

doi: 10.12452/j.fxcxb.24031101

# 高流速离子源辉光放电质谱校正灵敏度因子法定量 分析镍基高温合金中痕量稀土及贵金属元素

屈华阳<sup>1,2</sup>, 张馨元<sup>1</sup>, 胡净宇<sup>1,2\*</sup>, 杨国武<sup>2</sup>, 王海舟<sup>1,2\*</sup>

(1. 钢铁研究总院, 北京 100081; 2. 钢研纳克检测技术股份有限公司, 北京 100081)

**摘要:** 该文通过全面优化高流速辉光放电离子源分析高温合金痕量元素的仪器条件, 系统研究高温合金复杂基体元素造成的质谱干扰, 选取稀土元素和贵金属元素分析同位素与合适的质谱分辨率, 确立了基于基体匹配的变形高温合金标准物质系列的校正灵敏度因子(RSF)定量方案, 使测定结果的相对误差由4.0%~80%优化至7.7%~20%, 并为痕量分析结果提供了可靠的计量溯源依据。基于此所建立的辉光放电质谱(GDMS)测定镍基高温合金中稀土元素和贵金属元素的方法检出限为0.001 0~0.015  $\mu\text{g/g}$ , 定量下限为0.003 0~0.045  $\mu\text{g/g}$ 。应用于变形高温合金和铸造高温合金实际样品中稀土元素和贵金属元素的分析, 测定结果与湿法分析的参考值吻合较好, 较好地验证了辉光放电固体样品快捷分析的优势, 体现了高分辨质谱检出限低、线性范围宽、可分析元素多的特点, 在高温合金材料质控中有着巨大的应用前景。

**关键词:** 辉光放电质谱法; 镍基; 高温合金; 稀土元素; 贵金属元素; 校正灵敏度因子

**中图分类号:** O657.6; TG132.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2024)09-1317-07

## Calibrated Relative Sensitivity Factors for Elemental Quantitative Analysis of Trace Rare Earth & Precious Metal Elements in Nickel Base Superalloy by Glow Discharge Mass Spectrometry with Fast-flow Ion Source

QU Hua-yang<sup>1,2</sup>, ZHANG Xin-yuan<sup>1</sup>, HU Jing-yu<sup>1,2\*</sup>, YANG Guo-wu<sup>2</sup>, WANG Hai-zhou<sup>1,2\*</sup>

(1. Central Iron & Steel Research Institute, Beijing 100081, China; 2. The NCS Testing Technology Co., Ltd., Beijing 100081, China)

**Abstract:** The experimental conditions of fast-flow glow discharge ion source to analyze the trace elements in superalloy were optimized in details. Based on comprehensively investigation on mass spectrometry interferences due to the most complex matrix elements in nickel superalloy, the analytical isotopes and appropriate mass spectrometry resolution for analyze the trace rare earth & precious metal elements were adopted. Relative sensitivity factors calibration scheme, which was calibrated in matched matrix by the homemade wrought superalloy reference material series of gradient content, has been established. Thus the relative error of analysis results was optimized from 4.0%~80% to 7.7%~20%. In addition, the reliable guarantee for metrological traceability of trace analysis has been achieved. The glow discharge mass spectrometry (GDMS) method for determining rare earth elements and precious metal elements in nickel base superalloy has been developed with detection limit in 0.001 0~0.015  $\mu\text{g/g}$ , and quantitative limit in 0.003 0~0.045  $\mu\text{g/g}$ . The established method was applied to analyze rare earth elements and precious metal elements in actual samples of wrought or cast superalloy, the measurement results are in good agreement with the reference values of wet analysis, which verifies the advantages fast treating solid samples by glow discharge, and the characteristics of high resolution mass spectrometry with low detection limit, wide linear range, and multiple elements analytical ability. It also shows great application prospects in the quality control of superalloy materials.

