

辉光放电质谱法直接分析石墨中痕量杂质

王梓任, 王长华, 胡芳菲, 李继东*

国标(北京)检验认证有限公司, 北京 100088

摘要 石墨是理想的无机非金属材料, 具有高化学稳定性、良好的导电性、较好的耐磨性等优点, 被广泛应用于现代化学工业及其他诸多领域。由于石墨是难熔物, 其中的微量杂质元素使用普通化学法或常规仪器分析法均难以准确检出。常用的火法-电感耦合等离子质谱(ICP)方法检测石墨存在的问题是: (1)在高温灼烧期间个别元素容易损失; (2)在加酸溶解灰化组分过程中部分杂质氧化物仍无法溶解完全。因此, 很多学者开始研究利用固体进样法来测定石墨中的杂质元素含量。辉光放电质谱法(GDMS)是将辉光放电源(GD)与质谱分析方法(MS)联用的一种技术, 采用固体进样方式, 具有样品前处理简单、基体效应小、检出限低、灵敏度高优点, 在国内外已成为部分高纯金属和半导体材料分析领域的标准方法。灵敏度因子值(RSF)是一个用于校正 GDMS 分析结果的系数, 对于 GDMS 分析而言, 大部分元素在不同基体中仍然存在较明显的基体效应。要将 GDMS 分析作为一种定量分析方法, 需要采用与基体匹配的标准物质来校正 RSF, 但目前大多数 GDMS 分析均采用仪器厂家提供的标准相对灵敏度因子(RSF_{Std})进行测定, 只能获得半定量分析结果。研究了采用 GDMS 直接测定石墨样品中 9 种杂质元素含量的方法, 通过对放电条件等参数的优化选择, 确定了石墨分析的最佳放电条件(电流强度为 55 mA, 放电气体流量为 $450 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)。在此条件下采用半定量法(RSF_{Std})测定了石墨参考样品中 Mg, Cr, Ni, Ti, Fe, Cu, Al, Si, Ca 共九种杂质元素含量, t 检验结果表明, 多数元素测量结果与参考值存在显著差异。要获得更为准确的结果, 需要获得各元素相应的 RSF_x 以建立定量分析方法。通过实验, 考察了不同的电流强度和放电气体流量对九种元素 RSF 值的影响, 讨论了影响因素产生的原因。实验结果表明, 电流强度和放电气体流量对大部分元素的 RSF 值都有较大的影响, 其中放电气体流量对 RSF 值影响最大, 各元素的 RSF 值变化幅度在 15% 和 405% 之间。在选定条件下采用 RSF_x 值定量分析了石墨材料中 Mg, Cr 和 Ni 等九种杂质元素含量, 检测结果的 t 检验 sig 值均大于 0.05, 表明测定结果与参考值无显著性差异, 方法的准确度有了显著提高; 测定结果的精密性(RSD)介于 3.2%~9.9% 之间, 方法可满足 4N 纯度以上高纯石墨材料的分析。

关键词 辉光放电质谱法; 石墨材料; 9 种杂质元素; 分析条件; 相对灵敏度因子值(RSF)

中图分类号: O657.6 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)04-1256-06

引言

石墨是理想的无机非金属材料, 具有高化学稳定性、良好的导电性、较好的耐磨性等优点, 被广泛应用于现代化学工业及其他诸多领域^[1-3]。

由于石墨是难熔物, 其中的微量杂质元素使用普通化学法或常规仪器分析法均难以准确检出。常用的火法-电感耦合等离子质谱(ICP)方法检测石墨^[4]存在的问题是: (1)在高温灼烧期间个别元素容易损失; (2)在加酸溶解灰化组分过

程中部分杂质元素氧化物仍无法溶解完全。因此现在有很多学者开始研究利用固体进样方法来测定石墨中杂质元素含量^[5-7]。

辉光放电质谱法(glow discharge mass, GDMS)是将辉光放电源(glow discharge, GD)与质谱分析方法(MS)联用的一种分析技术, 具有前处理简单、检出限低、灵敏度高等优点, 在测定高纯金属中杂质元素含量方面具有显著的优势^[8-12], 该方法在国内外已被用作部分高纯金属和半导体材料的标准分析方法, 但对石墨材料中杂质元素的检测尚未见报道。

