

辉光放电质谱法分析颗粒状高纯铬的样品制备方案探讨

邵秋文^{1,2}, 胡净宇^{*1,2}, 侯艳霞^{1,2}, 杨国武^{1,2}, 贾德健³

(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;

3. 上海瑞绅葆分析技术有限公司, 上海 200237)

摘要: 为了建立辉光放电质谱法(GD-MS)测定颗粒状高纯铬中痕量元素的方法, 深入研究了颗粒状高纯铬样品的制备方案。比较了不同研磨方式和压片方案, 考察了不同粒度、模具或压力下压制的高纯铬样品片中基体铬在不同放电参数下的信号强度。实验表明, 当样品粒度为 100 目(150 μm), 采用铝杯模具在 75 t 压力下压制时, 样品成形效果较好, 且对应基体铬信号强度与放电电压、放电气流和脉冲时间的线性关系较好, 信号强度最高可达到 5×10^{10} cps 以上, 较为理想; 采用研磨仪自动研磨 50~100 g 样品 1 min, 100 目(150 μm) 样品产率可达 90% 以上, 因此采用此种方式处理样品。采用实验方法制备样品, 用 GD-MS 分析颗粒状高纯铬中主要痕量元素的结果与电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)和原子吸收光谱法(AAS)测定值吻合较好, $\mu\text{g/g}$ 含量级别的钠、铝、硅、钙、钛、钒、锰、铁、镍、铜这 10 个杂质元素测定值的相对标准偏差(RSD, $n=7$) 在 0.80%~11.6% 之间, ng/g 含量级别的钼、锑、铅这 3 个杂质元素的 RSD($n=7$) 则在 3.7%~13.6% 之间。方法为进一步研究颗粒状高纯铬样品全元素分析和纯度分析提供了可靠的试验方案。

关键词: 辉光放电质谱法(GD-MS); 颗粒状样品; 高纯铬; 样品制备

中图分类号: O657.63; TF791

文献标志码: A

文章编号: 1000-7571(2019)05-0001-07

高纯铬是制造不锈钢、高温合金、精密合金等高端材料的重要原料, 其杂质元素的含量会大大影响所制备合金的性能和质量, 因此准确测定其杂质元素的含量显得至关重要。目前对于高纯铬中杂质的分析方法有原子吸收光谱法(AAS)、X 射线荧光光谱法(XRF)、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[1-3]等。但该类分析方法操作通常较为繁琐、流程较长, 且干扰较为复杂, 检出限和灵敏度无法满足高纯分析的要求。辉光放电质谱法(GD-MS)具有极高的灵敏度和分辨率, 采用固体块状或棒状直接分析, 基体效应较小, 前处理步骤简单省时, 避免了用酸溶样而引进的杂质干扰, 因此在高纯分析中具有独特的优势^[4-5]。而粉末样品可采用压片分析的方法, 对于金属及半导体粉末可直接压制^[6], 非导体则采用混合法^[7-10]、二次阴极法或者熔融金属钢固

定^[11]等方法进行测定; 粉末样品的导电率、压片的机械强度等都会影响样品的放电情况^[12], 而控制污染则是分析高纯粉末的重要环节。

采用金属热还原法及电解法生产的高纯铬通常为不规则状颗粒。由于高纯铬具有很好的延展性, 且在空气中不易氧化, 而如何将颗粒状金属铬制备为适合辉光放电质谱分析的形态, 并确保其稳定激发是本文研究的关键。

1 实验部分

1.1 主要仪器及材料

Element GD plus 型高分辨辉光放电质谱仪(美国赛默飞世尔科技公司)。

RS 200 型盘式振动研磨仪(德国莱驰科技公司); 碳化钨研钵; 40 目、80 目、100 目分样筛; PrepP-01C 型液压 80 t 压片机、UHPS 型超高压 320 t 制样

收稿日期: 2018-09-19

基金项目: 中国钢研科技集团有限公司青年创新专项基金(ZNCS098)

作者简介: 邵秋文(1994—), 女, 硕士生, 从事金属材料痕量元素分析的研究; E-mail: shaoqiwen0125@163.com

* 通讯联系人: 胡净宇(1969—), 女, 教授, 博士, 从事金属材料痕量元素分析测试与研究; E-mail: hujingyu@ncschina.com

系统(上海瑞绅葆分析技术有限公司);压样机模具 $\phi = 40\text{ mm}$;样品模具聚乙烯杯、铝杯、聚氯乙烯(PVC)环;硼酸粉末(分析纯);醋酸(分析纯);乙醇(分析纯);高纯氩气($\phi(\text{Ar}) > 99.995\%$);普通氩气($\phi(\text{Ar}) > 99.99\%$)。

