{g/mL}$)			Na ($\mu\text{g/mL}$)			Th ($\mu\text{g/mL}$)		
2mLHNO ₃	105256	1005723	2011335	2203	20782	41382	491	4897	9366
2mLHNO ₃ +2mLHF	101464	985620	1950376	2117	20197	40251	464	3546	8298
2mLHNO ₃ +5mLHF	103102	854621	1714951	2164	20760	40739	457	2915	6123
2mLHNO ₃ +10mLHF	107722	756412	1513070	2280	20525	41050	432	2132	5682

通过以上实验数据可以发现,酸度钙和钍的信号强度的影响较大对其他元素影响不大,所以在保证样品能够完全溶解的情况下,选择 2mLHNO₃和 2mLHF 溶解样品。测定钍和含量高于 0.5%的钙时,采样高氯酸冒烟的方法进行溶样,本方法 Ca 的测定范围为 0.004%~0.5% 因此钙无需进行高氯酸冒烟的方法进行溶样。

3.5.2 高氯酸用量的考察

同时称取 12 份纯铪于消解罐中，分别加入钍 20 μg 、50 μg 、100 μg （每个梯度 4 份），按照 2.4.4 实验方法进行实验，样品转移到聚四氟乙烯烧杯后，加入不同量高氯酸，考察高氯酸加入量对钍测定的影响。

表 8 测试酸度对待测元素标准溶液发射强度的影响

高氯酸加入量/ml	钍元素加入量/ μg		
	20	50	100
1	96.9	97.8	97.6
2	99.9	99.6	100.2
3	100.2	99.0	100.3
4	99.8	99.4	100.1

通过实验可得，高氯酸加入 1 mL 时，回收率偏低，加入 2 mL~5 mL 时，钍回收率在 99.0%~100.5%之间，考虑样经济节约环保，高氯酸最终加入量为 2 mL。

3.6 基体效应影响

氧化铪中主要基体是氧化铪，根据样品称样量，分别加入 500mg、100mg 两个梯度的氧化铪。根据称样量，称取 0.50g 样品时，待测元素分别加入以 0.20 $\mu\text{g/mL}$ 、0.50 $\mu\text{g/mL}$ 、1.0 $\mu\text{g/mL}$ ；称样量为 0.10g 时，待测元素分别加入以 0.5、 $\mu\text{g/mL}$ 、5.0、 $\mu\text{g/mL}$ 、10.0、 $\mu\text{g/mL}$ ，待测元素含量范围在 1%~5%时，铁、钍别加入以 20.0、 $\mu\text{g/mL}$ ，钼加入 20、 $\mu\text{g/mL}$ 、35 $\mu\text{g/mL}$ 、50 $\mu\text{g/mL}$ ，分取后考察基体影响，结果见表 8。氧化铪基体为 100mg 时，对待测元素没有干扰，氧化铪基体为 500mg 时对部分待测元素有一定的干扰，但是各元素回收率均在 90%~110%之间，因此，试验未采用基体匹配的方式进行测试。

表 8 氧化铪基体对待测元素测定的影响

氧化铪加入量	元素	0.2 $\mu\text{g/mL}$	0.5 $\mu\text{g/mL}$	1.00 $\mu\text{g/mL}$	元素	0.2 $\mu\text{g/mL}$	0.5 $\mu\text{g/mL}$	1.00 $\mu\text{g/mL}$
500mg	Co	0.19	0.49	1.02	Ca	0.20	0.48	1.03
	Mg	0.20	0.48	0.98	Fe	0.19	0.51	0.97
	Mo	0.19	0.50	0.96	Mn	0.19	0.50	0.99
	Ni	0.21	0.49	0.99	P	0.18	0.46	1.02
	Ti	0.20	0.50	1.01	Th	0.19	0.47	0.99
	Zn	0.19	0.49	0.98	V	0.20	0.50	0.98
氧化铪加入量	元素	0.5 $\mu\text{g/mL}$	5 $\mu\text{g/mL}$	10 $\mu\text{g/mL}$	元素	0.5 $\mu\text{g/mL}$	5 $\mu\text{g/mL}$	10 $\mu\text{g/mL}$