收稿日期: 2018-03-09, 修订日期: 2018-07-21

基金项目: 国家重点研究发展计划项目(2016YFF0100100)资助

作者简介: 王梓任, 1992 年生, 国标(北京)检验认证有限公司硕士研究生 e-mail: warcrafttrain@126.com

* 通讯联系人 e-mail: lijidong@grinm.com

RSF 是一个用于校正 GDMS 分析结果的系数, 对于 GDMS 分析而言, 大部分元素在不同基体中仍然存在较明显的基体效应^[13-17]。将 GDMS 分析作为一种定量分析方法, 需要采用与基体匹配的标准物质来校正 RSF, 但目前大多数 GDMS 分析均采用仪器厂家提供的标准灵敏度因子(RSF_{Std})进行测定, 只能获得半定量分析结果。

本工作采用 GDMS 法对石墨材料中九种杂质元素的含量进行测定, 利用石墨参考样品考察不同实验条件对各元素 RSF 值的影响, 探索建立石墨材料中杂质元素含量的 GDMS 定量分析方法。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

表 1 辉光放电质谱仪的工作参数

Table 1 Operating parameters of GDMS

Parameter	Integral time <i>t</i> /s	Resolution	Ion source temperature <i>T</i> /°C	Electron lens voltage/V		
				Extraction	Focus	Shape
values	0.05	10 000	5	-2 000	-1 055	130

表 2 元素质量数选择和质谱干扰

Table 2 Element mass selection and mass spectrometry interference

Element	Mass number	Abundance/%	Interference	Distinguishing ability
Mg	23.985	78.99	⁴⁸ Ti ⁺⁺ , ⁴⁸ Ca ⁺⁺	✓
Al	26.981	100.00	⁵⁴ Cr ⁺⁺ , ⁵⁴ Fe ⁺⁺	✓
Si	27.977	92.23	⁵⁶ Fe ⁺⁺ , ¹² C ¹⁶ O ⁺ , ¹⁴ N ¹⁴ N ⁺	✓
Ca	43.955	2.09	⁸⁸ Sr ⁺⁺ , ²⁸ Si ¹⁶ O ⁺ , ²⁷ Al ¹⁷ O ⁺ , ²⁶ Mg ¹⁸ O ⁺	×
Ti	47.948	73.80	⁹⁶ Mo ⁺⁺ , ⁹⁶ Ru ⁺⁺ , ⁹⁶ Zr ⁺⁺ , ³² S ¹⁶ O ⁺ , ¹² C ³⁶ Ar ⁺	✓
Cr	51.940	83.79	¹⁰⁴ Pd ⁺⁺ , ¹⁰⁴ Ru ⁺⁺ , ¹² C ⁴⁰ Ar ⁺ , ³⁶ Ar ¹⁶ O ⁺	✓
Fe	55.935	91.72	¹¹² Cd ⁺⁺ , ¹¹² Sn ⁺⁺ , ⁴⁰ Ar ¹⁶ O ⁺ , ⁴⁰ Ca ¹⁶ O ⁺	✓
Ni	59.931	26.10	¹²⁰ Sn ⁺⁺ , ¹²⁰ Te ⁺⁺ , ²⁴ Mg ³⁶ Ar ⁺ , ⁴⁴ Ca ¹⁶ O ⁺	✓
Cu	62.930	69.17	⁴⁷ Ti ¹⁶ O ⁺ , ²⁵ Mg ³⁸ Ar ⁺ , ²⁷ Al ³⁶ Ar ⁺ , ¹²⁶ Te ⁺⁺ , ²³ Na ⁴⁰ Ar ⁺ , ⁴⁵ Sc ¹⁸ O ⁺	✓

1.3 样品

石墨样品切割成尺寸约为 5 cm×4 cm×2 cm 的块状, 用 800 目砂纸打磨表面, 去离子水清洗, 酒精棉擦拭后用 1:1 硝酸浸泡 3 min, 去离子水二次冲洗, 高纯氮气吹干后备用。

2 结果与讨论

2.1 放电条件优化

为了确定最优放电条件, 考察了¹²C, ²⁴Mg, ⁴⁴Ca, ⁶³Cu 和 220(背景噪声)五个质量数处的信号强度随放电电流和放电气体流量改变产生的变化情况。

