

镁及镁合金化学分析方法
第 24 部分：痕量杂质元素的测定
辉光放电质谱法

编制说明

（征求意见稿）

国标（北京）检验认证有限公司

一、工作简况

1. 任务来源

国家标准化管理委员会 2022 年 7 月 19 日印发的《国家标准化管理委员会关于下达 2022 年第二批推荐性国家标准计划及相关标准外文版计划的通知》（国标委发[2022]22 号）文件，《镁及镁合金化学分析方法 第 24 部分：痕量杂质元素的测定 辉光放电质谱法》由国合通用测试评价认证股份公司、国标（北京）检验认证有限公司负责起草，有色金属技术经济研究院有限责任公司、昆明冶金研究院、河南宇航金属材料有限公司、金川集团股份有限公司、广东先导稀材股份有限公司等单位共同完成，项目计划编号为：20220727-T-610，项目周期 22 个月，计划完成年限 2024 年。

2. 主要参加单位和工作组成员及其工作

在本标准起草过程中，河南宇航金属材料有限公司负责试验样品的制备，国合通用测试评价认证股份公司、国标（北京）检验认证有限公司主要负责制定试验方案，收集和分发试验样品，研究分析方法，收集试验结果，撰写编制说明、研究报告报告及标准文本等工作；昆明冶金研究院、河南宇航金属材料有限公司、金川集团股份有限公司、广东先导稀材股份有限公司，主要负责对试验方案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和建议。

3. 主要工作过程

国标（北京）检验认证有限公司组织骨干技术人员成立项目编制组，制定研究技术路线和实施方案，并组织开展该项目的试验研究与验证工作。主要工作过程经历如下阶段：

（一）立项阶段

2019 年 11 月，国标（北京）检验认证有限公司向全国有色金属标准化技术委员会粉末冶金分标委会提交了《GB/T 镁及镁合金化学分析方法 第 24 部分：痕量杂质元素的测定 辉光放电质谱法》起草的项目建议书、立项报告及标准草案，经过各位与会专家和全体委员热烈讨论后，同意修订的建议。随后由秘书处组织全体委员网络投票，投票通过后转报给国家标准化管理委员会，并挂网向社会公开征求意见。

2022年7月19日印发的《国家标准化管理委员会关于下达2022年第二批推荐性国家标准计划及相关标准外文版计划的通知》（国标委发[2022]22号），《镁及镁合金化学分析方法 第24部分：痕量杂质元素的测定 辉光放电质谱法》由国合通用测试评价认证股份公司、国标（北京）检验认证有限公司负责起草，有色金属技术经济研究院有限责任公司、昆明冶金研究院、河南宇航金属材料有限公司、金川集团股份有限公司、广东先导稀材股份有限公司等单位共同完成，项目计划编号为：20220727-T-610，项目周期22个月，计划完成年限2024年。

（二）起草阶段

1. 任务落实及安排

根据国家标准化管理委员会下达的有关标准制修订计划，2022年9月21日~23日全国有色金属标准化技术委员会于在安徽省池州市召开了《镁及镁合金化学分析方法 第24部分：痕量杂质元素的测定 辉光放电质谱法》标准的任务落实会，来自国合通用测试评价认证股份公司、国标（北京）检验认证有限公司、有色金属技术经济研究院有限责任公司、昆明冶金研究院、河南宇航金属材料有限公司、金川集团股份有限公司、广东先导稀材股份有限公司等多家单位的代表参加了会议。会上确定了各部分的负责起草单位、验证单位，以及工作时间进度安排。明确了所采用的分析方法及其测定范围；同时确定了样品制备单位等事项（见表1，2）。

表1 起草单位和验证单位情况

序号	标准名称	起草单位	验证单位
1	镁及镁合金化学分析方法 第24部分：痕量杂质元素的测定 辉光放电质谱法	国合通用测试评价认证股份公司、国标（北京）检验认证有限公司	有色金属技术经济研究院有限责任公司、昆明冶金研究院、河南宇航金属材料有限公司、金川集团股份有限公司、广东先导稀材股份有限公司

