

2021 年 8 月，第 85 期



第 1 页

优化 ICP-MS 方法和性能

第 2-3 页

使用配备热等离子体和 m 透镜的 Agilent 8900 ICP-MS/MS 分析超纯水中的杂质

第 4-5 页

ICP-MS 中的空间电荷效应，是什么原因造成的？对您的分析有什么影响？

第 6 页

消耗品更新。水质分析和新型易安装泵管的工作流程订购指南

第 7 页

了解用于订购标准品和备件的全新交互式元素周期表
重新审视婴儿食品中重金属的法规要求

第 8 页

安捷伦学术科研通讯期刊；
最新的安捷伦 ICP-MS 出版物

优化 ICP-MS 方法和性能

本期安捷伦 ICP-MS 期刊标志着自 1998 年 9 月出版的第一期“热离子源”以来，已经过去了近 23 年。在第一期期刊中，我们庆祝 1998 年 6 月第 500 台 HP 4500 ICP-MS 仪器的成功发货，这是在全球推出第一台 HP/安捷伦 ICP-MS 仅仅四年后就取得的非凡成就。

从那时起，安捷伦 ICP-MS 系统的发展突飞猛进，出乎大众意料，通过创新产品（包括世界上首款氦气模式碰撞/反应池和 ICP-MS/MS）为无机分析树立了新的标准。但我们的核心目标仍然集中于提供仪器、方法、消耗品和支持，使研究人员和分析人员能够针对多样化的样品获得始终如一的准确、可靠结果。

在本期期刊中，我们将介绍一些论文，内容涉及新的超痕量浓度分析方法，硬件开发与改进的 ICP-MS 性能之间的联系，以及订购消耗品的新资源。



图 1. Agilent 8900 ICP-MS/MS。无与伦比的痕量元素分析性能

使用配备热等离子体和 m 透镜的 Agilent 8900 ICP-MS/MS 分析超纯水 (UPW) 中的杂质

Kazuhiro Sakai 和 Yoshinori Shimamura, 安捷伦科技有限公司

前言

Agilent 8900 串联四极杆 ICP-MS (ICP-MS/MS) 已迅速成为分析半导体行业中使用的高纯度制程化学品的首选技术。8900 具有高灵敏度、低背景和干扰去除能力, 可满足行业的痕量和超痕量元素分析需求。

8900 具有在多种模式下运行的灵活性, 可在不同应用中提供优异的性能。例如, 半导体实验室通常使用冷等离子体条件来实现干扰元素和易电离元素 (EIE) 的最低背景等效浓度 (BEC) 和检测限 (DL)。冷等离子体可降低 EIE 背景信号并抑制基于氩气的高强度干扰物质 (例如 Ar^+ 、 ArH^+ 和 ArO^+) 的形成, 实现对低浓度 ^{40}Ca 、 ^{39}K 和 ^{56}Fe 的分析。

冷等离子体可为低基质样品 (例如 UPW、 H_2O_2 、 HNO_3 和 HCl) 提供出色的结果^[1]。然而, 由于存在较强的基质抑制, 难以使用冷等离子体运行高基质样品 (例如硅和金属消解物)。对于这类样品, 首选更稳定的热等离子体条件。

在最近的一项研究中, 使用配备可选 m 透镜的 8900 对两种消解硅样品中的 38 种元素进行了测定, 其中 Si 的配制浓度为 10 ppm 和 100 ppm^[2]。m 透镜及与之配套的截取锥具有优化的几何结构, 可在使用常规的热等离子体条件时尽可能降低 EIE 背景信号。使用 m 透镜, 8900 能够在不使用冷等离子体的情况下测量 Si 基质中 ppt 级的所有必需元素。