100mg	Al	0.51	5.03	9.91	Ca	0.52	5.06	9.64
	Mg	0.50	4.98	9.87	Fe	0.50	4.89	9.86
	Mo	0.51	4.82	9.96	Mn	0.50	4.96	9.71
	Ni	0.49	4.92	10.01	Na	0.52	4.78	10.02
	Si	0.48	4.79	10.10	P	0.48	4.72	9.68
	Ti	0.50	4.93	9.96	Th	0.47	4.82	9.58
	Zn	0.51	5.01	9.73	V	0.50	5.01	9.75
	Zr	0.49	4.95	10.08	—	—	—	—
氧化锆加入量	元素	20 $\mu\text{g}/\text{mL}$	35 $\mu\text{g}/\text{mL}$	50 $\mu\text{g}/\text{mL}$	元素	20 $\mu\text{g}/\text{mL}$	35 $\mu\text{g}/\text{mL}$	50 $\mu\text{g}/\text{mL}$
100mg	Fe	20.12	—	—	Ti	20.05	—	—
	Zr	19.64	34.78	50.23				

3.7、共存元素干扰

根据氧化锆产品标准 YS/T1140-2016《二氧化锆》及实际产品情况，除基体氧化锆以外，主要存在元素为 Fe、Ti、Zr、Na 等元素。根据产品标准中的要求，各元素可能存在的最大量为：Fe（1.5%）、Ti（1.5%）、Zr（3%）、Na（0.5%）。为了考察氧化锆中主要存在元素对待测元素的干扰情况，以 0.20、 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、0.50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、2.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、10.00、 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的待测元素标准溶液为研究对象，加入最高量的干扰元素，按照实验方法及选定的仪器工作条件进行测定，结果见表 9。

表 9 共存元素对待测元素的干扰

Fe 加入量	元素	0.2 $\mu\text{g}/\text{mL}$	0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$	元素	0.2 $\mu\text{g}/\text{mL}$	0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$	元素	0.2 $\mu\text{g}/\text{mL}$	0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$
15mg	Al	0.19	0.48	Ca	0.18	0.50	Co	0.19	0.48
	Mg	0.20	0.48	Mn	0.18	0.49	Mo	0.19	0.50
	Ni	0.19	0.47	P	0.21	0.48	Si	0.19	0.51
	Th	0.19	0.50	Ti	0.20	0.50	V	0.20	0.48
	Zn	0.20	0.49						
Fe 加入量	元素	2.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$	10 $\mu\text{g}/\text{mL}$	元素	2.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$	10 $\mu\text{g}/\text{mL}$	元素	2.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$	10 $\mu\text{g}/\text{mL}$