**Key words:** glow discharge mass spectrometry; nickel base; superalloy; rare earth element; precious metal element; relative sensitivity factors

收稿日期: 2024-03-11; 修回日期: 2024-04-18

基金项目: 国家重点研发计划(2022YFF0609301, 2021YFF0700105)

\* 通讯作者: 胡净宇, 博士, 教授级高级工程师, 研究方向: 金属材料痕量分析的质谱应用研究, E-mail: hujingyu@ncschina.com  
王海舟, 中国工程院院士, 教授级高级工程师, 研究方向: 冶金和材料表征方法及评价, E-mail: wanghaizhou@ncschina.com

镍基高温合金是航空发动机、燃气涡轮叶片的重要材料,因其极为复杂的合金体系和对痕量元素严苛的控制要求而成为近年来的研究热点<sup>[1-3]</sup>。高分辨扇形场辉光放电质谱法(GDMS)通常采用GDMS仪器自带的标准校正灵敏度因子(RSFs)进行半定量分析,具有可进行高效快速固体分析、检出限低、干扰少、分辨率高等特点,在金属材料痕量分析中具有独到优势,在高纯物质纯度分析方面的应用较为广泛<sup>[4-10]</sup>。然而,由于高温合金基体复杂,检测准确度要求高,缺乏合适的质量控制手段和计量溯源依据,导致镍基高温合金中痕量元素的检测准确性存在较大风险。近年来研究者们开始尝试采用基体严格匹配的标准物质校准RSF,取得了显著的效果<sup>[11-14]</sup>。高颂等<sup>[13]</sup>采用拟合系数法修正B、Mg、S、P、As、Se、La、Y、Sn、Pb 10种元素的激发模型,通过多点拟合的方式提高线性区间的准确度;梁航等<sup>[14]</sup>采用内控样品对粉末高温合金中的26种微量及痕量元素进行测定,各待测元素的测定值与参考值基本一致,测定结果的相对标准偏差(RSD,  $n=6$ )为0.90%~15%。

本文应用梯度含量的变形高温合金标准物质制定了GDMS的RSF校正方案,建立了镍基高温合金中稀土元素(Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu等)和贵金属元素(Ag、Au、Ru、Rh、Pd、Ir、Pt、Os等)的分析方法,不仅使准确度得到显著提升,而且提供了可靠的计量溯源依据,应用于变形及铸造高温合金中稀土元素和贵金属元素的测定,与湿法分析所得数据具有较好的一致性,充分发挥了固体直接进样的GDMS灵敏度高、检出限低、线性范围宽、可分析元素多的强大优势,在高温合金材料质控中具有巨大的应用前景。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及工作参数

应用ELEMENT GD PLUS辉光放电质谱仪(ThermoFisher, Bremen)完成样品测试。设置放电电压1 100 V,放电电流45 mA,放电气流450 mL/min,离子源冷却温度14 °C,透镜提取电压-2 000 V,透镜聚焦电压-1 258 V,法拉第偏转电压-85 V,整形电压125 V, X偏转电压2.65 V, Y偏转电压2.75 V。痕量元素的质谱分析参数如表1所示。

表1 待测元素的分析同位素、相对丰度及分辨率

Table 1 Analytical isotopes, relative abundance and resolution for the elements

Isotope	Relative abundance/%	Resolution	Isotope	Relative abundance/%	Resolution
<sup>45</sup> Sc	100	MR	<sup>156</sup> Gd	20.47	MR
<sup>89</sup> Y	100	MR	<sup>159</sup> Tb	100	MR
<sup>102</sup> Ru	31.63	HR	<sup>163</sup> Dy	24.97	MR
<sup>103</sup> Rh	100	MR	<sup>165</sup> Ho	100	MR
<sup>105</sup> Pd	22.23	HR	<sup>166</sup> Er	33.41	MR
<sup>107</sup> Ag	51.82	HR	<sup>169</sup> Tm	100	MR
<sup>139</sup> La	99.91	MR	<sup>172</sup> Yb	21.82	MR
<sup>140</sup> Ce	88.48	MR	<sup>175</sup> Lu	97.41	MR
<sup>141</sup> Pr	100	MR	<sup>189</sup> Os	16.1	MR
<sup>146</sup> Nd	17.22	MR	<sup>193</sup> Ir	62.7	HR
<sup>152</sup> Sm	26.72	MR	<sup>195</sup> Pt	33.8	HR
<sup>153</sup> Eu	52.18	MR	<sup>197</sup> Au	100	HR

MR stands for medium resolution, HR stands for high resolution(MR为中分辨率,HR为高分辨率)

### 1.2 试剂与材料

乙醇(分析纯)、高纯氦气(体积分数大于99.995%)、不锈钢锥、不锈钢阳极帽、不锈钢导流管,实验用水为Milli-Q超纯水(18.20 MΩ·cm)。

镍基高温合金成分分析块状标准物质GBW01636~01640(钢铁研究总院)、YSBS11590~11594(钢研纳克检测技术股份有限公司)中待测元素的含量信息见表2、表3。

