

辉光放电质谱法相对灵敏度因子 影响因素研究

魏兴俭, 王丽萍, 秦 震, 张海路, 邓大超

(中国工程物理研究院材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 本工作研究了辉光放电气体流速、放电电压和放电电流 3 个主要因素对辉光放电质谱法 (GDMS) 相对灵敏度因子 (RSF) 的影响。结果显示, 在恒定的放电电流或放电电压下, 重元素的 RSF 随放电气体流速的增大而增大, 轻元素的 RSF 随放电气体流速的增加略微减小或不变; 在恒定的放电气体流速下, 多数元素的 RSF 基本不随放电电流和放电电压改变。在 400 mL/min 放电气体流速下, 分别测定了 Fe、Co、Ti、Ni、Zn、Sn、Pb 7 种不同基体标准物质部分元素的 RSF, 结果显示, 同一元素在不同基体条件下 RSF 的差异较小, 基体效应不明显。将进一步得到的不同基体下的平均 RSF 应用于 2 种铜锌合金标准物质元素组分的测定, 其主要元素的测定值与标准值的相对百分差均不超过 30%。

关键词: 辉光放电质谱法 (GDMS); 相对灵敏度因子 (RSF); 影响因素

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1004-2997(2016)04-0343-08

doi: 10.7538/zpxb.youxian.2016.0015

Study on Impact Basics of Relative Sensitivity Factors of Glow Discharge Mass Spectrometry

WEI Xing-jian, WANG Li-ping, QIN Zhen, ZHANG Hai-lu, DENG Da-chao

(Institute of Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: Three impact basics of the relative sensitivity factors (RSF) and the ion intensity of glow discharge mass spectrometry (GDMS), including discharge current, voltage and gas flow rate, were investigated. The results showed that under constant discharge current or voltage conditions, the RSF of heavy elements increases while the gas flow rate increases, and the RSF of light elements decreases slightly or stabilizes. Under constant discharge current conditions, the ion intensity increases while the gas flow rate is from 300 mL/min to 400 mL/min, and the ion intensity decreases while the gas flow rate is from 400 mL/min to 500 mL/min. Under constant discharge voltage conditions, the ion intensity increases while the gas flow rate is from 300 mL/min to 500 mL/min. Under constant gas flow rate conditions, the RSF of most elements is stabilized while the discharge current and voltage are changed, and the ion intensity increases while the

收稿日期: 2015-09-09; 修回日期: 2015-11-12

作者简介: 魏兴俭 (1970—), 男 (汉族), 甘肃人, 研究员, 从事无机与同位素质谱研究。E-mail: aweixj@163.com

网络出版时间: 2016-03-28; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.2979.TH.20160328.1443.018.html>

discharge current and voltage increase. This means that the gas flow rate is the most important impact basic. The RSF of some elements was determined using the CRM of Fe, Co, Ti, Ni, Zn, Sn and Pb under the gas flow rate of 400 mL/min. It was found that the RSF difference of the same element at different matrixes is tiny, and matrix effect isn't distinct. This helps to achieve accurate measurement using non matrix-matched RSF while the matrix-matched standards are lacking. The mean RSF at different matrixes was calculated to calibrate the measured values of a few elements of two Cu-Zn alloys. The relative difference of the corrected values and the standard values is under 30%.

Key words: glow discharge mass spectrometry (GDMS); relative sensitivity factors (RSF); impact basics

辉光放电质谱(GDMS)分析技术具有直接快速测量固体样品、 10^{-9} 数量级的检测限和多元素同时测定的优点^[1],在高纯材料^[2]、金属材料^[3]和半导体材料^[4]的分析检测中得到了广泛应用。与其他固体材料直接分析方法一样,如何保证测量值的准确性是其最关键的问题。GDMS的定量测定采用相对灵敏度因子法(RSF),实际上是对不同元素在GDMS整个分析过程中的响应差异进行校正。一般认为,如果具备基体匹配的标准物质得到RSF,则GDMS是一种定量分析方法,其分析准确度在10%以内,可以同常规的湿法分析化学相媲美。但如果应用仪器厂家提供的一套标准灵敏度因子(Std RSF)进行分析,只能是一种半定量方法^[5]。

