

2023 年 11 月，第 94 期



第 1 页

庆贺 ICP-MS 期刊创办 25 周年

第 2-3 页

使用 LA-ICP-MS/MS 对地质和生物材料中氟的分布进行原位分析

第 4-5 页

使用 ICP-MS 检测微塑料。成功分析亚微米颗粒的关键因素

第 6-7 页

使用 ICP-MS/MS 分析半导体制程化学品中的二氧化硅和氧化铁纳米颗粒

第 8 页

ACS 研讨会 — “毒药之王”砷。最新的安捷伦 ICP-MS 出版物。

庆贺 ICP-MS 期刊创办 25 周年

1998 年 9 月，惠普公司（安捷伦前身）ICP-MS 团队出版了第一期《The Hot Source》，这是一本面向 HP 4500 ICP-MS 用户的新期刊。25 年来，安捷伦 ICP-MS 期刊保持每季度出版一期，方便用户了解安捷伦的最新发展以及行业和应用新闻。

安捷伦 ICP-MS 期刊的内容包括技术信息、安捷伦 ICP-MS 产品、消耗品和支持的相关新闻以及关于各种新应用和成熟应用的文章。第 94 期刊载了研究团队的报告，该团队检测了纳米级颗粒，并测量了在《The Hot Source》首次出版时被认为无法通过 ICP-MS 进行检测的元素。

我们衷心感谢所有提供技术专业知识和、供稿或提供数据的安捷伦 ICP-MS 用户和专家。我们的期刊因你们而存在！



图 1. 安捷伦 ICP-MS 期刊 25 周年封面精选

使用 LA-ICP-MS/MS 对地质和生物材料中氟的分布进行原位分析

David Clases, Raquel Gonzalez de Vega, Jörg Feldmann (奥地利格拉茨大学) 和 John Parnell (英国阿伯丁大学)

ICP-MS 可以/不可以测量的元素

通常认为 ICP-MS 能够检测除等离子体支持气体 H、He、N、O、F、Ne 和 Ar 之外的所有天然元素 (和许多放射性同位素)。在这些“不可测量”的元素中，H (质量 1 u) 和 He (4 u) 低于市售四极杆质谱仪的质量范围。由于来自 H₂O/HNO₃ 和等离子体周围空气中 N₂/O₂ 的高背景，因此无法测量元素 N 和 O。

此外，N 和 O 的第一电离势 (IPs) 较高，意味着去除第一个电子将元素原子转化为正离子需要大量的能量。第一 IP 与电离之间的关系如图 1 所示。Ar 的第一 IP 为 15.76 电子伏特 (eV)，其决定了等离子体的电离环境。N 和 O 的第一 IP 分别为 14.53 eV 和 13.61 eV，均接近 Ar 的第一 IP，因此电离度较低，检测的灵敏度也较低。其他第一 IP 较高 (高于 11 eV) 的元素包括 C、Br 和 Cl，这些元素是公认的 ICP-MS “难以检测” 的元素。

氟 (F) 和氖 (Ne) 的第一 IP 分别为 17.423 eV 和 21.565 eV，均高于 Ar，因此这些元素在等离子体中不会形成大量的离子。因此，过去研究人员认为 F 是使用 ICP-MS 无法检测的极少数元素之一。

利用 ICP-MS 分析氟元素

多年来，研究人员一直在尝试开发 ICP-MS 方法来分析痕量水平的 F。这一研究之所以引起关注是因为，现有的 F 分析技术如离子色谱 (IC) 和离子选择性电极 (ISE) 要么灵敏度不足，要么选择性有限。目标应用包括分析环境和食品样品中的含氟有机化合物，如多氟/全氟烷基化合物