### 1.3 样品制备

将样品加工成仪器可以接受的试样,对于大块样品,直接切割成直径40 mm,厚度10~30 mm的柱状试样,并将一面抛光;采用80目砂纸将待测样品磨出一个光滑的平面,样品大小为能放入辉光放电样品夹空腔且光滑平面能将放电孔覆盖。打磨后的样品用乙醇清除表面污垢,晾干后上机测试(所有配件均超声清洗后使用)。

表2 GBW01636~01640标准物质中部分待测元素的含量( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )  
Table 2 The content of some elements in GBW01636–01640 reference materials( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )

No.	Ag	Ce	Sc
GBW01636	0.78	0.37	–
GBW01637	1.0	1.8	2.7
GBW01638	2.5	0.44	1.2
GBW01639	4.4	0.28	1.2
GBW01640	5.4	0.19	–

表3 YSBS11590~11594标准物质中部分待测元素的含量( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )  
Table 3 The content of some elements in YSBS11590–11594 reference materials( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )

No.	Au	Ag	La	Ce	Sc	Pd	Pt	Y	Ru
YSBS11590	0.1	0.06	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
YSBS11591	0.3	0.22	0.06	0.1	0.1	0.5	0.51	0.1	0.6
YSBS11592	1	0.44	0.6	0.5	0.1	1	1.1	0.62	4.3
YSBS11593	2.3	0.98	0.44	0.5	0.1	1.9	2.2	0.53	8.6
YSBS11594	4.3	1.8	1.05	0.9	0.3	4.7	5.3	0.5	17.1

## 2 结果与讨论

### 2.1 仪器条件的优化

样品表面在制备过程中可能会残留污染物,需将其溅射干净以保证测定结果的准确性,但溅射时间过长将影响信号强度,进而对测定结果产生影响。因此需对参数进行优化,以获得良好的精密性。本研究对放电电流、放电电压和预溅射时间等主要参数进行了优化。

考察了放电电流在30~55 mA范围内对基体镍信号强度的影响。如图1A所示,随着放电电流的增强,离子信号强度不断增加。但放电电流过大会导致溅射出的样品在阳极帽和导流管处堆积,进而使得信号不稳定甚至仪器短路。当放电电流达45 mA时,低分辨模式下的信号强度可达 $7\times 10^{10}$  cps,已满足测试需求。因此选择放电电流为45 mA。

固定放电电流为45 mA,考察了放电气流为300~510 mL/min时对基体镍信号强度的影响。如图1B所示,信号强度随着放电气流的增大呈现先增加后降低的趋势,当放电气流为450 mL/min时,信号强度达到峰值,此时低分辨模式下的镍信号强度为 $6.5\times 10^{10}$  cps,满足测试需求,继续增加放电气流,信号强度反而降低。故最佳放电气流设置为450 mL/min。

固定放电电流为45 mA,放电气流为450 mL/min,考察了放电电压为800~1 400 V时对基体镍信号强度的影响。由图1C所示,放电电压达1 100 V后继续增加放电电压,信号强度不再明显变化,此时的信号强度满足需求。因此设定放电电压为1 100 V。

在上述优化条件下,当易污染元素Na、K、Al的信号强度不随预溅射时间的延长而显著降低时结束预溅射。如图1D所示,预溅射10 min后,Na、K、Al 3种元素的含量趋于稳定。考虑到溅射时间过长可能会使仪器灵敏度降低,实验选择预溅射时间为10 min。

### 2.2 分析同位素的选择及干扰消除

如图2A、C、E、G所示,在中分辨模式( $R=4\ 000$ )下,高温合金复杂基体中合金元素所形成的氧化物或氟化物等多原子离子干扰峰,如 $^{69}\text{Ga}^{36}\text{Ar}$ 、 $^{91}\text{Zr}^{16}\text{O}$ 、 $^{179}\text{Hf}^{16}\text{O}$ 、 $^{181}\text{Ta}^{16}\text{O}$ 等,分别与 $^{105}\text{Pd}$ 、 $^{107}\text{Ag}$ 、 $^{195}\text{Pt}$ 、 $^{197}\text{Au}$ 等元素的同位素质谱峰重叠,而在高分辨模式( $R=10\ 000$ )下,这些干扰均可以完全分离(图2B、D、F、H)。