2.1.1 放电电流强度的选择

设定放电气体流量为 450 mL·min⁻¹, 选择放电电流梯度为 45, 50, 55, 60 和 65 mA, 实验结果如图 1 所示。

由图 1 可知, 随着电流强度的增大, 四种元素的信号强

Element GD 辉光放电质谱仪: 美国 Thermo Fisher 公司产品, 表 1 为辉光放电质谱仪工作参数。

高纯石墨样品(5N 纯度)和两块石墨参考样品: 北京有色金属研究总院提供, 各元素参考含量见表 3 和表 4。

1.2 待测元素质量数选择

以选择同位素丰度高、质谱干扰小为原则, 选择合适的待测元素质量数进行测定, 具体信息列于表 2, 其中“Distinguishing ability”指设置仪器分辨率为 10 000 时是否能区分待测峰和干扰峰情况。

由表 2 可知, 其中仅有待测元素⁸⁸Sr⁺⁺对于⁴⁴Ca 的干扰需要 10 000 以上的分辨率才可以分开, 通过测定, 发现待测样品中 Sr 含量未检出, ⁸⁸Sr⁺⁺对于⁴⁴Ca 的干扰可忽略。其他待测元素的潜在干扰峰在 10 000 分辨率时均可以完全分开, 测定时可不考虑这些元素的潜在质谱干扰。

度均呈逐渐增强趋势。放电电流在 45~55 mA 间变化时, 所有元素的信号强度均随电流强度的增加明显增大; 除 Mg 以外, 电流超过 55 mA 后各元素信号强度增大趋势逐渐减小, 而 Mg 元素信号强度在 55~60 mA 间略有减小; 从精密度来看, 各元素信号强度的相对波动均在 5% 以内, 无明显变化。太大的电流强度会增加碳在阳极上的沉积速度, 沉积物增多最终会导致放电短路, 缩短放电时间; 同时, 沉积物的增多也会导致检测信号的稳定性变差, 影响测定结果的精密度。综合考虑, 选择 55 mA 作为放电电流进行实验。

2.1.2 放电气体流量的选择

设定放电电流为 55 mA, 选择放电气体流量梯度为 375, 400, 425, 450, 475 和 500 mL·min⁻¹, 实验结果如图 2 所示。

由图 2 可知, 随着放电气体流量的增大, C 信号强度呈先增大后减小的趋势, 在 425~475 mL·min⁻¹间基本保持不变; 对于 Mg, Ca 和 Cu 三元素, 随着放电气体流量的增

