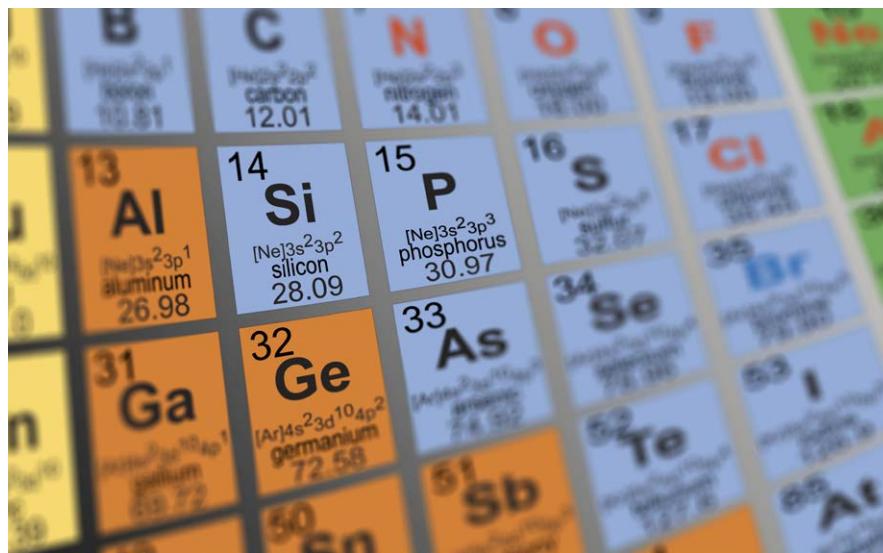


使用 Agilent 8900 ICP-MS/MS 测定超低含量的磷、硫、硅和氯

应用简报 半导体

作者

Kazumi Nakano,
安捷伦科技公司，日本



前言

在多种用于无机分析的仪器中，四极杆 ICP-MS (ICP-QMS) 是一种灵敏度极高且应用范围极广的分析工具。灵敏度接近每秒 10 亿次计数/ppm (1 G cps/ppm)，背景信号通常小于 1 cps。其最新型号对元素周期表中的大多数元素都能达到 ppq (ng/L) 级检测限 (DL)。对于质量高于 80 amu 的元素，易于实现其最低检限；而由于多原子干扰造成的质谱重叠，一些质量较轻的元素处于痕量水平时难以被测量到。ICP-QMS 可以利用低温等离子体和碰撞/反应池等方法来解决这一背景干扰的问题，已在许多应用中取得了成功。



Agilent Technologies

最近，串联四极杆 ICP-MS (ICP-MS/MS) 的问世显著提高了反应池方法的可靠性和性能，采用双质量过滤器 (MS/MS) 控制反应池中的化学反应。现在，分析人员能够通过可控的有效方式解决多种元素的干扰问题 [1]。

安捷伦推出第二代 ICP-MS/MS 仪器 Agilent 8900 串联四极杆 ICP-MS，进一步改进了 MS/MS 模式下的反应池运行。本简报描述了采用 8900 ICP-MS/MS 对一些 ICP-MS 难以分析的元素：磷 (P)、硫 (S)、硅 (Si) 和氯 (Cl) 的分析性能。这些元素的第一电离势相对较高，这会降低电离度，从而削弱分析物的信号。此外，等离子体、溶剂和基质的多原子离子的干扰会导致背景信号升高，使低含量的分析测定更加困难。随着 ICP-MS 技术的发展，同时测量高纯化学品和材料内的难测元素与常规元素的需求和期望日益增长。本文展示了对四种元素相关干扰进行控制的详细方法，包括 P、S、Si 和 Cl 在超纯水 (UPW) 中的背景等效浓度 (BEC) 和检测限，以及 P、S 和 Si 在最高纯度过氧化氢 (H_2O_2) 中的检测限。

实验部分

仪器

所有测量均采用 Agilent 8900 ICP-MS/MS (#200，半导体分析配置)。进样系统包括 PFA 同心雾化器、石英雾化室和炬管、以及铂接口锥。该款 8900 #200 ICP-MS/MS 配备了新型氩气流量控制系统，能够最大程度减少来自气路组件的硫和硅污染。