15mg	Al	1.97	10.02	Ca	1.86	9.93	Mg	1.97	9.85
	Mn	1.98	9.96	Mo	2.04	9.99	Na	1.92	9.96
	Ni	2.00	9.88	P	1.85	9.95	Si	1.88	9.95
	Th	1.93	9.94	Ti	2.03	9.94	V	1.95	10.02
	Zn	2.03	10.05	Zr	1.93	10.08			
Ti 加入量	元素	0.2 μ g/m L	0.5 μ g/m L	元素	0.2 μ g/m L	0.5 μ g/m L	元素	0.2 μ g/m L	0.5 μ g/m L
15mg	Al	0.20	0.49	Ca	0.19	0.51	Co	0.21	0.49
	Fe	0.19	0.48	Mg	0.19	0.49	Mn	0.18	0.46
	Mo	0.20	0.48	Ni	0.18	0.46	P	0.18	0.50
	Si	0.19	0.50	Th	0.19	0.47	V	0.20	0.51
	Zn	0.19	0.48						
Ti 加入量	元素	2.0 μ g/m L	10 μ g/m L	元素	2.0 μ g/m L	10 μ g/m L	元素	2.0 μ g/m L	10 μ g/m L
15mg	Al	1.97	9.95	Ca	2.03	9.90	Fe	1.85	9.94
	Mg	2.03	9.98	Mn	2.04	10.00	Mo	1.95	9.99
	Na	1.91	9.90	Ni	1.96	9.95	P	1.93	9.93
	Si	1.97	9.87	Th	1.86	9.87	V	1.92	10.04
	Zn	1.9	10.04	Zr	1.90	10.01			
Zr 加入量	元素	0.2 μ g/m L	0.5 μ g/m L	元素	0.2 μ g/m L	0.5 μ g/m L	元素	0.2 μ g/m L	0.5 μ g/m L
30mg	Al	0.21	0.50	Ca	0.21	0.48	Co	0.19	0.47
	Fe	0.18	0.51	Mg	0.19	0.48	Mn	0.20	0.47
	Mo	0.20	0.51	Ni	0.19	0.50	P	0.20	0.49
	Si	0.19	0.49	Th	0.20	0.47	Ti	0.18	0.50
	V	0.20	0.50	Zn	0.19	0.51			
Zr 加入量	元素	2.0 μ g/m L	10 μ g/m L	元素	2.0 μ g/m L	10 μ g/m L	元素	2.0 μ g/m L	10 μ g/m L

30mg	Al	1.86	10.09	Ca	1.88	10.09	Fe	1.90	9.87
	Mg	1.97	10.06	Mn	1.87	9.94	Mo	1.96	9.98
	Na	1.96	9.84	Ni	1.98	9.98	P	1.97	10.05
	Si	1.99	9.96	Th	1.98	9.84	Ti	1.93	9.98
	V	1.92	9.95	Zn	2.01	9.84			
Na 加入量	元素	0.2 μ g/mL	0.5 μ g/mL	元素	0.2 μ g/mL	0.5 μ g/mL	元素	0.2 μ g/mL	0.5 μ g/mL
5mg	Al	0.20	0.50	Ca	0.19	0.48	Co	0.19	0.48
	Fe	0.19	0.50	Mg	0.19	0.49	Mn	0.18	0.48
	Mo	0.19	0.46	Ni	0.21	0.48	P	0.18	0.51
	Si	0.18	0.50	Th	0.18	0.47	Ti	0.18	0.49
	V	0.19	0.50	Zn	0.20	0.46			
Na 加入量	元素	2.0 μ g/mL	10 μ g/mL	元素	2.0 μ g/mL	10 μ g/mL	元素	2.0 μ g/mL	10 μ g/mL
5mg	Al	1.97	9.88	Ca	1.96	10.04	Fe	1.92	9.87
	Mg	2.03	9.98	Mn	1.89	9.98	Mo	1.95	9.97
	Ni	1.89	9.87	P	1.87	9.97	Si	1.85	9.90
	Th	1.94	9.99	Ti	2.03	10.07	V	2.04	10.09
	Zn	1.86	9.92	Zr	1.86	9.90			

3.8 工作曲线配制及方法检出限

3.8.1 工作曲线的配制

1.1 (1) 标准曲线I—质量分数为 0.0020%~0.10%

于一组 100mL 容量瓶中, 分别加入 0mL、0.10mL、0.20mL、0.50mL、1.00mL、1.20mL 混合标准溶液 (2.1.6、2.1.7) 于一系列 100mL 容量瓶中, 加入 2 mL 硝酸 (5.2) 和 2mL 氢氟酸 (5.3), 稀释至刻度, 混匀。

于一组 100mL 容量瓶中, 分别加入 0mL、0.10mL、0.20mL、0.50mL、1.00mL 混合标准溶液 (2.1.8) 于一系列 100mL 容量瓶中, 加入 4 mL 硝酸 (5.2), 稀释至刻度, 混匀。