表2 各参与单位联系人及联系方式

序号	姓名	工作单位	单位简称	电话	邮箱
1	王长华	国合通用测试评价认证股份公司	国合通测	13681100562	wangchanghua@gbtgroup.com
2	胡芳菲	国标（北京）检验认证有限公司	国标检验	18810641617	hufangfei@gbtgroup.com
3	李琦	河南宇航金属材	河南宇航	13839082000	13839082000@163.com

		料有限公司			
4	刘英波	昆明冶金研究院有限公司	昆明冶研	13888924198	993655805@qq.com
5	秦芳林	金川集团股份有限公司	金川集团	15002599799	qinfl03@163.com
6	朱赞芳	广东先导稀材股份有限公司	广东先导	13927634646	zanfang.zhu@vitalchem.com

2023年11月~2023年2月编制组充分调研了高纯镁锭生产和应用情况，委托河南宇航金属材料有限公司所根据开展试验样品的选材和制备，为本标准制备统一的试验样品。与此同时编制组开展大量试验工作，完成了仪器工作条件的选择，包括放电电流、放电电压、放电气体流速；仪器稳定性考察，预溅射时间，分析同位素的选择和干扰消除等条件的研究，完成了方法研究报告的条件实验、标准文本和编制说明的讨论稿。

2023年3月8日~11日在苏州市召开《镁及镁合金化学分析方法 第24部分：痕量杂质元素的测定 辉光放电质谱法》等21项轻金属标准工作会议。根据此次会议讨论情况，标准编制组及时修改标准草案，形成《征求意见稿》。编制组根据《征求意见稿》规定的技术路线及试验方法，启动试验验证工作。

2023年6月，各验证单位陆续完成验证工作。起草单位认真考虑各验证单位意见，并在项目工作群进行反馈、讨论，对《镁及镁合金化学分析方法 第24部分：痕量杂质元素的测定 辉光放电质谱法》讨论稿进行修改完善后形成了《镁及镁合金化学分析方法 第24部分：痕量杂质元素的测定 辉光放电质谱法》征求意见稿。

2. 征求意见阶段

编制组通过发函、中国有色金属标准质量信息网上公开、召开工作会议等方式对《镁及镁合金化学分析方法 第24部分：痕量杂质元素的测定 辉光放电质谱法》征求意见稿进行意见征集。待全部验证工作完成后，进行试验数据统计。

3. 审定阶段

4. 报批阶段

二、标准编制原则

1. 规范性原则

标准格式严格按照 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4部分：试验方法标准》等文件的要求编写。

2. 先进性

本文件是首次制定。在充分调研国内外高纯镁相关产品标准及行业内的分析检测需求的基础上，对高纯镁中 Na、Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mo、Nb、Zr、Sn、W、Pb、Na、Si、Ta 等杂质元素全扫，且具有很低的检出限；标准能够反映当前国内生产高纯镁企业的技术水平，宜于应用，能够满足企业需求。更好地配合高纯镁产品的研究开发，提高了我国高纯镁产品的分析技术水平，进一步健全和完善我国现行的高纯镁产品的评价。

3. 适用性

本文件以满足我国镁及镁合金产品实际检测需求为原则，宜于应用，能够满足纯镁产品标准规定的不同牌号中杂质元素的测定，对企业的技术进步产生积极的促进作用。

三、标准主要内容的确定依据及主要试验和验证情况分析

1. 方法原理

辉光放电质谱法采用固体样品直接进样，样品作为阴极，阴极与阳极间充入惰性气体（一般是氦气），在两极间加上千伏特电压，氦气电离产生的氦阳离子在电场的作用下加速移向阴极（即样品表面）撞击样品表面使之发生溅射，溅射使样品原子化，原子化的样品扩散至等离子体中进一步离子化。由于原子化与离子化是分离的，分别在靠近样品表面的阴极暗区和靠近阳极的负辉区，使基体效应大大降低，在没有标样的情况下也能给出较准确的元素分析结果。