实验用水均为超纯水(电阻率为 $18.25\text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)。

1.2 仪器工作条件

为了得到强度高且稳定的信号,对仪器条件进行了优化,结果如表 1 所示。

表 1 GD-MS 工作参数

Table 1 Operation parameters of glow discharge mass spectrometer

参数 Parameter	数值 Value	参数 Parameter	数值 Value
放电电压/V	1100	提取透镜电压/V	-2000.0
放电电流/mA	20.0	聚焦电压/V	-992.0
放电气流/(mL/min)	550	X 方向聚焦电压/V	3.25
脉冲时间/ μs	70	Y 方向聚焦电压/V	-0.75
透镜电压/V	4	整形电压/V	125.00

1.3 实验方法

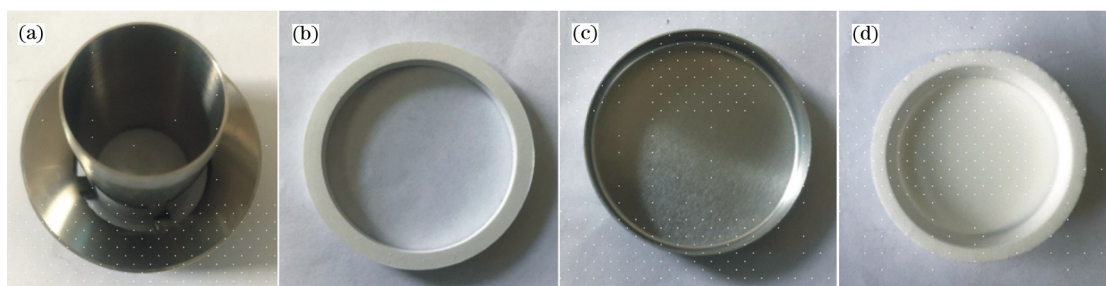
1.3.1 样品研磨

所有研磨设备用乙醇洗净后烘干,先用 $5\sim 15\text{ g}$ 样品预研磨一次后弃去,以防止交叉污染;提前将分样筛用醋酸浸泡 12h,并用水超声 30 min,用乙醇清洗后烘干后待用。研磨仪使用碳化钨研磨腔,由碳化钨研磨罐、内环和研磨锤组成,仪器工作时,内环和研磨锤快速反复碰撞,将样品研磨粉碎。取样 $50\sim 100\text{ g}$,研磨时间为 1 min,将所得粉末用 100 目分样筛筛分,100 目样品产率可达 90% 以上。

1.3.2 样品压制

方法 1: 硼酸包覆制样法。样品使用量每片约为 5 g 。模具如图 1(a) 所示,研磨筛分后的 40 目($420\mu\text{m}$)、80 目($178\mu\text{m}$)、100 目($150\mu\text{m}$) 3 种样品分别压制,具体操作方法如下:在钢环($\phi = 25\text{ mm}$) 内部放置样品,铺平后在样品上面添加硼酸粉末。然后在钢环外部放置硼酸粉末,小心地向上取出钢环,施加压力 75 t ,保留压力时间为 45 s 。

方法 2: 杯式制样法。样品使用量每片约为 10 g 。模具如图 1(b)~图 1(d) 所示,将研磨筛分后



(a) 硼酸粉末包覆的压片模具;(b) PVC 环;(c) 铝杯模具;(d) 聚乙烯杯模具。

图 1 粉末样品压制模具

Fig. 1 Moulds for pressing powder

的 100 目($150\mu\text{m}$) 样品分别采用聚氯乙烯(PVC)环、铝杯和聚乙烯杯进行压制,将模具直接放入压片机内,模具中放置样品,施加压力 75 t ,保留压力时间为 45 s 。

按上述方法,将高纯铬压制成 $\phi = 40\text{ mm}$ 的片状样品,用酒精清洗压片样品表面,烘干待测。

1.3.3 样品分析

将样品用块状样品夹固定,在离子源激发腔内安装流管、阳极帽、绝缘帽和锥。脉冲模式下,在放电电压为 1100 V 、放电电流为 20 mA 、放电气流为 550 mL/min 、脉冲时间为 $70\mu\text{s}$ 的条件下,预溅射 30 min ,以除去样品表面的污染。样品溅射区域为直径 8 mm 的圆形斑块。

