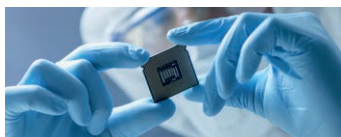


2020 年 10 月，第 82 期



第 1 页

适用于各种污染物分析的安捷伦 ICP-MS 方法

第 2-3 页

使用 GC-ICP-MS/MS 方法测定用于 III-V 族化合物半导体的砷化氢气体中的痕量污染物

第 4-5 页

HPLC-ICP-MS 支持基于最新批准的 US FDA 限值的所有类型婴儿米粉中无机砷的分析

第 6 页

安捷伦日本欢迎半导体用户参加直播网络研讨会 — 使用 ICP-MS/MS 的最新解决方案介绍

第 7 页

关于提高 ICP 方法数据质量的网络研讨会系列的摘要文章

第 8 页

关于使用 ICP-MS/MS 分析硫和硫同位素比值的光谱文章；最新的安捷伦 ICP-MS 出版物

适用于各种污染物分析的安捷伦 ICP-MS 方法

ICP-MS 可用于准确测定各种行业和样品类型中的污染物。在本期期刊中，我们通过一系列各不相同的 ICP-MS 应用对此进行了说明。

美国 Consci 公司的一篇文章介绍了一种测量砷化氢 (AsH_3) 中痕量氢化物气体污染物的新 GC-ICP-MS/MS 方法，砷化氢是用于制造砷化镓和其他半导体的前体。

安捷伦日本最近为半导体行业的 ICP-MS/MS 用户举办了一场在线网络研讨会。涵盖的主题包括有机溶剂中的痕量氯分析，以及对直径低至 15 nm 且浓度为 ppq 级的铁纳米颗粒的分析。

最后，在一篇文章中讨论了食品中污染物的监测，这篇文章使用 HPLC 与 ICP-MS 联用技术改变了分析婴儿米粉中无机砷的 FDA 方法的现状。



图 1. 将 Agilent 7900 ICP-MS 与 Agilent 1260 HPLC 联用：安捷伦提供的综合形态分析系统示例

使用 GC-ICP-MS/MS 方法测定用于 III-V 族化合物半导体的砷化氢气体中的痕量污染物

William M. Geiger¹, Blake McElmurry¹, Jesus Anguiano¹, Mark Kelinske². ¹ Consci 有限公司, 美国德克萨斯州帕萨迪纳市, ² 安捷伦科技有限公司

超越硅半导体

现代电子产品大多数采用硅半导体, 但某些设备需要采用具有不同性质的替代材料。例如由元素周期表中 III 族和 V 族元素组成的 III-V 族化合物半导体 (三五半导体)。这些化合物通常为 Al、Ga 或 In (III 族) 与 N、P、As 或 Sb (V 族) 的复合物。III-V 族化合物中应用最广泛的是砷化镓 (GaAs)、砷化铝镓 (AlGaAs) 和氮化镓砷 (InGaAsN), 这些化合物都由砷化氢气体 (AsH₃) 作为前体制得。

III-V 族化合物的吸引力在于其具有远高于硅的“载流子迁移率”, 意味着电荷可以更自由地通过晶格。这种特性可实现更高的性能和更大的芯片密度, 同时可以降低功耗并减少热量生成, 这在微电子领域非常重要。因此, III-V 族化合物半导体越来越多地用于高电子迁移率晶体管 (HEMT) 和场效应晶体管 (FET) 等器件。

III-V 族化合物半导体的另一个优势在于, 与硅半导体不同, 它们可以发射光线, 这对于广泛且不断发展的光电领域至关重要。发光二极管 (LED) 广泛应用于照明、监视器、显示器、消费类电子产品、照明开关和红外遥控器。其他 III-V 族化合物半导体设备包括垂直腔面发射激光器 (VCSEL), 可以提高光纤通信的效率。

光电设备的性能由半导体的成分控制。例如, LED 的发射光波长由所使用的半导体材料的“带隙”(或能隙)* 决定。

* 带隙是“束缚”电子的最高能级与“移动”电子的最低能级之差。电子在这些状态之间移动会发射出具有特征波长的光。



图 1. 根据半导体材料和掺杂剂的不同, 可以制造出具有不同波长的 LEDs

III-V 族化合物的三元 (三元素) 或四元 (四元素) 混合物用于制造带隙可发射从红外到可见光波长, 再到紫外的不同波长的 LEDs。将光子能量 (光) 转化为电子迁移率的逆向过程是光伏 (PV) 发电的基础原理。