配备 m 透镜的 8900 还可用于仅使用常规的热等离子体条件分析低基质样品 (例如 UPW) 中的半导体元素。

行业要求

ASTM International 和国际半导体设备与材料产业协会 (SEMI) 发布了有关半导体试剂性能指标的标准。UPW 标准 (ASTM D5127-13 (2018) 和 SEMI F63-0521 (2021)) 要求使用 ICP-MS/MS 等技术测定 $\text{BEC} < 1 \text{ ppt}$ (B 为 50 ppt) 和 $\text{DL} < 0.5 \text{ ppt}$ (B 为 15 ppt) 的大多数元素。

实验部分

仪器

本分析使用配备标准 PFA-100 微流雾化器 (200 $\mu\text{L}/\text{min}$)、石英雾化室、具有内径 2.5 mm 中心管的石英炬管以及采样锥的 8900 半导体配置 ICP-MS/MS。8900 配备可选的 m 透镜 (部件号 G3666-67500) 以及用于 m 透镜的 Pt 尖、Ni 基截取锥 (部件号 G3666-67501)。

本研究使用三种池模式 (表 1)。使用常规的热等离子体条件 (CeO/Ce 比值 $< 2\%$) 对所有元素进行测量。

表 1. ICP-MS/MS 运行参数

	无气体	$\text{NH}_3 + \text{H}_2$	O_2
RF 功率 (W)		1600	
采样深度 (mm)		8.0	
雾化器气体 (L/min)		0.70	
补偿气流速 (L/min)		0.48	
He 流速 (mL/min)	0	1	0
H_2 流速 (mL/min)	0	2	0
* NH_3 流速 (mL/min)	0	2.0 (20%)	0
O_2 流速 (mL/min)	0	2	0.45 (30%)

*含有 10% NH_3 的 He

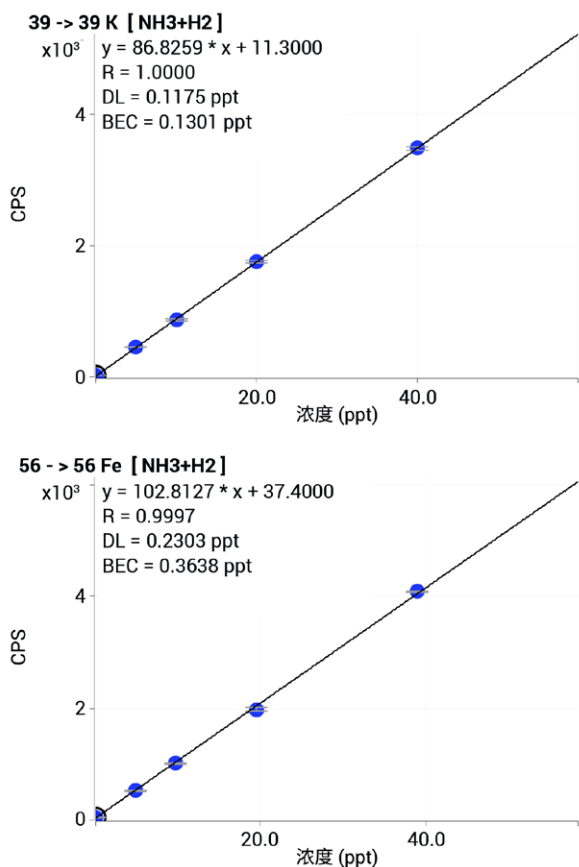


图 1. K 和 Fe 的代表性 MSA 校准曲线

样品前处理和校准

使用高纯 68% HNO₃ 将 UPW 样品酸化至 0.1%。作为高纯度半导体样品分析的典型方法, 采用标准加入法 (MSA) 对 8900 ICP-MS/MS 进行校准。配制混合多元素标样 (SPEX CertiPrep, NJ, US), 并将其以 5、10、20、40 ppt 的浓度加标至 UPW 中, 得到标样添加溶液。没有进行背景扣除或空白校正。K 和 Fe 的校准曲线示例如图 1 所示。