1.3.4 定量模型

不同元素的灵敏度用相对灵敏度因子(RSF)表示:

$$\frac{C_x}{C_{\text{matrix}}} = \text{IBR}_x = \frac{I_x}{I_{\text{matrix}}} \quad (1)$$

$$\text{RSF}_x = \frac{C_x}{\text{IBR}_x} \quad (2)$$

式中: I_x 为被测元素离子束强度; I_{matrix} 为基体元素离子束强度; C_x 为被测元素含量; C_{matrix} 为基体元素浓度; RSF_x 为被测元素相对灵敏度因子; IBR_x 为被测元素与基体元素离子束强度比值。

由于 GD-MS 基体效应小,据文献[13]报道在不同基体中大多数元素 RSF 差异约 30%,故本实验

中采用标准 RSF 校准方案,平行测定 7 次,分析结果取平均值。

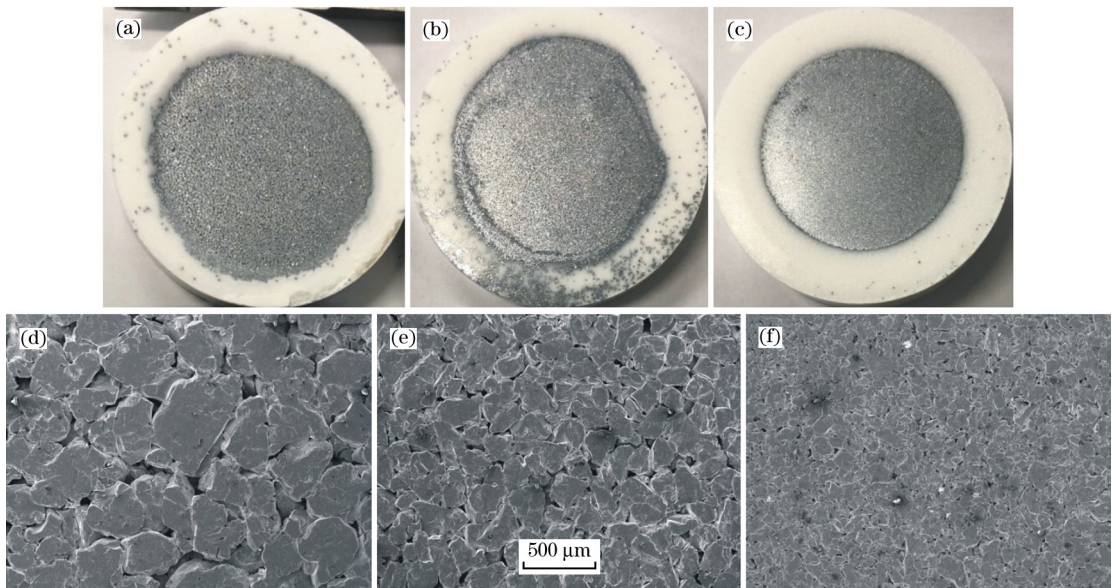
1.3.5 质谱干扰与同位素的选择

GD-MS 质谱干扰主要有同质异位素干扰,以及基体元素与氩气和其中掺杂的少量氮、碳、氧元素所产生的原(离)子或原(离)子团干扰。基于选择丰度高、干扰小的分析同位素的原则,实验表明所选用的 ^{23}Na 、 ^{27}Al 、 ^{28}Si 、 ^{44}Ca 、 ^{48}Ti 、 ^{51}V 、 ^{55}Mn 、 ^{56}Fe 、 ^{60}Ni 、 ^{59}Co 、 ^{63}Cu 、 ^{98}Mo 、 ^{121}Sb 、 ^{208}Pb 等分析同位素,在中分辨模式($R=4000$)下,可基本消除相应的质谱干扰。

2 结果与讨论

2.1 样品粒度和研磨方式

采用硼酸粉末包覆压片,考察了经手工研磨的 40 目($420\mu\text{m}$)、80 目($178\mu\text{m}$)、100 目($150\mu\text{m}$) 铬粉在 75 t 压力下压制的样品片状况,其表面外观及扫描电镜(SEM)形貌照片如图 2。图 2 中,40 目($420\mu\text{m}$)、80 目($178\mu\text{m}$) 的样品由于颗粒直径较大,表面欠光滑,单位面积内空隙较大,样品有效面积小;100 目($150\mu\text{m}$) 的样品表面光滑、致密度较好,