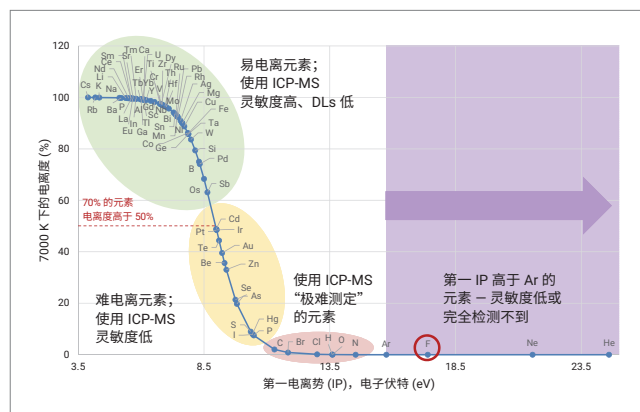


图 1. 图中显示了等离子体温度为 7000 K 时相对于第一电离势的电离度。氟 (F) 突出显示

(PFAS)。PFASs 是一类合成化学物质，常用于消费品 (例如不粘涂层、织物保护剂和食品包装) 以及灭火剂和某些工业生产过程。与其他卤代有机化合物 (如 PCBs 和 PBDEs) 一样，PFASs 的寿命很长，并可能在生物系统中累积。因此，PFASs 在食品和饮用水等样品以及工业废物排放中的含量具有重要意义。

在利用 ICP-MS 测定 F 的早期试验中，研究了溶液中 F 与 Al 络合形成 AlF²⁺ 的可能性。然后利用 HPLC 分离含 Al 物质，再利用 ICP-MS 测定 Al 来实现 AlF²⁺ 的测定 (1)。然而，该方法会将所有形式的 F 转化为 AlF²⁺，因此不能用于 F 形态分析。此外，依赖于在溶液中络合 F 的方法也不适用于原位测量，例如使用激光剥蚀 ICP-MS (LA-ICP-MS) 进行生物或地质成像。

随着 2012 年三重四极杆 ICP-MS 问世, 另一种方法成为可能, 即 F 与金属结合, 在等离子体中而非溶液中形成 $M-F^+$ 离子。钡 (Ba) 被认为是最适用于该反应的金属, 可生成产物离子 $^{138}\text{Ba}^{19}\text{F}^+$ (2)。该方法使用 MS/MS 和 O_2 反应池气体来分离质量 157 处与 BaF^+ 重叠的 $^{138}\text{Ba}^{18}\text{OH}^+$ 。 BaOH^+ 离子可与 O_2 反应池气体反应, 从而消除干扰。利用 HPLC 分离后, 使用该方法对水中 ppb 级的 PFAS 进行定量。ICP-MS/MS BaF^+ 方法能够对 ESI-MS 无法检测到的 PFAS 化合物进行元素特异性测定 (3)。

利用 LA-ICP-MS/MS 对 F 进行原位测量

除了痕量级 F 的测量和含氟有机化合物的形态分析外, 研究人员对 F 及其化合物在自然系统 (如生物组织和地质材料) 中的分布和分配也十分感兴趣。针对元素分布和成像应用, 目前最先进的技术是 LA-ICP-MS。将 Agilent 8900 ICP-MS/MS 与 Analyte G2 193 nm 准分子激光 (Teledyne Cetac) 联用, 评估地质样品和牙齿切片中 F 的分布 (4)。为了在等离子体中形成 BaF^+ 离子, 对标准 LA-ICP-MS 装置进行了修改, 在炬管之前增加了一个 T 型接头, 以便向 LA 载气中引入 Ba 溶液气溶胶。通过剥蚀加标明胶标准品来校准 F 信号响应。

明胶和目标样品的不同剥蚀特性意味着 F 浓度结果不能视为定量结果。但许多成像应用都关注元素分布, 因此相对水平比绝对浓度更受关注。

采用 LA-ICP-MS/MS 方法检测智齿切片中 F (以 BaF^+ 计)、Cu、Zn 的分布, 如图 2 所示。牙齿中 F 的含量和分布是食品和饮用水氟暴露的一个指标, 可用于检查加氟 (一项公共卫生计划) 的有效性。F 很容易掺入牙齿中, 因为 F 会与构成牙釉质的羟磷灰石矿物质中的氢氧化物交换。从图 2 可以看出, 牙釉质表面 F 的分布明显相对较高, 牙髓腔中也是如此。Cu 和 Zn 主要涉及牙髓腔, 尤其是铜, 与采用的汞合金填充物相关。

结论

利用 LA-ICP-MS/MS 并在等离子体中在线形成 BaF^+ 为评估生物和地质材料中的 F 分布提供了一种新的方法。该方法可用于原位测定固体样品中低或亚 $\mu\text{g/g}$ (ppm) 水平的 F 分布。

