

ICP-MS 技术简报 #8

碰撞反应池技术的实际应用比

自从 1997 年 3 月碰撞/反应池 (CRC) 技术首次商业化的 ICP-MS 仪器中应用以来^[1]，吸引了研究离子-分子相互作用的科学家和希望攻克某些应用难题的研究人员的兴趣。

安捷伦科技公司开展了 CRC 应用潜力的研究，很快就发现在半导体领域的应用方面 CRC 无法与屏蔽炬 (ShieldTorch) 系统冷等离子体相比。可是在另外一些应用领域 CRC 表现出一种明显的优势，比如，测定海水或临床样品等高基体难分析样品中 ppt 级的一些受干扰的元素等。

在不损失基体承受能力和易操作的性能的条件下，在确切证明了碰撞反应池技术对于高基体样品应用的明显的优势之后，安捷伦推出了一种商品 CRC 装置。该装置在环境、临床和食品应用中的高基体样品的分析方面显示了卓越的分析性能，并且易于维护和操作，适于常规实验室使用。

由于不同的 CRC 装置操作不同，本文的主要目的在于比较商业化的 CRC-ICP-MS 系统的相对优点，讨论 CRC 在高纯半导体基体分析应用中的一些问题。

引言

电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 广泛应用于不同类型样品中痕量元素的测定。大部分元素可以准确到 ppt 级，校准曲线上限可以达到 100 ppm 或更高。样品引入系统的最佳化允许高基体样品在不需要经常维护的情况下常规运行。

但是对于常规的四级杆质谱仪来说有些应用中存在一些特殊的分析问题，主要是基体形成的多原子离子的质谱重叠问题。Agilent 7500 系列 ICP-MS 仪器致力于解决这些基体干扰问题，采取有效的样品引入系统和较高的等离子体温度，有效地解决了许多基体干扰^[2]。

但是，在测定某些难分析样品如公海海水和病人体液等样品中的含量非常低的元素，就是 7500 系列也无法有效去除这样的干扰。对于这些样品的分析，Agilent 7500c 采用控制真空室碰撞反应环境，选择性地减少基体干扰，使背景等效浓度和检出限取得了显著改进。

图 1 是 7500c 的剖面图，图中给出了八极杆反应体系的位置。该系统用于控制化学反应，滤除基体多原子。该系统保持了分析元素良好的传输效率。

半导体样品分析

1994 年 HP 4500 的屏蔽炬接口技术革新了 ICP-MS 在半导体工业中的应用，现在冷等离子体 (cool plasma) 已经成为超痕量分析的标准技术。目前，Agilent 4500/7500 系列已经占有了大约 80 % 的 ICP-MS 半导体应用市场份额。Agilent 系统被广泛接受的主要是因为它具有独特的可以去除等离子体产生的多原子离子对一些关键元素如 K (ArH)、Ca (Ar) 和 Fe (ArO) 的干扰^[3]能力。有些仪器只能在非常低的等离子体能量 (600W，被称做 cold 等离子体) 下才能达到干扰的去除，这就难免牺牲难离解元素的灵敏度和基体耐受能力。而 Agilent 的设计在较高的等离子体

