



# 使用 Agilent 7500cs ICP-MS 分析用不同聚合物材料作为超纯水容器时超纯水中痕量金属的含量

应用

半导体

## 作者

Brad McKelvey, Shelley McIvor 和 Bill Wiltse  
Seastar Chemicals Inc.  
10005 McDonald Park Rd. PO Box 2219  
Sidney, BC, Canada V8L 3S8  
www.seastarchemicals.com

## 摘要

本研究的目的是找到一种经济有效的超纯水 (UPW) 储存方法。目标是找到一种低成本材料, 该材料不含在储存期间可能会渗入 UPW 的污染金属。本文展示了在短期和长期储存的 UPW 中分析特定金属时获得的结果。将低密度聚乙烯 (LDPE) 和高密度聚乙烯 (HDPE) 与 PTFE 全氟烷氧基聚合物树脂 (PFA) 和 PTFE 氟化乙丙烯 (FEP) 进行了比较。

## 前言

储存容器对样品或高纯度试剂的阳离子污染是分析实验室采用电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 进行超痕量金属分析时的关键考虑因素和主要挑战。通常, 较高的仪器空白和后续较高的检测限 (LOD) 和背景当量浓度 (BEC) 值都可以追溯到试剂/溶液杂质。

Seastar Chemicals Inc. (加拿大) 作为实验室市场的高纯度酸和氨生产商, 拥有 30 多年的丰富经验, 专

业从事 ppt 和亚 ppt 级多元素分析测定, 以用于高纯度试剂的质量控制。超纯水 (UPW) 的生产和储存是我们开展试剂蒸馏、实验室溶液/稀释液和痕量金属洁净室工作的关键基础。因此, Seastar 的研发重点主要包括材料浸出和分析, 用以改善产品储存。保持我们的产品在痕量金属方面的可靠品质需要化学惰性的工程材料, 这些材料应不含痕量金属或浸出的浓度在可接受水平。最近, 我们购置了 Agilent 7500cs, 得以继续研究 ICP-MS 分析的更低检测限, 以在全球范围内提供用于痕量金属分析的最高纯度的酸。

Seastar 的高纯度酸产品具有腐蚀性, 因此需要更昂贵的 PTFE 全氟烷氧基聚合物树脂 (PFA) 或 PTFE 氟化乙丙烯 (FEP) 进行储存和运输, 而聚乙烯已不适用。由于 UPW 相对惰性, 本研究重点展示了短期和长期储存后 UPW 中特定金属的分析结果, 对低成本的低密度聚乙烯 (LDPE) 和高密度聚乙烯 (HDPE) 与 PTFE PFA 和 PTFE FEP 进行了比较。

## 仪器与样品前处理

所有样品均采用 Agilent 7500cs ORS ICP-MS 进行分析。该仪器位于 1000 级洁净室内, 自动进样器直接置于超高效空气过滤器 (ULPA) 过滤的空气氛围中。分析前的所有样品处理均在 100 级或更高洁净标准的条件下进行。使用的所有试剂均为 Seastar Chemicals



Agilent Technologies

Baseline 品质。我们的许多客户在半导体应用中都会使用我们的产品；因此，Seastar 的质量控制洁净室处理和认证符合 SEMI 分析和回收指南。

ICP-MS 操作参数见表 1。

表 1. 7500cs ORS ICP-MS 操作参数

参数	冷等离子体模式	无气体和气体模式
RF 功率 (W)	640	1500
采样深度 (mm)	18	10
载气流速 (L/min)	0.7	0.8
补偿气流速 (L/min)	0.75	0.32
反应气流速 (mL/min)	0	0 (H <sub>2</sub> 为 6, He 为 5.2)
提取电压 1 (V)	-120	6
提取电压 2 (V)	-6	-50
QP 偏置电压 (V)	-5	-3 (H <sub>2</sub> 为 -12, He 为 -14)
Oct P 偏置电压 (V)	-20	-6 (H <sub>2</sub> 为 -17, He 为 -16)

本研究中所用的容器瓶为 Nalge Nunc International (Rochester, NY) 制造。容器瓶由原生树脂制成，不含颜料、添加剂或稳定剂。PTFE FEP 和 PTFE PFA 容器瓶使用 Seastar Chemicals Inc. 特有的树脂和条件制造。