2. 分析条件的选择

2.1 仪器工作的选择

2.1.1 放电电压

GDMS 分析中，放电电压设定的是最大放电电压，实际测试中的电压低于设定电压。设定放电电压为 1200 V。

2.1.2 放电电流

在相同放电条件下，放电信号强度主要取决于样品的导电性。金属镁导电性较好，灵敏度高，信号较为稳定。设定放电电压为 1200 V，放电电流 25 mA~35 mA 范围调节，考察了放电电流对基体元素 Mg 信号强度的影响。当放电电流达到 30 mA 时，镁的信号强度大于 1×10^9 cps，分辨率大于 4000，能够满足检测需求，因而选择放电电流为 30 mA。

2.1.3 放电气体流速

对于高纯镁放电电流和气体流量对基体信号强度影响最大。高的放电电流和低的气体流量容易将样品强烈激发，易发生短路现象。设定放电电流为 30mA，氦气流量从 250mL/min 逐渐增加到 350mL/min，基体元素 Mg 的信号强度先增强后减弱，氦气流量 300mL/min 时，Mg 信号强度最强，为 1.4×10^9 cps，此时为最佳气流量。

2.2 仪器稳定性考察

表 3 中除放电电流和气体流量外，其余参数基本选择仪器默认指标。仪器状态在一段时间内或者更换氦气后会有微小的变化。因此测试之前需对参数进行微调，以保证镁信号强度和分辨率达到要求。连续采集 10 次 K、Na、Ca、B 对 Mg 的信号比值进行统计，RSD<3%，仪器稳定性较好。在相同放电条件下，放电信号强度主要取决于样品的导电性。金属镁导电性较好，灵敏度高，信号较为稳定。

表 3 辉光放电质谱仪的工作参数

参数	数值	参数	数值
放电电压/V	1200	聚焦电压/V	-1088.0
提取电压/V	-2000.0	透镜电压/V	3.85
放电电流/mA	30.0	X 方向聚焦电压/V	-6.00
氦气流量/(mL/min)	300	Y 方向聚焦电压/V	-7.50

2.3 预溅射时间

样品在测定之前需用稀硝酸和酒精对样品表面进行清洗,此过程虽然会清洗掉大部分在样品加工过程中残留在样品表面的 Fe、C、Si、Ca、Na 等元素,因此,在分析前要进行预溅射。预溅射时间太短,达不到消除样品表面污染物的目的;激发时间过长容易使被离子化的样品堆积在锥孔附近,使得进入磁场的离子越来越少,相应的电信号逐渐减弱,同时离子也容易堆积在阳极帽,造成短路,对分析结果造成影响。

高纯镁样品经过几秒至几十秒的溅射, Mg 的信号强度即达到稳定状态。另选择 Na、Si 元素为考察对象,放电进行 5min 后含量基本稳定,如图 1 所示。说明通过溅射残留沾污已去除彻底,这段时间设定为预溅射时间。所以,预溅射时间设为 5min。