混合材料和有意添加的掺杂元素用于控制半导体器件的电学和光学特性。但是有害的污染物也会影响材料的性能, 例如, 通过改变半导体材料的能隙, 改变载流子迁移率或降低击穿电压。

Si、P、S 和 Ge 等 N 型 (负) 掺杂元素的污染会影响由 III-V 族化合物半导体器件的性能和可靠性。因此, 砷化氢前体中硅烷 (SiH₄)、磷化氢 (PH₃)、硫化氢 (H₂S) 和锗烷 (GeH₄) 杂质含量的测定至关重要。有时还需要分析铟化氢 (SbH₃)、硒化氢 (H₂Se) 和锡烷 (SnH₄)。

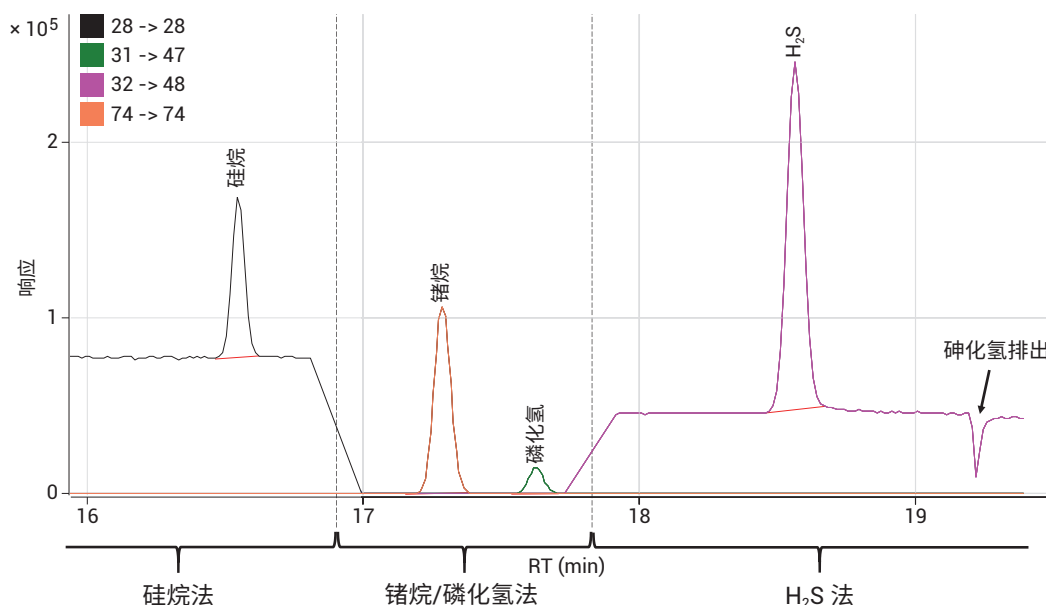


图 2. 使用 GC-ICP-MS/MS 和多重调谐时间程序, 在一次运行中测量得到的砷化氢气体中关键污染物的叠加色谱图

锗污染尤其令人关注, 因此必须测量砷化氢中含量为个位数 ppb 浓度或以下的 GeH_4 杂质。气相色谱 (GC) 与 ICP-MS 联用技术是目前唯一能够测量砷化氢中亚 ppb 级 GeH_4 的技术。

实验部分

将 Agilent 7890B 气相色谱与 Agilent 8900 串联四极杆 ICP-MS (ICP-MS/MS) 联用, 用于分离和检测砷化氢中的杂质。使用高流速 Deans Switch 中心切割模块对安捷伦 GC-ICP-MS 接口进行了改造。这一变化使砷化氢能够在洗脱时被排出, 从而防止基质进入 ICP-MS 炬管。如需了解 GC-ICP-MS/MS 的操作和采集条件, 请参见应用简报^[1]。

结果与讨论

图 2 显示了采集自砷化氢中浓度为 24 ppb (按体积计) 的 SiH_4 、 PH_3 、 H_2S 和 GeH_4 的标准品的叠加色谱图。在运行过程中自动切换方法设置和采集参数, 确保在最佳条件下测量每种化合物。使用优化的多重调谐方法获得的检测限见表 1。