全程采用常规的热等离子体条件。采用含 Li、Y、Ce 和 Ti 的安捷伦 1 ppb 调谐溶液对提取透镜电压进行优化，使其灵敏度达到最佳。运行和调谐参数列于表 1。

表 1. Agilent 8900 ICP-MS/MS 运行参数

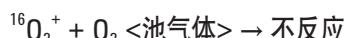
参数	单位	值
RF 功率	W	1500
取样深度	mm	8.0
载气流速	L/min	0.70
尾吹气流速	L/min	0.52
提取透镜 1	V	4.0
提取透镜 2	V	-210
Omega 透镜电压偏差	V	-80
Omega 透镜	V	8.0

方法和反应池调谐

基于之前的研究，使用氧气 (O_2) 质量转移模式分析 P 和 S [2]，使用氢气 (H_2) 原位质量模式测定 Si，使用 H_2 质量转移模式测定 Cl [3]。对各个分析物分别采用以下反应去除主要干扰：

在氧气质量转移模式下测定硫

$^{16}\text{O}_2^+$ 对 S 的主要同位素 $^{32}\text{S}^+$ 在 m/z 32 处产生了强烈的多原子干扰，其去除方法是通过 O 原子的加成反应使 S^+ 远离干扰离子 O_2^+ 进行检测。 S^+ 与 O_2 池气体很容易生成产物离子 SO^+ ，该离子在 M + 16 amu 测量处不受干扰（主要的同位素产物离子 $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^+$ 为 m/z 48），如以下方程所示：



在氧气质量转移模式下测定磷

类似的质量转移方法用于测量 P，以 PO^+ 的形式测量。P 的原位质量 (m/z 31) 会受到来自 $^{14}\text{N}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ 、 $^{15}\text{N}^{16}\text{O}^+$ 和 $^{14}\text{N}^{17}\text{O}^+$ 的强烈背景干扰。这些背景多原子离子干扰可通过 P^+ 与 O_2 池气体反应加以避免，将 P^+ 从干扰离子处转移，作为 PO^+ 子离子在 m/z 47 处测量：

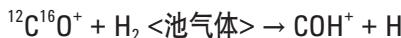


表 2. 与反应池模式相关的调谐参数

参数	单位	O ₂ 质量转移	H ₂ 原位质量	H ₂ 质量转移
元素		³¹ P, ³² S	²⁸ Si	³⁵ Cl
质量对	(Q1 → Q2)	(31 → 47), (32 → 48)	(28 → 28)	(35 → 37)
反应池气体		O ₂		H ₂
流速	mL/min	0.41		5.0
OctpBias	V	-3		-18
KED	V	-8		0
轴向加速	V	1		0
反应池出口电压	V	-90		-70
偏转电压	V	8		-6
板偏置电压	V		-60	

在氢气原位质量模式下测定硅

采用 H₂ 池气体对 Si 进行原位质量测量，这是因为在 m/z 28 处对主要的 Si 同位素产生干扰的 ¹⁴N₂⁺ 和 ¹²C¹⁶O⁺ 容易与 H₂ 进行反应，但 Si⁺ 却不与 H₂ 进行反应。于是，N₂⁺ 和 CO⁺ 干扰通过反应被去除，而 ²⁸Si⁺ 能不受干扰地以原位质量进行测量：



在氢气质量转移模式下测定氯

Cl 在低浓度时难以使用 ICP-MS 进行分析，它是一种很常见的污染物，广泛存在于实验室试剂中。此外，它的第一电离势能高达 12.967 eV，比其他任何通常测量的元素都要高，这意味着 Cl 很难被电离，所以 Cl⁺ 测量的灵敏度极低。分析低浓度 Cl 的另一个难点是 ¹⁶O¹⁸O¹H⁺ 在 m/z 35 处对主要 Cl 同位素产生多原子干扰。不过，这种 O₂H⁺ 重叠的干扰可以通过测量 Cl 加氢反应的子离子 ClH₂⁺ 来有效去除，Cl 与 H₂ 反应气进行连续反应后生成子离子：



