

具有高盐样品进样系统附件的安捷伦 7500cx ICP-MS 测定高纯偏钨酸铵中的 21 种痕量杂质

应用报告

半导体

作者

陈立芹，荆焱，陈登云
安捷伦科技（上海）有限公司
上海外高桥保税区英伦路 412 号
中国，上海，200131

Yan Zhou
中国厦门钨业股份有限公司
厦门海沧投资开发区
中国，厦门，361026

摘要

本研究建立了采用带有高盐样品进样(HMI)系统的 Agilent 7500cx 型 ICP-MS, 测定高纯偏钨酸铵 (APT) 中 21 种痕量元素的方法。该方法简单、实用、可靠。HMI 是专为含高总溶解固体量 (TDS) 的浓缩样品而设计的一种新型进样装置。对使用不同 APT 样品消解方法获得的结果进行了比较, 结果表明, 使用 4% H₂O₂ 加热溶解的方法减少了对难分析元素比如磷和硅的干扰物的形成。使用 HMI 装置的超强模式直接分析了总溶解固体量为 1% 的 APT 样品。检测结果采用标准加入法(MSA)进行校准。采用 Agilent 7500cx 型 ICP-MS 标准配置的八极杆反应池系统 (ORS), 消除对易受干扰元素(如 Ca、K、Fe、Si)的干扰。该方法分析周期 (包括样品制备和分析时间) 较短, 适合于进行现场分析。



Agilent Technologies

引言

偏钨酸铵（APT）是半导体和电子工业中生产三氧化钨以及金属钨的一种重要的中间产品。元素杂质会严重影响这些材料的性质 [1]，因此必须对其制造所用的任何中间产品以及原材料本身的杂质含量进行评估。其中有意义的元素包括 Na, K, Ca, Fe, Si, P 和 S。

高纯钨的传统分析技术是石墨炉原子吸收光谱（GFAAS），火焰原子吸收光谱（FAAS）以及电感耦合等离子体发射光谱（ICP-OES）[1-6]。但是通过这些方法直接测定高纯钨，都因存在严重的基体干扰而受到限制。一些将分析物与基体分离的方法，比如离子交换、液-液萃取和共沉淀的方法已有研究报道[1-6]，但这些消除基体的方法费时、工作量大，而且成本高。而且也增加了污染风险以及重要痕量元素的损失。因此，需要建立一种分析高纯钨中痕量杂质的更为有效、可靠的方法。

ICP-MS 和其它传统的分析技术相比，具有超强的灵敏度和低检出限，因此常常用于高纯物质的测试。不过，这类应用对于常规 ICP-MS 来讲，也存在着一定的挑战，原因是：

- 高纯基体（TDS > 0.1%）样品沉积在接口锥上，导致信号漂移和不稳定
- 在样品制备或稀释过程中，可能会受到一些常量元素，比如 Na, K, Al, Ca 和 Fe 的污染；样品稀释的同时也降低了检出限。
- K, Ca, Fe, Si, P 和 S 的分析受到严重干扰
 - 来自 ArH⁺, Ar⁺, ArO⁺, N₂⁺, O₂⁺ 和 NOH⁺ 的多原子离子干扰
 - 来自接口锥的元素比如 Li 和 Na 的记忆效应

安捷伦高盐样品进样（HMI）系统专为高基体样品而设计。首次实现了将高 TDS (>1%) 样品引入 Agilent HMI/ICP-MS，而不会引起信号漂移的问题[7]。HMI 通过气溶胶气体稀释的途径，增加

了样品在等离子体中心通道的有效解离，改善了电离效率。气溶胶稀释减少了传输到等离子体的样品量，这就意味着也减少了到达等离子体的溶剂蒸汽（通常是水）的量。需要解离的水越少，等离子体的温度就越高，因此等离子体就更为有效（CeO⁺/Ce⁺比值降低到< 0.2%）。此外，安捷伦 7500 系列 ICP-MS 的八极杆反应系统（ORS）应用简单、通用的条件就可以有效地消除多原子干扰。这两种优势技术的结合，是在常规、准确地检测过程中，提高 ICP-MS 应对高且多变基体样品能力的关键。