### 2.3 基体效应及其校正方案

高温合金作为一种合金体系极其复杂的耐高温材料,除Ni、Fe、Cr等主量基体成分外,还有高含量的难熔金属元素如Mo、W、Al、Nb、Ta等,而且镍基高温合金不同牌号不同合金元素和痕量元素的含量跨度非常大。本文通过比较镍基高温合金不同基体中单位含量元素的离子强度,考察了基体效应的影响,见图3。

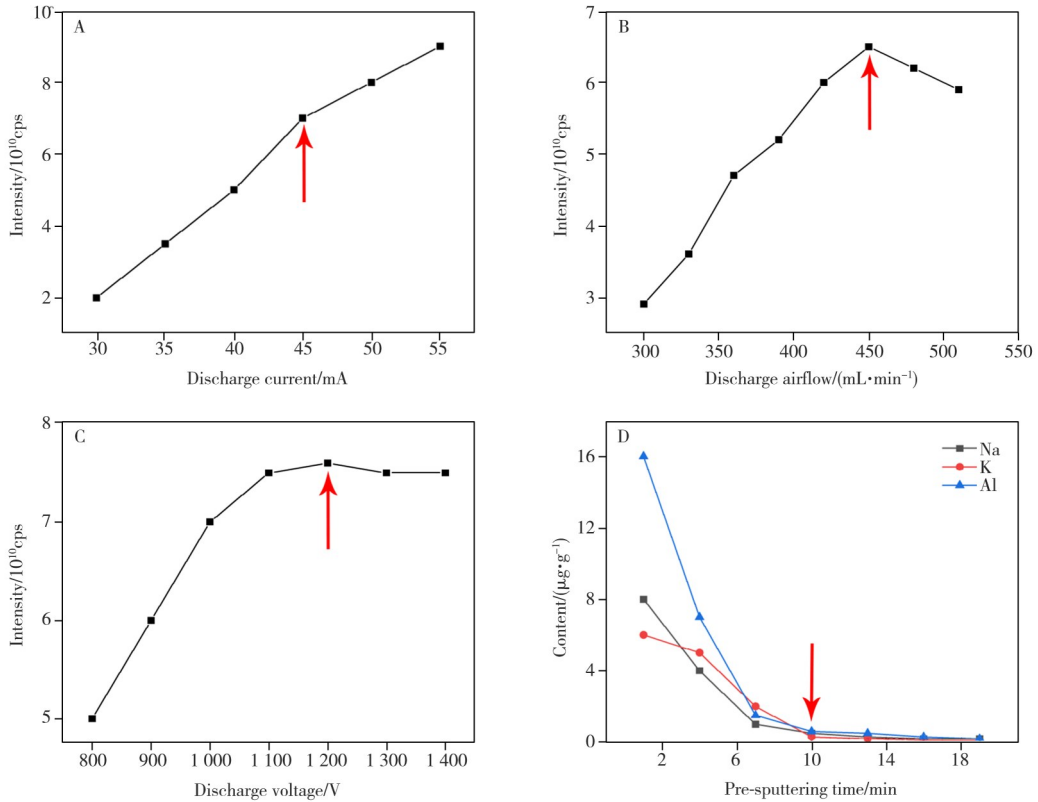


图 1 仪器放电电流(A)、放电气流(B)、放电电压(C)和预溅射时间(D)对基体信号强度的影响  
 Fig. 1 Effects of discharge current(A), discharge airflow(B), discharge voltage(C) and pre-sputtering time(D) on matrix signal intensity