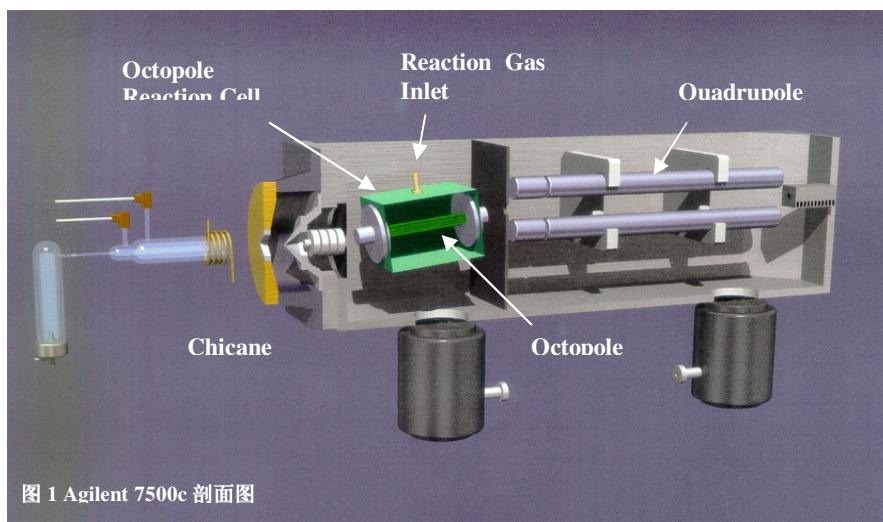


图 1 Agilent 7500c 剖面图

能量 (900–1000W, 被称为 cool 等离子体) 下进行操作, 这样基体耐受能力和灵敏度都可以保持不变^[4]。

面对这种应用效率差的 cold 等离子体技术的压力, ICP-MS 制造商在研制另外的方法以减少等离子体产生的多原子离子干扰。在这种情况下, 1999 年 3 月一种扫描式的 CRC 问世。这种仪器原本是为了适应半导体工业的需要, 因为在炬管位置无法移动以及 ICP 发生器频率为 40 MHz 的条件下冷等离子体技术效率很差, 所以应用碰撞反应方法有选择性地消除多原子离子干扰。

对于有些特定的应用 (半导体), 可以选择某种特定类型的碰撞反应室, 因为所感兴趣的等离子体多原子干扰 (ArH^+ 、 Ar^+ 和 ArO^+) 需要非常特别的方法才能从高背景中消除。为了实现这一应用, 制造商们选择采用一些复杂和高反应性气体, 包括 NH_3 和 CH_4 , 以有效减少干扰。这又产生了一个严重问题, 因为即使在分析简单基体时一些活性气体也会同时生成复杂的副反应产物。例如, 图 2 为在并没有任何基体存在的情况下使用 CH_4 气体的副反应图解。

若要使用活性气体就必须开发一种方法, 以 CRC 作为带通 (bandpass) 过滤器除掉副反应产物。CRC 过滤器与四极杆分析器扫描可以同步扫描, 以选择通过质量分析器的反应产物的质量区域。除了需要建立每个分析元素和基体的高水准的方法, 还需要在 CRC 中使用一个四极杆装置 (可以扫描), 这种系统的传输效率与高级的装置相比要差一些^[6]

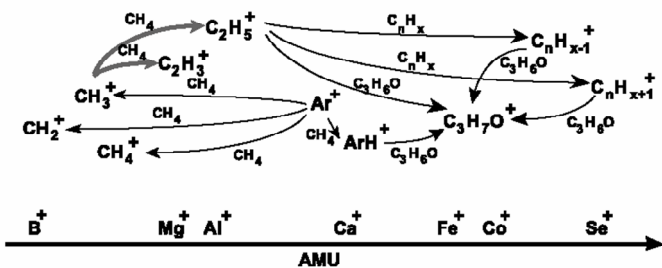
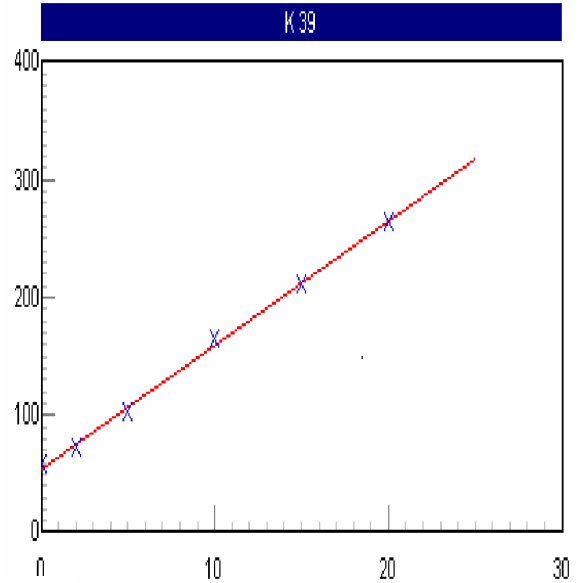
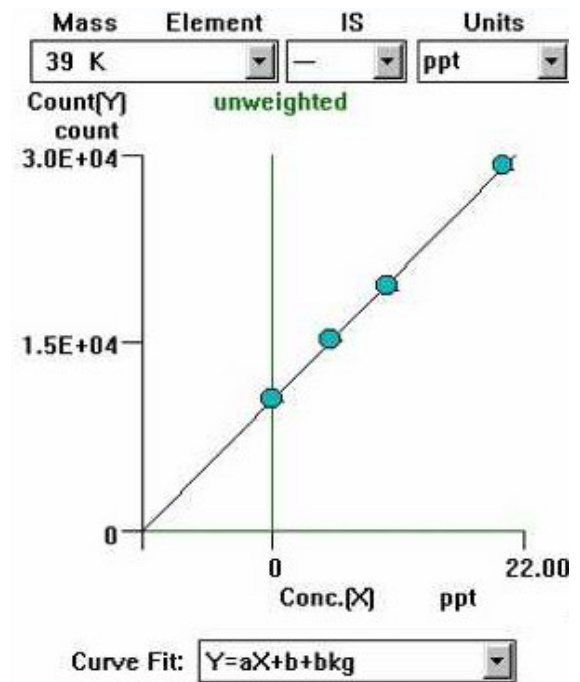