用于分析的所有容器瓶均为 1 升容量，用于获得相当的表面积浸出。在本研究中，所有容器瓶都用肥皂和水清洗，以去除制造过程产生的表面灰尘，然后用去离子水彻底冲洗。预浸容器瓶采用稀释的高纯度酸填充，并在 50 °C 下储存两周，然后用去离子水彻底冲洗。所有样品前处理和数据采集均在 100 级或更高标准的洁净室条件下进行。

用 UPW 将每种聚合物容器瓶各填充六瓶（三瓶经预浸处理和三瓶未经浸出处理），并在室温下直立储存

21 天。从每个容器瓶中倾倒入 10 毫升试样，用硝酸酸化至 2% (v/v)，通过外部校准进行分析。然后将每个容器瓶用硝酸酸化至 2% (v/v)，并使其在室温下浸出 24 小时。通过外部校准再次分析少量试样。

## 结果与讨论

在初步研究中，储存在经预浸处理和未经浸出处理的容器瓶中的未酸化 UPW 具有与 2% v/v 高纯度硝酸相当的 BEC。这表明，在超纯水的 pH 下 (pH 5.2) 没有从聚合物中浸出金属。为了测试 pH 的影响，将相同的容器瓶用硝酸酸化至 2% (v/v) 并再次储存 24 小时。表 2 中的数据汇总了每种聚合物类型的平均结果。最常萃取出的元素为 Ca、Fe、Mg、Al 和 Cu。所有经预浸的 PTFE 容器瓶都不含可检测到的萃取物。经

预浸的 LDPE 仅检测出四种元素，均小于 10 ppt。经预浸的 HDPE 检测出了六种元素，其中 Ca 和 Al 含量较高。对于大多数应用，经预浸的 LDPE 容器是 UPW 和稀酸溶液的最具性价比的选择。

表 2. 超纯水酸化至 2% (v/v) HNO<sub>3</sub> 时未经浸出处理和经预浸处理的聚合物比较

H <sub>2</sub> 模式	LDPE				HDPE				PTFE PFA				PTFE FEP			
	未经浸出		经预浸		未经浸出		经预浸		未经浸出		经预浸		未经浸出		经预浸	
	均值/SD/ppt	均值/SD/ppt	均值/SD/ppt	均值/SD/ppt	均值/SD/ppt	均值/SD/ppt	均值/SD/ppt	均值/SD/ppt	均值/SD/ppt	均值/SD/ppt	均值/SD/ppt	均值/SD/ppt	均值/SD/ppt	均值/SD/ppt	均值/SD/ppt	
Ca 40	160	70	< 20		600	600	30	20	440	150	< 20	70	60	< 20		
Cr 52	< 3		< 3		< 3		< 3		< 3		< 3	< 3		< 3		
Fe 56	110	60	4	3	110	140	< 3		45	13	< 3	22	8	< 3		
Se 78	< 6		< 6		< 6		< 6		< 6		< 6	< 6		< 6		
Tl 205	< 0.3		< 0.3		< 0.3		< 0.3		< 0.3		< 0.3	< 0.3		< 0.3		
Bi 209	< 0.1		< 0.1		< 0.1		< 0.1		< 0.1		< 0.1	< 0.1		< 0.1		