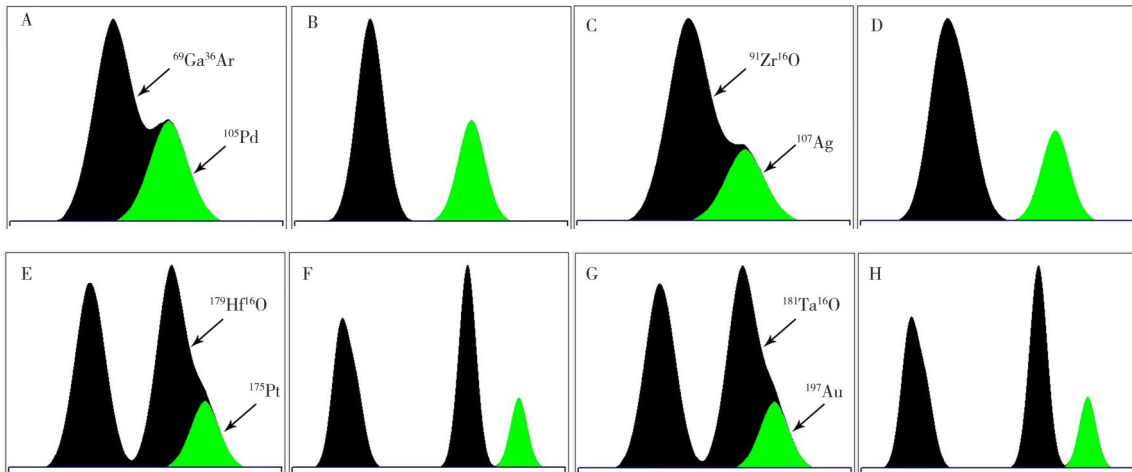


图 2 中/高分辨率模式对 Pd、Ag、Pt、Au 多原子离子干扰的消除

Fig. 2 Elimination for polyatomic ion interferences by medium & high resolution modes

A, B: Pd by GaAr, C, D: Ag by ZrO, E, F: Pt by HfO, G, H: Au by TaO; A, C, E, G:  $R=4\ 000$ , B, D, F, H:  $R=10\ 000$

由图 3 可知, 镍基高温合金中含有 Cu、Y、V、Ti 等元素时, 在不同牌号高温合金基体中的单位含量离子强度差异很大, DD6 基体中单位含量的 V 元素离子强度为 K465 基体中单位含量 V 元素离子强度的 2 倍, 其他元素也分别表现出不同程度的差异, 表明存在显著的基体效应。而这种由复杂基体的差异性导致的基体效应, 会使测定结果的准确性降低。

按照多元素复杂基体样品中待测元素的离子强度比 IBRX/M 定量模式, 考察了 GH4169、DD5、DD6、DD9、K465、K417 等镍基变形及铸造高温合金主要牌号样品中能够进行准确定值的 Y、Zr、V、Cu、Mg、Ti、Ga 典型元素的 RSF 值, 见表 4。

由表4可知：各元素在不同基体中的校正RSF与标准RSF在同一数量级，但是镍基高温合金各元素的校正RSF显著偏低，存在较为明显的基体效应；镍基变形高温合金及单晶高温合金主要牌号中相关元素计算所得的RSF较为接近，说明通过复杂基体总离子束强度比定量模式，可显著校正镍基高温合金不同合金体系的差异性带来的基体效应和仪器漂移问题。因此有望采用单一类型镍基高温合金如GH4169标准物质，获得变形及铸造高温合金中部分元素的适宜校正方案和统一的RSF校正值。

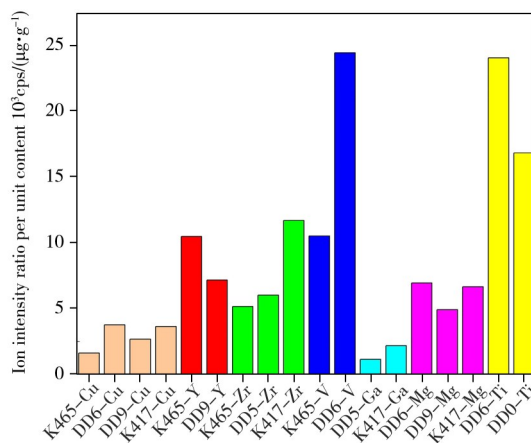


图3 同一元素在不同高温合金基体中单位含量离子强度值的对照  
Fig. 3 Comparison of ion intensity per unit content for the same element in different superalloy types

表4 不同类型镍基高温合金基体中典型元素校正RSF(RSF<sub>cal.</sub>)与RSF标准值(RSF<sub>std.</sub>)的比较

Table 4 Comparison of calculated RSF(RSF<sub>cal.</sub>) to standard RSF(RSF<sub>std.</sub>) for the typical elements in different types of superalloy

Element	RSF <sub>std.</sub>	RSF <sub>cal.</sub>					
		GH4169	K465	DD5	DD6	DD9	K417
Y	0.54	-	0.31	-	-	0.26	-
Zr	0.56	0.47	0.24	0.14	-	-	0.37
V	0.54	0.59	0.43	-	0.41	-	-
Cu	2.4	1.8	1.6	-	1.8	1.6	-
Mg	1.5	1.1	1.5	-	1.3	1.5	1.6
Ti	0.41	-	-	-	0.37	0.32	-
Ga	2.3	1.4	1.5	1.5	1.6	1.5	1.4