围绕RSF影响因素,已从理论和实验方面进行了许多工作。理论研究和计算虽然解释了一些元素RSF变化的机理^[6-8],但得到的RSF与实验值还存在一定的差距。实验研究方面,Saito^[9]发现,在Ar放电气体中添加0.2%的H₂后,RSF的对数与元素的第一电离能成线性关系,离子流强度也有所提高,但缺乏后续应用研究的报道。Wagatsuma等^[10]研究了放电气体流速、放电电压和放电电流3个辉光放电参数之间的关系,以及它们与离子流信号强度之间的关系,但未涉及到3个辉光放电参数与RSF之间的关系研究。李继东等^[11]研究表明,放电电流和放电气体流速均明显影响RSF。McClenathan等^[12]采用Fe、Ni、Co、Cu基体得到平均灵敏度因子,采用GD-TOF-MS法测定大于1%的元素含量,准确度为5%~12%,说

明RSF的基体效应不明显。但是,唐一川等^[13]和Gusarova等^[14]的研究认为,GDMS的RSF存在较明显的基体效应。由此可见,对GDMS的RSF影响因素和基体效应的研究尚不成熟,各研究结论之间存在不一致性。

本工作拟系统地研究影响RSF的主要因素,包括放电气体流速、放电电压和放电电流等辉光放电条件,并研究在优化统一的辉光放电参数下RSF的基体效应。

1 实验部分

1.1 主要仪器与装置

Element GD辉光放电质谱计:美国Thermo-Fisher (Bremen)公司产品,分辨率为低(300)、中(4 000)、高(10 000)三档可调,法拉第杯加双模式二次电子倍增器,信号检测范围为12个数量级。

1.2 主要材料与试剂

31X TB1和TB5铜锌合金、112X 14937钴合金、41X Z3锌基、73X SC5锡基、83X PR2铅基标准物质:英国MBH分析公司产品;BST 22钛合金和BS 200-1镍基标准物质:美国Brammer标准公司产品;GBW 1594~1600系列不锈钢标准物质:钢铁研究总院分析测试研究所与北京纳克分析仪器有限公司产品。

1.3 实验条件

用金相砂纸打磨标准样品,再用高纯硝酸、高纯水依次洗涤,氩气吹干。测量时,选择一定的辉光放电条件,先预溅射5 min去除表面可能的污染物,再进行测量,实验数据是在中分辨条件下得到的。

由于 31X TB5 铜锌合金标准物质中杂质元素的种类具有代表性,覆盖范围从轻元素(Al)到重元素(Pb),因此采用此标准物质研究辉光放电质谱法灵敏度因子的影响因素。放电气体流速、放电电压和放电电流是 Element GD 质谱仪辉光放电的 3 个条件,是影响灵敏度因子的主要因素,它们相互制约,如果固定其中一项,则另外两项是联动的。即,可以固定放电气体流速,调节放电电流强度,放电电压随之改变;也可以固定放电电流强度,调节放电气体流速,放电电压随之改变。当实验需要恒定的放电电压时,可以先调节放电电流和放电气体流速之一,再调节另外一个参数,使放电电压达到固定值。这样,可以全面地研究影响 GDMS 的相对灵敏度因子与放电气体流速、放电电流和放电电压之间的关系。

由于涉及对 3 个变量的分别固定研究,在研究 RSF 影响因素之前,需先对 31X TB5 铜锌合金标准物质的测量条件进行初步优化。即,分步升高辉光放电电流,在每步调节放电气体流速,使 Cu 的离子流强度最大,直至在低分辨下 Cu 和 Zn 总的离子流强度之和约为 1×10^{11} cps(仪器的最佳值,超过此值则质谱分辨与峰形变差,低于此值则影响痕量元素的检出限)。此时,辉光放电电流约为 35 mA、放电气体流速约为 400 mL/min、放电电压约为 680 V,将此 3 个值作为研究参数。