DL 和 BEC

除 B (DL 和 BEC 分别为 1.11 和 1.18 ppt) 以外, 其余 26 种 SEMI 指定元素的 BEC 低于 0.5 ppt, DL 低于 0.3 ppt, 轻松满足 ASTM 和 SEMI 对 UPW 的限值要求。结果 (图 2) 表明, 使用热等离子体和 m 透镜的 8900 ICP-MS/MS 适用于分析高纯度半导体制程化学品中的超痕量污染物。

参考文献

1. 使用 ICP-MS/MS 测定高纯度过氧化氢中的超痕量元素, [5991-7701ZHCN](#)
2. Analysis of Ultratrace Impurities in High Silicon Matrix Samples by ICP-QQQ (使用 ICP-MS/MS 分析高硅基质样品中的超痕量杂质), [5994-2890EN](#)

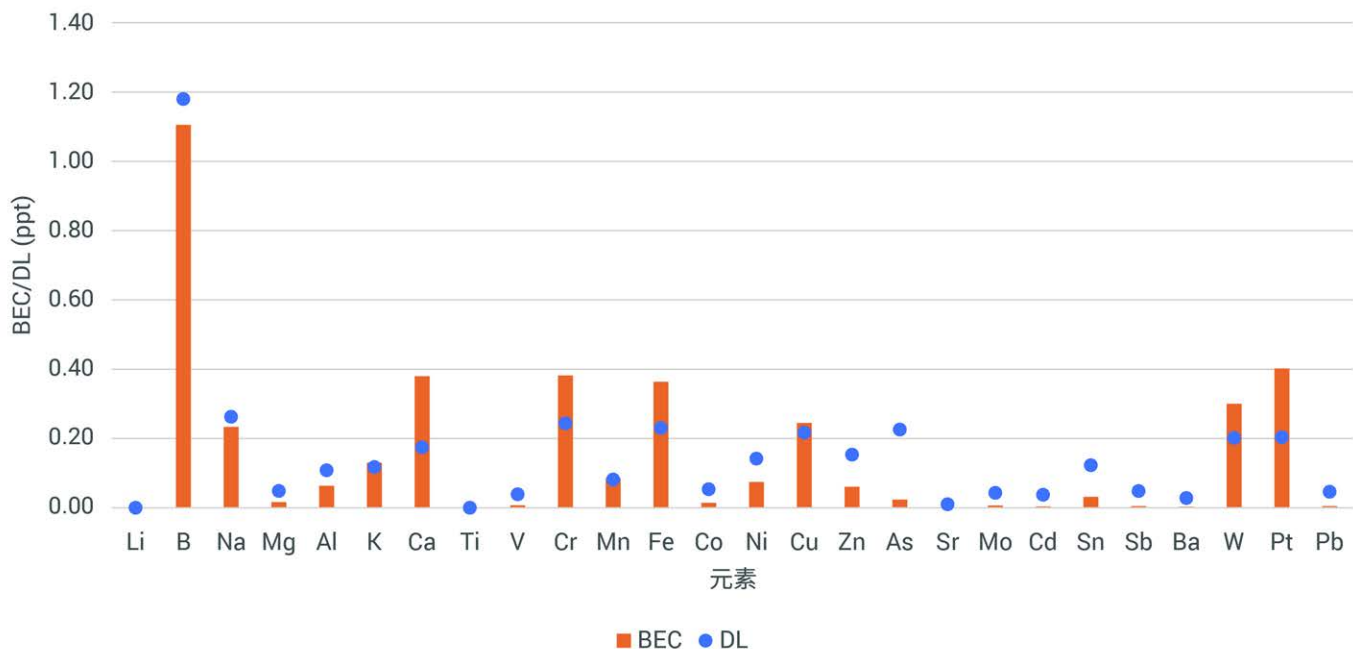


图 2. 使用 8900 ICP-MS/MS 在热等离子体条件下测量 UPW 中 SEMI 指定元素的 BEC 和 DL

ICP-MS 中的空间电荷效应，是什么原因造成的？ 对您的分析有什么影响？

Ed McCurdy, 安捷伦科技有限公司

ICP-MS 中的空间电荷效应

大多数 ICP-MS 用户可能听说过“空间电荷”这一术语，但许多人并不清楚导致空间电荷的原因及其对分析的影响。空间电荷是离子束的基本特性。在 ICP-MS 中，空间电荷由离子从等离子体中提取并通过高真空区后产生的电荷不平衡导致。

