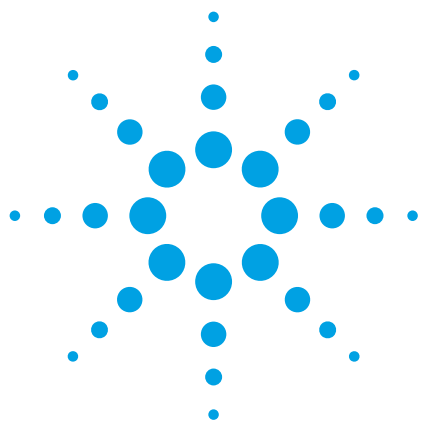




使用 Agilent 8800 电感耦合等离子体串联质谱仪测定 20% 甲醇中的硅、磷和硫

应用简报

半导体分析；金属组学；能源与燃料

作者

Emmett Soffey, Bert Woods and
Steve Wilbur

Agilent Technologies
Bellevue, WA, USA

前言

有机溶剂中痕量元素的分析对 ICP-MS 来说存在着一些挑战，其中许多难题借助安捷伦的 7700 系列四极杆 ICP-MS 系统的先进技术如 Peltier 冷却雾室，快速变频阻抗匹配固态 RF 发生器以及八极杆碰撞反应池 (ORS³) 已得到了不同程度的解决。然而，即便有了这些先进技术，有机溶剂中某些元素的分析仍然十分困难，尤其是硅、磷和硫。这三个元素都会受到来自碳、氮和氧的多原子离子的严重干扰，而这些干扰是常规 ICP-MS 很难完全消除的。比如 CO、COH、N₂ 和 NO 对 Si 28、29 和 30 的干扰，COH、NOH、N₂H、NO 和 CO 对 P 31 的干扰，以及 O₂、NO、NOH 和 NOH₂ 对 S 32 和 34 的干扰。此外，磷和硫的第一电离能 (IP) 很高，分别为 10.5 eV 和 10.4 eV，因此灵敏度比其它一般元素要差（一般元素的 IP 大约为 6-8 eV）。



Agilent Technologies

硅、磷和硫都是半导体制造业中所用的有机溶剂中重要的分析元素，硅是主要基底元素。磷是晶片制造中的常用掺杂剂，六氟化硫气体被用作蚀刻剂。晶片的污染物主要是痕量元素 P 和 S，即使是超痕量级，也会导致芯片报废。因此在半导体制造中，严格控制与晶片表面接触的水、酸和有机溶剂中的这些元素至关重要。

除了半导体工业，有机溶剂中的硫和磷也是其它许多应用中重要的痕量分析元素，比如石化，尤其是生命科学研究中的一些应用。ICP-MS 是一种元素检测器，无论硫以什么样的化合物形式存在，对于相同的硫浓度都会给出相同的响应，ICP-MS 分析硫，可以对含硫的蛋白质或多肽进行定量，不需要化合物特定的校准标样。该技术被称为化合物无关校准 (CIC)，它是 ICP-MS 在生命科学研究中的一个重要优势。其它一些开发中的 ICP-MS 应用包括基于磷含量的核苷酸 (DNA 和 RNA) 定量分析。此外，通过磷酸化调控酶活性是生物研究的一个重要方面，需要高灵敏度和特异性的磷检测。生物分子的形态分析通常用 HPLC 进行分离，然后用 ICP-MS 分析。由于液相色谱流动相通常含有甲醇，因此，本实验测试了新型 Agilent 8800 电感耦合等离子体串联质谱仪对甲醇中痕量硅、硫和磷的测定能力。

实验部分

超纯甲醇用超纯水以 1:5 的比例稀释，并加标 1、5、10 和 50 ppb 的硅、磷和硫。用 Agilent 8800 电感耦合等离子体串联质谱仪在不同操作模式测量这些标样，用以评价三个元素同时分析的最佳条件。