1.2 (2) 标准曲线II—质量分数>0.10%~2.00%

于一组 100mL 容量瓶中,分别加入 0 mL、1.00mL、2.00mL、5.00mL、10.00mL、15.00mL、20.00mL (配 Ca 工作曲线时加入 0 mL、0.1mL、0.3mL、0.5mL) 标准贮存溶液混合标准溶液 (2.1.6、2.1.7), 并加入 2 mL 硝酸 (5.2) 和 2mL 氢氟酸 (5.3), 稀释至刻度, 混匀。

1.3 (3) 标准曲线III—质量分数>2.00%~5.00%

于一组 100mL 容量瓶中,分别加入 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL 锆标准储备液 (2.1.5) 加入 2 mL 硝酸 (5.2) 和 2mL 氢氟酸 (5.3), 稀释至刻度, 混匀。

3.8.2 校准曲线及线性

按照仪器优化的工作条件,以分析元素的质量浓度为横坐标,发射强度为纵坐标,绘制校准曲线,各元素的线性范围、回归方程结果见表 10。

表 10 各元素的线性范围、回归方程、相关系数

元素	波长(nm)	线性范围 (μg/mL)	线性回归方程	相关系数
Al	394.40	0.1~20.0	$y=1733.99x+284.64$	0.9998
Ca	393.36	0.1~20.0	$y=195685.32x+266.44$	0.9999
Ca	396.84	0.1~20.0	$y=299792.45x+242.87$	0.9999
Co	228.61	0.1~20.0	$y=123.04x+7.11$	0.9999
Co	231.16	0.1~20.0	$y=491.36x+7.44$	0.9999
Fe	238.20	0.1~20.0	$y=2347.91x+46.99$	0.9999
Fe	259.94	0.1~20.0	$y=1218.96x+9.71$	0.9999
Mg	279.55	0.1~20.0	$y=47258.31x+17.33$	0.9999
Mn	257.61	0.1~20.0	$y=26180.57x+128.87$	0.9999
Mo	204.28	0.1~20.0	$y=396.84x+11.6$	0.9999
Na	589.59	0.1~20.0	$y=3750.94+211.04$	0.9999
Ni	230.29	0.1~20.0	$y=743.55x+15.97$	0.9999
P	213.61	0.1~20.0	$y=178.60x+6.69$	0.9999
Si	250.69	0.1~20.0	$y=286.70x+24.26$	1.0000
Si	288.15	0.1~20.0	$y=1157.10x+93.96$	0.9999
Th	318.01	0.1~20.0	$y=954.19x+6.69+10.08$	0.9995
Ti	334.18	0.1~20.0	$y=6903.62x+169.98$	0.9999
Ti	337.28	0.1~20.0	$y=3524.96x+110.81$	0.9999
V	292.40	0.1~20.0	$y=2759.96x+88.27$	0.9999
Zn	206.20	0.1~20.0	$y=206.57x+3.26$	0.9999
Zn	213.85	0.1~20.0	$y=3883.19x+17.14$	0.9999
Zr	339.19	0.1~20.0	$y=6018.84x+9.91$	0.9999
Zr	339.19	10.0~60.0	$y=5693.15x+19.99$	0.9999