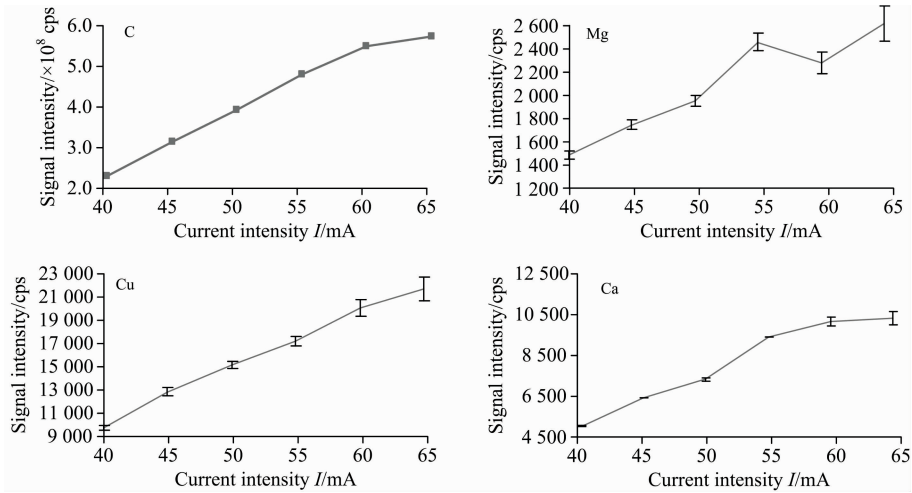


图 1 放电电流强度对信号强度和精密度的影响

Fig. 1 The effects of discharge current for signal intensity and precision

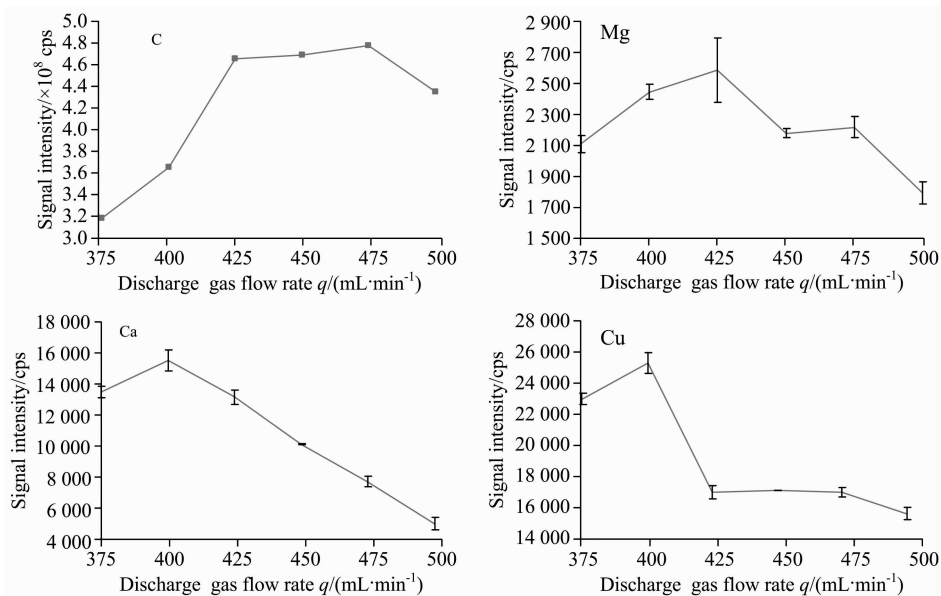


图 2 放电气体流量对信号强度和精密度的影响

Fig. 2 The effects of discharge gas flow rate for signal intensity and precision

大, 信号强度呈逐渐减小趋势; 从精密度来看, 各元素信号强度的相对波动均在 5% 以内, 无明显差异。综合考虑信号强度和精密度变化情况, 最终选择放电气体流量为 $450 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 进行实验。

2.1.3 放电条件变化对背景噪声的影响

由实验数据可知, 在实验条件范围内无论电流和放电气体流量如何改变, 220 质量数处的信号始终保持在 $0 \sim 1 \text{ cps}$ 之间, 表明仪器的背景噪声未受放电条件变化的影响。

2.2 预溅射时间选择

实验通过监测 Na 元素含量变化来确定样品预溅射时间的长短, 以除去可能存在于样品表面的污染, 设定放电电流为 55 mA , 放电气体流量为 $450 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。图 3 为样品表面 Na 含量随溅射时间的变化情况。

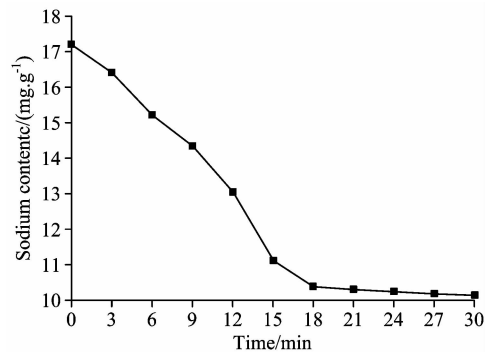


图 3 石墨样品中钠含量与溅射时间的关系

Fig. 3 The relationship between Na content in graphite sample and sputtering time

由图 3 可知,随着放电进行,Na 含量逐渐降低,至 15 min 后下降趋势减缓,18 min 以后基本稳定,表明样品表面确实存在一定的污染情况。实验选择 18 min 作为预溅射时长,以去除样品表面存在的污染。

2.3 方法的检出限、准确度和精密度

在选定的优化测定条件下,采用仪器自带的 RSF_{std} 对高纯石墨样品独立进行 11 次分析,统计测定结果标准偏差,以 3 倍标准偏差计算方法的检出限;对石墨参考样品 A 进行平行六次测定,统计准确度和精密度;对测定结果与参考值进行单变量 t 检验,选择置信区间为 95%,所得 sig 值见表 3。若 $sig > 0.05$,表示测定结果与参考值无显著差异。 w_1 代表被测元素的参考含量, w_2 代表该元素的平均测定含量。

表 3 石墨参考样品 A 中九种元素的分析结果

Table 3 Analytical results of 9 elements in graphite reference sample A

Element	Detection limit/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	Reference values		GDMS measured values		sig
		$w_1 /$ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	$w_2 /$ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	RSD/ %		
Mg	0.03	1.4	1.1	8.8	0.000	
Al	0.02	41	36	6.4	0.003	
Si	0.06	350	339	4.1	0.112	
Ca	0.02	48	46	4.6	0.067	
Ti	0.01	35	31	2.5	0.000	
Cr	0.03	11.5	9.5	2.7	0.000	
Fe	0.04	60	65	7.1	0.041	
Ni	0.05	3.2	4.0	8.5	0.002	
Cu	0.02	12	14	5.0	0.001	

