

对一氧化碳中的金属羰基化合物进行气相色谱分离并使用 Agilent 8800 ICP-MS/MS 进行检测

应用简报

石油化工，半导体

作者

William M. Geiger,
Blake McElmurry,
Jesus Anguiano
CONSCI, Ltd., Pasadena,
Texas, USA



前言

一氧化碳 (CO) 气体广泛应用于许多行业和应用中。例如，半导体行业使用它来调节硅片的蚀刻速率并提高选择性以更好地控制工艺。在药理学中，CO 已用于减轻器官移植患者的排斥反应。此外，它也是热电联产气体或合成气的主要成分。然而，CO 在与各种金属（包括铬、钼、铁、镍、钴等）接触时可形成金属羰基化合物。羰基铁 $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ 和羰基镍 $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ 是最常见的例子^[1]。

金属羰基化合物具有高毒性，一氧化碳的治疗用途可导致人体暴露于羰基化合物，由此产生的危害比 CO 本身的危害更大。在蚀刻过程中，如果在晶圆表面上形成金属羰基残留物，将导致电子器件失效。类似地，如果合成气中 CO 浓度过高，则羰基化合物在燃气轮机风扇叶片上的沉积可能导致涡轮机出现严重故障。由于金属羰基化合物



Agilent Technologies

带来的危害，在使用气体前了解或控制 CO 混合气体中的金属羰基化合物浓度十分重要。

气相色谱联用电子捕获检测 (ECD) 可用于分析羰基镍和羰基铁，具有出色的灵敏度^[2]。然而，该方法需要繁琐复杂的校准策略，在样品处理和分析过程中引入的误差导致结果准确度差。一种新方法将气相色谱与串联四极杆 ICP-MS (ICP-MS/MS) 联用，并在 MS/MS 模式下操作，为分析 Ni、Fe 和其他金属羰基化合物提供了一种高效完美的替代方法。

实现成功的 GC-ICP-MS/MS 分析需要解决几个挑战。由于难以获得金属羰基气体标准品，因此必须开发校准策略。在一氧化碳基质中，钢表面极易形成或沉积镍和铁的羰基化合物，因此必须使用流路中无金属的色谱系统来避免分析出错。最后，为获得最佳性能，ICP-MS/MS 需采用两种调谐条件，在 ORS 碰撞/反应池中使用氦气时可获得镍的最佳性能，而采用氢气作为反应池气体时铁的性能最佳。

实验部分

仪器

Agilent 7890B 气相色谱仪联用 Agilent 8800 串联四极杆 ICP-MS，采用气/液引入组合接口，如图 1 所示。

所有样品润湿部件均由 PEEK 组成，包括管线、取样管和 Valco 10 通气体进样阀 (GSV)。GSV 用于向气相色谱柱引入两种体积的气体 (图 2)。采用 280 μL 样品定量环引入校准标样或一氧化碳样品，70 μL 加标定量环用于内标校准/校验标样。

GC-ICP-MS/MS 组合接口 (配备有气相色谱流出物接头和常规雾化器/雾化室) 能够将液体标准溶液或空白 (通过雾化器引入) 与来自气相色谱的气体流出物混合，然后输送至等离子体炬管^[3]。气相色谱运行条件如表 1 所示。