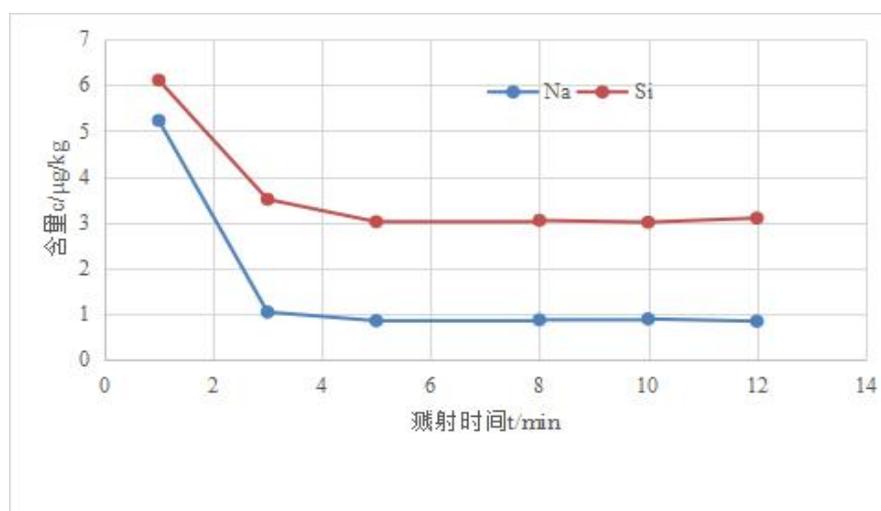


图 1 高纯镁样品 Na、Fe、Ca 含量与溅射的关系

2.4 分析同位素的选择和干扰消除

分析同位素一般以丰度大、干扰小为原则进行选择,以达到灵敏度较高的要求。辉光质谱中常见的干扰主要有氩气和其中掺杂的少数 N、O、H, 以及基体元素产生的离子、二价离子、离子团带来的质谱干扰。大部分质谱干扰可在中分辨模式下消除,如 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ 、 $^{14}\text{N}^{14}\text{N}$ 对 ^{28}Si 的干扰、 ArO 对 ^{56}Fe 的干扰,在分辨率大于 4000 时待测元素与干扰峰可完全分开。某些重叠的质谱峰可选择高分辨模式下进行消除,以降低干扰对分析的影响。对于比较特殊的, Ca 元素丰度最大的同位素为 ^{40}Ca ,但是由于受到 ^{40}Ar 的质谱峰重叠,干扰特别严重,即使在高分辨模式下也不能完全分开,而 ^{44}Ca 虽然丰度只有 2.08%,但在中分辨模式下则能与干扰 $^{28}\text{Si}^{16}\text{O}$ 、 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ 和 $^{14}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ 很好地分开,因此选择 ^{44}Ca 为分析同位素,中

分辨模式进行分析。

按照上述分析同位素的选择方法,表4所示为高纯镁在辉光质谱法测试时同位素及分辨率模式的选择情况。

表4 测定同位素和分辨率选择

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	Se	77	高分辨	Eu	153	中分辨
Be	9	中分辨	Br	79	中分辨	Gd	157	中分辨
B	11	中分辨	Rb	85	中分辨	Tb	159	中分辨
F	19	中分辨	Sr	88	中分辨	Dy	163	中分辨
Na	23	中分辨	Y	89	中分辨	Ho	165	中分辨
Al	27	中分辨	Zr	90	中分辨	Er	166	中分辨
Si	28	中分辨	Nb	93	中分辨	Tm	169	中分辨
P	31	中分辨	Mo	95	中分辨	Yb	172	中分辨
S	32	中分辨	Ru	101	中分辨	Lu	175	中分辨
Cl	35	中分辨	Rh	103	中分辨	Hf	178	中分辨
K	39	高分辨	Pd	105	中分辨	Ta	181	中分辨
Ca	44	中分辨	Ag	109	中分辨	W	182	中分辨
Sc	45	中分辨	Cd	111	中分辨	Re	185	中分辨
Ti	48	中分辨	In	115	中分辨	Os	189	中分辨
V	51	中分辨	Sn	118	中分辨	Ir	193	中分辨
Cr	52	中分辨	Sb	121	中分辨	Pt	195	中分辨
Mn	55	中分辨	Te	128	中分辨	Au	197	中分辨
Fe	56	中分辨	I	127	中分辨	Hg	202	中分辨
Co	59	中分辨	Cs	133	中分辨	Tl	205	中分辨
Ni	60	中分辨	Ba	138	中分辨	Pb	208	中分辨
Cu	63	中分辨	La	139	中分辨	Bi	209	中分辨
Zn	66	中分辨	Ce	140	中分辨	Th	232	中分辨
Ga	69	中分辨	Pr	141	中分辨	U	238	中分辨
Ge	72	高分辨	Nd	146	中分辨			
As	75	中分辨	Sm	147	中分辨			

2.5 精密度试验

依据以上实验条件，对 1#、2#高纯镁锭（其中 2 号为多家定值的标准样品）进行 5min 的预溅射，平行测定 7 次所得结果如下表 5 所示，测定范围：氟、硫、氯、溴为 0.05mg/kg~5mg/kg，其他元素为 0.01mg/kg~5mg/kg。

表5 1#试样测定结果(单位：mg/kg)