## 2.4 校准曲线与RSF的校正

以镍基高温合金成分分析标准物质GBW01636~01640、YSBS11591~11594中准确定值的痕量稀土及贵金属元素含量为纵坐标，相应的离子束比为横坐标绘制校准曲线，并计算校正灵敏度因子。分别采用RSF标准值或RSF校正值对高温合金中的关键贵金属和稀土杂质元素Ag和Ce进行计算，结果见表5。由表可知，RSF标准值对Ag和Ce的测定结果与认证值的差值较大，相对误差最高达80%；RSF校正值的测定结果与认证值相符，相对误差小于20%。以上结果说明镍基高温合金采用标准物质校正RSF后，明显提高了分析结果的准确度，并提供了可靠的计量溯源依据。

表5 分别采用RSF标准值及RSF校正值时Ag和Ce的计算结果比较(n=7)

Table 5 Comparison of the determination results for Ag and Ce respectively calculated by standard RSF or calibrated RSF (n=7)

Element	CRM	Certified/(μg·g <sup>-1</sup> )	RSF <sub>std.</sub>	Found by RSF <sub>std.</sub> / (μg·g <sup>-1</sup> )	Relative error/%	RSF <sub>cal.</sub>	Found by RSF <sub>cal.</sub> / (μg·g <sup>-1</sup> )	Relative error /%
Ag	GBW01636	0.78±0.15	3.85	1.3±0.10	65	2.21	0.84±0.07	7.7
	GBW01637	1.0±0.40		1.4±0.11	36		0.88±0.07	12
	GBW01638	2.5±0.70		4.5±0.37	80		3.0±0.24	18
	GBW01639	4.4±0.50		7.7±0.63	76		5.0±0.41	15
	GBW01640	5.4±0.60		8.9±0.72	64		5.9±0.48	9.0
Ce	YSBS 11591	<0.10	0.75	<0.10	-	0.51	<0.10	-
	YSBS 11592	0.50±0.10		0.66±0.02	36		0.55±0.02	12
	YSBS 11593	0.50±0.10		0.54±0.02	8.0		0.46±0.01	8.0
	YSBS 11594	0.90±0.10		1.0±0.03	4.0		0.88±0.03	15

## 2.5 检出限及定量下限

在优化的仪器条件下，选取镍基高温合金GH4169样品连续测定11次，计算其中待测元素的标准偏差(SD)，以4.65倍SD为检出限(DL)，14.1倍SD为定量下限(LOQ)<sup>[15]</sup>，计算得到各元素的检出限与定量下限，见表6。GDMS测定镍基高温合金中痕量稀土元素和贵金属元素的方法检出限为0.001 0~0.015 μg/g，定量下限为0.003 0~0.045 μg/g。

表6 稀土及贵金属元素的检出限与定量下限

Table 6 Detection limits and quantification limits for rare earth &amp; elements

Element	DL/( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	LOQ/( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	Element	DL/( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	LOQ/( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )
Sc	0.004 0	0.012	Gd	0.001 0	0.003 0
Y	0.015	0.045	Tb	0.007 0	0.021
Ru	0.007 0	0.021	Dy	0.005 0	0.015
Rh	0.008 0	0.024	Ho	0.002 0	0.006 0
Pd	0.014	0.042	Er	0.008 0	0.024
Ag	0.012	0.036	Tm	0.006 0	0.018
La	0.009 0	0.027	Tb	0.006 0	0.018
Ce	0.006 0	0.018	Lu	0.008 0	0.024
Pr	0.009 0	0.027	Os	0.004 0	0.012
Nd	0.003 0	0.009 0	Ir	0.005 0	0.015
Sm	0.004 0	0.012	Pt	0.010	0.030
Eu	0.006 0	0.018	Au	0.002 0	0.006 0

Au, Ag, Pd, Ru, Ce, Y, La, and Sc were calibrated according to RSF. The other elements were calibrated according to standard RSF (Au、Ag、Pd、Ru以及Ce、Y、La和Sc根据校正RSF、其他元素采用标准RSF)

## 2.6 样品分析

采用GDMS测定镍基变形高温合金GH4169(587#)、单晶高温合金DD5(20BS127361)、等轴晶高温合金K465(19SH038229)中稀土元素和贵金属元素的含量,平行测定7次,见表7。部分牌号镍基高温合金中的Ag、Ir、Pt、Au 4种元素采用单四极杆模式ICP-MS测定时干扰较大,故使用三重四极杆模式ICP-MS测定。