图2. 使用甲烷气体时可能生成的副产物 (摘自文献5)



a)



b)

图3. DRC (a) 和 SieldTorch (b) 系统对 K 的灵敏度比较

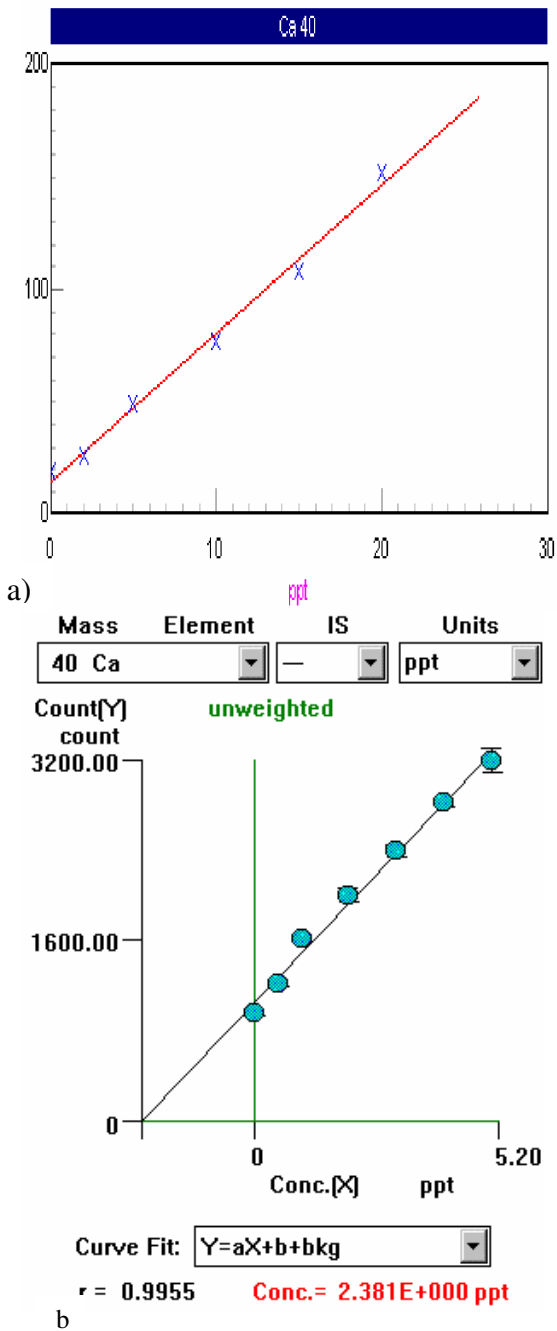


图4.DRC(a)和SieldTorch(b)系统对Ca的灵敏度比较

尽管这种扫描室方法具有内在的复杂性且灵敏度有损失，还是有一些测定半导体基体中某些结果的应用报道^[7]。这些结果与 Agilent 7500 系统所得结果的比较表明，Agilent 屏蔽炬系统的 cool 冷等离子体对于半导体样品中的主要杂质元素分析仍然最为有效。

图 3. a 和图 3b 给出了扫描型 CRC（取自文献 7）和屏蔽炬对与 39 K 的测定结果比较。CRC 在 10 ppt 的灵敏度只有 160 cps 时，而背景值为 60 cps。即灵敏度只有 10 cps/ppt，背景相当浓度值（BEC）为 6ppt。