本研究采用配置 HMI 的 Agilent 7500cx ICP-MS，建立了测定高纯 APT 中 21 种痕量金属杂质的新方法。该方法适用于 APT 生产线的质量控制、认证和评价。

实验

试剂

- 过氧化氢 H₂O₂（微电子级）；氢氧化铵 NH₄OH（微电子级）；超纯水（18.2 MW）
- 标准储备溶液：10 μg/mL 混合标准溶液，包括 Na, Mg, Al, K, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, As, Cd 和 Pb（安捷伦部件号 8500-6940）
- 7500 系列 PA 调谐溶液 2，包括 10 μg/mL Mo, Sn, Sb 和 5.0 μg/mL Ti（安捷伦部件号 5188-6524）
- 1,000 μg/mL S 标准溶液（高纯标样，美国 Charleston, SC）
- 1,000 μg/mL P 标准溶液（高纯标样，美国 Charleston, SC）
- 1,000 μg/mL Si 标准溶液（高纯标样，美国 Charleston, SC）
- 100 μg/mL 混合内标溶液，包括 ⁶Li, Sc, Ge, Rh, In, Tb, Lu 和 Bi（安捷伦部件号 5188-6525）

仪器设备

本研究全部采用配有一个新的 HMI 附件的 Agilent 7500cx ORS ICP-MS。操作参数见表 1。ORS 分别在无气体模式和氢气模式下工作，其模式按照目标分析元素进行自动切换。 H_2 反应模式用以消除那些来自等离子体的强干扰，比如 $^{14}N_2^+$ 和 $^{12}C^{16}O^+$ 对 $^{28}Si^+$; $^{38}Ar^{1}H^+$ 对 $^{39}K^+$; $^{40}Ar^+$ 对 $^{40}Ca^+$; 以及 $^{40}Ar^{16}O^+$ 对 $^{56}Fe^+$ 。其它所有元素都采用无气体模式分析。

样品制备

用中国厦门钨业股份有限公司提供的 APT 样品作为质量控制样品。样品中金属含量的参考值是经传统方法（包括 UV-Vis, AAS, Arc-AES 和 GD-MS）检测得到结果的综合值。

ICP-MS 分析 APT 样品的制备：称取 0.500 g APT 样品于聚丙烯容器中，加入大约 40 mL 4% NH_4OH 溶液（或 4% H_2O_2 ），在 80 °C 水浴中加热，直到所有固体溶解（大约 15 min）。冷却至室温后，加入 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的内标溶液（ISTD）50 μL ，加入 4% NH_4OH （或 4% H_2O_2 ）溶液至总重量为 50.00 g。该最终溶液中，APT 样品的稀释倍数是 100，TDS 大约 1%，内标浓度为 10.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

校准曲线

采用标准加入法（MSA）进行分析。将含 Na, Mg, Al, K, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, As, Cd, Mo, Sn, Sb 和 Pb 的校准储备溶液（其浓度为 0, 10, 20, 40 和 60 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ），直接加入到随机选择的 1% APT 溶液中。Ti 加入的浓度分别是 0, 5, 10, 20, 30 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，Si 和 P 加入的浓度是 0, 20, 40 和 80 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。采用基于质量内插法的虚拟内标（VIS）校正方法。用仪器内置的软件功能将标准加入校准法转换成内标校准法。所有其它 APT 样品中的痕量金属元素含量都用该内标法确定。所得的浓度值已乘了稀释因数。

结果与讨论

样品消解

APT 溶于 NH_4OH 和 H_2O_2 ，不溶于酸和水。4% 的氢氧化铵溶液常作为 APT 消解的首选，但是 NH_3 会引起 N 基多原子对 ^{28}Si (NN^+) 和 ^{31}P (NOH^+) 的干扰，因此选择 4% H_2O_2 作为消解介质。

*VIS 是安捷伦 ICP-MS 化学工作站以及新的 MassHunter 软件所独有的特性，它允许用户在任何一个质量处，定义一个质量内插内标法（ISTD），用以消除内标和分析元素之间的质量差别所引起的误差。经 ISTD 法校准的结果更为准确。