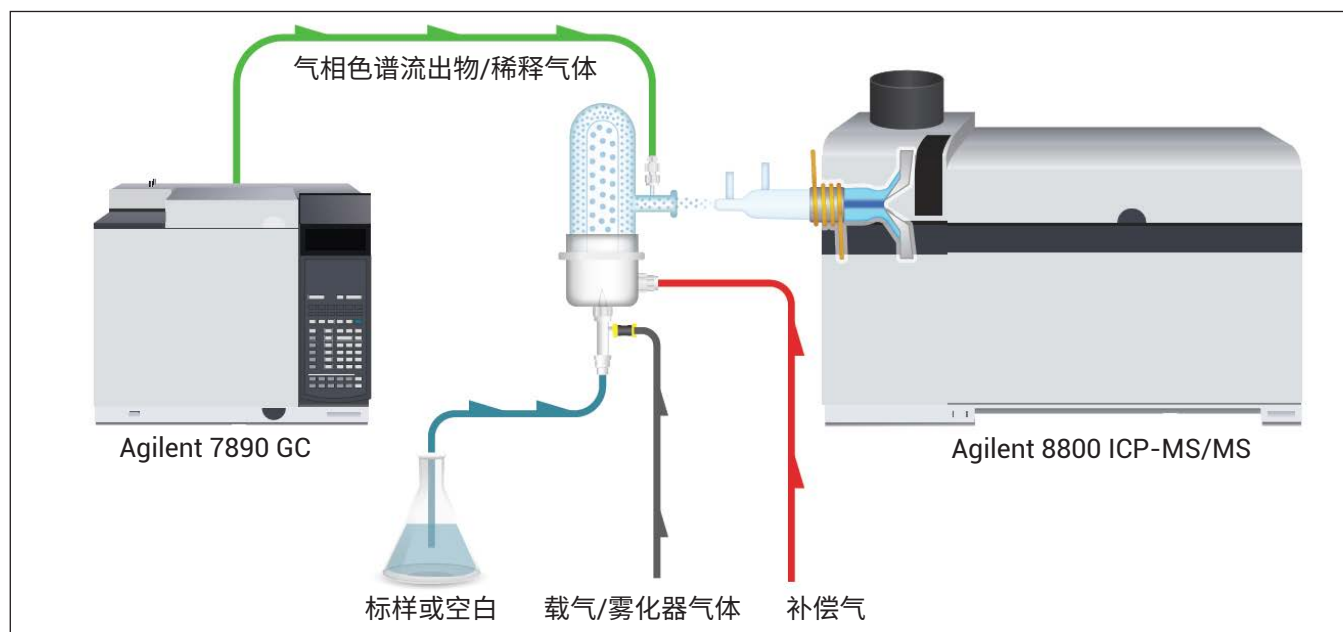


图 1. GC-ICP-MS/MS 接口，用于同时吸取液体标样或空白以及气相色谱流出物

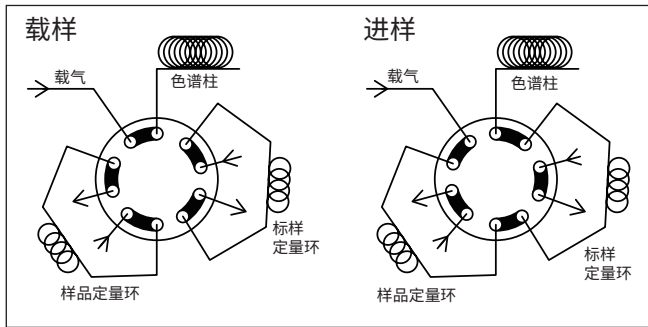


图 2. Valco 10 通 PEEK 气体进样阀 (GSV) 流路提供加标功能

表 1. Agilent 7890 气相色谱条件

载气	氦气, 13 psig
色谱柱	30 m × 0.53 mm × 1.5 μm DB-5
柱温箱	40 °C 恒温
样品量	280 μL

采集条件

在本研究中，采用 8800 ICP-MS/MS 在 MS/MS 模式下使用氦气作为碰撞气体，用于 m/z 58 处镍的原位质量测量（积分时间 0.1 秒/质量数）。氢气反应池气体模式用于 m/z 56 处铁的原位质量测量（积分时间 0.5 秒/质量数）。两种模式下的调谐条件几乎完全相同，不同之处仅为 KED 电压和反应池气体流速。采用 He 模式在 m/z 79 处测定溴（积分时间 0.1 秒/质量数）。

表 2. Agilent 8800 ICP-MS/MS 操作条件

	He 模式	H ₂ 模式
RF 功率 (W)	1550	
采样深度 (mm)	8.0	
稀释气体流速 (L/min)	0.2	
提取电压 1 (V)	0.0	
提取电压 2 (V)	-165.0	-160.0
动能歧视 (V)	3.0	0.0
反应池气体流速 (mL/min)	3.30	7.00
积分时间/质量数 (秒)	Ni、Br: 0.1	Fe: 0.5

校准

通过吸取镍 (0.17 μmol/L)、铁 (0.18 μmol/L) 和溴 (12.8 μmol/L) 的标准溶液 (Inorganic Ventures, Christiansburg, Virginia, USA, 标准品 IV-ICPMS-71A) 进行校准。通过该校准可测定镍和铁对溴的相对响应，图 3 所示为镍的测定结果。为测定镍或铁羰基化合物的浓度，通过 GSV 将溴甲烷气体标样 (101 ppb) 引入气相色谱。相对响应因子用于定量分析未知物，如图 4 所示^[4]。通过动态稀释更高浓度的标准品（认证浓度 9.90 ppm，具有 NIST 可追溯性，购自 United Specialty Gases (Houston, Texas, USA)）配置溴甲烷气体标样，浓度为 101 ppb。