2 结果与讨论

2.1 恒定放电电流

在 35 mA 放电电流下,31X TB5 铜锌合金标准物质的放电电压和 Cu 在中分辨下的总离子流强度随放电气体流速的变化示于图 1。

从图 1 可以看出,在固定的放电电流下,放电电压随放电气体流速的增加而减小,相应的离子流强度先上升、后下降。这是由于放电气流提供 Ar 等离子体,气流越大,Ar 等离子体密度越大,样品原子的电离效率越高。但是,在放电电流不变时,当放电电压减小,样品的溅射速率会下降。因此,这两个过程是相互竞争的。当放电气体流速小于 400 mL/min,放电电压大于 650 V 时,电离效率随放电气体流速增大而升高的速率大于溅射速率随放电电压减小而

减小的速率,表现为离子流强度随放电气体流速的增加而上升。但当放电气体流速大于 400 mL/min,放电电压小于 650 V 时,电离效率随放电气体流速增大而升高的速率小于溅射速率随放电电压减小而减小的速率,表现为离子流强度随放电气体流速的增加而下降。

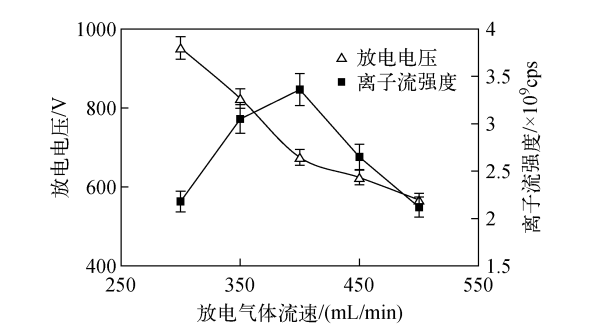


图 1 恒定放电电流下,放电电压与离子流强度随放电气体流速的变化
Fig. 1 Dependence of discharge voltage and ion intensity on discharge gas flow rate under constant discharge current

如果规定基体元素的 RSF 为 1,其他元素的 RSF 均为相对于 Cu 的,即 RSF_{Cu}^E ,可由式(1)计算:

$$RSF_{Cu}^E = \frac{c_E}{c_{Cu}} \times \frac{I_{Cu}}{I_E} \quad (1)$$

式中: c_E 和 c_{Cu} 分别为待测元素 E 和 Cu 在样品中的质量分数; I_{Cu} 和 I_E 分别为 Cu 和待测元素 E 的总离子流强度。

由轻到重的 5 种典型元素(Al、Si、Fe、Sn、Pb)的 RSF_{Cu}^E 计算值列于表 1。

GDMS 技术的测量精密性是固体样品直接测试方法中最好的,以放电电流 35 mA、气体流速 450 mL/min 条件为例,5 种元素 RSF 的相对标准不确定度(测定次数 $n=5$)列于表 2,其他条件下 RSF 的测量精密度与此相当。

从表 2 可以看出,测量精密度均在 1% 左右,说明 GDMS 技术测量的可重复性较好。

为了进一步观察 RSF 的变化规律,对不同元素的 RSF 做归一化处理,即规定在任何放电气流下,元素的 RSF 为其实际的 RSF_{Cu}^E 与 400 mL/min 条件下 $RSF_{400\text{ mL/min}}$ 的比值,也就是任何元素在 400 mL/min 下的 RSF 归一化到 1,元素的 RSF 可由式(2)计算。