相反，在尽可能相同的操作条件下，Agilent 7500 的屏蔽炬系统 10 ppt 的灵敏度约为 20000 cps 时，背景（主要来源于痕量杂质污染）大约为 10000 cps（即 1000 cps/ppt 和 11 ppt 的 BEC）。与 CRC 相比，屏蔽炬的灵敏度要高 100 倍，这说明屏蔽炬可以更可靠地测定低浓度元素，痕量级测定的准确度和检出限也相应得到了改善。

图 4 a 和图 4 b 给出了对元素 Ca 测定的类似比较。同样，两条曲线比较表明，对于 10 ppt 的 Ca 扫描型 CRC 的计数率只有 80 cps，背景值为 20 cps（相当于灵敏度为 6 cps/ppt，BEC 为 3ppt）。而屏蔽炬对 5 ppt Ca 的计数率为 3200 cps，背景值为 950 cps（即灵敏度为 450 cps/ppt，BEC 为 2 ppt）。当 BEC 相当时，屏蔽炬的灵敏度几乎要好 100 倍。

关于 cool 等离子体 ICP-MS 在常规半导体分析中的可应用性文献 7 声称低功率等离子体无法控制样品基体。所举的例证是改变 HNO₃ 的浓度时所有元素信号都随 HNO₃ 浓度的增大而明显减小。如果 ICP-MS 仪器应用的是 cold 等离子体（600 W），上述情况是必然的，但是在 Agilent 系统中应用能量较高（900 W）的 cool 等离子体时这种影响就小得多。

文献 7 的作者在比较中认为高功率等离子体中增加 HNO₃ 浓度时灵敏度保持不变。但是，他们的数据却表明在 HNO₃ 浓度为 1% 时扫描型 CRC 的 Ca 信号就减少了大约 40%。SEMI 规范体系的加标回收率要求在 25% 之内，而由这种扫描式 CRC 得到的 Ca 的数据，即使是在高能等离子体条件下测定，对于半导体工业来说也是不能接受的。实际上，这种比较是不恰当的。因为许多常规的半导体实验室都采用标准加入法（MSA），这种方法不仅可以消除雾化效率方面的影响，还可以消除低估污染元素浓度的可能性。

高基体样品分析

潜在的高基体生成的多原子离子干扰是非常广泛的，这些干扰有时被用于评价 CRC 系统的性能。不过，重要的是这些潜在的干扰（如表 1 所示）中有许多是可以通过等离子体设计和操作条件的最佳化来减小或消

待测元素	同位素	潜在干扰
Titanium	47	$^{35}\text{Cl}^{12}\text{C}$
Vanadium	51	$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}$
Chromium	52	$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^1\text{H}$
Chromium	53	$^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}$
Manganese	55	$^{37}\text{Cl}^{18}\text{O}$
Iron	57	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^1\text{H}$
Cobalt	59	$^{23}\text{Na}^{35}\text{Cl}^1\text{H}$
Nickel	60	$^{23}\text{Na}^{37}\text{Cl}$
Copper	65	$^{32}\text{S}^{32}\text{S}^1\text{H}, ^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2^1\text{H}$
Zinc	66	$^{32}\text{S}^{34}\text{S}, ^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^{14}\text{N}^1\text{H}$
Arsenic	75	$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$
Selenium	82	$^{34}\text{S}^{16}\text{O}_3$

表 1. 氯化物和硫酸盐基体可能产生的一些质谱重叠干扰

除的。如果样品引入系统和 ICP 在低的 CeO/Ce 比值下操作，那么这些多原子干扰即使不是全部，也会有大部分显著降低^[8]。

为了除去一些简单基体中的某些基体干扰，特别是 ArH 对 ppt 级 ^{39}K 的干扰，活性气体比简单的碰撞有效得多。不过正如以上所述，Agilent 屏蔽炬比任何一种 CRC 体系都更为有效，无论是被动型（passive）还是扫描型的 CRC。随着屏蔽炬在半导体应用中的成功，安捷伦又独立发展了一种专门解决复杂基体中一些更难以消除的干扰问题的系统。