8800 包括了两个主四极杆质量过滤器，Q1 位于八极杆反应池系统 (ORS³) 之前，Q2 位于其后 (图 1)，呈串联质谱仪 (MS/MS) 结构。8800 的常规操作模式是 MS/MS 模式，其中第一个四极杆作为单位质量过滤器，通过设定单位质荷比 (m/z) 来准确控制进入碰撞反应池的离子，由此精确控制池内发生的化学反应，即使样品组成发生变化亦如此。这与传统的四极杆反应池仪器不同，后者不能有效控制哪些离子进入池内并与池气体发生反应。MS/MS 支持直接的“原位质量” (on-mass) 模式以及间接的“质量转移” (mass shift) 模式。当分析物离子不发生化学反应时，采用原位质量 (On-mass) 模式，即以其原始质量数进行测量，而干扰物通过反应被排除。当分析物是反应离子时，采用质量转移模式测量，使分析物离子通过反应形成一个新质量数的产物离子，借此将分析物离子与在原



图 1. Agilent 8800 电感耦合等离子体串联质谱仪图解

始 m/z 上重叠的干扰离子分开。8800 也可以在单四极杆模式下操作，此时第一个四极杆作为低质量截止过滤器，基本上将高于指定质量数的所有离子传输到 ORS，而第二个四极杆用于质量分析。在单四极杆模式中，8800 的操作与传统四极杆 ICP-MS 类似。本实验中，对氢气和氧气两种反应气体进行了评价，其中氢气池气体用于单四极杆和 MS/MS 模式。此外，也对氦碰撞气在单四极杆和 MS/MS 模式进行了研究，以确定 MS/MS 模式对使用非反应性池气体的影响。

所用仪器条件概括于表 1，其中包括所评价的 5 种分析模式。分别在 He 或 H_2 池气体条件下采用单四极杆模式进行了测试，以模拟常规四极杆 ICP-MS 的能力。另外，分别用 H_2 、He 或 O_2 作为池气体，对三种池气体条件在 MS/MS 模式进行了测试。注意，等离子体和离子透镜（提取透镜设置）条件对所有这五种模式都是相同的，以便在各个模式之间快速简单地切换。

结果与讨论

五种分析模式获得的硅、磷和硫的背景等效浓度 (BEC) 和检出限 (DL) 结果列于表 2–4 中。为了便于比较，单四极杆和最佳的 MS/MS 结果用黑体表示。在 MS/MS 模式中，列于“监控的 m/z ”列下方的两个质量数分别是 Q1 和 Q2 的设置。比如，表 2 给出的在 O_2 MS/MS 模式中检测硅的两个质量数分别是 28 和 44。当 Q1 设置为 m/z 等于 28 时，只有 Si 28 和其它任意相同质量数的干扰离子可以进入 ORS³ 池内。池内的 Si 28 和氧气反应气生成产物离子 $^{28}Si^{16}O^+$ ，而 Q2 设置为在 $Q1 + 16$ ($m/z = 44$) 处测量这种反应产物离子，确保只有 $+^{16}O$ 的反应转化物才能被测量。这种独特的质量转移监测功能是 MS/MS 模式所独有的性能，意味着分析物离子的同位素模式得到了保持，因为可能的同位素重叠，比如 $^{28}Si^{18}O^+$ 对 $^{30}Si^{16}O^+$ 的干扰不可能出现。在 Si 直接测定 ($m/z = 28$) 中造成干扰的多原子离子不会与氧气反应形成 $m/z = 44$ 的产物离子，因此被 Q2 所排除。

表 1. Agilent 8800 ICP-MS/MS 操作参数，包括五种操作模式：两种单四极杆模式，三种 MS/MS 模式。“Q2 转移质量数”是测量分析物反应产物离子时 Q1 和 Q2 之间的质量数差值

调谐	He 模式	H_2 模式	H_2 MS/MS	He MS/MS	O_2 MS/MS
Scan 模式	单四极杆	单四极杆	MS/MS	MS/MS	MS/MS
射频功率 (W)	1550				
采样深度 (mm)	8				
载气流速 (L/min)	1.05				
提取透镜 1 (V)	0				
提取透镜 2 (V)	-190				
池气体流速 (mL/min)	He / 5	H_2 / 7	H_2 / 7	He / 5	O_2 / 0.4
歧视电压 (V)	5	0	0	5	-7
Q2 转移质量数 (amu)	N/A	N/A	0, 2, 3	0	0, 16, 32