表 1. 砷化氢中 SiH_4 、 GeH_4 、 PH_3 和 H_2S 的 GC-ICP-MS/MS 检测限

	保留时间 (s)	24 ppb 标样的峰面积	S/N	3 σ DL, ppbv
SiH_4	992	308146	140	0.51
GeH_4	1037	438374	8000	0.01
PH_3	1057	60451	4700	0.02
H_2S	1112	883099	490	0.15

结论

使用 GC-ICP-MS/MS, 通过单气相色谱柱和单次进样分离并测量了砷化氢中亚 ppbv 级的 SiH_4 、 PH_3 、 H_2S 和 GeH_4 。

通过在 MS/MS 模式下操作 8900 ICP-MS/MS, 并采用 H_2 和 O_2 池气体获得所有化合物的最佳检测限。多重调谐方法使我们能够最大程度提高平均信号, 通过单次进样即可实现所有污染化合物的低检测限。

更多信息

1. W. M. Geiger 等, 安捷伦出版物, [5994-2213EN](#)

警告: 砷化氢等氢化物气体有毒有害。确保遵守所有适用的安全流程。

HPLC-ICP-MS 支持基于最新批准的 US FDA 限值的所有类型婴儿米粉中无机砷的分析

Jenny Nelson^{1,2}, ¹ 美国加州大学戴维斯分校, ² 安捷伦科技有限公司

针对婴儿米粉制造商的指南

2020 年 8 月, 美国食品药品监督管理局 (FDA) 最终确定了针对婴儿米粉中无机砷 (iAs) 的行业指南^[1]。其中新的 iAs “干预浓度” 限值 100 µg/kg (ppb) 最初于 2016 年 4 月发布, 为行业提供了充足的准备时间。该限值基于 iAs 对婴儿健康的风险评估, 同时考虑了遵循现行药品生产质量管理规范 (cGMP) 的行业可达到的水平。

大米中的砷

众所周知, 即使低暴露水平的砷也对人产生毒性与致癌性^[1]。尽管 As 可天然存在于环境中, 但它也可以通过人类活动产生。环境污染源包括采矿、矿石冶炼和精炼、木材防腐剂和农药。

水稻能够从环境中有效富集砷, 因为种植水稻的水田有利于水稻对砷化合物的吸收。婴儿和儿童接触大米源砷暴露的风险更高, 因为就单位体重而言, 他们比成人食用的食物更多。此外, 婴儿的饮食更加单一, 很少变化。

关注无机砷

As 的毒性受其化学形态和氧化态的影响。无机砷形态的亚砷酸盐 (As(III)) 和砷酸盐 (As(V)) 的毒性高于甲基砷酸 (MMA) 和二甲基砷酸 (DMA) 等甲基化的有机砷形态。As(III) 的毒性最强。FDA 指定米粉中 iAs 的干预浓度, 旨在帮助减少婴儿饮食中毒性最强的 As 形态暴露。

总砷和形态测量

FDA 建议食品制造商分析所有婴儿米粉的总砷含量。然后还应进一步分析总砷含量超过 100 ppb 的样品, 评估是否符合 iAs 的干预限值。FDA 元素分析手册 (EAM): 第 4.11^[2] 节建议使用 HPLC-ICP-MS 测定婴儿米粉中的 iAs, 即 As(III) 和 As(V) 的总和。

食品制造商还可以使用该方法检测配方成分中的总砷和 iAs。发现含有 iAs 的成分可以被替换, 从而确保最终产品可以安全食用。根据食品、药品和化妆品法案第 402(a)(1) 条, iAs 含量超过 100 ppb 的婴儿米粉产品可能被视为掺假, 容易受到调查^[1]。

久经验证的安捷伦 HPLC-ICP-MS 方法

多年来安捷伦始终致力于为测定食品和饮料中的 iAs 提供稳定而可靠的解决方案, 其中不乏与多个顶尖的外部研究团队合作获得的成果。FDA 的新限值以及公众对食品污染的持续关注, 预计将增加对食品中 iAs 的定期监测需求。