表 1. Agilent HMI/7500cx ICP-MS 操作条件

参数	设置	参数	设置
采样锥和截取锥	镍	等离子体条件	超强型
雾化器	200- $\mu\text{L}/\text{min}$ PFA 微流	气溶胶减少水平	高
射频功率	1600 W	采样深度	10 mm
等离子体气	15.0 L/min	积分时间	1 s
载气	0.38 L/min	重复次数	3
HMI 稀释气	0.64 L/min	样品提升速率	0.4 mL/min
S/C 温度	2.0 °C	反应气 (H_2)	4.0 mL/min

表2. 分别采用4% NH₃和4% H₂O₂消解法制备的APT样品的浓度(已换算为固体样品含量)比较(单位: mg/kg)

元素	模式	APT05 (NH ₃)	APT05 (H ₂ O ₂)	参考值	APT06 (NH ₃)	APT06 (H ₂ O ₂)	参考值
23 Na	无气体	1.9	—	1.9	2.3	—	2.1
24 Mg	无气体	0.02	0.13	< 1	0.09	0.29	< 1
27 Al	无气体	0.03	0.09	< 5	0.04	0.23	< 2
28 Si	H ₂	0.99	0.26	< 4	0.80	2.0	< 4
31 P	无气体	—	1.7	1.6	—	1.1	1.0
39 K	H ₂	4.5	3.1	4.9	5.1	4.7	5.0
40 Ca	H ₂	0.52	0.23	< 1	0.55	0.56	< 3
47 Ti	H ₂	0.00	0.02	< 1	0.00	0.10	< 2
51 V	无气体	0.001	0.013	< 1	0.02	0.02	< 1
52 Cr	H ₂	0.07	0.03	< 1	0.04	0.05	< 1
55 Mn	H ₂	0.008	0.012	< 1	0.01	0.14	< 1
56 Fe	H ₂	0.001	0.24	< 2	0.015	0.17	< 2
59 Co	H ₂	0.01	0.00	< 1	0.01	0.01	< 1
60 Ni	无气体	0.07	0.03	< 2	0.38	0.04	< 3
63 Cu	无气体	1.1	1.2	1.5	1.2	1.3	1.6
75 As	无气体	2.8	2.8	< 5	1.2	1.5	< 5
95 Mo	H ₂	11	10	11.6	9.0	8.5	9.1
111 Cd	无气体	0.010	0.007	< 1	0.000	0.010	< 1
118 Sn	无气体	2.2	2.0	2.1	1.4	1.3	1.9
121 Sb	无气体	0.10	0.058	0.2	2.6	2.0	2.3
208 Pb	无气体	0.09	0.10	< 1	0.09	0.13	< 1

用NH₄OH和H₂O₂制备的APT溶液直接用HMI/ICP-MS进行分析。主要杂质包括Na、K、Mo、Cu、Sn和Sb(表2)。结果表明,采用4% NH₃和4% H₂O₂这两种消解方法得到的结果与参考值都吻合良好。但用ORS消除N干扰(NO⁺干扰P)的同时,P的检出限也有小量的变差。为了降低这种风险,采用4% H₂O₂消解APT。

干扰的消除

7500cx的特点是其ORS碰撞/反应池能消除对一些感兴趣元素分析的干扰。ORS在H₂模式下能消除多原子对Si、K、Ca、Cr和Fe的干扰。

方法的检出限

对一个APT样品(而不是测量试剂空白)重复测定7次,计算了方法的方法检出限。由基体得到的方法检出限结果更能代表该方法的实际检出限值。方法检出限超过了APT产品的工业要求规范(表3右栏),满足APT产品常规分析。

样品分析

用建立的HMI/ICP-MS新方法分析了6个高纯APT参考样品,结果列于表3。主要杂质的结果,比如Na、P、K、As、Mo、Sn和Sb

表3. 偏钨酸铵的 HMI/ICP-MS 分析结果和参考值的比较(CSAPTO 是 APT 的工业要求规范,所有单位: mg/kg)