参考文献

1. Bayón, M. M., et al., *Analyst*, **1999**, 124, 27–31
2. 使用 ICP-MS/MS 测定氟的可行性研究, ICP-MS/MS 应用手册 (第 222–224 页), 安捷伦出版物 5991-2802ZHCN
3. Jamari, N.L.A., Dohmann, J.F., Raab, A., Krupp, E.M., and Feldmann, J., *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **2017**, 32, 942
4. Clases, D., Gonzalez de Vega, R., Parnell, J., and Feldmann, J., *J. Anal. At. Spectrom.*, **2023**, 38, 1661

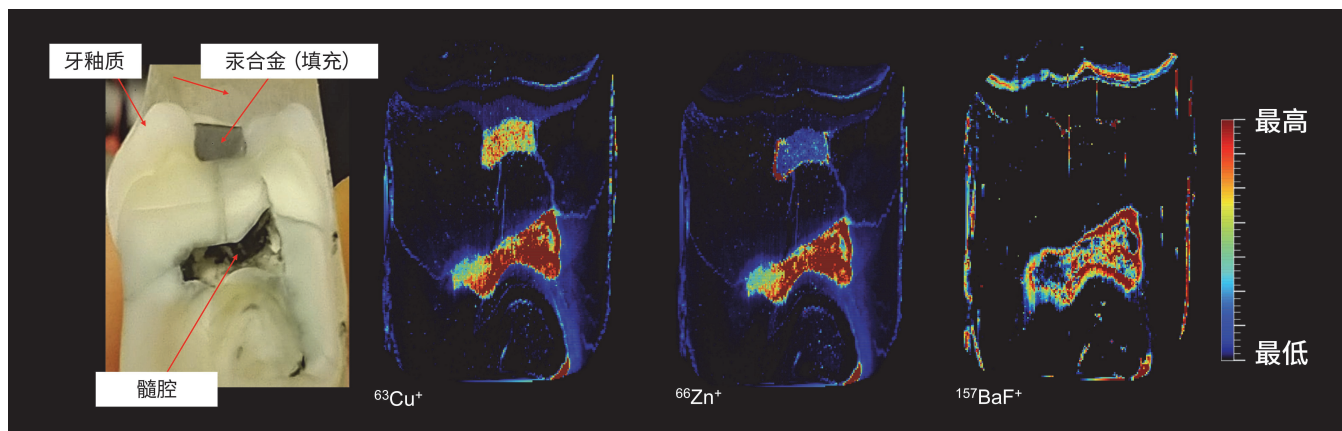


图 2. 智齿切片, 显示了使用 LA-ICP-MS/MS 获得的 Cu、Zn 和 F (以 BaF^+ 计) 的分布

使用 ICP-MS 检测微塑料。成功分析超纯水中亚微米颗粒的关键因素

Ching Heng Hsu (Jones), BASF Taiwan Ltd., 中国台湾

利用 ICP-MS 进行碳分析

正如前面关于氟成像的文章中所述，有少量元素之前被认为不适合使用 ICP-MS 进行痕量分析。其中，碳 (C) 被认为是最难以分析的元素之一。

碳的第一电离势 (第一 IP) 为 11.266 eV，因此在 7000 K 的等离子体温度下仅有约 2% 电离，这意味着只有 1/50 的碳原子转化为 C⁺ 离子。因此，与完全电离的元素相比，C 的 ICP-MS 分析灵敏度仅 1/50。C 分析的第二个主要问题是，由于试剂中溶解的碳以及等离子体周围空气中存在 CO₂ 和 CO 导致 ICP-MS 的背景信号较高 (1)。

对于需要分析低浓度 C 的应用，如监测高纯度试剂中的聚合物颗粒污染，应仔细优化 ICP-MS 系统，以控制污染并确保获得良好的 C 信噪比。在本工作中，使用 Agilent 8900 ICP-MS/MS (半导体配置) 来测量超纯水 (UPW) 中的 C。8900 采用 N₂ 冲洗的 Agilent SPS 4 自动进样器，以减少潜在污染。图 1 显示了 μg/L (ppb) 水平下的 C 校准。背景等效浓度 (BEC) 为 8.892 ppb，证实了为降低 C 污染所采取步骤的有效性。