(a),(d) 40 目($420\mu\text{m}$);(b),(e) 80 目($178\mu\text{m}$);(c),(f) 100 目($150\mu\text{m}$)。

图 2 不同粒度压片样品的形貌和扫描电镜图像

Fig. 2 Morphology and SEM image of sample pressing tablet with different granularity

无明显裂纹,孔隙少。

GD-MS 按照供电方式可分为直流、脉冲、射频 3 种模式,脉冲模式溅射率低,样品消耗少,电流周期性施加,信号强度对放电条件依赖性较小,信号较为稳定;而粉末压片由于存在孔隙,相比于块样放电更加不稳定,故实验选用脉冲模式。为保证 GD-MS 的高灵敏度与低检出限,一般行业标准中规定,当基体铬信号强度高于 5×10^{10} cps 时,可进行测试。按照实验方法,固定其他实验条件,考察了在脉冲模式下,不同放电条件对 40 目($420\mu\text{m}$)、80 目($178\mu\text{m}$)、100 目($150\mu\text{m}$) 样品中基体铬信号强度的影响,由图 3 可知,3 种样品中基体铬信号强度均可到达 5×10^{10} cps 以上的强度,可满足分析需求。40 目($420\mu\text{m}$) 和 80 目($178\mu\text{m}$) 的样品信号略有不稳,随着放电电压、放电气流、脉冲时间的增大,信号强度会出现下降的趋势。100 目($150\mu\text{m}$) 的压片在放电条件相同的情况下,信号强度明显高于 40 目($420\mu\text{m}$)

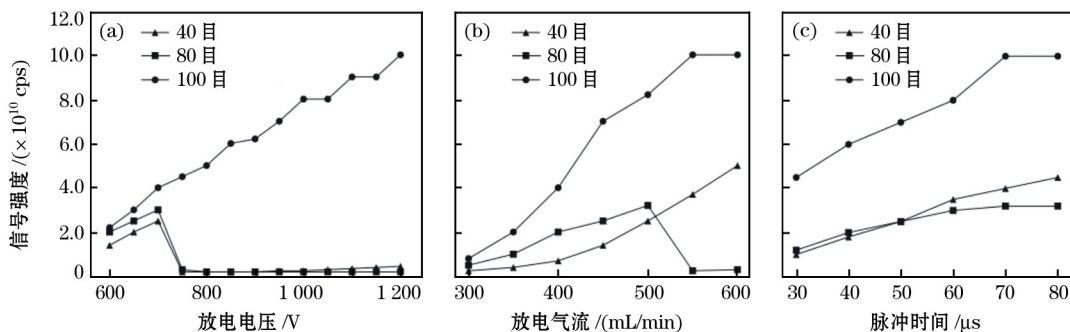
和 80 目($178\mu\text{m}$),且信号强度与放电电压、放电气流、脉冲时间的线性关系更好,最高可达到 5×10^{10} cps 以上,是很理想的信号强度值,所以样品粒度选择 100 目($150\mu\text{m}$)。

实际工作中发现,若采用手工研磨,20~50 g 样品研磨约 1 h 后,所得 40 目($420\mu\text{m}$)、80 目($178\mu\text{m}$)、100 目($150\mu\text{m}$) 样品的比例约为 1:3:1,粒度符合要求的仅 20%;若采用研磨机研磨,50~100 g 样品研磨时间为 1 min 后,100 目($150\mu\text{m}$) 样品产率可达 90% 以上。因此本文采用研磨机研磨的方式来处理样品。

2.2 制样模具

2.2.1 硼酸粉末包覆压片法

为节约样品,尝试采用硼酸粉末包覆压片法压制样品,再用 GD-MS 对其主要杂质元素进行检测,发现硼、铝测定值明显高于原颗粒状样品的 ICP-MS 测定值。这可能是由于压样时硼酸粉末需要与样品