测定元素	样品水平	各实验室均值				
		国标(北京)	国合通测	金川集团	昆明冶金	广东先导
Li7(MR)	1#	<0.01				
	2#	0.018				
Be9(MR)	1#	<0.01				
	2#	0.026				
B11(MR)	1#	<0.01				
	2#	<0.01				
F19(MR)	1#	<0.05				
	2#	<0.05				
Na23(MR)	1#	1.17				
	2#	0.049				
Al27(MR)	1#	0.93				
	2#	1.03				
Si28(MR)	1#	3.46				
	2#	6.72				
P31(MR)	1#	0.62				
	2#	0.09				
S32(MR)	1#	3.44				
	2#	3.43				
Cl35(MR)	1#	3.50				
	2#	6.73				
K39(HR)	1#	0.018				
	2#	0.42				
Ca44(MR)	1#	0.079				
	2#	2.95				
Sc45(MR)	1#	<0.01				
	2#	<0.01				
Ti48(MR)	1#	<0.01				
	2#	<0.01				
V51(MR)	1#	<0.01				
	2#	<0.01				
Cr52(MR)	1#	0.13				
	2#	0.23				
Mn55(MR)	1#	6.51				
	2#	0.25				
Fe56(MR)	1#	21.1				

	2#	3.61				
Co59(MR)	1#	0.013				
	2#	<0.01				
Ni60(MR)	1#	1.51				
	2#	0.40				
Cu63(MR)	1#	0.18				
	2#	0.66				
Zn66(MR)	1#	17.8				
	2#	37.5				
Ga69(MR)	1#	<0.01				
	2#	0.01				
Ge72(HR)	1#	<0.01				
	2#	0.41				
As75(MR)	1#	<0.01				
	2#	0.021				
Se77(HR)	1#	<0.01				
	2#	0.030				
Br79(MR)	1#	<0.05				
	2#	<0.05				
Rb85(MR)	1#	<0.01				
	2#	<0.01				
Sr88(MR)	1#	<0.01				
	2#	0.014				
Y89(MR)	1#	<0.01				
	2#	<0.01				
Zr90(MR)	1#	<0.01				
	2#	<0.01				
Nb93(MR)	1#	<0.01				
	2#	0.040				
Mo95(MR)	1#	<0.01				
	2#	0.04				
Ru101(MR)	1#	<0.01				
	2#	0.03				
Rh103(MR)	1#	<0.01				
	2#	<0.01				
Pd105(MR)	1#	<0.01				
	2#	0.43				
Ag109(MR)	1#	<0.01				
	2#	0.23				
Cd111(MR)	1#	<0.01				
	2#	0.29				
In115(MR)	1#	<0.01				
	2#	0.041				

Sn118(MR)	1#	<0.01				
	2#	0.16				
Sb121(MR)	1#	<0.01				
	2#	0.28				
Te128(MR)	1#	<0.01				
	2#	0.024				
I127(MR)	1#	<0.01				
	2#	<0.01				
Cs133(MR)	1#	<0.01				
	2#	0.018				
Ba138(MR)	1#	<0.01				
	2#	<0.01				
La139(MR)	1#	<0.01				
	2#	<0.01				
Ce140(MR)	1#	0.082				
	2#	<0.01				
Pr141(MR)	1#	<0.01				
	2#	<0.01				
Nd146(MR)	1#	<0.01				
	2#	<0.01				
Sm147(MR)	1#	<0.01				
	2#	<0.01				
Eu153(MR)	1#	<0.01				
	2#	<0.01				
Gd157(MR)	1#	<0.01				
	2#	<0.01				
Tb159(MR)	1#	<0.01				
	2#	<0.01				
Dy163(MR)	1#	<0.01				
	2#	0.031				
Ho165(MR)	1#	<0.01				
	2#	<0.01				
Er166(MR)	1#	<0.01				
	2#	<0.01				
Tm169(MR)	1#	<0.01				
	2#	<0.01				
Yb172(MR)	1#	<0.01				
	2#	<0.01				
Lu175(MR)	1#	<0.01				
	2#	<0.01				
Hf178(MR)	1#	<0.01				
	2#	<0.01				
Ta181(MR)	1#	0.12				