等离子体是一种基本电离的气体，其中带正电荷的离子数量或多或少与自由电子的数量保持平衡，使整体电势接近中性。ICP-MS 等离子体主要来自 Ar 支持气体的离子，以及常规水溶液分析中来自周围空气和样品溶液的 N、O、H 和 C 组成。更多离子来自样品中的元素以及用于制备或稳定溶液的其他化学物质。

离子束的组成在通过采样锥提取到接口区后基本未发生变化。但是，截取锥后面的压力进一步下降，离子束密度减小，带电粒子变得更容易移动。电子比离子更轻、更易移动，并且（通常）会受到负透镜电压的排斥，因此电子迅速径向扩散到离子束外。

这一过程（如图 1 所示）称为“电荷分离”，其中离子束失去电子总体上带正电荷。剩余的带正电荷离子相互排斥，导致离子束分散、散焦和传输损失。ICP-MS 系统的离子透镜通常设计用于控制这种离子束分散，从而保持高离子传输效率，因此确保出色的灵敏度。离子束分散控制的好坏取决于真空压力、截取锥和离子透镜的几何结构以及施加的电压。

保持高离子传输效率和灵敏度对于 ICP-MS 的整体性能至关重要，但空间电荷对所有离子的影响并不相同。离子的动能 (KE) 与其质量数成正比，因此较轻的离子（具有较低 KE）比较重的离子（较高 KE）更容易偏转和分散。这意味着较轻的离子（低质量数）倾向于迁移到离子束的外边缘，较少会留在中心轴附近，如图 2 所示。

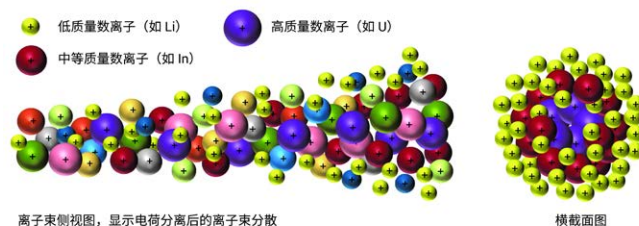


图 2. 空间电荷导致质量数依赖性离子束分散，从而导致较轻离子的散焦和低传输效率

由于空间电荷导致的质量数依赖性散焦是典型 ICP-MS 质量数/响应曲线对低质量数元素的灵敏度低于中高质量数元素的主要原因之一。尽管 ICP-MS 测量的元素浓度通常按重量/体积或重量/重量计算。因此，低质量数元素每单位浓度的离子数应该比高质量数元素多得多。

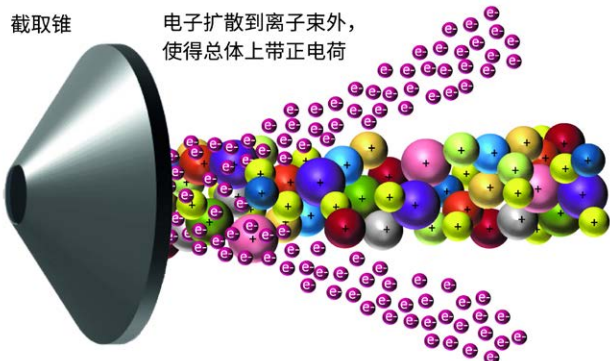


图 1. 离子束通过截取锥进入高真空区后发生电荷分离过程

例如, 1 ng Li (原子量 6.941) 包含的原子数是 1 ng U (原子量 238) 的 34 倍。如果所有质量数的离子传输效率均相等, 则每 ppb Li 的原子数应为 U 的 34 倍。如图 3 (上图) 所示, 其中显示了所有元素每 ng 包含的原子数。通常, ICP-MS 质量数响应曲线具有完全不同的形状 (插图, 红色), 因为大量的低质量数离子因空间电荷而丢失。