(a) 放电电压; (b) 放电气流; (c) 脉冲时间。

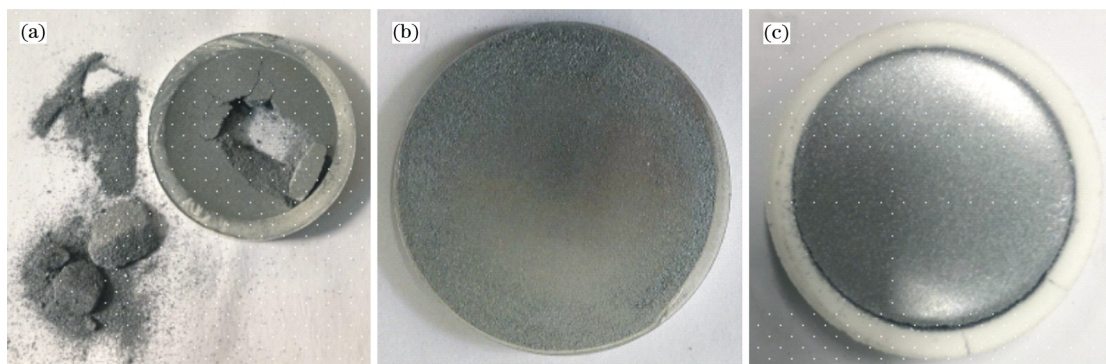
图3 不同放电条件对40、80、100目3种样品中基体铬信号强度的影响

Fig. 3 Effect of different discharge conditions on the signal intensity of chromium matrix in samples with 40, 80 and 100 mesh

直接接触,装样时虽有不锈钢内环隔离样品和硼酸粉末,但压制时需将内环取出,这会导致一定程度上的污染;并且由于硼酸粉末延展性好,压制后硼酸会从铬粉颗粒的间隙挤出,残留在样品表面,从而污染样品。考虑到粉末压制的样品不可用砂轮机打磨,所以当污染达到一定深度时,无法用预溅射的方式去除。为解决硼酸污染问题,本文选用杯式压片法进行制样。

2.2.2 杯式压片法

按照实验方法,固定其他实验条件,考察了PVC环、铝杯和聚乙烯杯3种模具在75t下压制100目高纯铬的成形性(图4)。由图4可见,PVC环韧性较好,在受压时会产生形变,但在压力去除后,回弹形变较大,导致高纯铬在75t压力下,无法压制成型;而聚乙烯杯或者铝杯模具在75t的压力下获得的样品成型性好。选择聚乙烯杯和铝杯模具



(a) PVC环; (b) 铝杯; (c) 聚乙烯杯。

图4 采用不同模具压制的样品片

Fig. 4 Powder pressed samples by different moulds

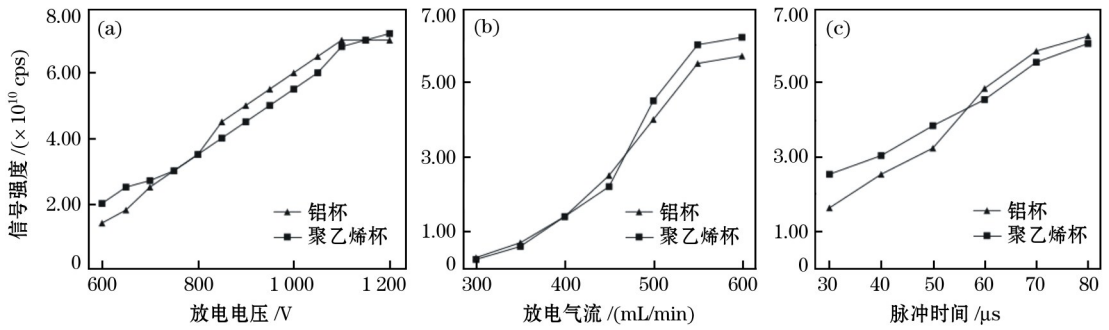
两种模具压制样品,进一步考察了不同放电条件对基体铬信号强度的影响(图5)。试验结果和图5表明,两种模具压制的高纯铬样品在脉冲模式下均能稳定放电且放电情况基本相同,其放电电压、放电气流、脉冲时间与基体铬信号强度的线性关系均较好,信号强度变化趋势一致,最高均可达到 5×10^{10} cps以上,证明这两种模具对铬的辉光放电情况无影响,即两种模具均可采用,本文以铝杯模具为例,进行以下试验。