	2#	1.26				
W182(MR)	1#	<0.01				
	2#	<0.01				
Re185(MR)	1#	<0.01				
	2#	<0.01				
Os189(MR)	1#	<0.01				
	2#	<0.01				
Ir193(MR)	1#	<0.01				
	2#	<0.01				
Pt195(MR)	1#	<0.01				
	2#	<0.01				
Au197(MR)	1#	<0.01				
	2#	0.80				
Hg202(MR)	1#	<0.01				
	2#	0.27				
Tl205(MR)	1#	<0.01				
	2#	<0.01				
Pb208(MR)	1#	1.21				
	2#	0.59				
Bi209(MR)	1#	<0.01				
	2#	0.043				
Th232(MR)	1#	<0.01				
	2#	<0.01				

四、标准中涉及的专利情况

本标准不涉及专利问题。

五、标准预期达到的社会效益等情况

高纯镁具有比重低、耐高温、耐磨等特点，在特种合金、军事、化工、航天、试验室等领域有重要应用。高纯的镁锭产品主要分为：特纯镁锭(99.99%)、高纯镁(99.98%)、特级镁锭(99.96%)及一级镁锭(99.95)以及特殊要求单项的镁锭，其产品主要应用于核电所需的高纯材料的还原、航空航天用镁合金铸造、高性能高清洁度镁合金的配制等。

高纯中元素的成分和含量直接影响材料的性能。元素对材料力学性能的影响大致分为三类：（1）可同时提高合金强度与塑性的元素，以提高强度为主的作

用顺序：Al、Zn、Ca、Ag、Ce、Ga、Ni、Cu 等；以提高塑性为主的作用排序：Ga、Zn、Ag、Ce、Ca、Al、Ni、Cu。（2）主要提高塑性而强度影响很小的元素有 Cd、Tl、Li 等。（3）提高强度而降低塑性的元素有 Sn、Pb、Bi、Sb 等。因此，需要研究和建立快速准确测定高纯镁中痕量元素含量的分析方法及标准，对于研究高纯镁材料理化性能、控制产品质量等具有十分重要的意义。

六、采用国际标准和国外先进标准的情况

经查询，本文件为我国首次制定。与国内外现行标准及制定中的标准无重复交叉情况。辉光放电质谱法(GDMS)是目前对固体材料直接进行痕量和超痕量分析最有效的手段之一，近 20 年来得到了快速的发展。GDMS 具有优越的检测限和宽动态线性范围的优点，而且样品制备简单、元素间灵敏度差异小、基体效应低，GDMS 在高纯金属和半导体材料分析中越来越显示出它的优越性。在充分调研国内外高纯镁相关产品标准及行业内的分析检测需求的基础上，对高纯镁中 Na、Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mo、Nb、Zr、Sn、W、Pb、Na、Si、Ta 等杂质元素全扫，该方法具有多元素同时测定、测定范围广、检出限低等特点，能够满足高纯镁产品标准的要求，符合我国现阶段的实际情况。标准能够反映当前国内生产高纯镁企业的技术水平，更好地配合高纯镁产品的研究开发，有利于材料的质量提升及性能改进。对材料的研制、生产以及应用过程中的质量控制具有重要意义能够进一步健全和完善我国现行的高纯镁产品的评价。

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

本标准的技术内容与现行相关法律、法规和强制性国家标准没有冲突。在标准制订过程中充分考虑到了相关产品标准的技术内容，本标准内容全面、条款详细、格式规范，符合 GB/T 1.1-2020 的相关要求。

八、重大分歧意见的处理经过和依据

本文件与现行法律、法规和强制性国家标准没有冲突。本文件与现行标准及制定中的标准无重复交叉情况。

九、标准性质的建议说明

根据标准化法和有关文件规定，建议该文件为推荐性国家标准，供相关组织参考采用。

十、贯彻标准的要求和措施建议

1. 在标准实施前应保证标准文本在镁相关生产和应用单位及检测机构中有充足的供应，这是保证新标准贯彻实施的基础。

2. 针对标准使用的不同对象，有侧重地开展标准的宣贯培训，建议生产和使用单位积极组织本文件的学习与宣贯，向企业、公司和科研院校（所）推荐本标准。以保证标准的贯彻实施。

3. 对于标准使用过程中出现的疑问，起草单位有义务进行必要的解释。

十一、废止现行有关标准的建议

本文件为新制定文件，不涉及其它文件的废止。

十二、其他应予说明的事项

无。