表 1 5 种元素的相对灵敏度因子
Table 1 RSF values of five elements

元 素	放电气体流速/(mL/min)									
	300		350		400		450		500	
	强度/cps	RSF _{Cu} ^E	强度/cps	RSF _{Cu} ^E	强度/cps	RSF _{Cu} ^E	强度/cps	RSF _{Cu} ^E	强度/cps	RSF _{Cu} ^E
Al	2.21×10 ⁶	0.81	3.12×10 ⁶	0.80	3.35×10 ⁶	0.82	2.47×10 ⁶	0.88	2.21×10 ⁶	0.83
Si	3.05×10 ⁶	1.56	4.80×10 ⁶	1.39	6.09×10 ⁶	1.21	5.53×10 ⁶	1.05	5.13×10 ⁶	0.92
Fe	1.93×10 ⁷	0.36	2.60×10 ⁷	0.37	2.53×10 ⁷	0.42	1.60×10 ⁷	0.53	1.14×10 ⁷	0.59
Sn	6.14×10 ⁶	0.68	6.45×10 ⁶	0.91	5.26×10 ⁶	1.22	2.97×10 ⁶	1.71	1.89×10 ⁶	2.15
Pb	5.94×10 ⁷	0.38	5.27×10 ⁷	0.60	3.74×10 ⁷	0.93	1.74×10 ⁷	1.57	9.53×10 ⁶	2.29
Cu	2.18×10 ⁹	1	3.05×10 ⁹	1	3.36×10 ⁹	1	2.65×10 ⁹	1	2.12×10 ⁹	1

表 2 5 种元素 RSF 的相对标准不确定度
Table 2 RSDs of RSF of five elements

元素	RSD _{RSF} / %
Al	1.3
Si	0.55
Fe	0.79
Sn	1.3
Pb	2.1

$$RSF = \frac{RSF_{Cu}^E}{RSF_{400\text{ mL/min}}}$$
 (2)

相应地,在 35 mA 放电电流下,31X TB5 铜锌合金标准物质中由轻到重的 5 种典型元素归一化的 RSF 随放电气体流速的变化示于图 2。

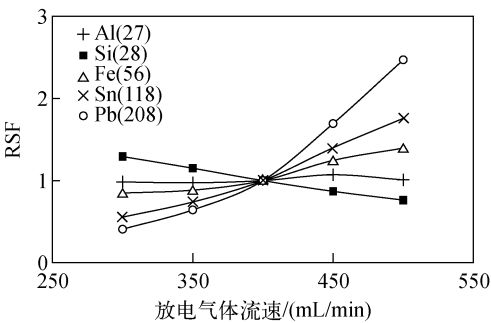


图 2 恒定放电电流下, 归一化的 RSF 随放电气体流速的变化
Fig. 2 Dependence of normalized RSF on discharge gas flow rate under constant discharge current

由于图 2 中的线条比较密,如果每个数据点画误差限,会导致图中线条太密而不清晰,

故省略了误差限,下文同理。由图 2 可见,轻元素的 RSF 随放电气体流速的增加基本不变(Al)或减小(Si);重元素的 RSF 随放电气体流速的增加而增加,特别是 Pb,RSF 可以增加 5 倍。分析认为,放电气体流速对样品原子和离子有阻碍作用,由于重元素的原子半径大,当气体流速增大时,对重元素的原子阻碍作用的增加速率显著大于对轻元素的作用,表现为重元素的灵敏度下降较快,也就是归一化后重元素的 RSF 随放电气体流速的增大而明显增大。

2.2 恒定放电电压

原则上,Element GD 只能设定辉光放电电流或辉光放电气体流速,辉光放电电压是随动变化的。当实验需要恒定的放电电压时,可以先固定放电气体流速,再调节放电电流使放电电压达到设定值。以放电电压 680 V 为例,先固定放电气体流速到 450 mL/min,再从 10 mA 开始升高放电电流,此时放电电压随动升高,直至放电电压升高到 680 V 为止。