3.9 检出限

对样品空白进行 11 次连续测定，计算其标准偏差，以 3 倍的标准偏差所对应的浓度即为本方法的检出限，10 倍的标准偏差为定量限，结果见表 11。

表 11 检出限试验结果

元素	测定值											标准偏差 s	检出限 $\mu\text{g/mL}$	定量限 $\mu\text{g/mL}$
Al	0.0012	0.0002	0.0038	0.0046	0.0027	0.0073	0.0076	0.0099	0.0036	0.0045	0.0078	0.00300	0.0090	0.0300
Ca	0.0008	0.0063	0.0059	0.002	0.011	0.0108	0.0083	0.0091	0.0013	0.0056	0.0078	0.00362	0.0109	0.0362
Co	0.0021	0.0001	0.0016	0.0022	0.0027	0.0009	0.0019	0.0006	0.0012	0.0021	0.0009	0.00080	0.0024	0.0080
Fe	0.0026	0.0037	0.0044	0.0047	0.0068	0.0051	0.0049	0.0053	0.0032	0.0041	0.0046	0.00112	0.0034	0.0112
Mg	0.0002	0.0006	0.0005	0.0003	0.0006	0.0006	0.0004	0.0004	0.0005	0.0006	0.0002	0.00016	0.0005	0.0016
Mn	0.0001	0.0000	0.0004	0.0003	0.0004	0.0001	0.0002	0.0001	0.0001	0.0002	0.0004	0.00014	0.0004	0.0014
Mo	0.0013	0.0033	0.0032	0.002	0.001	0.0003	0.0023	0.0011	0.0012	0.0023	0.0016	0.00094	0.0028	0.0094
Na	0.0422	0.0279	0.0425	0.0427	0.0416	0.0317	0.0414	0.0414	0.0413	0.0358	0.0356	0.00506	0.0152	0.0506
Ni	0.0346	0.0299	0.0324	0.0298	0.0309	0.0208	0.0259	0.0238	0.0236	0.0254	0.0312	0.00434	0.0130	0.0434
P	0.0111	0.0036	0.0049	0.0134	0.0005	0.0061	0.0045	0.0005	0.0032	0.0052	0.0069	0.00395	0.0119	0.0395
Si	0.0011	0.0026	0.0059	0.0104	0.0005	0.0072	0.0045	0.0015	0.0046	0.0009	0.0025	0.0031	0.0093	0.031
Th	0.004	0.0002	0.0113	0.0036	0.003	0.0094	0.0005	0.0036	0.0036	0.0052	0.0064	0.00337	0.0101	0.0337
Ti	0.0002	0.0008	0.0004	0.0005	0.001	0.0007	0.0002	0.0011	0.0002	0.0005	0.0004	0.00032	0.00095	0.0032
V	0.0017	0.0018	0.0015	0.0018	0.0046	0.0013	0.0014	0.0005	0.0032	0.0012	0.0015	0.00111	0.0033	0.0111
Zn	0.0028	0.0019	0.0023	0.0007	0.001	0.0023	0.0003	0.0009	0.001	0.0019	0.0023	0.00082	0.0025	0.0082
Zr	0.0027	0.0018	0.0015	0.0012	0.0016	0.0013	0.0024	0.0005	0.0036	0.0022	0.0005	0.00093	0.0028	0.0093

3.10 精密度

按照标准文本的分析步骤对待测元素不同含量的样品进行 11 次测定，1#样品~4#样品为实际样品，5#样品为 1#样品中加入除 P、Th 和 Zr 以外的待测元素 20 μg ，P 和 Th 均加入 50 μg 。6#样品为 2#样品中加入待测元素 P 均加入 20 μg ，Th 加入 30 μg 。7#样品为 4#样

品中加入待测元素 P 和 Th 均加入 50 μ g, Mo 和 Na 均加入 700 μ g, V 加入 400 μ g, Ti 加入 1000 μ g, Fe 加入 1400 μ g。8#样品为 1#样品中加入 100 μ g, Ca 和 Mg 做高氯酸冒烟实验与不冒烟实验做比对, 对结果无影响, 氢氟酸对 Th 结果有影响需要做高氯酸冒烟。计算标准偏差及 RSD%, 结果见表 12。

