

中华人民共和国有色金属行业标准

YS/T xxxx-201x

高纯铼化学分析方法
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 rhenium

Determination of trace impurities content

Glow discharge mass spectrometry

(征求意见稿)

201x-xx-xx 发布

201x-xx-xx 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

前 言

本标准为首次制定。

本标准由中国有色金属标准化技术委员会提出并归口。

本标准起草单位：北京有色金属研究总院，金川集团股份有限公司，东方电气集团
峨嵋半导体材料有限公司。

本标准起草人：李继东 ………

高纯铯化学分析方法

痕量杂质元素含量的测定

辉光放电质谱法

1 范围

本标准规定了高纯铯中痕量杂质元素（碳，氢，氧，氮、铊和惰性气体元素除外）含量的测定方法。

本标准适用于高纯铯中痕量杂质元素（碳，氢，氧，氮、铊和惰性气体元素除外）含量的测定。各元素测定范围如下：硫、硒和汞元素的测定范围为 $5.0 \times 10^{-2} \text{mg/kg} \sim 5.0 \text{mg/kg}$ ，其余元素的测定范围为 $5.0 \times 10^{-3} \text{mg/kg} \sim 5.0 \text{mg/kg}$ 。

2 方法原理

试样作为阴极进行辉光放电，其表面原子被溅蚀而脱离试样进入辉光放电等离子体，在等离子体中离子化后被导入质谱仪。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，元素含量用公式（1）求出。如进行半定量分析，计算机根据仪器软件中的“典型相对灵敏度因子”自动计算出各杂质元素的质量含量；如进行定量分析，需通过在与被测样品相同的分析条件、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杂质元素的质量含量。

3 试剂与材料

除非另有说明，试验中所用的试剂均为优级纯；所用的水为去离子水，其电阻率要求达到 $18.2 \text{M}\Omega/\text{cm}$ 。

3.1 铯标准样品。

3.2 铯空白样品，要求被测杂质元素含量低于被测试样中杂质元素含量 10 倍以上。

3.3 硝酸（1+1）。

3.4 氩气 [$W_{(\text{Ar})}$] $\geq 99.999\%$ 。

3.5 氮气 [$W_{(\text{N}_2)}$] $\geq 99.995\%$ 。

4 仪器

4.1 高质量分辨率辉光放电质谱仪，中等分辨率为 3000~4000，高分辨率为 9000~10000。

4.2 机械加工设备，能够将样品制备成所需的几何形状（块状或棒状）。

5 试样

样品中被测杂质元素要求分布均匀。

6 分析步骤

6.1 制样

试料尺寸要求能放入辉光放电离子源内并且能够进行稳定的辉光放电。

6.2 试料的预处理

将加工好的试料以硝酸（3.3）和去离子水依次清洗，用氮气（3.6）吹干，装入到辉光放电离子源中。

6.3 测定次数

独立地进行二次测定，取其平均值。

6.4 空白试验

测定空白试料（3.2），观察被测杂质元素的空白情况。

6.5 相对灵敏度因子的测定

使用铍标准样品（3.1）得出各被测元素的相对灵敏度因子。

6.6 测定

6.6.1 按表 1 选择测定同位素及分辨率进行测定，测定时要求 ^{187}Re 强度不小于 5×10^9 cps。

表 1 测定同位素及分辨率

元 素	同位素 质量数	分辨率	元 素	同位素 质量数	分辨率	元 素	同位素 质量数	分辨率
Li	7	中分辨	Ge	72	高分辨	Pr	141	中分辨
Be	9	中分辨	As	75	中分辨	Nd	146	中分辨
B	11	中分辨	Se	82	中分辨	Sm	147	中分辨
F	19	中分辨	Br	79	高分辨	Eu	153	中分辨
Na	23	中分辨	Rb	85	中分辨	Gd	157	中分辨
Mg	24	中分辨	Sr	88	中分辨	Tb	159	中分辨
Al	27	中分辨	Y	89	中分辨	Dy	163	中分辨
Si	28	中分辨	Zr	90	中分辨	Ho	165	中分辨
P	31	中分辨	Nb	93	中分辨	Er	166	中分辨
S	32	中分辨	Mo	95	中分辨	Tm	169	中分辨
Cl	35	中分辨	Ru	101	中分辨	Yb	174	中分辨
K	39	高分辨	Rh	103	中分辨	Lu	175	中分辨
Ca	44	中分辨	Pd	105	中分辨	Hf	178	中分辨
Sc	45	中分辨	Ag	109	中分辨	Ta	181	中分辨
Ti	48	中分辨	Cd	114	中分辨	W	182	中分辨
V	51	中分辨	In	115	中分辨	Os	192	中分辨
Cr	52	中分辨	Sn	118	中分辨	Ir	193	中分辨
Mn	55	中分辨	Sb	121	中分辨	Pt	195	中分辨
Fe	56	中分辨	Te	128	中分辨	Au	197	高分辨
Co	59	中分辨	I	127	中分辨	Hg	198	高分辨
Ni	60	中分辨	Cs	133	中分辨	Pb	208	中分辨
Cu	63	中分辨	Ba	138	中分辨	Bi	209	中分辨
Zn	68	中分辨	La	139	中分辨	Th	232	中分辨
Ga	69	中分辨	Ce	140	中分辨	U	238	中分辨