在 680 V 放电电压下,31X TB5 铜锌合金标准物质的放电电流和 Cu 在中分辨下的总离子流强度随放电气体流速的变化示于图 3。

从图 3 可以看出,在固定的放电电压下,放电电流和离子流强度随放电气体流速的增加而增加。这是由于放电气流提供 Ar 等离子体,气体流速越大,Ar 等离子体密度越大,电离效率也越高。大的放电电流可以轰击出更多的样品原子,溅射效率也越大。这两种因素均使离子流强度随放电气体流速和放电电流的增大而增大。

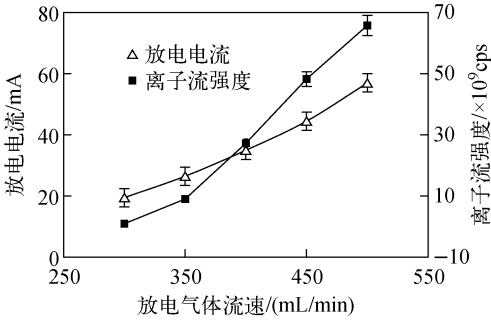


图 3 恒定放电电压下,放电电流与离子流强度随放电气体流速的变化

Fig. 3 Dependence of discharge current and ion intensity on discharge gas flow rate under constant discharge voltage

相应地,在 680 V 放电电压下,31X TB5 铜锌合金标准物质中典型杂质元素的归一化灵敏度因子随放电气体流速的变化示于图 4。

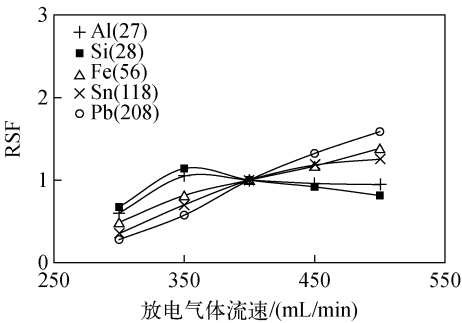


图 4 恒定放电电压下,归一化的 RSF 随放电气体流速的变化

Fig. 4 Dependence of normalized RSF on discharge gas flow rate under constant discharge voltage

由图 4 可见,轻元素(Al 和 Si)的 RSF 随放电气体流速的增加变化幅度较小,而重元素的 RSF 随放电气体流速的增加而增加,但没有恒定放电电流时的变化大。重元素的 RSF 增加原因与 2.1 节中的讨论相似。

2.3 恒定放电气体流速

放电气体流速为 400 mL/min 时,31X TB5 铜锌合金标准物质的放电电压和 Cu 在中分辨下的总离子流强度随放电电流的变化示于图 5。

由图 5 可知,在固定的放电气体流速下,31X TB5 铜锌合金标准的放电电压和离子流

强度均随放电电流的增加而增加。这是由于大的放电电压和放电电流均使得样品的溅射速率增大,相应地,离子流强度也增大。

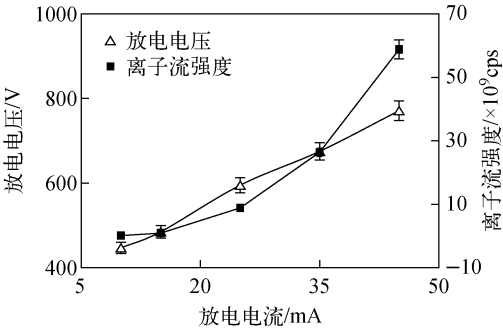


图 5 恒定放电气体流速下,放电电压和离子流强度随放电电流的变化

Fig. 5 Dependence of discharge voltage and ion intensity on discharge current under constant discharge gas flow rate