元素	APT457	参考值	APT045	参考值	APT577	参考值	98353	参考值	APT05	参考值	APT06	参考值	方法检出限	CSAPTO
23 Na	2.9	2.5	3.0	1.8	3.1	2.8	—	—	—	1.9	—	2.1	—	—
24 Mg	0.24	< 1	0.024	< 1	0.12	< 1	0.13	—	0.13	< 1	0.29	< 1	0.01	< 7
27 Al	0.12	< 1	0.057	< 1	0.10	< 1	0.18	—	0.096	< 5	0.23	< 2	0.06	< 5
28 Si	0.90	< 4	0.42	< 3.5	0.53	< 3	0.78	—	0.26	< 4	2.0	< 4	0.4	< 10
31 P	2.6	2.2	3.4	3.6	4.7	5	7.1	6.4	1.7	1.6	1.1	1.0	0.4	< 7
39 K	4.6	< 6.9	3.2	< 5.7	5.1	< 7.2	4.0	—	3.1	4.9	4.7	5.0	0.5	< 10
40 Ca	0.12	< 2	0.046	< 2	0.11	< 2	0.26	—	0.23	< 1.3	0.56	< 3	0.05	< 10
47 Ti	0.04	< 1	0.049	< 1	0.043	< 1	0.04	—	0.021	< 1	0.10	< 2	0.04	< 10
51 V	0.007	< 1	0.039	< 1	0.007	< 1	0.005	—	0.013	< 1	0.02	< 1	0.002	< 10
52 Cr	0.014	< 1	0.013	< 1	0.015	< 1	0.037	—	0.025	< 1	0.05	< 1	0.01	< 10
55 Mn	0.12	< 1	0.021	< 1	0.12	< 1	0.10	—	0.012	< 1	0.14	< 1	0.003	< 10
56 Fe	0.08	< 2	0.13	< 2	0.087	< 2	0.13	< 2	0.24	< 2	0.17	< 2	0.03	< 10
59 Co	0.003	< 1	0.002	< 1	0.03	< 1	0.024	< 1	0.00	< 1	0.01	< 1	0.001	< 10
60 Ni	0.20	< 2	0.013	< 2	0.20	< 2	0.13	< 2	0.028	< 2	0.04	< 3	0.003	< 7
63 Cu	0.14	0.1	0.14	< 0.1	0.14	< 0.2	0.71	—	1.2	1.5	1.3	1.6	0.09	< 3
75 As	3.5	4.3	3.5	3	3.5	4	3.5	—	2.8	< 5	1.5	< 5	0.09	< 10
95 Mo	9.1	7.9	5.8	7.2	9.1	9.4	11	—	10	11.6	8.5	9.1	0.7	< 20
111 Cd	0.006	< 1	0.005	< 1	0.006	< 1	0.008	< 1	0.007	< 1.5	0.01	< 1	0.004	—
118 Sn	< DL	< 0.1	< DL	< 0.1	< DL	< 0.1	0.49	—	2.0	2.1	1.3	1.9	0.07	< 1
121 Sb	< DL	< 0.2	< DL	< 0.2	< DL	< 0.2	0.004	—	0.058	0.2	2.0	2.3	0.1	< 8
208 Pb	0.11	< 0.2	0.10	< 0.2	0.11	< 0.2	0.14	—	0.10	< 1	0.13	< 1	0.007	< 1

和参考值很吻合。痕量杂质的 ICP-MS 方法检出限结果远远低于那些传统技术, 这体现了 HMI/7500cx 在该项应用方面的优势。

仪器稳定性

将一个 1% APT 样品加入 40 μg/kg 的多元素标准连续分析 2 小时 (相当于连续测定 25 个样品), 测试了方法的短期稳定性。在此期间仪器稳定性良好, 相对标准偏差 (RSD%) 一般小于 5.0%, 除了 ⁵⁶Fe < 5.7% (可能是因为氢气反应气中存在氧杂质)。图 1 是归一化的稳定性曲线, 没有用 ISTD 校正 (为了突出 HMI 的有效性)。对于如此高基体样品中存在的元素具有这么好的稳定性, 证明了该方法适合于进行常规分析。

结论

本研究建立了一个常规检测高纯 APT 中元素杂质的实用、灵敏的新方法, 该方法采用配备新型高盐样品进样装置 (HMI) 的 Agilent 7500cx ICP-MS。样品用 4% H₂O₂ 经过一个简单快速的消解流程后, 将 TDS 为 1% 的 APT 样品溶液用 HMI 进样 ICP。有了这种新的进样方法, ICP-MS 就可以直接对高基体样品进行分析。2 小时稳定性实验表现良好, 表明该方法减少了接口锥上样品的沉积。