在所有这些方法中，Agilent 8900 ICP-MS/MS 在 MS/MS 模式下操作（其中 Q1 和 Q2 都起着质量过滤器的作用），确保只检测到目标离子或子离子。MS/MS 意味着潜在的重叠离子都被排除在碰撞/反应池之外，因此化学反应能够始终可控地、按我们预计地那样进行，哪怕样品中还存在其他基质元素或分析物。例如，在 m/z 48 处测量 ³²S¹⁶O⁺ 子离子时，该子离子的质量可能与其他离子例如 ⁴⁸Ca⁺、⁴⁸Ti⁺ 和 ³⁶Ar¹²C⁺ 发生重叠，幸亏这些离子已经被 Q1 排除。这就是 ICP-MS/MS 的反应模式性能比 ICP-QMS 更出色的主要原因，而 ICP-QMS 在碰撞/反应池之前没有质量过滤这一步。

8900 #200 仪器的 ORS⁴ 碰撞/反应池配备了专门的装置使用轴向加速电压，可有效提高在 O₂ 质量转移方法下测定 P 和 S 的灵敏度。通过吸取每个元素的 1 ppb 标准溶液，对每个模式的反应池参数都分别进行了优化。反应池的调谐参数列于表 2。

试剂

P、S 和 Si 的标准溶液使用购自 SPEX CertiPrep（美国新泽西）的单个元素标样经过超纯水依次稀释进行制备。超纯水由 ORGANO Corp（日本东京）提供。Cl 标样使用购自和光纯药工业株式会社（日本大阪）的高纯 HCl 制备。最高纯度的 H₂O₂ TAMAPURE-AA-10 购自 TAMA Chemicals Co Ltd（日本神奈川）。将校准标样直接加标到未稀释的 H₂O₂ 中。分析 Cl 时使用 1% TMAH 碱液进行冲

洗，将之前的样本彻底冲刷干净，防止交叉污染。所有的移液枪头、样品瓶和溶剂瓶都使用稀释的高纯酸彻底清洗，并在使用之前用超纯水冲洗。

结果与讨论

对 ICP-MS/MS 进行分析前准备，吸入 1% HNO₃ 溶液过夜以便彻底清洗进样系统。运行等离子体几小时也有助于消除氩气管线中的任何污染。将 P、S 和 Si 在一批中进行测量，而将 Cl 单独一批进行分析，因为要用碱性溶液冲洗仪

器之后才能准确测定 Cl。图 1 和图 2 分别展示了四种元素在超纯水中的校准曲线以及 P、S 和 Si 在 H₂O₂ 中的校准曲线，均采用标准加入法 (MSA) 测定。Cl 在 H₂O₂ 样本中的背景含量太高，无法精确分析到加标量水平的 Cl。

两种样本基质中的所有元素都在低 ppb 和亚 ppb 浓度范围线性良好。每个元素的检测限为对空白样品重复测量 10 次，取标准偏差的 3 倍，每个元素的积分时间为 1 秒。结果汇总在表 3 中。