表 2. 硅的检出限 (DL, 3σ) 和背景等效浓度 (BEC)。在氦模式中, 无法测量出加标浓度的硅

模式	监控的 m/z	BEC (ppb)	DL (ppb)
H ₂ 单四极杆	28	25.46	0.12
H ₂ MS/MS	28/28	2.17	0.03
O ₂ MS/MS	28/44	85.54	28.21
O ₂ MS/MS	30/46	99.09	21.26

表 3. 磷的检出限 (DL, 3σ) 和背景等效浓度 (BEC)。在氢气单四极杆模式中, 无法测量出加标浓度的磷

模式	监控的 m/z	BEC (ppb)	DL (ppb)
He 单四极杆	31	3.81	0.63
He MS/MS	31/31	2.99	0.72
H ₂ MS/MS	31/33	0.56	0.07
H ₂ MS/MS	31/34	0.58	0.67
O ₂ MS/MS	31/47	0.40	0.05
O ₂ MS/MS	31/63	0.41	0.02

表 4. 硫的检出限 (DL, 3σ) 和背景等效浓度 (BEC)。在氦气或氢模式中, 无法测量出加标浓度的硫

模式	监控的 m/z	BEC (ppb)	DL (ppb)
O ₂ MS/MS	34/34	51.17	4.37
O ₂ MS/MS	32/48	3.13	0.10
O ₂ MS/MS	34/50	3.11	0.20

图 2 给出了单四极杆模式使用普通池气体的样品校准曲线与 MS/MS 模式在最佳条件下获得的样品校准曲线的比较。

可以看出, 在所有分析中与单四极杆模式相比, MS/MS 模式的 BEC 和检出限都得到了显著改善。改善最显著的是硫 (图 2 最下面的曲线), 在单四极杆 He 模式中, 由于来自甲醇:水基体的严重多原子背景干扰, 致使加标浓度 (1, 5, 10, 50 ppb) 无法测量出。由于此原因, 使用 7500 或 7700 系列四极杆 ICP-MS 测定痕量硫一般采用 Xe 反应模式, 此模式能将氧的干扰降到最低。然而, Xe 非常昂贵并且 Xe 反应模式对其它元素并不理想, 因为池内存在的大量 Xe 分子会导致低质量离子的分散, 严重降低灵敏度, 这使得在色谱应用中同时测定硫和其它分析离子非常困难。