为了更清楚地观察 RSF 的变化规律,对 400 mL/min 放电气体流速下不同元素的 RSF 做归一化处理,即元素归一化的 RSF 为实际的 RSF_{Cu}^E 与 25 mA 条件下 $RSF_{25\text{ mA}}$ 的比值,也就是任何元素在 25 mA 下的 RSF 归一化到 1,其值可由式(3)计算:

$$RSF = \frac{RSF_{Cu}^E}{RSF_{25\text{ mA}}} \tag{3}$$

在 400 mL/min 放电电流下,31X TB5 铜锌合金标准物质的 5 种杂质元素的归一化灵敏度因子随放电电流的变化示于图 6。

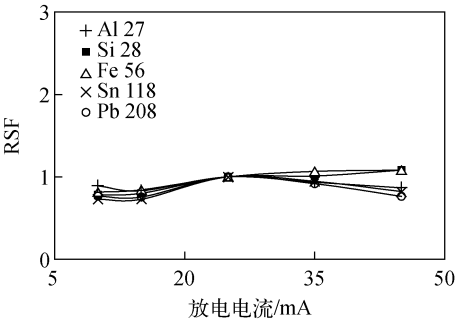


图 6 恒定放电气体流速下,归一化的 RSF 随放电电流的变化

Fig. 6 Dependence of normalized RSF on discharge current under constant discharge gas flow rate

在固定的放电气体流速下,RSF 随放电电压和放电电流的改变幅度较小。结合图 2、图 4 和图 6,说明了影响 RSF 的主要因素是放电气体流速,取得一致 RSF 的关键是一致的放电气体流速。

2.4 RSF 的基体效应

既然放电气体流速是影响 RSF 的最主要因素,那么可以在固定气体流速的情况下,进一

步研究基体对 RSF 的影响。当放电气体流速固定为 400 mL/min 时,调节辉光放电电流,在基体和合金元素总信号强度约为 1×10^{11} cps (低分辨)的条件下,分别测定 Fe、Co、Ti、Ni、Zn、Sn、Pb 7 种不同基体标准物质下部分元素的相对灵敏度因子(Fe 的 RSF 为 1),并计算这些元素的平均相对灵敏度因子 RSF_{mean} ,结果列于表 3。

表 3 不同基体下的相对灵敏度因子
Table 3 RSF values under different matrixes

元素	Std RSF	RSF _{Fe}	RSF _{Co}	RSF _{Ti}	RSF _{Ni}	RSF _{Zn}	RSF _{Sn}	RSF _{Pb}	RSF _{mean}	RD/%
B	6.49	—	4.65	—	3.57	—	—	—	4.11	—37
Al	1.27	2.01	1.95	—	2.38	2.31	2.52	—	2.23	76
Si	3.04	2.65	3.39	1.99	2.91	—	—	—	2.74	—107
P	3.66	4.44	5.24	—	8.64	—	—	—	6.11	67
S	3.43	4.13	5.89	—	3.99	—	6.91	—	5.23	53
Ti	0.41	1.07	0.88	1.13	1.05	—	—	—	1.03	152
V	0.54	0.98	—	0.99	1.32	—	—	—	1.10	103
Cr	1.28	1.91	1.70	1.93	2.92	—	—	—	2.12	65
Mn	1.01	1.53	1.39	1.37	1.46	1.71	—	—	1.49	48
Co	1.04	1.06	0.91	—	1.04	—	1.03	—	1.01	—2.9
Ni	1.51	1.52	1.66	1.59	1.21	1.65	1.67	1.43	1.53	1.5
Cu	2.44	2.93	2.61	—	2.67	3.47	3.20	2.74	2.94	20
Zn	3.83	—	—	—	—	3.08	4.65	—	3.87	0.9
As	5.13	5.54	—	—	6.13	—	3.60	5.58	5.21	1.6
Mo	0.92	1.39	1.22	1.42	1.48	—	—	—	1.38	50
Sn	1.29	2.20	—	2.21	—	2.36	2.31	3.78	2.57	99
Sb	4.89	—	—	—	—	4.33	4.34	4.99	4.55	—6.9
Pb	1.36	2.34	—	—	2.34	2.29	2.21	2.31	2.30	69
Bi	2.94	—	—	—	—	4.24	4.84	5.54	4.87	66