表 12 精密度试验结果

样品编号	元素	测定值%	平均值%	标准偏差%	RSD%
1#样品	Ca	<0.004	—	—	—
	Co	<0.002	—	—	—
	Fe	<0.004	—	—	—
	Mg	<0.004	—	—	—
	Mn	<0.004	—	—	—
	Mo	<0.004	—	—	—
	Ni	<0.004	—	—	—
	P	<0.01	—	—	—
	Th	<0.01	—	—	—
	Ti	<0.004	—	—	—
	V	<0.004	—	—	—
	Zn	<0.004	—	—	—
	Zr	0.177、0.180、0.180、0.179、0.175、0.177、0.181、0.178、0.184、0.187、0.179	0.180	0.0034	1.88
2#样品	Al	0.0976、0.0961、0.0997、0.0998、0.1003、0.0948、0.0977、0.0982、0.0976、0.0971、0.0968、	0.0978	0.0017	1.69
	Ca	0.0823、0.0828、0.0829、0.0824、0.0820、0.0833、0.0824、0.0833、0.0828、0.0829、0.0831	0.0827	0.00044	0.53
	Co	<0.002	—	—	—
	Fe	0.256、0.265、0.238、0.244、0.252、0.249、0.243、0.249、0.247、0.259、0.247、	0.250	0.0078	3.10
	Mg	0.0947、0.0942、0.0958、0.0959、0.0945、0.0939、0.0943、0.0939、0.0941、0.0939、0.0941	0.0945	0.00073	0.77
	Mn	0.0699、0.0704、0.0711、0.0699、0.0707、0.0704、0.0699、0.0700、0.0705、0.0703、0.0699	0.0703	0.00040	0.57
	Mo	0.0412、0.0421、0.0409、0.0444、0.0436、0.0444、0.0412、0.0418、0.0413、0.0419、0.0439	0.0424	0.0014	3.22
	Na	0.0756、0.0771、0.0780、0.0785、0.0781、0.0738、0.0738、0.0741、0.0774、0.0750、0.0746	0.0760	0.00189	2.44
	Ni	0.0986、0.0980、0.0997、0.0988、0.0977、0.0984、0.0977、0.0992、0.0989、0.0984、0.0989	0.0986	0.00062	0.63
	P	<0.01	—	—	—
	Si	0.103、0.104、0.107、0.107、0.107、0.108、0.107、0.103、0.108、0.105、0.106	0.106	0.0019	1.76
	Th	<0.01	—	—	—
	Ti	0.0942、0.0910、0.0919、0.0918、0.0930、0.0916、0.0910、0.0924、0.0931、0.0915、0.0938	0.0923	0.0011	1.19
	V	0.0890、0.0881、0.0885、0.0898、0.0901、0.0887、0.0881、0.0895、0.0889、0.0881、0.0895	0.0890	0.00072	0.80
Zn	0.0947、0.0951、0.0958、0.0959、0.0955、0.0948、0.0949、0.0957、0.0955、0.0958、0.0948、	0.0953	0.00045	0.47	
Zr	1.418、1.411、1.424、1.423、1.425、1.421、1.411、1.413、1.422、1.417、1.416	1.418	0.0053	0.37	
	Al	0.525、0.520、0.523、0.526、0.528、0.528、0.520、0.524、0.527、0.516、0.517	0.523	0.0043	0.83
	Ca	0.351、0.346、0.345、0.352、0.346、0.351、	—	—	—

3.11 准确度

(1) 加标回收试验

对 1#~4#样品进行加标试验,

1#的样品中加入待测元素 Ca、Co、Fe、Mg、Mn、Mo、Ni、Ti、V、Zn 均加入 20 μ g, P 和 Th 加入 50 μ g, Zr 加入 200 μ g;

2#的样品中加入待测元素 Al、Ca、Mg、Ni、Si、Ti、V、Zn 均加入 100 μ g, Mn、Na 加入 70 μ g, Mo 加入 50 μ g, Fe 加入 250 μ g, P 和 Co 加入 20 μ g, Th 加入 30 μ g, Zr 加入 1500 μ g;

3#的样品中加入待测元素 Al、Mg、Mn、Ni、Si、Ti、V、Zn 均加入 500 μ g, Ca、Fe 加入 300 μ g, Mo、Na 加入 200 μ g, P 和 Th 加入 50 μ g, Zr 加入 2000 μ g;