2.3 制样压力

选用100目($150 \mu\text{m}$)的高纯铬粉,考察了采用

铝杯在40、75、200t压力条件下的样品形貌,以及不同的辉光放电条件对这3种压力下压制样品片中基体铬信号强度的变化,见图6和图7。

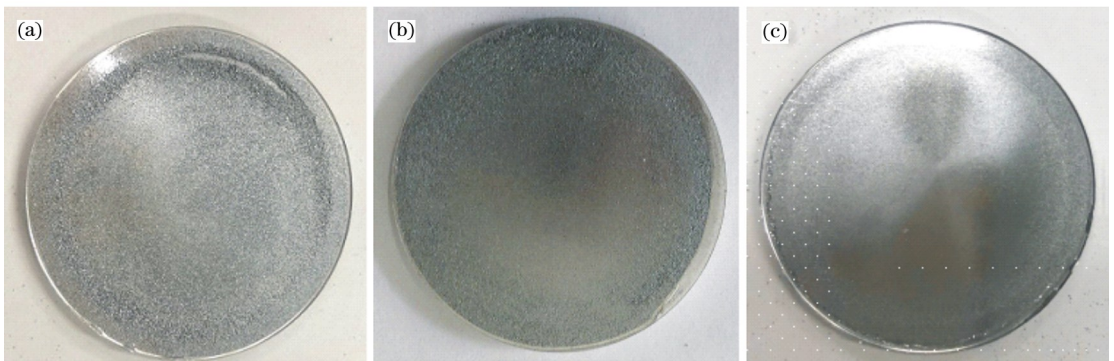
由图6可见,40t压力下样品片会出现边缘粉末脱落的情况,75t压力下样品成形性较好,而200t压力下,表面光滑且呈现明亮的金属光泽。由图7可知,40、75、200t加工压力下压制的样品片在脉冲模式下均可放电;改变放电参数,基体铬信号强度的变化趋势基本相同,强度最高均可达到 5×10^{10} cps以上,证明样品的辉光放电情况与其密实度无关。为保证激发效果,且保持样品室和离子源激发腔内清



(a) 放电电压;(b) 放电电流;(c) 脉冲时间。

图 5 不同放电条件对不同模具压制样品中基体铬信号强度的影响

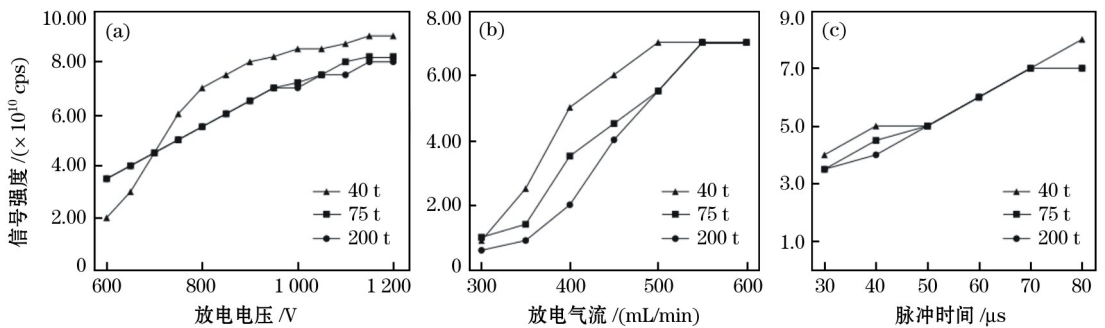
Fig. 5 Effect of different discharge conditions on signal intensity of chromium matrix in samples pressed by different moulds



(a) 40 t;(b) 75 t;(c) 200 t。

图 6 100 目样品在不同压力下的形貌

Fig. 6 Morphology of 100 mesh sample under different pressure



(a) 放电电压;(b) 放电电流;(c) 脉冲时间。

图 7 放电条件对不同压力压制的样品基体铬信号强度的影响

Fig. 7 Effect of discharge conditions on signal intensity of chromium matrix in samples under different pressure

洁,建议制样压力选择 75 t 及以上压力。本文选择制样压力为 75 t。

3 样品分析

按照实验方法研磨高纯铬实际样品,在 75 t 压力下用铝杯制得样品片,采用 GD-MS 平行分析 7 次,主要的痕量杂质元素测定结果与湿法分析结果的比列于表 2 中。