注:RD 为实验平均 RSF 与仪器厂家提供的 Std RSF 的相对百分差

由表 3 可知,在相同的辉光放电条件下,同一元素在不同基体中 RSF 的一致性在金属和中高质量数元素中较好,包括 Bi、Pb、Sb、Mo、Cu、Ni、Co、Mn、Ti 等元素,其 RSF 的相对百分差多在 30% 以内,甚至更好,如 Ti、Mn、Co、Ni、Cu、Mo 等元素在不同基体中 RSF 的相对百分差在 10% 左右;但在低质量数端,特

别是 Si、P、S 等非金属元素,RSF 的基体效应相对明显(分析认为,这可能是由非金属元素在金属基体中的均匀性较差造成的)。不同基体的平均 RSF 与仪器自带的 Std RSF 的相对百分差较大,甚至超过 100%。

为了验证平均 RSF 的准确度,应用 RSF_{mean} 校正 2 个铜锌合金标准物质所含元素

的测定值(测定次数 $n=5$, 不确定度为 $2SD$), 其结果列于表 4。

元素的测定值经平均 RSF 校正后, 与标准值的相对百分差基本在 30% 以内, 这应该是非基体匹配校正能够达到的准确度水平。

由表 4 可知, 2 个铜锌合金标准物质所含

表 4 平均 RSF 的准确度验证
Table 4 Validation of accuracy of mean RSF

元素	31X TB1			31X TB5		
	标准值/%	测量值/%	RD/%	标准值/%	测量值/%	RD/%
Al	0.210±0.003	0.180±0.005	-15	0.0458±0.001	0.045±0.001	-1.1
Si	0.093±0.002	0.072±0.001	-22	0.122±0.003	0.102±0.001	-17
Fe	0.038±0.002	0.031±0.002	-18	0.178±0.005	0.154±0.003	-13
Ni	0.220±0.003	0.154±0.001	-30	0.079±0.002	0.065±0.001	-18
Cu	61.39±0.08	62.2±0.3	1.4	55.84±0.13	59.8±0.5	7.1
Zn	36.90±0.09	36.5±0.3	-1.0	40.63±0.15	37.7±0.5	-7.1
Sn	0.231±0.005	0.160±0.003	-30	0.107±0.003	0.082±0.002	-23
Pb	0.201±0.003	0.149±0.005	-26	0.576±0.007	0.51±0.02	-11

注:RD 为测量值与标称值的相对百分差

3 结论

放电气体流速、放电电压和放电电流是影响辉光放电质谱法相对灵敏度因子的 3 个主要因素, 其中, 放电气体流速是最主要的影响因素。在恒定的放电电流下, 基体元素的离子流强度在放电气体流速为 $300\sim 500\text{ mL/min}$ 范围内, 先随放电气体流速的增加而增加, 然后随放电气体流速的增加而减小, 在某一放电气体流速下具有最大值; 而在恒定放电电压条件下, 基体元素的离子流强度随放电气体流速的增加而增加。这两种情况下, 重元素的 RSF 随放电气体流速的增加一直是增大的趋势, 而轻元素的 RSF 随放电气体流速的增加则略微减小或不变。在恒定的放电气体流速条件下, 基体元素的离子流强度随放电电流和放电电压的增大而增大, 但元素的 RSF 随放电电流和放电电压的改变幅度较小, 即此时 RSF 的基体效应较小, 这便于将 RSF 应用到没有基体匹配的标准物质的测量场合。在恒定的放电气体流速下, 测量多种基体标准物质得到部分元素的平均 RSF, 可应用于不同基体样品元素组分的测定, 其准确度在 30% 以内。

参考文献:

[1] PISONERO J, FERNANDEZ B, GUNTHER

D. Critical revision of GD-MS, LA-ICP-MS and SIMS as inorganic mass spectrometric techniques for direct solid analysis[J]. J Anal At Spectrom, 2009, 24(9): 1 145-1 160.