对于更复杂的基体，应用活性气体就不那么简单了，因为必须很好地确定和控制与分析元素和基体有关的每一种已知反应的反应途径。对于环境和临床样品，基体中往往含有一些含量非常高的组份，并且不同样品中的含量会有所不同。实际上，这意味着需要的每一种活性气体将会引发不同的更为复杂的副反应产物。副反应产物取决于存在的主要干扰以及任何一种参与反应元素的浓度水平。

除非分析前样品的组成就是已知的，否则使用活性气体所得的结果将取决于基体而不能采用。基体复杂导

致样品分析时需要进行稀释^[9]，或者采用基体匹配的方法，以保证标准中的反应尽可能与样品中的反应相匹配^[10]。不过，对于不同组成的样品，基体匹配方法显然是不实用的。

对于未知基体样品建立的扫描 CRC 方法，将因反应池参数（必须针对每一个元素进行设定，以避免生成副反应产物）而进一步复杂化，这些参数包括气体类型、气体流速、反应池入口、反应池出口、轴面积和反应池极棒电压 a 和 q 等。合理调节高低质量截止带通过过滤器，可以避免生成特别的反应产物离子并终止后面的反应步骤。遗憾的是，减小带通窗口会严重降低分析元素的灵敏度，所以需要在避免副反应产物离子和分析元素灵敏度之间进行一定的折中。的确，这种灵敏度严重损失的问题导致了扫描型 CRC 系统的重新设计，以克服这种不可接受的性能。通过对反应室施加一加速电压改善灵敏度的任何努力都会对反应效率产生明显的负影响。

使用活性气体的另一个问题是反应的过程太具有选择性，所以要取得预期的结果可能需要不同种类的气体。举一个简单的例子，扫描型 CRC 可以使用 NH_3 降低 Ar 对 K 和 Fe 的干扰，而 NH_3 却不能有效消除 Ar_2 对 Se 的质谱重叠。对于 Se 可以使用活性气体 CH_4 ，但是这两气体中没有一种可以消除 ArCl 对 As 的重叠。因此分析 As 时，建议使用 H_2 和 He 的混合气体。上述气体中也没有任何一种可以有效消除含盐基体中 ClO（对 V）和 ArNa（对 Cu）的干扰。

由此可见，用扫描型 CRC 准确测定海水或者尿样中的 Fe、Se、As、V 和 Cu 将需要 4 种或更多的活性气体。而对于 7500c 来说，只要采用 H_2 和 He 的混合气体就能有效消除所有上述干扰。因为这样避免了高压下分析元素与活性气体的复合与损失，使得反应、碰撞和能量选择（energy discrimination）都可以有效发生。

控制活性气体与分析元素间的反应也可以使问题有所改善。有文献报道当使用 NH_3 时，Ni 和 Zn 被抑制，因为 NH_3 和 Ni 及 Zn 反应形成聚合离子团，所以不会在所分析的质量处出现^[11]。这一离子团的形成与分析元素的浓度有关，参与竞争反应的元素的浓度也同样重要。也就是说，对于某个特定的分析元素而言，如

果使用不同的反应气体其信号会随着基体组成而变化。

在 7500 上使用简单的气体不但不是它的缺陷，反而是它的优越之处。如果实际样品分析中的多原子离子干扰可以通过使用一种简单、安全、无腐蚀性气体成功消除，那么就没有必要使用更复杂的活性气体。因为使用复杂气体需要对操作条件进行折中选择以除去不必要的副产物。在实际样品分析中，Agilent 7500c 采用一组标准化的优化的操作条件控制两种简单的工作气体，完成大多数高基体类型样品中的所有需要测定的元素的分析，达到分析性能的最优化和操作的简单化。

复杂基体样品的分析

Agilent ORS 主要应用于测定海水中的一些痕量金属元素以及临床样品中过渡金属元素（应用标准系统达不到分析要求的那些应用）。盐浓度过高使得这两种应用在许多样品的分析中变得更复杂，高浓度的易电离元素（如 K 和 Na）会对等离子体产生电离抑制，从而导致难电离元素 As、Se、Zn 及 Cr 等的信号降低。通过样品引入和等离子体系统最佳化可使一些问题有所缓和，但是要消除剩余的基体干扰就需要使用碰撞反应方法。