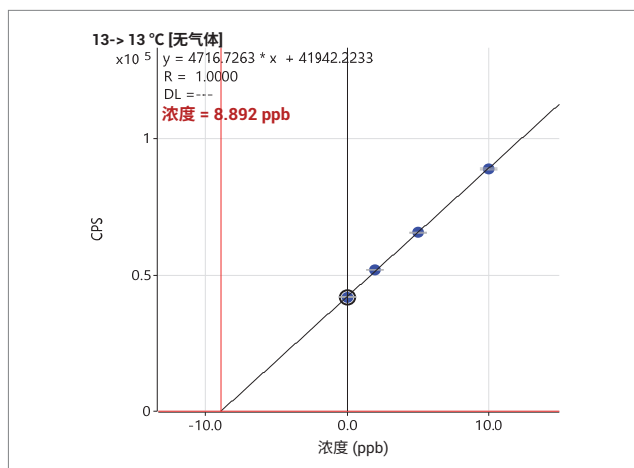


图 1. 单 ppb 水平下 UPW 中溶解的 (离子型) C 的校准

研究人员经常在次要同位素 ¹³C (1.07% 丰度) 处测量 C，以避免主要同位素 ¹²C (98.93% 丰度) 处的高背景 (2, 3)。但如果背景是碳造成的，则测量次要同位素并不能改善信噪比，因此控制污染至关重要。本研究主要分析亚微米聚合物颗粒，测量的是 ¹²C。

利用单颗粒 (sp) ICP-MS 测定聚合物颗粒

使用 8900 ICP-MS/MS，在单颗粒 (sp) 模式下测定未加标和加标 5 ppb 离子型 C 或 5 ppb 400 nm C 颗粒的 UPW 样品。乳胶聚合物颗粒来自安捷伦。

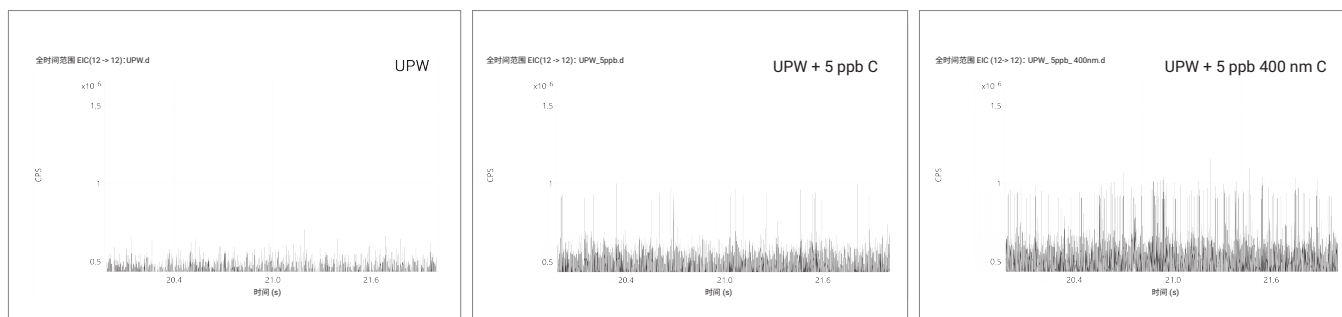


图 2. UPW (左)、加标 5 ppb 离子型 C 的 UPW (中) 和加标 5 ppb 400 nm 聚合物颗粒的 UPW (右) 中 ¹²C 信号的 TRA 图

8900 在 MS/MS 模式下运行, Q1 和 Q2 均设定为 m/z 12。使用快速时间分辨分析 (TRA) 采集数据, 驻留时间为 $100\ \mu\text{s}$ 。 ^{12}C 的高元素背景信号意味着检测器在每次 TRA 测量采集信号时自动在脉冲计数和模拟模式之间切换。安捷伦 ICP-MS 系统的两种检测器模式均使用 $100\ \mu\text{s}$ 的驻留时间, 且测量之间无需稳定时间, 因为每种元素的采集质量不会改变。

图 2 显示了空白 UPW、加标 5 ppb 离子型 C 的 UPW 和加标 5 ppb 400 nm C 颗粒的 UPW 在各时间图中的代表性部分 (持续约 2 s)。三种样品之间的测量信号差异明显, 证实了对 UPW 中 ^{12}C 背景的有效控制以及针对加标物的高分析物灵敏度。