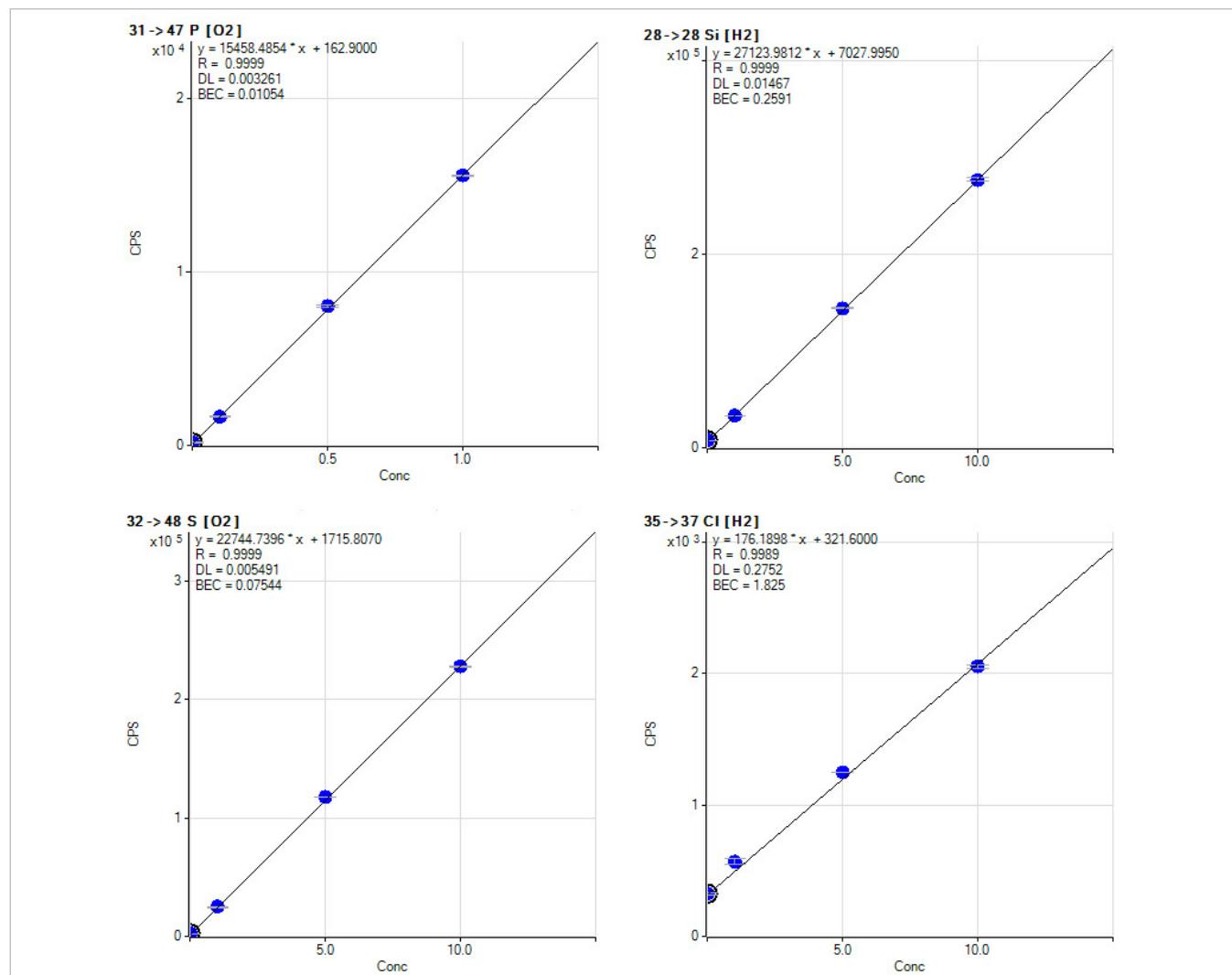


图 1. 超纯水中的 P、S、Si 和 Cl 的校准曲线。所有数值的单位为 ug/L (ppb)