对于消除干扰的最佳条件，不同方法之间的结论一直存在分歧。在实际应用中，半导体工业需要进行的 ppt 级以下的分析，可以应用简单的碰撞反应气体去除所有的等离子体干扰和基体干扰，而不会生成无法控制的副反应产物。图 5 给出了减少 Ar₂ 对 ⁸⁰Se 干扰的优化曲线，曲线表明背景值可以降低 6 个数量级，3σ 时 Se 的检出限低于 2ng/L (ppt)。

由于 Agilent 7500c 八极杆反应系统将一种有效的等离子体（与老式等离子体相比，这种等离子体的 CeO/Ce 为 0.3%，基体干扰降低一个数量级以上）与碰撞/反应池相结合，所以它对高基体样品的分析性能是无法比拟的。

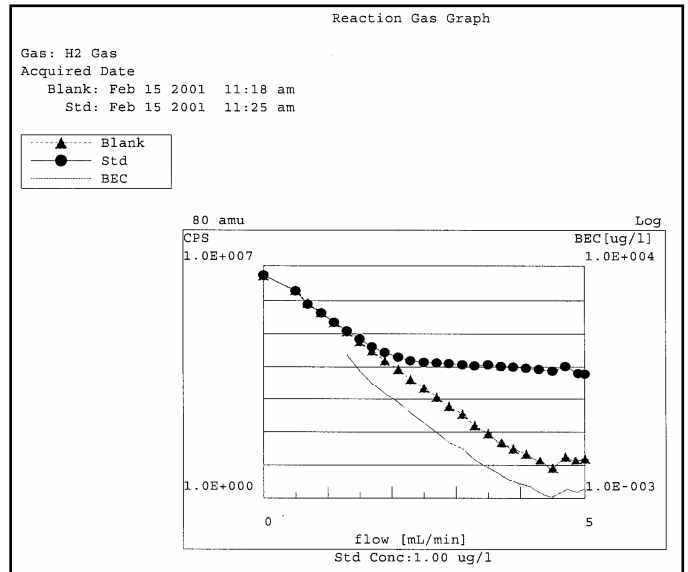


图 5 Agilent 7500c 减少 Ar₂ 对 ⁸⁰Se 干扰时 H₂ 流速的最佳化

在评价 CRC 系统时很重要的一点是看这些系统是否可用于常规的高基体样品分析，而不是仅仅局限于研究型的实验室应用。

将高基体进行系列稀释实验是证明能否消除干扰的一个很好的方法。在这种检测中，高基体样品（如海水）按不同比例稀释，然后在稀释溶液中加入一定的低浓度标准溶液。如果基体干扰被有效除去，那么所有溶液的加入标准回收率应该是一致的。反之，则随稀释倍数降低（基体含量高）干扰会增强。

将海水标样 NASS-5 分别稀释 10、20、50、100 和 200 倍后，加入 200 ng/L (ppt) 的一些痕量元素用 7500c 进行测定，结果见图 6。这些数据表明，在低稀释倍数下加入标准的回收率的准确度没有变差，这证明高基体干扰已经有效除去。