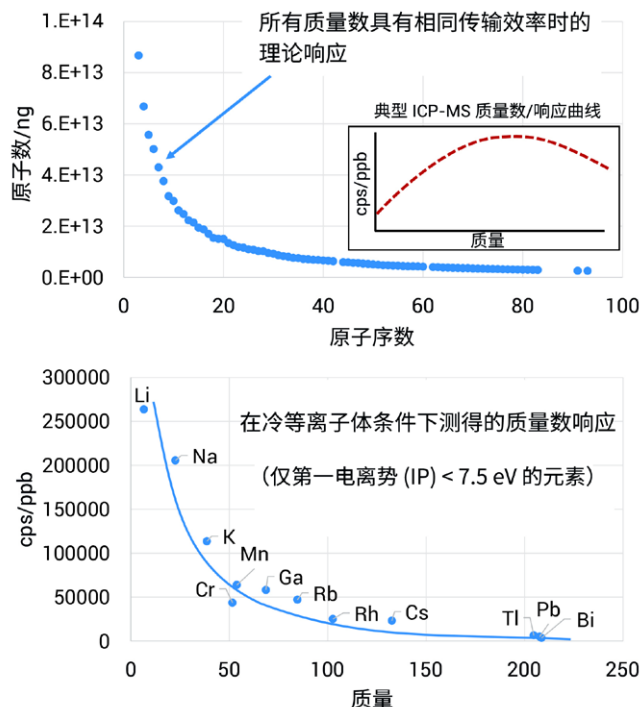


图 3. 上图: 所有元素每 ng 包含的原子数。下图: 在冷等离子体条件下测量易电离元素 (第一电离势 < 7.5 eV) 得到的质量数/响应 (cps/ppb, 针对同位素丰度进行了校正)

有趣的是, 在冷等离子体条件下, 如果仅考虑易电离元素, 其质量数响应曲线 (图 3, 下图) 与所有质量数具有相同传输效率时的理论响应高度匹配。这是因为温度较低的冷等离子体条件为电离提供的能量更少, 对难电离元素的影响更大。这些元素包括“气体和溶剂”元素 (Ar、N、O、H 和 C) 以及由它们形成的分子种类 (N₂、O₂、NO、ArH、ArO、Ar₂ 等)。从冷等离子体中提取的离子束中不存在这些离子, 意味着离子束中包含的离子总量要少得多, 因此几乎消除了空间电荷效应。

冷等离子体并不适用于所有 ICP-MS 应用, 因为低能量等离子体的基质耐受性较差, 对第一电离势较高的分析物电离较少。但冷等离子体在半导体应用中仍然非常有用, 凭借高灵敏度和低背景信号, 可对低基质样品 (例如 UPW) 进行痕量分析。