通过优化的接口和集成的软件控制, 安捷伦 ICP-MS 和 ICP-MS/MS 可与安捷伦 HPLC 系统实现无缝连接。通过 ICP-MS MassHunter 软件可对联用系统进行设置和操作, 从而实现简单的自动化分析。

在一项使用安捷伦 HPLC-ICP-MS 系统进行的研究中, 采用 EAM 4.11 方法测定了 31 种婴儿米粉中的四种砷形态, 包括 As(III) 和 As(V)^[3,4]。如图 1 所示, 使用等度阴离子交换色谱 HPLC 分离这四种形态, 并使用 ICP-MS 检测色谱峰。

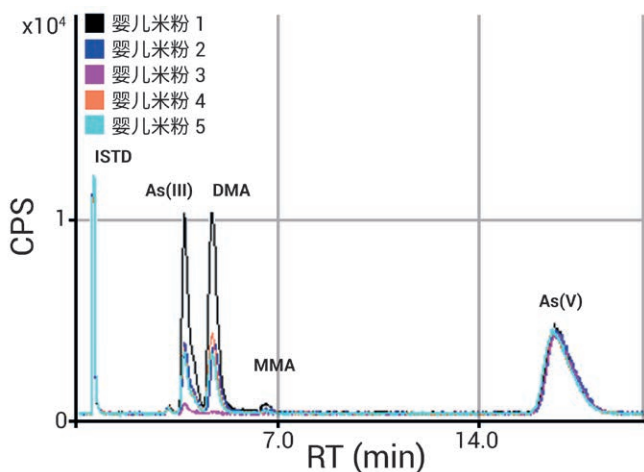


图 1. 使用安捷伦 HPLC-ICP-MS 系统测定的五种米粉中 As 的叠加色谱图^[4]

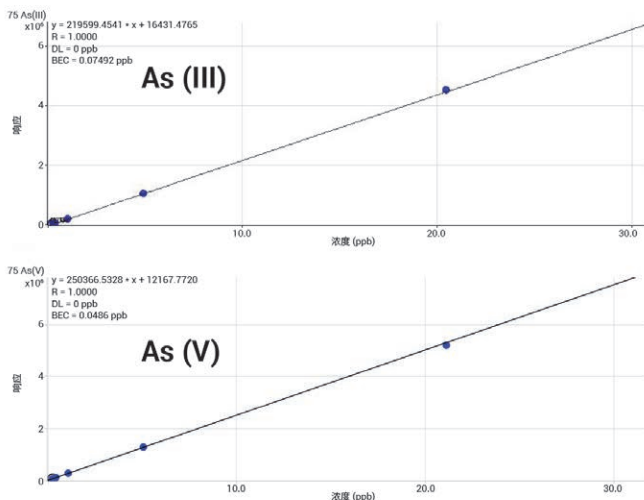


图 2. 由 HPLC-ICP-MS 获得的 As(III) 和 As(V) 的校准曲线

HPLC-ICP-MS 法具有良好的灵敏度 (LODs 和 LOQs) 和精密度 (%RSD), 可以检测出所有较低浓度的砷形态。

在另一项研究中, 使用安捷伦 HPLC-ICP-MS 系统开发了一种用于测定婴儿米粉中 iAs 的快速筛选方法^[5, 6]。在样品前处理过程中, 用 H_2O_2 将 As(III) 氧化成 As(V) 可以实现更快的分离。然后以 As(V) 进行总 iAs (As(III) 和 As(V) 的总和) 定量。完整的形态分析在两分钟内完成, 比 EAM 4.11 方法快 10 倍。与 EAM 4.11 方法相比, 该 HPLC-ICP-MS 快速方法提供了更低的 LODs 和 LOQs。表 2 中的结果表明, 所测样品中有两个样品的 iAs 含量高于新的 FDA 干预浓度 (100 ppb)。

表 1. 通过 HPLC-ICP-MS^[6] 对六种市售婴儿米粉样品重复测定两次得到的 As 形态定量结果, 单位为 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (ppb)

婴儿米粉样品	DMA	MMA 浓度 (ppb)	iAs	FDA 规定的 iAs 的干预限值
A_1	11.4	ND	63.3	通过
A_2	11.2	ND	62.3	
B_1	12.5	ND	53.6	通过
B_2	14.9	ND	56.4	
C_1	33.9	ND	106.4	不通过
C_2	36.0	ND	113.5	
D_1	15.4	ND	102.6	不通过
D_2	15.1	ND	103.6	
E_1	41.9	2.2	87.9	通过
E_2	39.0	2.3	82.1	
F_1	46.4	8.7	89.4	通过
F_2	46.7	9.0	90.4	