由表 3 可知,各元素测定结果的相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)介于 2%~10% 之间。对于低含量元素如 Mg 和 Ni, RSD 值较大,在 8.5% 左右。实验结果表明,该法测定石墨材料中杂质元素的精密度良好。 t 检验结果表明,对于 Si 和 Ca 两元素,检测结果与参考值无显著差异,对于其他元素则存在显著差异。因此,有必要通过技术改进进一步提高本方法的测量准确度。拟通过实验获得优化条件下的各元素 RSF_x 值并校正检测结果,以获得更准确的定量分析结果。

2.4 相对灵敏度因子(relative sensitivity factor, RSF)测定

相对灵敏度因子的计算方法见式(1)和式(2)。

$$c_k = \frac{I_x}{I_m} \quad (1)$$

$$RSF_x = \frac{c_x}{c_k} \quad (2)$$

其中, c_k 是元素的表现测定含量, I_x 和 I_m 分别是待测元素和基体元素的离子计数强度(丰度校正后), c_x 是参考样品中元素的参考含量。

2.4.1 电流强度对 RSF 值的影响

设定放电气体流速为 450 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$,依次考察放电电流为 40, 45, 50, 55 和 60 mA 对各元素 RSF 值的影响,实验结果见图 4。

由图 4 可知,大多数元素的 RSF 值随着电流强度的增加有逐步增大的趋势。多数元素 RSF 值在 50~55 mA 范围内相对保持稳定,在 55~60 mA 范围内个别轻元素(如 Mg, Al 和 Si)RSF 值明显增大,重元素(Cr, Ni, Cu)RSF 值呈减小趋势。从变化幅度来看,Mg, Al 和 Si 的 RSF 值变化幅度超过 40%,其他元素如 Ca, Cr, Ni 和 Cu 的 RSF 值的变化幅度在 10% 左右。实验结果表明,轻元素 RSF 值更容易受放电电流的影响,原因可能是轻元素原子在石墨材料中具有更高的溅射率,随着放电电流增强,其原子的溅射速率快速增大,RSF 值也随之明显改变;其他元素的溅射率受放电电流强度影响较小,因此 RSF 值保持相对稳定。综上所述,放电电流对石墨材料中多数元素的 RSF 值有较大影响。

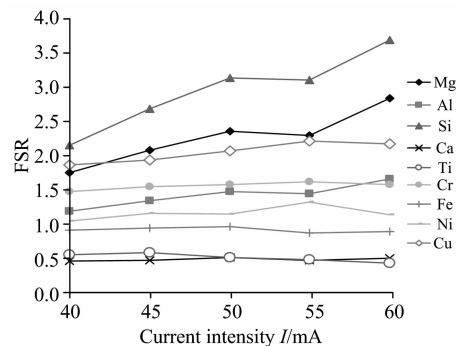


图 4 待测元素 RSF 值随着电流强度的变化趋势

Fig. 4 Trend of RSF value of element tested with current intensity

2.4.2 放电气体流量对 RSF 值的影响

放电电流设定为 55 mA,在 400~500 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 范围内依次改变放电气体流量,考察放电气体流量对 RSF 值的影响。实验结果见图 5。

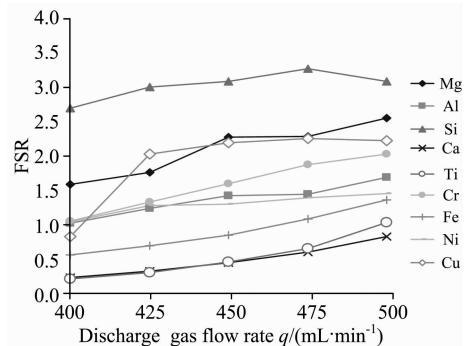


图 5 待测元素 RSF 值随放电气体流量的变化趋势

Fig. 5 Trend of RSF value of element tested with gas flow rate

由图 5 可知,随着放电气体流量的增大,各元素 RSF 值均发生了明显变化。Si 元素 RSF 值增大了近 15%,而 Ca, Ti, Fe 和 Cu 的 RSF 值增幅在 100% 以上,其他元素的 RSF 值增幅也都超过了 30%。不断增大的气体流量会导致被溅射出来的粒子密度降低,但同时各元素的溅射或电离效率获得提高。大多数元素 RSF 值随着放电气体流量的增加而增大,原因可能在于各元素溅射或电离效率提高带来的加强效果超