集各种强大功能于一体

优化 ICP-MS 截取锥和离子透镜的几何结构可实现更高的离子传输效率和更少的质量歧视。这使得等离子体和接口能够进一步优化以获得更高的性能, 如图 4 所示。

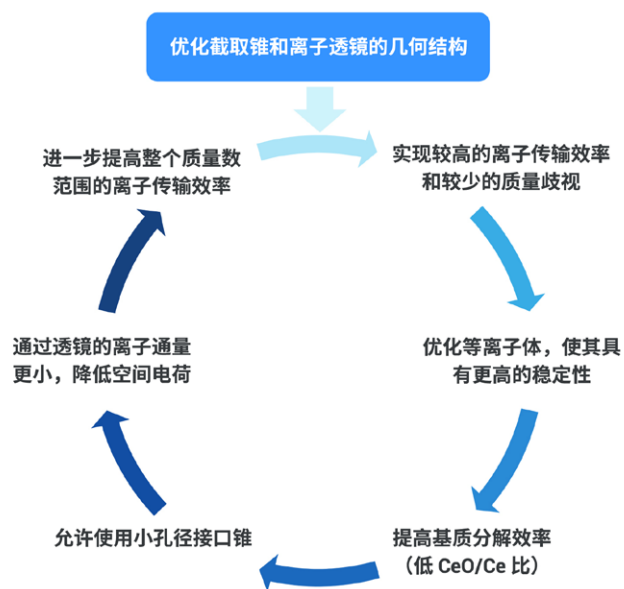


图 4. 安捷伦 ICP-MS 优化的截取锥和离子透镜几何结构使系统能够开发出更高的整体性能

结论

在 ICP-MS 中, 当带正电荷的离子在离子束中相互排斥时会产生空间电荷, 其中较轻离子的偏转更为严重。空间电荷效应受截取锥和离子透镜的几何结构和操作条件影响。在安捷伦 ICP-MS 系统上, 优化的设计可控制空间电荷, 提高离子传输效率并减少质量歧视, 从而为轻元素提供更低的 DL。

冷等离子体的质量歧视更少。这表明空间电荷主要由常规 (热等离子体) 离子束中存在的气体和溶剂离子, 而不是高水平的样品基质离子导致。

消耗品更新: 水质分析的工作流程订购指南; 新型易安装蠕动泵管

Gareth Pearson, 安捷伦科技有限公司

EPA 200.8、EPA 6020A 和 ISO 17294-2 的消耗品 工作流程订购指南



这份新指南介绍了用于分析受监管的水质和废液的安捷伦 ICP-MS 完整工作流程解决方案, 简化了确认和订购相关消耗品和备件的流程。

出版号: 5994-3274EN

这份 8 页的指南包含法规、仪器解决方案、硬件选件、典型调谐条件以及水质和废液分析方法的信息, 以及相关参考文献的链接。

该指南包含使用 Agilent 7850 或 7900 ICP-MS 进行分析所需的所有备件和标准品的链接。只需单击“我的列表”链接, 即可直接访问安捷伦网上商城为您提供的定制消耗品列表, 加速了订购。

优化的易安装蠕动泵管

易于安装的蠕动泵管已预先切割至最佳长度, 无需进一步调整, 提高了易用性和效率。易安装蠕动泵管系列经确认和验证具有以下特性:

- 低浓度可浸出金属和快速冲洗功能, 可防止污染并减少交叉污染
- 接头连接牢固, 即使是预先浸泡在硝酸清洁溶液中的管线也是如此
- 稳定的流速, 可在管线的整个生命周期内提供出色的长期信号稳定性
- 从压力下快速恢复, 确保在改变泵速时更快获得稳定信号