ND = 未检出

结论

安捷伦 HPLC-ICP-MS 方法可作为实验室监测大米和婴儿米粉中 iAs 的常规检测方法, 并使食品生产商能够轻松满足法规要求。

参考文献

1. US FDA, [Guidance for Industry: Action Level for Inorganic Arsenic in Rice Cereals for Infants](#), accessed Sept. 2020
2. US FDA EAM 4.11 [Arsenic Speciation in Rice and Rice Products Using HPLC-ICP-MS](#), accessed Sept. 2020
3. R. Juskelis, W. Li, J. Nelson, J. C. Cappozzo, *J. Agric. Food Chem.* **2013**, 61, 45, 10670–10676
4. R. Juskelis, J. Cappozzo, J. Nelson, 安捷伦出版物, [5991-2568CHCN](#)
5. P. J. Gray, C. K. Tanabe, S. E. Ebeler, J. Nelson, *J. Anal. At. Spectrom.*, **2017**, 32, 1031-1034
6. C. K. Tanabe, S. E. Ebeler, J. Nelson, 安捷伦出版物, [5991-9488EN](#)

安捷伦日本欢迎半导体用户参加直播网络研讨会 — 使用 ICP-MS/MS 的最新解决方案介绍

Masahiko Endo, 安捷伦科技有限公司

前言

即使在这样的非常时期, 安捷伦仍然与来自领先半导体制造商和供应商的行业专家保持着紧密的合作关系。继之前的在线研讨会 (参见安捷伦 ICP-MS 期刊第 78 期^[1] 中的会议报告) 取得圆满成功之后, 安捷伦日本最近为半导体用户举办了一场在线网络研讨会。

2020 年度的会议于 9 月和 10 月举行, 为期两天, 重点讨论了串联四极杆 ICP-MS 在半导体行业中的新应用及其所涉及的新方法。



ICP-MS/MS 用户活动的完整计划

2020 年度安捷伦 ICP-MS/MS 半导体研讨会为期两天的安排:

第 1 天

- 用于半导体制造过程的在线 ICP-MS 分析 (IAS 公司的演讲嘉宾)
- 使用单颗粒 ICP-MS 分析 Fe 纳米颗粒

第 2 天

- 通过 ICP-MS/MS 分析有机溶剂中氯的反应机理和分析技巧
- 采用原子光谱和色谱法的安捷伦半导体解决方案

安捷伦邀请了 IAS 公司的总裁 Katsu Kawabata 担任演讲嘉宾。Katsu 谈到了硅片的集成 VPD 分析, 并介绍了一种在线取样系统, 该系统可用于半导体制程化学品中痕量金属杂质的自动化标准添加 ICP-MS 分析。Katsu 还介绍了用于分析半导体气体, 以及半导体化学品中纳米颗粒的 IAS 解决方案。

安捷伦 ICP-MS 应用化学专家 Yoshinori Shimamura 也谈到了半导体应用中的单颗粒分析, 这是半导体客户非常感兴趣的话题。随着对用于半导体制造过程的化学溶液中金属杂质的控制越来越严格, 对金属纳米颗粒测量的需求也日益增加。铁是最重要的污染元素之一, Yoshinori 提出了一种 ICP-MS/MS 方法, 该方法能够检测以前 ICP-MS 无法分析的 ppq 浓度且小到 15 nm 的 Fe_3O_4 颗粒。

安捷伦日本 ICP-MS 应用化学家 Katsuo Mizobuchi 介绍了 ICP-MS/MS 的工作原理, 并解释了其优化用于测量有机基质中 Cl 的过程。以前, ICP-MS 很难分析有机溶剂中的氯, 但 ICP-MS/MS 可以轻松实现有机溶剂中低浓度氯的检测。

安捷伦原子产品专家 Kazuhiko Miyashita 介绍了一系列用于半导体行业的安捷伦原子光谱和色谱解决方案。他谈到了各种无机元素分析仪的应用, 从原子吸收到 ICP-OES 和 ICP-MS^[2], 以及使用安捷伦 GC/MS 和 LC TOF 系统进行的半导体相关分析。