过了气体稀释效应,表现为多数元素的 RSF 值逐渐增大;在气体流量介于 475~500 mL·min⁻¹ 范围时, Si 和 Cu 的 RSF 值略有减小,可能的原因是气体的稀释效应过大,导致 RSF 值变小。综上所述,放电气体流量对石墨中各元素的 RSF 值有显著的影响。

2.5 样品分析

在优化放电条件(放电电流为 55 mA,放电气体流量为

450 mL·min⁻¹)下,采用该条件下获得的 RSF_x 值对石墨参考样品 B 进行了六次重复测定,所得结果见表 4,其中 w_3 是石墨参考样品 B 中各杂质元素的参考含量, w_4 是利用仪器自带 RSF_{std} 测定获得的各元素含量, w_5 是利用获得的 RSF_x 值测定结果; sig₁ 和 sig₂ 分别对应为 w_4 和 w_5 测定结果与参考值的 *t* 检验结果。

表 4 实际样品分析
Table 4 Sample analysis

Element	Reference value			Measured value			
	$w_3/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	$w_4/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	sig ₁	RSF _x	$w_5/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	RSD/%	sig ₂
Mg	2.0	1.5	0.000	2.24	2.2	9.4	0.051
Al	52	45	0.001	1.40	50	5.7	0.167
Si	370	360	0.210	3.05	361	4.6	0.217
Ca	40	38	0.061	0.44	38	4.2	0.053
Ti	55	49	0.001	0.45	54	3.8	0.296
Cr	16.5	13.0	0.000	1.58	16.0	4.1	0.111
Fe	65	73	0.007	0.84	61	6.3	0.059
Ni	5.8	7.6	0.002	1.28	6.4	9.9	0.086
Cu	20	22	0.001	2.17	20	3.2	1.000

由表 4 数据可知,利用 RSF_x 值进行测定和计算的检测结果 sig 值均大于 0.05,表明采用 RSF_x 进行测定的结果更接近参考值,方法的准确度有了显著提高。

3 结 论

建立了采用 GDMS 法定量分析石墨材料中 9 种杂质元

素含量的方法,方法具有良好的准确度和精密度;研究了不同放电条件对各元素 RSF 值的影响,研究结果表明大部分元素的 RSF 值会受放电条件的影响,其中放电气体流量对 RSF 值有更为显著的影响。利用优化条件下获得的 RSF_x 测定各元素含量,获得了满意的分析结果,方法可满足 4N 以上纯度石墨样品中杂质元素含量的分析要求。

References

- [1] GAO Tian-ming, CHEN Qi-shen, YU Wen-jia(高天明, 陈其慎, 于汶加). Resource Science(资源科学), 2015, 37, 1059.
- [2] ZHANG Yun-qiu, LIANG Yong-ming, ZHOU Jian-xin(张芸秋, 梁勇明, 周建新). Acta Chimica Sinica(化学学报), 2014, 72, 367.
- [3] YUAN Xiao-ya(袁小亚). Journal of Inorganic Materials(无机材料学报), 2011, 26: 561.
- [4] GE Peng, WANG Hua-jun, XIE Lin(葛 鹏, 王化军, 解 琳). Mining and Metallurgical Engineering(矿冶工程), 2010, 30: 96.
- [5] Sandra M Cruz, Lucas Schmidt, Flavia M Dalla Nora. Microchemical Journal, 2015, 123: 28.
- [6] Ghosh M, Swain K K, Remya Devi P S, et al. Applied Radiation and Isotopes, 2017, 128: 210.
- [7] WANG Zi-ren, PAN Yuan-hai, LI Ji-dong(王梓任, 潘元海, 李继东). Chinese Journal of Analysis Laboratory(分析试验室), 2017, 36(11): 1320.
- [8] YANG Hai-an, LUO Shun, LIU Ying-bo(杨海岸, 罗 舜, 刘英波). Yunnan Metallurgy(云南冶金), 2015, (3): 61.
- [9] Konarski P, Kaczorek K, Kaliński D. Surface and Interface Analysis, 2013, 45(1): 494.
- [10] Marisa Di Sabatino. Measurement, 2014, 50: 135.
- [11] HU Fang-fei, WANG Chang-hua, LI Ji-dong(胡芳菲, 王长华, 李继东). Journal of Chinese Mass Spectrometry Society(质谱学报), 2014, 35(4): 335.
- [12] LIU Hong, WEI Ru-xin, LI Ai-chang(刘 红, 魏茹欣, 李爱嫦). Chinese Journal of Analysis Laboratory(分析试验室), 2018, (2): 188.
- [13] LIU Jie, QIAN Rong, ZHUO Shang-jun(刘 洁, 钱 荣, 卓尚军). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2012, 40(1): 66.
- [14] TANG Yi-chuan, ZHOU Tao, XU Chang-kun(唐一川, 周 涛, 徐常昆). Journal of Instrumental Analysis(分析测试学报), 2012, (6): 664.
- [15] WEI Xing-lian, WANG Li-ping, QIN Zhen(魏兴俭, 王丽萍, 秦 震). Journal of Chinese Mass Spectrometry Society(质谱学报), 2016,