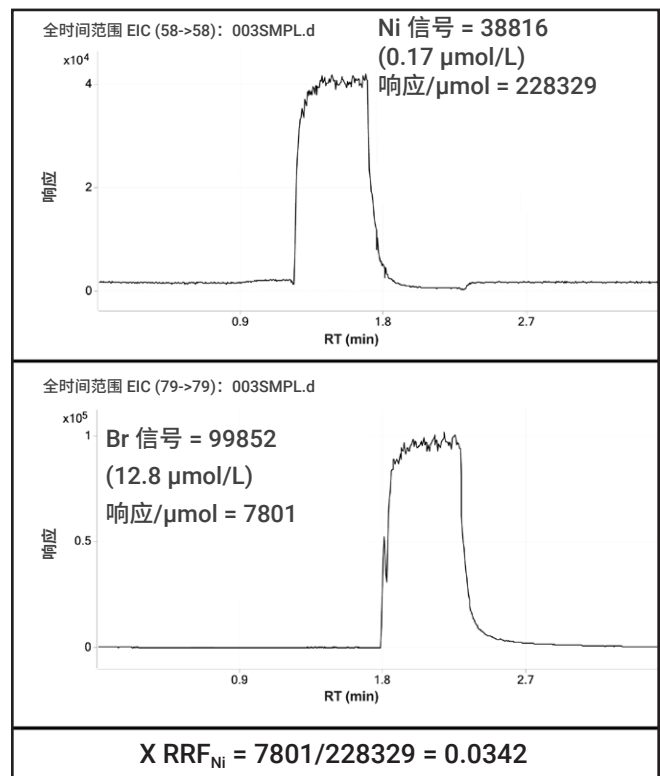


图 3. 通过吸取镍和溴的标准溶液得到的镍的相对响应因子 (RRF) 计算值

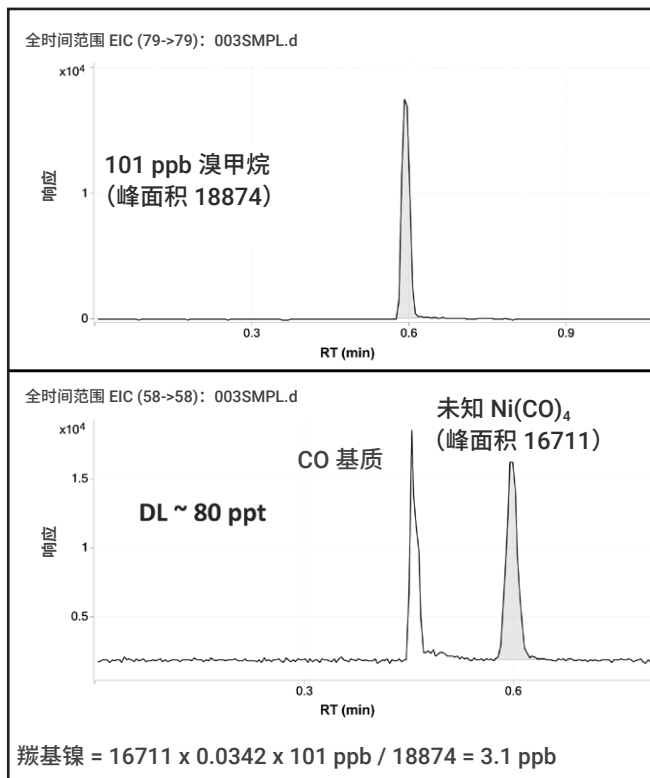


图 4. 分析浓度已知的溴气体标样作为替代标样，测定未知浓度的羰基镍化合物

ICP-MS MassHunter 软件可在单次时间分辨分析 (TRA) 采集过程中串联应用多个调谐条件。模式切换能够在分析运行过程中更改采集质量数和反应池模式，因此可在相同的分析运行中在最佳条件下（分别使用氦气和氢气作为反应池气体）测量镍和铁。由于羰基镍和羰基铁的洗脱之间存在充分的间隔，因此有足够的时间切换调谐条件，从而在单次进样中实现两种元素的测量。由于分析中使用两种调谐模式（Ni 和 Br 采用 He 模式，Fe 采用 H₂ 模式），切换模式（一次仅监测一个质量数可实现更好的信号平均性）时灵敏度存在虚拟增益，如图 5 所示。