参考文献

1. 安捷伦 ICP-MS 期刊第 78 期, 2019, 安捷伦出版物, [5994-1490ZHCN](#)
2. 测量半导体制造中的无机杂质, [5991-9495ZHCN](#)

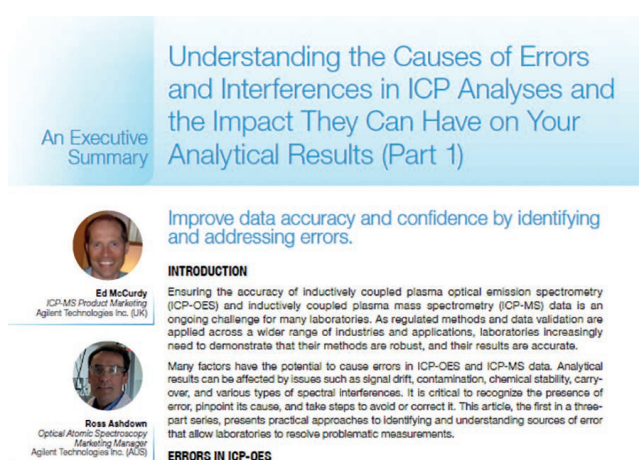
关于提高 ICP 方法数据质量的最新网络研讨会系列的摘要文章

Ed McCurdy 和 Ross Ashdown, 安捷伦科技有限公司

安捷伦感谢所有参加现场直播或观看我们最新自选网络研讨会（如何提高 ICP 数据质量）的观众。此次研讨会的参会人数众多，问答环节也具有非常高的参与度。由于我们无法现场回答所有问题，因此正在制作后续问答摘要，以分发给所有参会人员。

阅读文章

光谱部门现已制作了一套可免费获取的摘要文章，涵盖了每次网络研讨会的重要主题领域。其内容包括：



An Executive Summary

Understanding the Causes of Errors and Interferences in ICP Analyses and the Impact They Can Have on Your Analytical Results (Part 1)

Improve data accuracy and confidence by identifying and addressing errors.

INTRODUCTION

Ensuring the accuracy of inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) data is an ongoing challenge for many laboratories. As regulated methods and data validation are applied across a wider range of industries and applications, laboratories increasingly need to demonstrate that their methods are robust, and their results are accurate.

Many factors have the potential to cause errors in ICP-OES and ICP-MS data. Analytical results can be affected by issues such as signal drift, contamination, chemical stability, carry-over, and various types of spectral interferences. It is critical to recognize the presence of error, pinpoint its cause, and take steps to avoid or correct it. This article, the first in a three-part series, presents practical approaches to identifying and understanding sources of error that allow laboratories to resolve problematic measurements.

ERRORS IN ICP-OES

Ed McCurdy
ICP-MS Product Marketing
Agilent Technologies Inc. (UK)

Ross Ashdown
Optical Atomic Spectroscopy
Marketing Manager
Agilent Technologies Inc. (ACS)

活动 1. 第一场网络研讨会的摘要文章讨论了造成 ICP-OES 和 ICP-MS 方法中错误和干扰的常见原因。文章介绍了如何发现并解决从样品前处理到抑制效应和谱图叠加的错误。

在文章的其他部分，我们阐述了使用背景校正方法如何有助于提高 ICP-OES 中的数据质量。我们还展示了 HCl 如何用于稳定几种常见的 ICP-MS 分析物（包括 Ag 和 Hg）。另一个实用技巧是如何监测内标信号以帮助识别基质抑制效应。

活动 2. 第二场网络研讨会的摘要文章讨论了如何通过 ICP 仪器配置、优化和创新的软件工具发现并解决造成多种错误的原因。法规方法和常规方法通常包括标记已知错误的质量控制 (QC) 检查。但是，当常规分析中的样品类型与方法开发过程中使用的 CRMs 和标准溶液不同时，这些方法并不总是适用。

新型安捷伦智能工具（例如 IntelliQuant 和 Neb Alert）能够针对操作和样品提供反馈和建议，即使用于复杂多变的非常规样品也能确保结果的准确性。我们介绍了优化 ICP-MS 等离子体稳定性的重要性，并通过实际分析示例展示了如何使用氦气碰撞/反应池模式控制多原子干扰。