7500cx ICP-MS 的 ORS 消除了氩和基体对包括 Na, K, Ca, Fe, Si, P 和 S 在内的目标元素产生的干扰, 实现了在一个单一的方法中, 通过氢气模式和无气体模式对目标元素的分析, 该方法的检出限优于工业要求规范。

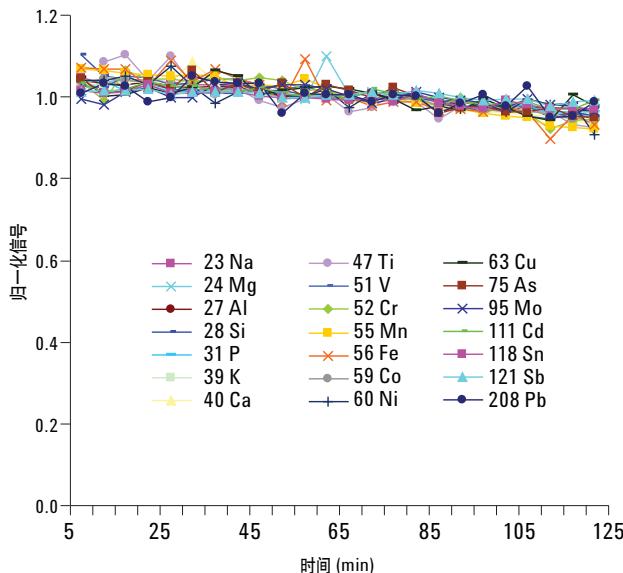


图1. 2小时连续运行测定1%的偏钨酸铵消解液加入40 μg/kg 多元素标准的短期稳定性（未采用内标校正）

本研究表明，新建立的 ICP-MS 检测方法能够满足 APT 样品常规分析对稳定性和灵敏度的要求，该方法可以替代用于 APT 样品分析的传统技术。

参考文献

1. Martin Hornung and Viliam Krivan, “横向加热石墨管的直接固体电热原子吸收光谱法测定高纯钨中的痕量杂质” *Anal Chem*, 1998, 70, 3444–3451
2. Peter Wilhartitz, Sabine Dreer, Robert Krismer, and Ortwin Bobleter, “在线离子色谱-ICP-AES 联用对钼和钨中的超痕量杂质的高效能分析” *Mikrochimica Acta*, 1997, 125, 45–52.
3. Ma Xiaoguo, Kuang Tongchun, and Liu Qianjun, “共沉淀电感耦合等离子体原子发射光谱法同时测定高纯钨酸钠中痕量金属杂质”， *Rare Metals*, 2004, 23(3), 193–196.
4. W. Saab, A. Sarda, and G. Cote, “水解之后和液-液萃取选择性除钨？” *Analytica Chimica Acta*, 1991, 248(1), 235–239
5. Yushuang Wu and Yuequn Yin. “标准加入原子吸收法测定钨及其化合物中的 K 和 Na”， *Fenxi Shiyanshi*, 2003, 22(2), 67–69.
6. V. Krivan and K. H. Theimer, “电热原子光谱、电感耦合等离子体原子发射光谱、电感耦合等离子体质谱以及全反射 X-射线荧光光谱对高纯钼和钨包括分析物-基体分离的痕量表征”， *Spectrochim Acta, Part B*, 1997, 52B(14), 2061–2076.
7. Naoki Sugiyama and Mina Tanoshima, “新产品！安捷伦高盐样品进样装置扩展了 ICP-MS 的分析能力”， *Agilent ICP-MS Journal*, 2007, 32, 2–3.

如需了解更多信息

有关我们产品和服务的更多信息，请登录我们的网站：www.agilent.com/chem/cn。

www.agilent.com/chem/cn

安捷伦对该文中的错误或与该装置、性能或本文的应用有关的偶然或间接的损害将不负有责任。

本文中的信息，说明及规格如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技公司, 2008
中国印刷
2008 年 10 月 16 日
5989-9376CHCN