结果表明,GD-MS 分析高纯铬中主要痕量杂质元素的精密度很好, $\mu\text{g/g}$ 含量级别的钠、铝、硅、钙、钛、钒、锰、铁、镍、铜这 10 个杂质元素测定值的 RSD 在 0.80%~11.6%之间, ng/g 含量级别的铈、锑、铅这 3 个杂质元素的 RSD 则在 3.7%~13.6%之间;所测杂质元素测定结果与其他方法测定值吻合较好,其差值达到或接近 GB/T 4702.6—2016^[14]、GB/T 4702.15—2016^[15]等相关国家标准方法在该

表 2 高纯铬样品中主要杂质元素的分析结果

Table 2 The analysis results of main impurity elements in high purity chromium sample

元素 Element	测定值 Found			ICP-MS 参考值 Refer. by ICP-MS/ ($\mu\text{g/g}$)	偏差(与参考值) Deviation from refer. $\Delta/\%$	允许差 Allowed difference/ $\%$
	平均值 Average/ $(\mu\text{g/g})$	标准偏差 SD/ $(\mu\text{g/g})$	相对标准偏差 RSD ($n=7$)/ $\%$			
Na	11.2	0.2	2.0	8 [#]	0.00032	0.0005(1)
Al	2.5	0.04	1.8	<5		0.00005(1)
Si	14.0	0.1	0.80	<50 [*]		0.0005(1)
Ca	2.7	0.3	11.6	3.0 [*]	0.00003	0.00005(1)
Ti	1.1	0.03	2.8	1.3	0.00002	0.00005(1)
V	91.3	1.1	1.2	70 [*]	0.0021	0.0020(2)
Mn	1.9	0.04	1.9	1.5	0.00004	0.00005(1)
Fe	74.1	0.7	0.90	56 [*]	0.0018	0.0020(2)
Ni	3.6	0.06	1.6	6.1	0.00025	0.00005(1)
Cu	3.4	0.1	3.5	1.6	0.00018	0.00005(1)
Mo	0.41	0.01	3.7	1.0	0.000059	
Sb	0.20	0.02	8.3	<0.5		
Pb	0.26	0.04	13.6	0.10	0.000016	

注: [#] 采用 AAS, ^{*} 采用 ICP-AES; (1) GB/T 4702.15—2016, (2) GB/T 4702.6—2016。

含量水平下要求的允许差,从而验证了颗粒状高纯铬制样方法的可行性,为应用辉光质谱法对颗粒状的高纯铬样品进行全元素分析和纯度计算提供了可靠的样品前处理方案。

参考文献:

[1] Bettaibi A, M' Nassri R, Selmi A, et al. Effect of small quantity of chromium on the electrical, magnetic and magnetocaloric properties of $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{0.98}\text{Cr}_{0.02}\text{O}_3$, manganite[J]. Applied Physics A, 2016, 122(3): 1-6.

[2] 王金磊, 钱军民, 李波, 等. 酰氯化分离-电感耦合等离子体质谱法测定高纯铬中的痕量杂质元素[J]. 光谱学与光谱分析, 2017, 37(9): 2896-2899.

WANG Jin-lei, QIAN Jun-min, LI Bo, et al. Chloroformylation-separation of matrix and determination of trace impurities in high purity chromium by ICP-MS[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2017, 37(9): 2896-2899.

[3] Becker J S, Pickhardt C, Dietze H J. Determination of trace elements in high-purity platinum by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry using solution calibration[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2001, 16(6): 603-606.

[4] 刘元元, 胡净宇. 辉光放电质谱法测定棒状高纯镁中 12 种杂质元素[J]. 冶金分析, 2018, 38(4): 16-21.

LIU Yuan-yuan, HU Jing-yu. Determination of twelve impurities in high-purity pin-shaped magnesium by glow discharge mass spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2018, 38(4): 16-21.

[5] 杨海岸, 罗舜, 刘英波, 等. 辉光放电质谱法测定高纯锌中痕量杂质元素[J]. 云南冶金, 2017(2): 126-131.

YANG Hai-an, LUO Shun, LIU Ying-bo, et al. The determination on trace impurity element in high purity zinc by

glow-discharge mass spectrometry[J]. Yunnan Metallurgy, 2017(2): 126-131.

[6] Matschat R, Hinrichs J, Kipphardt H. Application of glow discharge mass spectrometry to multielement ultra-trace determination in ultrahigh-purity copper and iron; a calibration approach achieving quantification and traceability [J]. Analytical and bioanalytical chemistry, 2006, 386(1): 125-141.