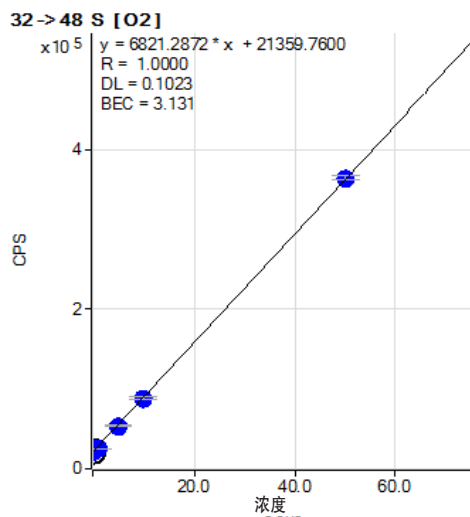
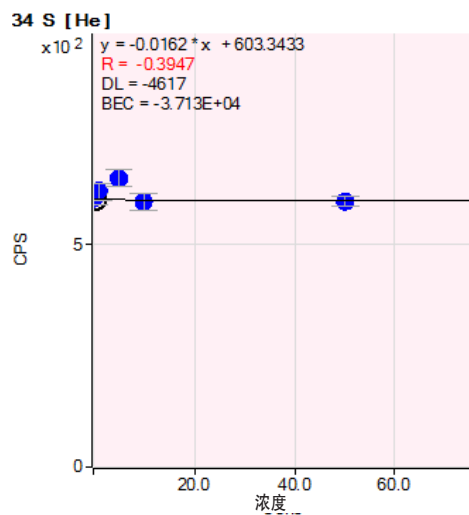
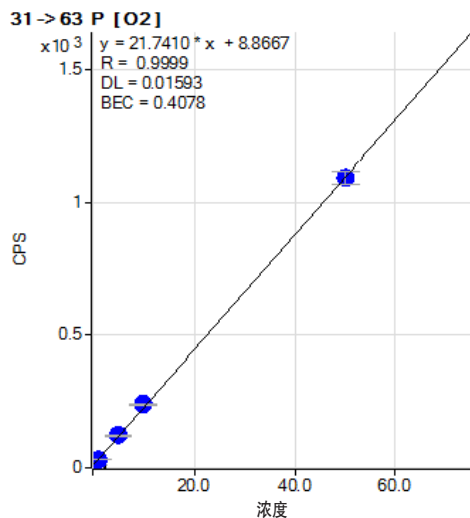
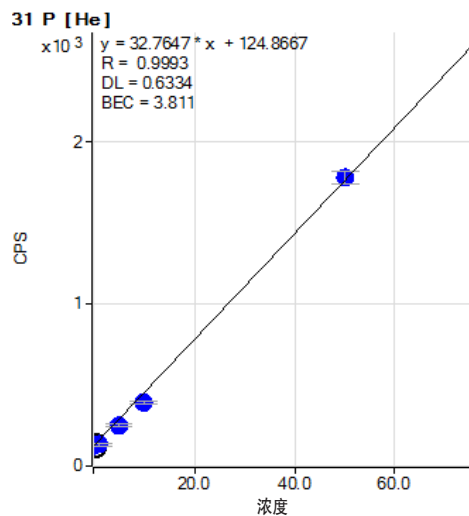
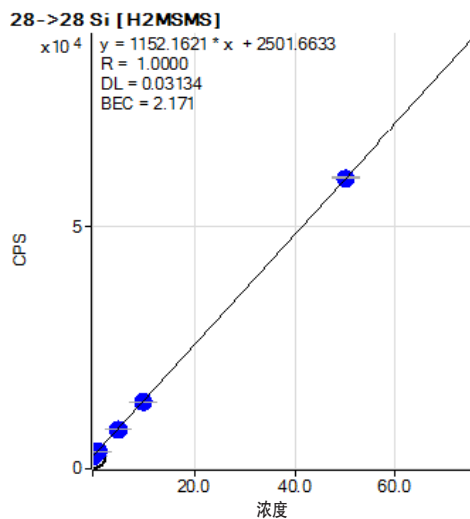
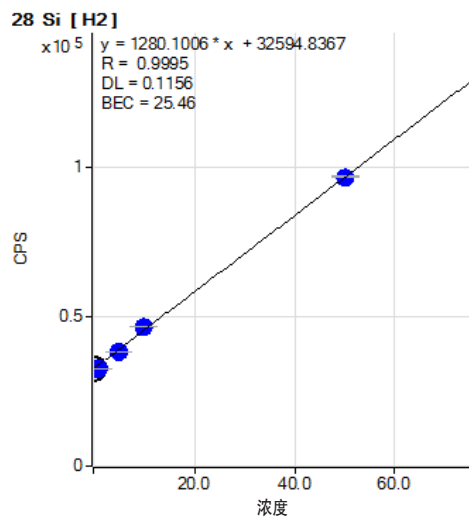


图 2. 硅、磷和硫校准曲线比较举例：左边是单极杆的结果，右边是 MS/MS 的结果。在单极杆模式中，由于存在着强烈的多原子干扰，甲醇中加标浓度的硫无法测量出（左图）。所有浓度单位均为 ug/L (ppb)

结论

实验结果表明，与常规四极杆 ICP-MS 系统相比，使用 Agilent 8800 电感耦合等离子体串联质谱仪检测有机基质中挑战性的元素硅、磷和硫具有明显的消干扰和灵敏度优势。8800 通过 MS/MS 模式实现了上述优异性能，其中第一个四极杆只允许分析物离子和其它具有相同质荷比的干扰离子通过。通过排除全部非目标质量数，使池内的反应化学高度受控并且保持一致，实现高效并可预测的干扰消除。Q1 还能排除与分析物质量数不同但可能对分析物池内反应产物离子产生重叠干扰的所有离子，从而大大改善了使用质量转移的反应气模式的准确度和可靠性。另外，8800 的高灵敏度和低背景使检出限比四极杆 ICP-MS 更好，即使是在单四极杆模式下操作亦是如此。

www.agilent.com/chem/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 1 日 出版

出版号：5991-0320CHCN



Agilent Technologies