- 凭借准确的切割和扩口端, 可以轻松、安全地插入样品吸取管线

管线系列已扩展到包括能够耐受常用有机溶剂的 PVC 溶剂适应性 (Solvaflex) 选件。



货号	产品描述
5005-0020	样品吸取管线, 水基质、酸性基质或碱性基质 [7xx0 和 8x00 的标配]。透明 PVC, 2 节, 白色/白色接头, 内径 1.02 mm, 12 件/包。
5005-0021	在线内标 (ISTD) 吸取管线, 用于水溶液 [7xx0 和 8x00 的标配]。扩口端, 透明 PVC, 2 节, 蓝色/橙色接头, 内径 0.25 mm, 12 件/包。
5005-0022	雾化室废液 [7xx0 和 8x00 的标配]。米色热塑性弹性材料, 3 节, 黄色/蓝色接头, 内径 1.52 mm, 12 件/包。
5005-0023	高基质样品吸取管线, 水基质, 推荐用于使用 ISTD 进行在线 1:1 稀释的样品。扩口端, 透明 PVC, 2 节, 黑色/黑色接头, 内径 0.76 mm, 12 件/包。
5005-0025	用于有机溶剂基质的样品吸取管线。黄色, PVC 溶剂适应性, 2 节, 白色/白色接头, 内径 1.02 mm, 12 件/包。
5005-0026	高基质样品吸取管线, 有机基质, 推荐用于使用 ISTD 进行在线 1:1 有机溶剂稀释的样品。扩口端, 黄色 PVC 溶剂适应性, 2 节, 黑色/黑色接头, 内径 0.76 mm, 12 件/包。
5005-0027	在线内标 (ISTD) 吸取管线, 用于有机溶剂基质。扩口端, 黄色 PVC 溶剂适应性, 2 节, 蓝色/橙色接头, 内径 0.25 mm, 12 件/包。
5042-4799	用于二甲苯基质中样品的样品吸取管线。黑色氟橡胶聚合物, 3 节, 黄色/蓝色接头, 内径 1.52 mm, 12 件/包。
G1820-65217	高纯度样品吸取管线, 推荐用于不使用自吸式雾化器时的痕量分析。硅橡胶, 3 节, 白色/白色接头, 内径 1.02 mm, 12 件/包。

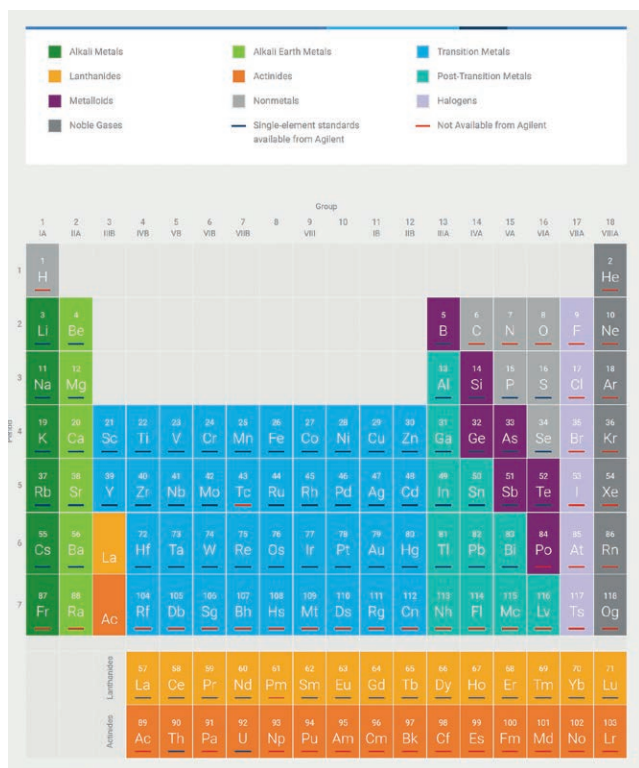
了解更多信息。

了解用于订购单元素标准品和其他备件的全新安捷伦交互式元素周期表

Gareth Pearson, 安捷伦科技有限公司

简单、直观的界面使您可以轻松访问和订购光谱标准品

为确保 ICP-MS 分析的准确度和一致性，安捷伦提供了用于校准和质量控制的全套单元素和多元素标准物质组合。2019 年是门捷列夫编制出第一张元素周期表 150 周年，安捷伦在这一年推出了全新的元素周期表订购页面。该交互式页面将帮助您查找和订购经过 ISO 17025 和 17034 高质量认证的化学标准品和有证标准物质。



如需了解该周期表，请访问：

<https://explore.agilent.com/periodic-table-standards>

元素符号背后的信息

单击周期表中的元素符号，将打开与该元素的原子光谱相关的信息页面，包括推荐用于 ICP-MS 分析的质量数。还提供关于储存、稳定性和基质兼容性的有用提示，以及包含目标元素的安捷伦标准品链接。