活动 3. 该系列的最后一篇文章介绍了将 ICP 方法扩展用于新的应用领域和样品类型，将如何导致新的未知错误和干扰。IntelliQuant Screening 可以帮助用户识别和纠正混合样品批次中意外的基质组分。

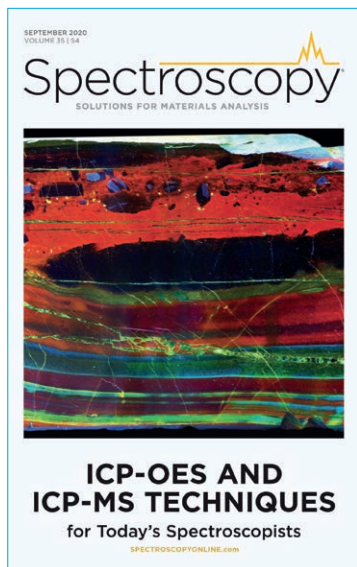
使用定性同位素验证结果，有助于 ICP-MS 方法在新样品类型中的应用。一种新的半质量校正方法可解决双电荷离子对 As 和 Se 的干扰。串联四极杆 ICP-MS 通过实现更复杂样品和先前难以分析的元素（例如硫、氯和氟）的分析，扩展了 ICP-MS 的应用范围。我们还展示了 ICP-MS/MS 丰度灵敏度的提高如何能够实现具有相邻质量数重叠的元素的痕量分析。

观看录制网络研讨会

通过以下链接可以按需观看原始网络研讨会系列的所有三部分内容：

[ICP 方法中的错误和干扰网络研讨会系列](#)

关于使用 ICP-MS/MS 分析硫的光谱文章



最新的光谱学特刊“当今光谱工作者的 ICP-OES 和 ICP-MS 技术”于 2020 年 9 月出版。本期内容包括由安捷伦 ICP-MS 专家 Ed McCurdy、Glenn Woods、Bastian Georg 和 Naoki Sugiyama 撰写的论文“使用配备氧气反应池气体的 MS/MS，通过 ICP-MS 对低浓度硫进行准确分析”。

本文讨论了在一系列应用中对低浓度硫进行准确分析的必要性，以及单四极杆 ICP-MS 难以测量硫元素的原因。作者介绍了 ICP-MS/MS 如何能够准确测定比以往 ICP-MS 检测限更低浓度的硫。

该方法使用氧气反应气体形成 SO^+ 产物离子，并通过 MS/MS 确保 $^{32}S^{16}O^+$ 产物离子的测量不

受其他元素（例如 ^{31}P ）干扰。还探讨了 MS/MS 在同位素比分析中的应用。示例数据显示了在反应池前必须通过 1 u 质量窗口操作的质量过滤器如何防止与 S 的其他同位素发生同位素间重叠。例如，在测量 ^{34}S 时，通过使用 MS/MS 排除反应池中的 ^{32}S 离子，可以避免 $^{32}S^{18}O^+$ 对 $^{34}S^{16}O^+$ 的潜在产物离子重叠干扰。

由此访问在线论文：<https://www.spectroscopyonline.com/view/accurate-low-level-sulfur-analysis-by-icp-ms-using-ms-ms-with-oxygen-reaction-cell-gas>

或通过此链接下载 pdf 版完整特刊：<https://cdn.sanity.io/files/0vv8moc6/spectroscopy/cebdb01a7c434e23e03df6b00fd1ce73e0db6ab6.pdf>

最新的安捷伦 ICP-MS 出版物

- **应用简报：**通过 ICP-MS/MS 表征用于放射性标记应用的稀土元素：使用配备氧气反应池气体的 ICP-MS/MS 分析氧化钷 (III) 和铽，[5994-2389EN](#)
- **应用简报：**通过 GC-ICP-MS/MS 测定电子级砷化氢中的痕量杂质：使用单色谱柱、单次进样和多重调谐方法实现氢化物气体污染物的亚 ppb 级检测限测定，[5994-2213EN](#)

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)

本文中的信息、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，2020
2020 年 10 月 15 日，中国出版
5994-2433ZHCN
DE.2438773148

联系我们：

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价：

www.agilent.com/chem/erfc-cn



Trusted Answers