He 模式	LDPE				HDPE				PTFE PFA				PTFE FEP			
	未经浸出		经预浸		未经浸出		经预浸		未经浸出		经预浸		未经浸出		经预浸	
	均值/SD/ppt	均值/SD/ppt	均值/SD/ppt	均值/SD/ppt	均值/SD/ppt	均值/SD/ppt	均值/SD/ppt	均值/SD/ppt	均值/SD/ppt	均值/SD/ppt	均值/SD/ppt	均值/SD/ppt	均值/SD/ppt	均值/SD/ppt	均值/SD/ppt	
Ti 48	< 0.8		< 0.8		4	3	2	2	1.3	0.3	< 0.8	< 0.8		< 0.8		
V 51	0.2	0.2	< 0.05		3	0.5	5	5	< 0.05		< 0.05	< 0.05		< 0.05		
Ni 58	< 4		< 4		< 4		< 4		7	9	< 4	6	2	< 4		
Co 59	0.2	0.1	< 0.07		0.1	0.1	0.08	0	1	0.2	< 0.07	6	2	< 0.07		
Zn 64	8	3	< 3		9	6	< 3		< 3		< 3	< 3		< 3		
Ga 71	< 0.3		< 0.3		< 0.3		< 0.3		< 0.3		< 0.3	< 0.3		< 0.3		
Ge 72	< 0.4		< 0.4		< 0.4		< 0.4		< 0.4		< 0.4	< 0.4		< 0.4		
As 75	< 0.8		< 0.8		< 0.8		< 0.8		< 0.8		< 0.8	< 0.8		< 0.8		
Sr 88	0.5	0.2	< 0.09		2	2	< 0.09		4	2	< 0.09	0.3	0.1	< 0.09		
Zr 90	< 0.2		< 0.2		< 0.2		< 0.2		5	1	< 0.2	< 0.2		< 0.2		
Nb 93	< 0.005		< 0.005		< 0.005		< 0.005		0.02	0	< 0.005	0.04	0	< 0.005		
Mo 98	< 0.2		< 0.2		< 0.2		< 0.2		1.4	0.8	< 0.2	1.2	0.6	< 0.2		
Cd 114	< 0.09		< 0.09		< 0.09		< 0.09		< 0.09		< 0.09	< 0.09		< 0.09		
Sn 120	< 0.5		< 0.5		2	2	< 0.5		< 0.5		< 0.5	< 0.5		< 0.5		
Sb 121	< 0.1		< 0.1		< 0.1		< 0.1		< 0.1		< 0.1	< 0.1		< 0.1		
Ba 138	2	2	0.3	0.3	8	5	< 0.1		2	1	< 0.1	0.7	0.5	< 0.1		
W 182	< 0.3		< 0.3		< 0.3		< 0.3		4	4	< 0.3	0.6	0.2	< 0.3		

表 2. 超纯水酸化至 2% (v/v) HNO<sub>3</sub> 时未经浸出处理和经预浸处理的聚合物比较 (续)

常规模式	LDPE				HDPE				PTFE PFA				PTFE FEP			
	未经浸出		经预浸		未经浸出		经预浸		未经浸出		经预浸		未经浸出		经预浸	
同位素	均值/SD/ppt		均值/SD/ppt		均值/SD/ppt		均值/SD/ppt		均值/SD/ppt		均值/SD/ppt		均值/SD/ppt		均值/SD/ppt	
Be 9	0.6	0.5	< 0.1		< 0.1		< 0.1		< 0.1		< 0.1		< 0.1		< 0.1	
B 11	< 30		< 30		< 30		< 30		< 30		< 30		< 30		< 30	
Au 197	< 5		< 5		< 5		< 5		< 5		< 5		< 5		< 5	
Pb 208	3	1	< 0.2		3	1	< 0.2		1.8	0.5	< 0.2		0.9	0.6	< 0.2	
Th 232	< 0.09		< 0.09		< 0.09		< 0.09		< 0.09		< 0.09		< 0.09		< 0.09	
U 238	< 0.08		< 0.08		< 0.08		< 0.08		< 0.08		< 0.08		< 0.08		< 0.08	

  

冷等离子体模式	LDPE				HDPE				PTFE PFA				PTFE FEP			
	未经浸出		经预浸		未经浸出		经预浸		未经浸出		经预浸		未经浸出		经预浸	
同位素	均值/SD/ppt		均值/SD/ppt		均值/SD/ppt		均值/SD/ppt		均值/SD/ppt		均值/SD/ppt		均值/SD/ppt		均值/SD/ppt	
Li 7	< 0.01		< 0.01		< 0.01		< 0.01		< 0.01		< 0.01		< 0.01		< 0.01	
Na 23	< 5		< 5		86	24	< 5		8	6	< 5		< 5		< 5	
Mg 24	15	5	4	4	27	25	2	1	26	8	< 1	12	15	< 1		
Al 27	70	30	9	8	120	130	40	40	9	2	< 3	5	2	< 3		
K 39	< 7		< 7		9	10	< 7		< 7		< 7		< 7		< 7	
Mn 55	4	1	< 0.2		3	2	< 0.2		0.8	0.3	< 0.2		0.5	0.4	< 0.2	
Cu 63	36	30	1.0	0.8	21	2	< 0.9		10	2	< 0.9		5	3	< 0.9	
Ag 107	< 1		< 1		< 1		< 1		< 1		< 1		< 1		< 1	