[7] Plotnikov A, Pfeifer J, Richter S, et al. Determination of major nonmetallic impurities in magnesium by glow discharge mass spectrometry with a fast flow source using sintered and pressed powder samples[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2014, 406(29): 7463-7471.

[8] 胡芳菲, 王长华, 李继东. 直流辉光放电质谱法测定高纯氧化镧中 25 种杂质元素[J]. 冶金分析, 2014, 34(3): 24-29.

HU Fang-fei, WANG Chang-hua, LI Ji-dong. Determination of twenty-five impurity elements in high purity lanthanum oxide by direct current glow discharge mass spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2014, 34(3): 24-29.

[9] 张见营, 李昕霓, 周涛, 等. 脉冲-辉光放电质谱法测量稀土合金中的关键元素[J]. 分析化学, 2018(5): 757-764.

ZHANG Jian-ying, LI Xin-ni, ZHOU Tao, et al. Measurement of key elements in rare earth alloy by pulsed glow discharge mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2018(5): 757-764.

[10] Liang F, Jun-cai M, Shu-yun S. Determination of trace impurity elements in MnZn ferrite powder by direct current glow discharge mass spectrometry[J]. Journal of Central South University, 2018, 25(7): 1590-1597.

[11] 钱荣, 斯琴毕力格, 卓尚军, 等. 辉光放电质谱新方法分

- 析颗粒状金属钨[J].分析化学,2011,39(5):700-704.
- QIAN Rong, Siqinbilige, ZHUO Shang-jun, et al. Analysis of particle hafnium by direct current glow discharge mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2011, 39(5): 700-704.
- [12] 赵墨田,曹永明,陈刚,等.无机质谱概论[M].北京:化学工业出版社,2006.
- [13] Klingler J A, Harrison W W. Glow discharge mass spectrometry using pulsed dual cathodes[J]. Analytical Chemistry, 1991, 63(24): 867-872.
- [14] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 4702.6—2016 金属铬 铁、铝、硅和铜含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- [15] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 4702.15—2016 金属铬 铅、锡、铋、锑、砷含量的测定 等离子体质谱法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.

Discussion on sample preparation method for analysis of granular high-purity chromium by glow discharge mass spectrometry

SHAO Qiu-wen^{1,2}, HU Jing-yu^{*1,2}, HOU Yan-xia^{1,2}, YANG Guo-wu^{1,2}, JIA De-jian³

(1. Central Iron & Steel Research Institute, Beijing 100081, China; 2. NCS Testing Technology Co., Ltd., Beijing 100081, China; 3. Ruishenbao Analytical (Shanghai) Co., Ltd., Shanghai 200237, China)

Abstract: In order to establish the determination method of trace elements in granular high-purity chromium by glow discharge mass spectrometry (GD-MS), the preparation scheme of granular high-purity chromium samples was systemically studied. Various grinding methods and pressing schemes were compared. The signal intensity of matrix chromium in high purity chromium samples prepared under different experimental conditions (including particle size, mould and pressure) was investigated with different discharge parameters. The experimental results showed that the forming effect of sample was good when the sample granularity was 100-mesh (150 μm) and the aluminum cup mould was pressed at 75 t pressure. Moreover, the corresponding signal intensity of matrix chromium had good linear relationship with discharge voltage, discharge gas flow and pulse duration. The maximum signal intensity was higher than 5×10^{10} cps, which was satisfactory. In experiments, 50-100 g of samples were automatically ground by a grinder for 1 minute, and the yield of 100-mesh (150 μm) sample was more than 90%. Therefore, this method was adopted for sample preparation. The granular high-purity chromium sample was prepared according to the experimental method and then determined by GD-MS. The found results of trace elements were consistent with those obtained by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES), inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and atomic absorption spectroscopy (AAS). For ten impurity elements with content level at $\mu\text{g/g}$ (including Na, Al, Si, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Ni and Cu), the relative standard deviations (RSD, $n=7$) were in range of 0.80%-11.6%. For three impurity elements with content level at ng/g (including Mo, Sb and Pb), the RSDs were in range of 3.7%-13.6%. The proposed method provided a reliable experimental scheme for the further study of all-element analysis and purity analysis of granular high-purity chromium samples.

Key words: glow discharge mass spectrometry (GD-MS); granular sample; high purity chromium; sample preparation