6.6.2 在正式采集数据前进行 10~20min 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。

6.6.3 根据被测杂质元素的质量含量，最后采集的三个测量数据需要满足表 2 的要求。

表 2 测试数据稳定性要求

分析含量范围/(mg/kg)	相对标准偏差/%
>2~5	5
>0.6~2	10
>0.2~0.6	20
>0.06~0.2	30
>0.02~0.06	40
0.005~0.02	50

7 分析结果的计算

被测杂质元素含量以该元素的质量分数 W_x 计，数值以 mg/kg 表示，按公式 (1) 计算：

$$W_x = RSF_{(x/Cu)} \times (I_x \times A_{Cu}) / (I_{Cu} \times A_x) \dots\dots\dots (1)$$

式中：

W_x ——为待测杂质元素质量含量，单位为毫克每千克 (mg/kg)；

I_x 和 I_{Cu} ——分别为待测元素 X 和 Cu 元素的同位素谱峰强度，单位每秒多少计数 (cps)；

A_x 和 A_{Cu} ——分别为待测元素和 Cu 元素的同位素丰度；

$RSF_{(x/Cu)}$ ——为在特定辉光放电条件下测定铯中 X 元素的校正系数。

8 精密度

8.1 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在以下给出的平均值范围内，这两个测试结果的绝对差值不超过重复性限 (r)，超过重复性限 (r) 的情况不超过 5%，重复性限 (r) 按表 3 数据采用线性内插法求得。

表 3 重复性

元 素	质量含量 (W) / (mg/kg)	重复性限 (r) / (mg/kg)	元 素	质量含量 (W) / (mg/kg)	重复性限 (r) / (mg/kg)	元 素	质量含量 (W) / (mg/kg)	重复性限 (r) / (mg/kg)
Li			Se			Eu		
Be			Br			Gd		
B			Rb			Tb		
F			Sr			Dy		
Na			Y			Ho		

Mg			Zr			Er		
Al			Nb			Tm		
Si			Mo			Yb		
P			Ru			Lu		
S			Rh			Hf		
Cl			Pd			Ta		
K			Ag			W		
Ca			Cd			Re		
Sc			In			Os		
Ti			Sn			Ir		
V			Sb			Pt		
Cr			Te			Au		
Mn			I			Hg		
Fe			Cs			Tl		
Co			Ba			Pb		
Ni			La			Bi		
Zn			Ce			Th		
Ga			Pr			U		
Ge			Nd					
As			Sm					

注：重复性限 (r) 为 $2.8S_r$ ， S_r 为重复性标准差。

8.2 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的绝对值不大于再现性限 (R)，超过再现性限 (R) 的情况不超过 5%，再现性限 (R) 按表 4 数据采用线性内插法求得。

表 4 再现性

元 素	质量含量 (W) / (mg/kg)	再现性 限 (R) / (mg/kg)	元 素	质量含量 (W) / (mg/kg)	再现性 限 (R) / (mg/kg)	元 素	质量含量 (W) / (mg/kg)	再现性 限 (R) / (mg/kg)
Li			Se			Eu		
Be			Br			Gd		
B			Rb			Tb		
F			Sr			Dy		
Na			Y			Ho		
Mg			Zr			Er		

Al			Nb			Tm		
Si			Mo			Yb		
P			Ru			Lu		
S			Rh			Hf		
Cl			Pd			Ta		
K			Ag			W		
Ca			Cd			Re		
Sc			In			Os		
Ti			Sn			Ir		
V			Sb			Pt		
Cr			Te			Au		
Mn			I			Hg		
Fe			Cs			Tl		
Co			Ba			Pb		
Ni			La			Bi		
Zn			Ce			Th		
Ga			Pr			U		
Ge			Nd					
As			Sm					

注：再现性限（R）为 $2.8S_R$ ， S_R 为再现性标准差。

9 质量保证和控制

每周用自制的控制标样（如有国家级或行业级标样时，应首先使用）校核一次本标准分析方法的有效性。当过程失控时，应找出原因，纠正错误，重新进行校核。