由表可知, GH4169样品中高于GDMS定量下限的8种元素经校正RSF处理后与湿法参考值吻合良好,相对误差(RE)明显降低;经校正后, DD5样品中的Y元素和K465中的Ce元素与湿法测定值吻合更好。其余元素由于实际含量极低,根据标准RSF计算低于检出限,但对于同一元素, GDMS法的检出限比湿法测定低5~10倍。与ICP-MS分析参考值的对比结果显示,经标准物质校正后RSF具有更好的匹配性和可靠性,并提供了计量溯源的质控保障。由于GDMS可固体进样,避免了酸消解所带来的污染与干扰,且该法相对于湿法而言操作简单省时、仪器灵敏度高、分辨率高,可满足基体复杂的样品的分析需要。

表7 不同类型镍基高温合金中稀土元素和贵金属元素的分析结果( $n=7$ )Table 7 Determination results of trace rare earth & elements in different types of nickel base superalloys( $n=7$ )

Element	RSF <sub>std.</sub>	RSF <sub>cal.</sub>	Wrought superalloy GH4169: #587			Single crystal superalloy DD5: 20BS127361			Equiaxed crystal superalloy K465: 19SH038229		
			Ref. **	Found	RE	Ref. **	Found	RSD	Ref. **	Found	RE
			/( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	/( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	%	/( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	/( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	%	/( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	/( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	%
Sc	0.59	-	<0.1	<0.012	-	<0.070	<0.004 0	-	<0.070	<0.004 0	-
Y	0.54	0.36	3.1	2.7*	15	4.9	5.1*	10	14	13*	12
Ru	0.76	0.47	16	15*	4.0	<0.040	<0.007 0	-	<0.040	<0.007 0	-
Rh	1.4	-	<0.050	<0.008 0	-	<0.050	<0.008 0	-	<0.050	<0.008 0	-
Pd	1.8	1.0	4.4	4.1*	3.7	<0.040	<0.014	-	<0.040	<0.014	-
Ag	3.8	2.2	1.7	1.7*	7.4	<0.030	<0.012	-	<0.030	<0.012	-
La	0.64	0.48	1.2	0.95*	18	<0.030	<0.009 0	-	<0.030	<0.009 0	-
Ce	0.75	0.51	0.99	0.81*	19	<0.050	<0.006 0	-	49	52*	6.0
Pr	0.81	-	<0.020	<0.009 0	-	<0.020	<0.009 0	-	<0.020	<0.009 0	-
Nd	0.88	-	<0.040	<0.003 0	-	<0.040	<0.003 0	-	<0.040	<0.003 0	-
Sm	0.74	-	<0.060	<0.004 0	-	<0.060	<0.004 0	-	<0.060	<0.004 0	-
Eu	0.65	-	<0.020	<0.006 0	-	<0.020	<0.006 0	-	<0.020	<0.006 0	-
Gd	0.68	-	<0.030	<0.001 0	-	<0.030	<0.001 0	-	<0.030	<0.001 0	-
Tb	0.83	-	<0.020	<0.007 0	-	<0.020	<0.007 0	-	<0.020	<0.007 0	-
Dy	0.78	-	<0.050	<0.005 0	-	<0.050	<0.005 0	-	<0.050	<0.005 0	-
Ho	0.81	-	<0.040	<0.002 0	-	<0.040	<0.002 0	-	<0.040	<0.002 0	-
Er	0.79	-	<0.040	<0.008 0	-	<0.040	<0.008 0	-	<0.040	<0.008 0	-
Tm	0.75	-	<0.020	<0.006 0	-	<0.020	<0.006 0	-	<0.020	<0.006 0	-
Tb	0.80	-	<0.030	<0.006 0	-	<0.030	<0.006 0	-	<0.030	<0.006 0	-
Lu	0.67	-	<0.010	<0.008 0	-	<0.010	<0.008 0	-	<0.010	<0.008 0	-

(续表7)