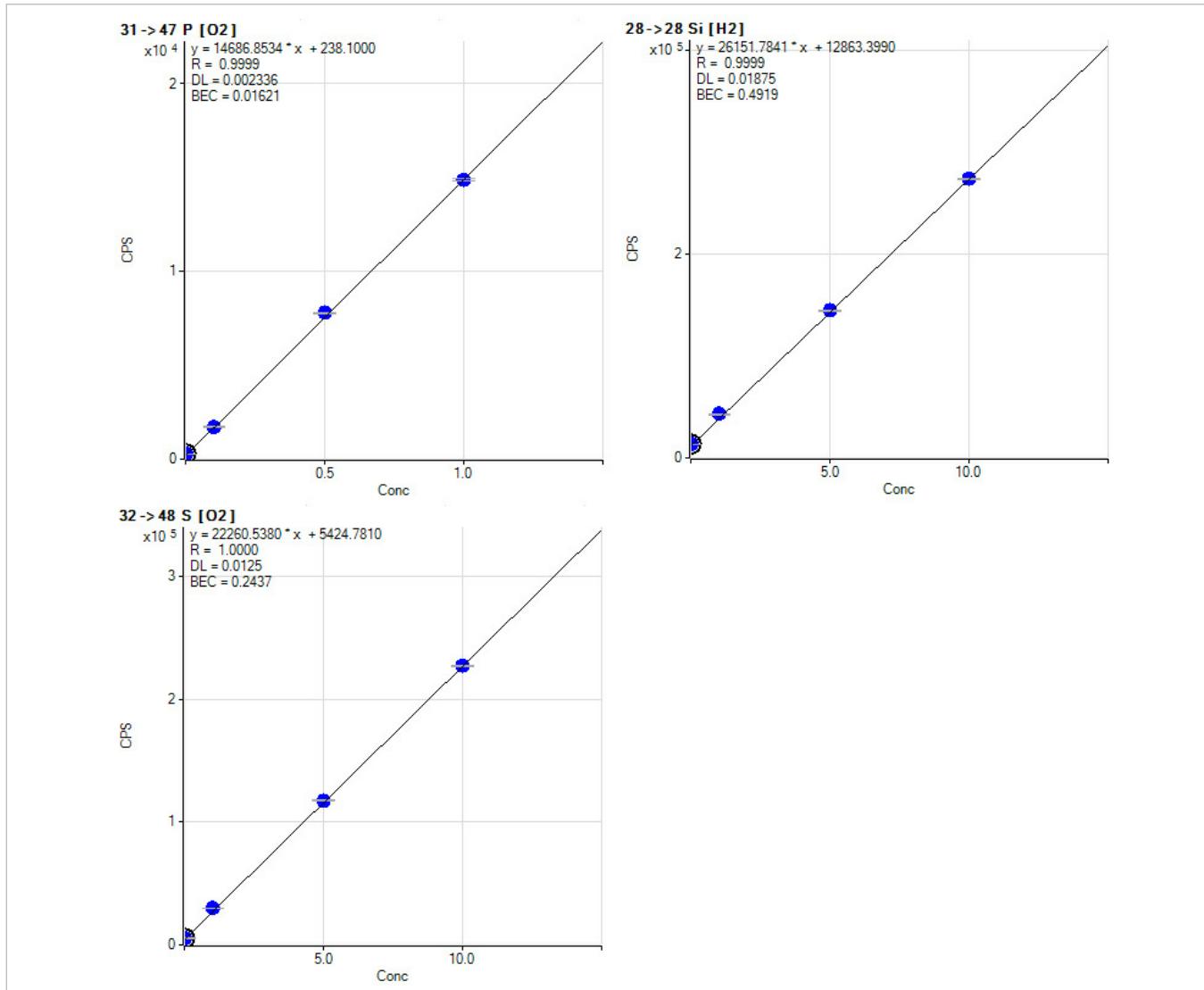


图 2. P、S 和 Si 在 H_2O_2 中的校准曲线

表 3. 超纯水中的 P、S、Si 和 Cl 的 BEC 和 DL, 最高纯度的 H_2O_2 中的 P、S 和 Si 的 BEC 和 DL

元素	P (ppt)		S (ppt)		Si (ppt)		Cl (ppb)	
	BEC	DL	BEC	DL	BEC	DL	BEC	DL
UPW	10.5	3.3	75.4	5.5	259	14.7	1.83	0.28
H_2O_2	16.2	2.3	244	12.5	492	18.8		

结论

Agilent 8900 ICP-MS/MS 采用 O_2 和 H_2 池气体的 MS/MS 模式分析, 成功解决了超纯水中非金属杂质 P、S、Si 和 Cl 以及 H_2O_2 中非金属杂质 P、S 和 Si 的光谱干扰问题。该分析结果体现了第二代 ICP-MS/MS 对挑战性元素的超强分析性能, 实现了超纯水中四种元素分析截至目前报道过的最低 BEC。

参考文献

1. Agilent 8800 ICP-MS/MS 应用手册, 2015,
5991-2802CHCN
2. S. D. Fernández, N. Sugiyama, J. R. Encinar and A. Sanz-Medel, Triple Quad ICP-MS (ICP-QQQ) as a New Tool for Absolute Quantitative Proteomics and Phosphoproteomics, *Anal. Chem.*, 2012, 84, 5851-5857
3. N. Sugiyama, 使用 Agilent 8800 电感耦合等离子体串联质谱仪分析 NMP 中痕量的硫、磷、硅和氯, 安捷伦应用简报, 2013, 5991-2303CHCN

查找当地的安捷伦客户中心:

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线:

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们:

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价:

www.agilent.com/chem/erfq-cn

www.agilent.com

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本资料中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司, 2016

2016年6月1日, 中国出版

出版号: 5991-6852CHCN



Agilent Technologies