4#的样品中加入待测元素 Al、Mg、Mn、Ni、Si、Ti、Zn 均加入 1000 μ g, Ca 加入 700 μ g, Fe 加入 500 μ g, Mo、Na 加入 300 μ g, V 加入 600 μ g, Zr 加入 4000 μ g。

考察加标回收率, 结果如下表 13。通过实验记过可以看出, 所有的加标回收试验回收率均在 92-108%, 回收率较好。

表 13 加标回收试验

样品编号	元素	本底值 μ g	加标量 μ g	测得值 μ g	回收率%
1#样品加标	Ca	1.10	20	20.30	96.0
	Co	0.00	20	19.90	99.5
	Fe	0.29	20	18.70	92.0
	Mg	0.49	20	20.20	98.6
	Mn	0.69	20	20.40	98.6
	Mo	0.00	20	19.30	96.5
	Ni	6.45	20	26.70	101.2
	P	0.00	50	49.38	98.8
	Th	1.31	50	51.30	100.0
	Ti	0.00	20	19.12	95.6
	V	0.00	20	18.90	94.5
	Zn	0.00	20	19.20	96.0
	Zr	180	200	376.6	98.3
2#样品加标	Al	97.8	100	196.5	98.7
	Ca	82.7	100	180.5	97.8
	Co	0.60	20	19.90	96.5
	Fe	250.0	250	491.5	96.6
	Mg	94.5	100	195.2	100.7
	Mn	70.3	70	137.6	96.1
	Mo	42.4	50	90.4	96.0
	Na	76.1	70	148.3	103.1
	Ni	98.6	100	196.3	97.7
	P	0.00	20	21.6	108.0
	Si	106.3	100	202.8	96.5
	Th	-0.62	30	29.2	99.4
	Ti	92.3	100	194.9	102.6

	V	89.2	100	187.3	98.1
	Zn	95.3	100	192.0	96.7
	Zr	1418	1500	2900.5	98.8
3#样品加标	Al	523	500	1006.5	96.7
	Ca	348	300	642.3	98.1
	Co	—	—	—	—
	Fe	362	300	659.9	99.3
	Mg	484	500	976.5	98.5
	Mn	477	500	986.5	101.9
	Mo	185	200	375.2	95.1
	Na	197	200	395.6	99.3
	Ni	500	500	988.5	97.7
	P	-0.81	50	50.20	102.0
	Si	501	500	982.1	96.2
	Th	-0.60	50	49.8	100.8
	Ti	492	500	1000.5	101.7
	V	395	500	893.5	99.7
	Zn	499	500	995.5	99.3
	Zr	2045	2000	3947.2	95.1
	4#样品加标	Al	976	1000	1072.7
Ca		711	700	1397.6	98.1
Fe		554	500	1050.5	99.3
Mg		952	1000	1937.2	98.5
Mn		995	1000	2013.7	101.9
Mo		269	300	554.3	95.1
Na		296	300	593.9	99.3
Ni		996	1000	1973.1	97.7
Si		1009	1000	1952.2	94.3
Ti		996	1000	2013.8	101.8
V		606	600	1204.2	99.7
Zn		1002	1000	1995.6	99.4
Zr		4078	4000	7947.9	96.7

四、标准中涉及的专利情况

本文件不涉及专利问题。

五、标准预期达到的社会效益等情况

5.1 标准编写的目的和意义

氧化铪是一种具有宽带隙和高介电常数的陶瓷材料，具有优异的化学稳定性，被广泛应用于薄膜材料、激光器、芯片、航空材料、陶瓷以及催化剂等领域。近来在工业界特别

是微电子领域被引起极度的关注，在光学薄膜材料中，氧化铪是应用于激光系统光学器件中最常用的高折射率薄膜材料之一，在高功率激光系统中有着广泛的引用。根据国家统计局编写的《战略性新兴产业分类（2018）》，氧化铪（代码 3.2.5.3）是国家“十三五”重点发展的新兴产业。