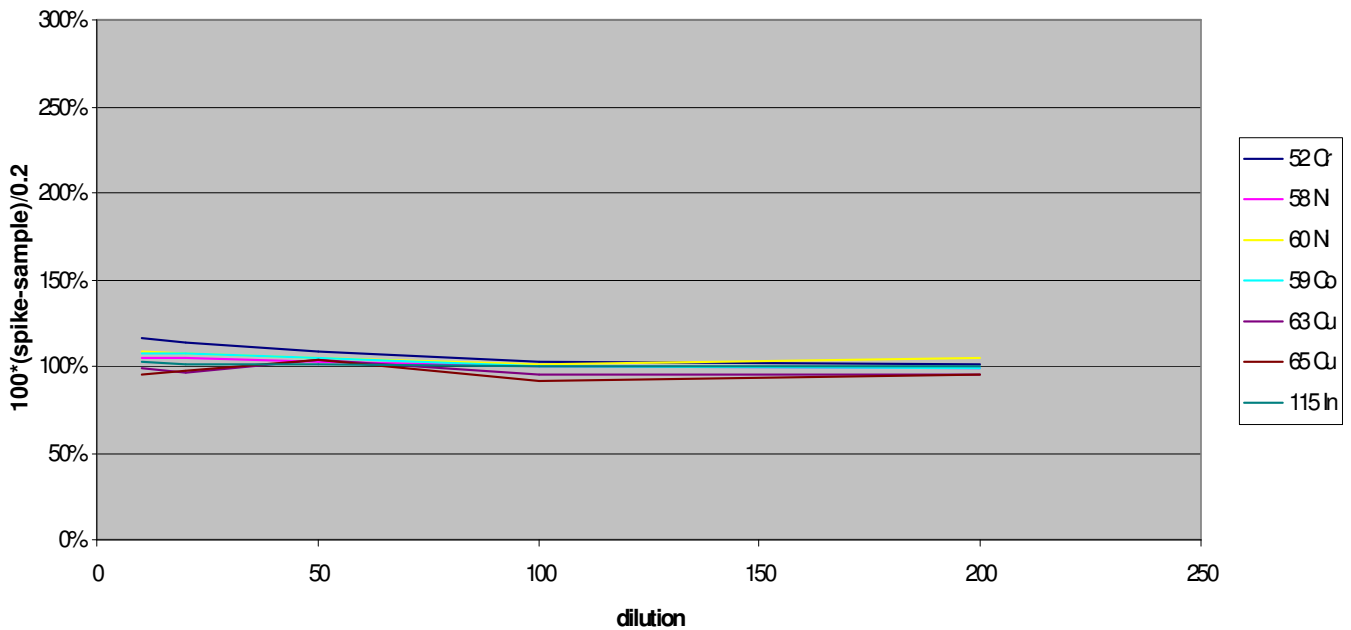


图6. 公海海水标准物质稀释系列中200ppt加标回收的一致性

结论

近年来碰撞反应室 ICP-MS 仪器引起了人们的极大兴趣，但它不是万能的，并不能解决所有的分析问题。而且许多 CRC 系统都过于复杂，随分析样品类型的不同，要求建立不同的分析方法。此外，对不同类型的基体可能需要将校准标准溶液进行基体匹配。

碰撞反应室装置与 Agilent 7500 型冷等离子体的屏蔽炬相比，对于半导体中的关键元素 K、Ca 和 Fe 的实验效果要差一些。尽管有人声称 cool 等离子体 ICP-MS 不能分析高基体样品，但这一方法仍然是半导体工业的工业标准，适用的样品类型从简单的去离子水到最复杂高基体的光刻胶和磷酸。在分析高纯金属和有机溶剂等一些困难基体样品中的痕量杂质时，Agilent 屏蔽炬的效果也优于 CRC 仪器。

Agilent 7500c 八极杆反应系统主要应用于高基体样品的分析。该系统不像其它许多系统那样有基体变化承受能力差以及信号稳定性差等局限性。

参考文献

1. Turner, P., Merren, T., Speakman, J. and Haines, C., in "Plasma Source Mass Spectrometry: Developments and Applications", G. Holland and S. D. Tanner, eds., Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1997.

- Woods, G. and McCurdy, E., in "Plasma Source Mass Spectrometry: New Developments and Applications", G. Holland and S. D. Tanner, eds., Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1999, 108.
- Sakata, K. and Kawabata, K., Spectrochim. Acta, 1994, (49B), 1027.
- Harrison, I. and Tollan, F., European Semiconductor, Jan 2001, 31.
- Tanner, S. D. and Baranov, V. I., At. Spectrosc, 20, (2), 45
- Ervin, K. M. and Armentrout, P. B, J. Chem. Phys., 83, 166
- Kishi, Y., Kawabata, K. and Armstrong, D., Perkin Elmer Semiconductor News sheet, 1, (1)
- Analysing As in a High Chloride Matrix, Agilent Technical Brief #7
- Nixon, D. E., Butz, J., Eckdahl, S.J., Burritt, M. F., Neubauer, K. R. and Wolf, R. E, Perkin Elmer Application Note D-6419
- Nixon, D. E., Butz, J., Eckdahl, S.J., Burritt, M. F., Neubauer, K. R. and Wolf, R. E, Perkin Elmer Application Note D-6420
- Baranov, V. I. and Tanner, S. D., in "Plasma Source Mass Spectrometry: New Developments and Applications", G. Holland and S. D. Tanner, eds., Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1999, 34.