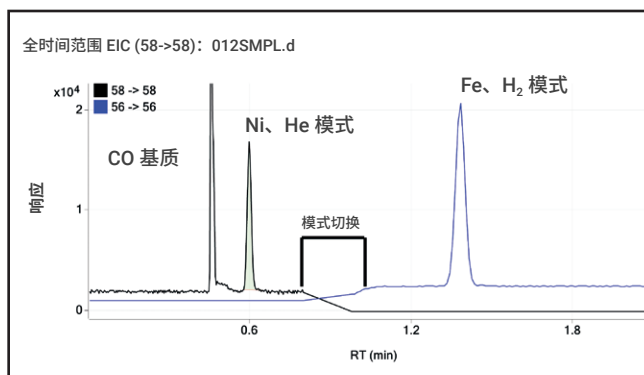


图 5. 在 TRA 采集期间切换调谐模式可获得最佳测量条件

检测限

根据 2 倍信噪比 (S/N)，估算得到的羰基镍检测限 (DL) 为 80 ppt。由于羰基铁的峰较宽，因此在第二次调谐中积分时间从 0.1 增加至 0.5 秒/质量数，以提高信噪比。为便于对比，采用两种不同方法获得羰基铁的检测限。简单的 2 倍 S/N 计算得出的检测限约为 70 ppt。对 8 次重复分析采用 t 检验得出更具统计学意义的检测限，该值为 140 ppt。与无气体相比，采用氦气模式，镍的检测限可降低至少一半。类似地，与使用氦气相比，使用氢气作为反应池气体，铁的检测限降至约为原来的三分之一。

对于实现极低的检测限（尤其对于羰基铁）而言，一个重要问题是空白溶液的洁净度。图 6 比较了可疑空白与五点校准的信号图。请注意，可疑空白的重量浓度超过 2 ppb，这将导致噪音水平升高，进而造成气相分析的检测限升高。

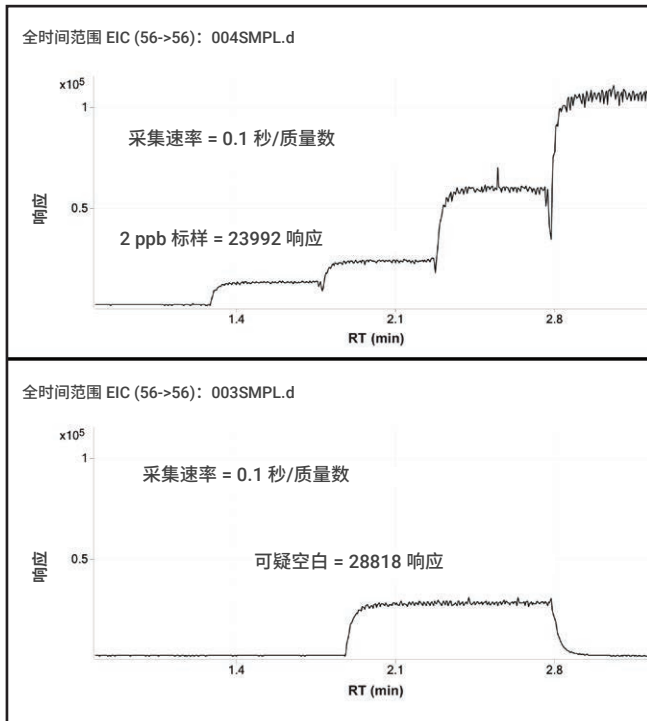


图 6. 标准溶液（上图）与受污染空白（下图）

结论

Agilent 8800 ICP-MS/MS 能够在单次色谱分析中使用多种调谐条件，从而可对每种分析物采用最佳采集设置。这使得 GC-ICP-MS/MS 在测定羰基镍和羰基铁时可实现出色的检测限，羰基镍和羰基铁是一氧化碳中最难分析的两种典型污染物。获得的检测限为 70–80 ppt，与 GC-ECD 检测相当，并且远低于各行业目前所要求的检测限。此外，ICP-MS/MS 的多元素分析能力可确保其他金属羰基化合物也可采用此方法实现成功测量，包括 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 、 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 、 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 和 $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ 。

通过标准 ICP 雾化室的第二进样口将气相色谱连接至 ICP-MS/MS，以便能够同时吸取标准溶液。由于羰基化合物通常缺少气体标样，因此此方法对于羰基化合物的定量测定至关重要。同时吸取标准溶液还可提供充足的氧气，防止一氧化碳在炬管或锥上形成碳积聚，从而无需再额外添加氧气。

参考文献

1. D.H. Stedman, D.A. Hikade, R. Pearson, Jr., E.D. Yalvac, *Science*, 1980, 208, 1029
2. A. Harper, *Analyst*, 1991, 149-151
3. E.M. Krupp, et. al., *Spectrochimica Acta Part 56*, 2001, 1233-1240
4. W.M. Geiger, M.W. Raynor, D. Cowles, *Trace Analysis of Specialty and Electronic Gases*, 2013, Wiley, Chapter 6, 182-185

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2月15日，中国出版
出版号：5991-6432ZHCN