[2] 荣百炼, 普朝光, 姬荣斌, 等. 辉光放电质谱法测定高纯锑中的痕量杂质元素[J]. 质谱学报, 2004, 25(2): 96-99.

RONG Bailian, PU Chaoguang, JI Rongbin, et al. Determination of trace element in high purity Sb by glow discharge mass spectrometry[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2004, 25(2): 96-99(in Chinese).

[3] 余兴, 李小佳, 王海舟. 辉光放电质谱法测定钢铁和高温合金中钼[J]. 冶金分析, 2011, 31(11): 1-6.

YU Xing, LI Xiaojia, WANG Haizhou. Determination of molybenunl in steel and superalloy by glow discharge mass spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2011, 31(11): 1-6(in Chinese).

[4] 刘洁, 钱荣, 斯琴毕力格, 等. 直流辉光放电质谱法测定多晶硅中关键杂质元素的相对灵敏度因子[J]. 分析化学, 2012, 40(1): 66-71.

LIU Jie, QIAN Rong, SIQIN Bilige, et al. Determination of relative sensitivity factors of impurities in poly-silicon by derect current glow discharge mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2012, 40(1): 66-71(in

- Chinese).
- [5] 徐常昆,周涛,赵永刚. 辉光放电质谱应用和定量分析[J]. 岩矿测试,2012,31(1):47-56.
XU Changkun, ZHOU Tao, ZHAO Yonggang. Application and quantitative analysis of glow discharge mass spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2012, 31(1): 47-56(in Chinese).
- [6] SMITHWICK III R W. Theoretical calculations of relative ion yields for glow discharge mass spectrometry[J]. J Am Soc Mass Spectrom, 1992, 3(1): 79-84.
- [7] BOGAERTS A, GIBBELS R. Relative sensitivity factors in glow discharge mass spectrometry: The role of charge transfer ionization[J]. J Anal At Spectrom, 1996, 11(9): 841-847.
- [8] BOGAERTS A, TEMELKOV K A, VUCHKOV N K, et al. Calculation of rate constants for asymmetric charge transfer, and their effect on relative sensitivity factors in glow discharge mass spectrometry[J]. Spectrochimica Acta Part B, 2007, 62(4): 325-336.
- [9] SAITO M. The relationship between relative sensitivity factors and ionization potential in dc glow discharge mass spectrometry using Ar/0.2 vol. % H₂ mixture[J]. Analytica Chimica Acta, 1997, 355(2/3): 129-134.
- [10] WAGATSUMA K, SAKA T, YAMAGUCHI M, et al. Comparative investigation on the characteristics of glow discharge plasma using glow discharge mass spectrometry and glow discharge optical emission spectrometry[J]. J Anal At Spectrom, 2002, 17(10): 1359-1362.
- [11] 李继东,王长华,郑永章. 铝合金中微量元素辉光放电质谱定量分析研究[J]. 质谱学报,2012, 33(1):18-22.
LI Jidong, WANG Changhua, ZHENG Yongzhang. The quantitative analysis for microelement content in alumina alloys by glow discharge mass spectrometry[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2012, 33(1): 18-22 (in Chinese).
- [12] MCCLENATHAN D M, HIEFTJE G M. Absolute methods of quantitation in glow discharge mass spectrometry with a time-of-flight mass analyzer[J]. J Anal At Spectrom, 2005, 20(1): 1326-1331.
- [13] 唐一川,周涛,徐常昆. 辉光放电质谱测量中的相对灵敏度因子研究[J]. 分析测试学报,2012, 31(6):664-669.
TANG Yichuan, ZHOU Tao, XU Changkun. Research of relative sensitivity factors by using glow discharge mass spectrometry[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2012, 31(6): 664-669(in Chinese).
- [14] GUSAROVA T, HOFMANN T, KIPPHARDT H, et al. Comparison of different calibration strategies for the analysis of zinc and other pure metals by using the GD-MS instruments VG 9000 and Element GD[J]. J Anal At Spectrom, 2010, 25(3): 314-321.