Element	RSF <sub>std.</sub>	RSF <sub>cal.</sub>	Wrought superalloy GH4169: #587			Single crystal superalloy DD5: 20BS127361			Equiaxed crystal superalloy K465: 19SH038229		
			Ref. **	Found	RE	Ref. **	Found	RSD	Ref. **	Found	RE
			$/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	$/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	%	$/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	$/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	%	$/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	$/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	%
Os	1.8	-	<0.030	<0.0040	-	<0.030	<0.0040	-	<0.030	<0.0040	-
Ir	1.4	-	<0.020	<0.0050	-	<0.020	<0.0050	-	<0.020	<0.0050	-
Pt	2.4	1.5	4.7 <sup>†</sup>	4.70 <sup>†</sup>	8.2	<0.050	<0.010	-	<0.050	<0.0100	-
Au	2.4	1.5	3.9 <sup>†</sup>	4.40 <sup>†</sup>	6.6	<0.020	<0.0020	-	<0.020	<0.0020	-

\* calculated by calibrated RSF, \*\*referred values were determined by ICP-MS

### 3 结论

本文基于所建立的辉光放电质谱校正灵敏度因子,对变形高温合金GH4169、单晶高温合金DD5、铸造高温合金K465三种主要类型高温合金中的稀土元素和贵金属元素进行测定,使相对误差由80%降低至20%以内,具有良好的准确度和精密度,测定结果与湿法测定值吻合较好,同时提供了可靠的计量溯源依据。针对同一元素,GDMS法的检出限比湿法分析的检出限低5~10倍。

#### 参考文献:

- [1] Zhang X Y, Hu J Y, Hou Y X, Liu X B, Qi R, Liu Q B. *Metall. Anal.* (张馨元, 胡净宇, 侯艳霞, 刘晓波, 齐荣, 刘庆斌. 冶金分析), **2022**, 42(2): 1.
- [2] Zhang Z, Liu W, Guo Y. *Phys. Test. Chem. Anal.: Chem. Anal.* (张楨, 刘巍, 郭颖. 理化检验-化学分册), **2016**, 52(10): 1201.
- [3] Gao S, Pang X H, Zhang Y, Chen J, Liang K. *Phys. Test. Chem. Anal.: Chem. Anal.* (高颂, 庞晓辉, 张艳, 陈靖, 梁航. 理化检验-化学分册), **2023**, 58(3): 257.
- [4] Plotnikov A, Pfeifer J, Richter S, Kipphardt H, Hoffmann V. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2014**, 406(29): 7463.
- [5] Yang H A, Luo S, Yan Y X, Liu Y B. *Metall. Anal.* (杨海岸, 罗舜, 闫豫昕, 刘英波. 冶金分析), **2015**, 35(5): 1.
- [6] Chen S J, Yao L J, Wang X Z, Zhong W H, Yang H. *Chin. J. Anal. Lab.* (陈胜洁, 姚力军, 王学泽, 钟伟华, 杨辉. 分析试验室), **2018**, 37(9): 1085.
- [7] Huang J, Pan D M, Zheng Q H. *China Meas. Test*(黄瑾, 潘丹梅, 郑清洪. 中国测试), **2017**, 43(4): 33.
- [8] Liang K, Zheng S B, Zhang T, Gao S, Zhang Y. *Chin. J. Anal. Lab.* (梁航, 郑松波, 张涛, 高颂, 张艳. 分析试验室), **2023**, 42(3): 297.
- [9] Siqin B, Qian R, Zhuo S, Gao J, Jin J, Wen Z. *J. Anal. At. Spectrom.*, **2014**, 29(11): 2064.
- [10] Matschat R, Hinrichs J, Kipphardt H. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2006**, 386(1): 125.
- [11] Putyera K, Boyer N, Cuq N, Michellon C. *Metall. Anal.* (Putyera K, Boyer N, Cuq N, Michellon C. 冶金分析), **2010**, 30(2): 1.
- [12] Kentaro Y, Michihisa U. *Anal. Sci.*, **2018**, 34(6): 743.
- [13] Gao S, Liang K, Pang X H, Zhang Y, Zhang T, Zheng S B. *Phys. Test. Chem. Anal.: Chem. Anal.* (高颂, 梁航, 庞晓辉, 张艳, 张涛, 郑松波. 理化检验-化学分册), **2022**, 58(9): 1056.
- [14] Liang K, Zheng S B, Gao S, Zhang T, Zhang Y. *Metall. Anal.* (梁航, 郑松波, 高颂, 张涛, 张艳. 冶金分析), **2022**, 42(10): 16.
- [15] Jia Y H, Sun X F, Zhang F. *Metall. Anal.* (贾云海, 孙晓飞, 张帆. 冶金分析), **2021**, 41(1): 1.

(责任编辑: 盛文彦)