(4): 343.

- [16] HUANG Jin, GUO Bin-bin, ZHENG Qing-hong(黄瑾, 郭斌斌, 郑清洪). Chinese Journal of Analysis Laboratory(分析试验室), 2016, 35(7): 765.
- [17] Marisa Di Sabatino, Anne L Dons, Joachim Hinrichs. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2011, 66(2).

Quantification of Trace Impurities in Graphite by Glow Discharge Mass Spectrometry

WANG Zi-ren, WANG Chang-hua, HU Fang-fei, LI Ji-dong*

Guobiao (Beijing) Testing & Certification Co., Ltd., Beijing 100088, China

Abstract Graphite material is an ideal inorganic non-metallic material with high chemical stability, good conductivity, and good wear resistance. As graphite is a refractory substance, it is difficult to test the trace element contents by using common chemical methods or conventional instrumental analyses. Common problems in the graphite analysis by the Fire-ICP method are as follows: (1) the individual elements are easily lost during the high temperature burning pretreatment process, and (2) the graphite cannot be dissolved completely during the process of adding acid dissolution. Therefore, many scholars began using solid analytical technology to determine the impurity contents in graphite. Glow discharge mass spectrometry (GDMS) is a technology combining glow discharge power supply (GD) with mass spectrometry (MS). It has advantages of simple pretreatment, weak matrix effect, low detection limit and high sensitivity. It has become a division of high pure metal and semiconductor materials at home and abroad. Relative sensitivity factor (RSF) is a coefficient used to correct GDMS analysis results. For GDMS analysis, most elements still have obvious matrix effect in different matrixes. In order to make GDMS analysis as a quantitative analysis method, it is necessary to use the standard material matching the matrix to correct the RSF. However, most of the GDMS analysis is based on the standard relative sensitivity factor (RSF_{Std}) provided by instrument manufacturers and only semi quantitative analysis results can be obtained. This paper describes an analytical method to determine the content of 9 elements in graphite materials using GDMS. Through the optimization of the discharge conditions, the suitable discharge conditions of graphite were determined (current intensity as 55 mA, discharge gas flow rate as 450 mL · min⁻¹). Under optimized analytical conditions, 9 impurities (Mg, Cr, Ni, Ti, Fe, Cu, Al, Si and Ca) were determined. The result of t-test showed that there was significant difference between the results of most elements and the reference value. In order to obtain more accurate results, the corresponding RSF_x of each element was required to establish quantitative analysis methods. Through experiments, the effects of different current intensity and discharge gas flow on the RSF value of 9 elements were investigated, and the causes of the influencing factors were discussed. The experimental results showed that the current intensity and discharge gas flow have a great influence on the RSF value of most elements. The discharge gas flow has the greatest influence on the RSF value, and the RSF value of each element varies between 15% and 405%. Under selected conditions, the content of 9 impurity elements, such as Mg, Cr and Ni in graphite materials, was quantitatively analyzed by RSF_x value. The t-test sig value of the test results was more than 0.05, indicating that there was no significant difference between the measured results and the reference value, and the accuracy of the method was significantly improved. The relative standard deviations (RSD) were between 3.2% and 9.9%. The method can meet the need for the analysis of high purity graphite materials above 4N purity.

Keywords Glow discharge mass spectrometry; Graphite material; 9 impurity elements; Discharge condition; Relative sensitivity factor values

(Received Mar. 9, 2018; accepted Jul. 21, 2018)

* Corresponding author