33 74.92
As
9.79 616
18.59 616

Arsenic

Atomic weight: 74.9216

Chemical form in solution: H_3AsO_4 and $HAsO_2$

Isotope abundance: **75 (100%)***

* Highlighted isotope is the recommended mass number for ICP-MS analysis

Oxidation states: +5/+3/mix, -3

✕

Storage conditions

Store at room temperature (15° to 30°C)

Stability

2-100 ppb levels—stable for months alone or mixed with other elements at equivalent levels—in 1% HNO_3 /LDPE container. 1-10,000 ppm solutions chemically stable for years in 1-5% HNO_3 /LDPE container.

Matrix compatibility

- Aqueous/ HNO_3
- H_2O at pH 7
- H_2SO_4
- H_3PO_4 (not commonly used due to attacking containers)

Single element inorganic standards

AA | MP-AES Standards at 1,000 ug/mL+

MP-AES | ICP-OES Standards at 10,000 ug/mL+

ICP-OES | ICP-MS Standards at 1,000 ug/mL+

ICP-OES | ICP-MS Standards at 10 and 100 ug/mL+

Single element lamps +

关注婴儿食品中的重金属

美国众议院调查委员会于 2021 年 2 月发布的一份报告¹显示，美国超市销售的许多婴儿食品中 As、Cd、Pb 和 Hg 的浓度超高。针对这些发现，颁布了《[婴儿食品安全法 2021](#)》。该法案提出在美国销售的婴儿食品中无机 As、Cd、Pb 和 Hg 新的最高允许限量，这会影响到美国原料和成品的进口。

如需了解安捷伦应用简报的更多信息，请参阅 [5994-3713EN](#)

安捷伦学术科研通讯期刊



安捷伦 ICP-MS 团队与世界各地的许多大学和研究机构有着密切的联系。如果您在该领域工作或对该领域的发展感兴趣，何不注册接收安捷伦学术科研通讯期刊？在注册页面中，您可以选择接收与感兴趣的研究或仪器相关的目标信息。您每年会在收件箱中收到四次通讯期刊副本。

[在此处注册获取安捷伦学术科研通讯期刊](#)

最新的安捷伦 ICP-MS 出版物

- **光谱学摘要：**使用微波消解和 ICP 方法分析食品样品中的元素，[下载](#)
- **应用文集：**ICP-MS/MS 在地球化学、矿物分析和核科学中的应用，[5994-3155EN](#)
- **应用简报：**使用 HPLC-ICP-MS 对牛奶和蜂蜜食品中的汞进行快速、准确的形态分析：方法使用 Agilent 7850 ICP-MS 与 HPLC，符合 FSSAI 法规要求，[5994-3628EN](#)
- **应用简报：**使用 ICP-MS 分析婴儿食品中的无机砷、镉、铅和汞：使用 Agilent 7850 ICP-MS 和 HPLC-ICP-MS 满足美国《婴儿食品安全法 2021》中新的监管限值要求，[5994-3713EN](#)
- **应用简报（已更新）：**使用针对 ICP-MS 的 ISO 方法 17294-2，快速、准确地分析水中的 28 种元素，[5994-2804ZHCN](#)
- **应用简报（已更新）：**使用单四极杆 ICP-MS 对强化食品进行常规分析，[5994-0842ZHCN](#)
- **应用简报（已更新）：**使用 ICP-MS 分析矿石参比物质中的超痕量金属，[5991-6406ZHCN](#)
- **应用简报（已更新）：**使用 HPLC-ICP-MS/MS 定量分析活性药物成分时以杂原子作为“天然标记物”，[5991-5445EN](#)
- **技术宣传网页：**ICP-MS 离子透镜设计，[5994-3527EN](#)
- **技术宣传网页：**控制 ICP-MS/MS 反应池中形成的产物离子，[5994-3548EN](#)

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，2021
2021 年 7 月 13 日，中国出版
5994-3758ZHCN
DE44386.2003472222