为了定量分析经预浸的 LDPE 在储存 UPW 时, 随时间推移在痕量金属方面保持高品质的能力, 在一年、两年和三年后对三个单独的容器瓶进行了分析。数据汇总于表 3 中。所有元素均未检出。

表 3. 单独的超纯水样品在经预浸的低密度聚乙烯中储存一年、两年和三年

H <sub>2</sub> 模式同位素	经预浸的 LDPE			He 模式同位素	经预浸的 LDPE		
	1 年 ppt	2 年 ppt	3 年 ppt		1 年 ppt	2 年 ppt	3 年 ppt
Ca 40	< 20	< 20	< 20	Ti 48	< 0.8	< 0.8	< 0.8
Cr 52	< 3	< 3	< 3	V 51	< 0.05	< 0.05	< 0.05
Fe 56	< 3	< 3	< 3	Ni 58	< 4	< 4	< 4
Se 78	< 6	< 6	< 6	Co 59	< 0.07	< 0.07	< 0.07
Tl 205	< 0.3	< 0.3	< 0.3	Zn 64	< 3	< 3	< 3
Bi 209	< 0.1	< 0.1	< 0.1	Ga 71	< 0.3	< 0.3	< 0.3
				Ge 72	< 0.4	< 0.4	< 0.4
				As 75	< 0.8	< 0.8	< 0.8
				Sr 88	< 0.09	< 0.09	< 0.09
				Zr 90	< 0.2	< 0.2	< 0.2
				Nb 93	< 0.005	< 0.005	< 0.005
				Mo 98	< 0.2	< 0.2	< 0.2
				Cd 114	< 0.09	< 0.09	< 0.09
				Sn 120	< 0.5	< 0.5	< 0.5
				Sb 121	< 0.1	< 0.1	< 0.1
				Ba 138	< 0.1	< 0.1	< 0.1
				W 182	< 0.3	< 0.3	< 0.3

**表 3. 单独的超纯水样品在经预浸的低密度聚乙烯中储存一年、两年和三年 (续)**

常规模式 同位素	经预浸的 LDPE		
	1 年 ppt	2 年 ppt	3 年 ppt
Be 9	< 0.1	< 0.1	< 0.1
B 11	< 30	< 30	< 30
Au 197	< 5	< 5	< 5
Pb 208	< 0.2	< 0.2	< 0.2
Th 232	< 0.09	< 0.09	< 0.09
U 238	< 0.08	< 0.08	< 0.08
冷等离子体模式 同位素	经预浸的 LDPE		
	1 年 ppt	2 年 ppt	3 年 ppt
Li 7	< 0.01	< 0.01	< 0.01
Na 23	< 5	< 5	< 5
Mg 24	< 1	< 1	< 1
Al 27	< 3	< 3	< 3
K 39	< 7	< 7	< 7
Mn 55	< 0.2	< 0.2	< 0.2
Cu 63	< 0.9	< 0.9	< 0.9
Ag 107	< 1	< 1	< 1

## 结论

所有用于超痕量金属分析的实验室器皿在使用酸性溶液之前必须进行预浸处理。在未经浸出处理的容器瓶中检测到的元素标准偏差较大，表明不同容器瓶之间具有明显差异。在可能的情况下，应对所有容器瓶和实验室器皿进行唯一标识并进行空白测试。可萃取物的元素特征随后可用于确定污染问题的来源。根据本

实验室的经验，每个聚合物容器瓶和实验室器皿制造商都具有独特的元素特征，且可萃取物值可能与本研究中报道的不同。

对于稀硝酸溶液和长期储存的 UPW，经预浸的 LDPE 容器瓶保持低于 10 ppt 的元素浓度。从痕量金属的角度来看，对于 UPW 和稀酸溶液，经预浸的 LDPE 是 PTFE PFA 和 FEP 的出色且经济有效的替代品。

## 更多信息

有关我们的产品与服务的详细信息，请访问我们的网站 [www.agilent.com](http://www.agilent.com)。

查找当地的安捷伦客户中心：

[www.agilent.com/chem/contactus-cn](http://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](mailto:LSCA-China_800@agilent.com)

在线询价：

[www.agilent.com/chem/erfq-cn](http://www.agilent.com/chem/erfq-cn)

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，2012  
2012年5月10日，中国出版  
5989-5782ZHCN