氧化锆氧化铪化学分析方法的标准 YS/T 568 最新标准是在 2008 年发布实施，距今已经十余年，十多年的发根据 2021 年工业和信息化标准工作的要求，要围绕全产业链条推进标准体系建设，打通产业链堵点，深化产业链上中下游标准的协同合作，推动形成统一协调的标准体系。电子专用材料、天然纤维材料、循环再利用化学纤维等新材料以及基础零部件、电子元器件等专用设备的标准制定亟需加强，以大力提升产品质量标准，不断提高产品的可靠性、稳定性、功能性等关键指标。氧化锆氧化铪属于电子元器件材料、集成电路存储材料在集成电路、5G 新一代信息技术等产业链及冶金工业、军工等中具有重要作用。

目前氧化铪的产品标准主要是 YS/T 1140-2016《二氧化铪》，氧化铪粉体中微量杂质元素含量已经发生了变化。该标准规定的不同牌号二氧化铪的化学成分中指出，HfO2-1 中铝的含量 $\leq 0.05\%$ ，HfO2-2 中铝的含量 $\leq 0.08\%$ ，HfO2-3 中铝的含量 $\leq 0.1\%$ ，氧化锆 $\leq 3.00\%$ ，HfO2-1 中铁的含量 $\leq 0.6\%$ ，HfO2-2 中铁的含量 $\leq 1.0\%$ ，HfO2-3 中铁的含量 $\leq 1.5\%$ ，钠含量 $\leq 0.5\%$ ，HfO2-1 中钛含量 $\leq 1.0\%$ ，HfO2-2 中钛含量 $\leq 1.2\%$ ，HfO2-3 中钛含量 $\leq 1.5\%$ 。钴 ≤ 0.01 ，磷 ≤ 0.05 ，硅 ≤ 0.2 ，钍 ≤ 0.04 。目前对于氧化铪材料中微量元素的测定为 YS/T 568.9-2008《氧化锆、氧化铪化学分析方法 氧化铪中铝、钙、镁、锰、钠、镍、铁、钛、锌、钼、钒、锆量的测定电感耦合等离子体发射光谱法》，但改标准不能满足产品标准 YS/T 1140-2016《二氧化铪》中规定的含量大于 1%的铁和钛的产品的测定，同时该标准中没有对钴、硅、磷、钍的含量进行测定。YS/T 568.9-2008 中规定使用高压罐消解样品，高压罐溶解方式时间较长，易沾污，效率较低。因此，修订氧化锆、氧化铪化学分析方法对提升产品质量，促进产业发展具有重要的意义。

5.2 标准预期的作用和效益

本文件充分考虑了目前国内氧化铪生产、研发、应用和检测的实际技术水平。本文件颁布执行后，将在国内形成对氧化铪化学成分的统一的分析测试标准，对于增加各机构检测数据之间的可靠性和可比性，助力我国氧化铪产业的发展发挥着十分重要的作用。

六、采用国际标准和国外先进标准的情况

经查询，本文件与国外现行标准及制定中的标准无重复交叉情况。

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

本文件与有关的现行法律、法规和强制性国家标准没有冲突。标准涉及内容全面、条款详细、在编制过程中吸纳了国内相关先进技术，能够与现行产品标准 YS/T 1140-2016《二氧化铪》配套使用，整体达到国内先进水平。

八、重大分歧意见的处理经过和依据

无。

九、标准作为强制性或推荐性标准的建议

建议本标准为推荐性行业标准，供相关组织参考采用。

十、贯彻标准的要求和措施建议

建议向氧化铪研发、生产、销售、检测的相关企业和单位积极贯彻本标准的内容。

十一、废止现行有关标准的建议

无。

十二、其他应予说明的事项

《氧化锆、氧化铪化学分析方法 第9部分 氧化铪中杂质元素含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》编制组
2022年11月