聚合物粒径分布的测定

尽管优化了进样系统和等离子体条件, 但相对于单个聚合物颗粒的信号, ^{12}C 的元素背景信号仍然较高。Agilent ICP-MS MassHunter 软件的单颗粒分析模块支持手动调整背景阈值, 有助于区分高于高强度离子背景的小颗粒。

图 3 显示了使用 ICP-MS MassHunter 单颗粒分析软件处理的加标 5 ppb 400 nm C 的 UPW 样品的信号分布和粒径分布。400 nm 聚合物颗粒与背景信号清晰分离, 粒径中值为 374 nm, 粒径阈值约为 300 nm。

结论

特别注意进样系统并优化 C 电离等离子体条件, 能够检测 UPW 中单 ppb 水平的亚微米聚合物颗粒。

控制聚合物颗粒以及金属颗粒污染是半导体行业的一项新要求。随着制造商开发具有更小特征的集成电路以支持最新一代高速移动芯片, 污染控制变得越来越重要。

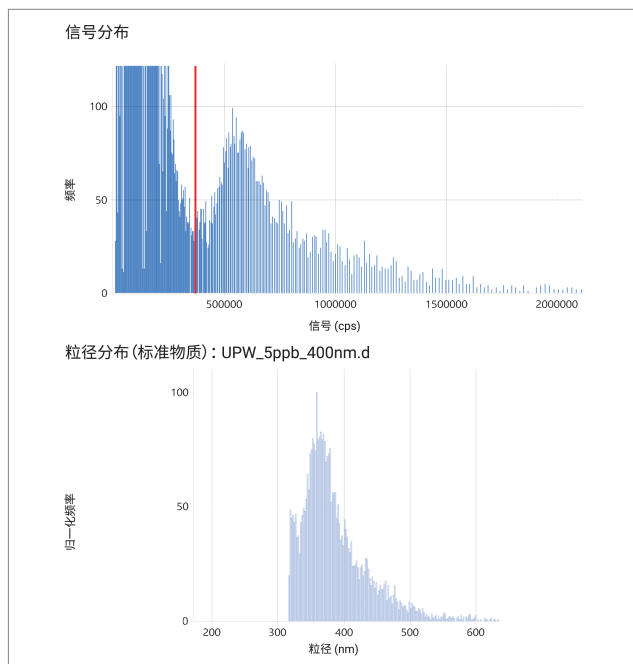


图 3. UPW 中 5 ppb 400 nm 碳颗粒的信号分布 (上) 和粒径分布 (下)。粒径中值为 374 nm

Agilent 8900 ICP-MS/MS 可提供极高的离子传输效率、更低的随机背景, 并能对质谱重叠实现有效控制, 从而能够实现半导体供应商和制造商所需的超痕量水平分析。使用单颗粒分析模式来检测和表征有机和金属颗粒污染, 为走在新一代芯片开发前沿的分析人员提供了更强大的能力。

参考文献

1. Bolea-Fernandez, E., Rua-Ibarz, A., Velimirovic, M., Tirez, K., Vanhaecke, F., *J. Anal. At. Spectrom.*, **2020**, 35 (3), 455–460
2. Gonzalez de Vega, R., Goyen, S., Lockwood, T. E., Doble, P. A., Camp, E. F., Clases, D., *Anal. Chim. Acta*, **2021**, 1174, 338737
3. 使用单颗粒 (sp)ICP-MS 实现聚苯乙烯微塑料的粒径分析, 安捷伦出版物 [5994-4897ZHCN](#)

使用 ICP-MS/MS 分析半导体制程化学品中的二氧化硅和氧化铁纳米颗粒

Donna Hsu, Yoshinori Shimamura, Katsuo Mizobuchi, Brian Liao, 安捷伦科技有限公司; Ping-Kuei Liao, KANTO-PPC Inc., 中国台湾; Kuo-Lin Wang, Shiny Chemical Industrial Co. Ltd., 中国台湾; Chiu-Hun Su, Industrial Technology Research Institute of Taiwan; 以及 Ching Heng Hsu, BASF Taiwan Ltd., 中国台湾

ICP-MS 制程化学品分析

自 20 世纪 80 年代 ICP-MS 技术首次商业化以来，半导体制造商和供应商一直依赖该技术。ICP-MS 具有广泛的元素覆盖范围、快速分析速度和极低的检出限 (DLs)，迅速成为分析集成电路 (IC) 制造中使用的制程化学品中痕量元素污染物的标准方法。

近 30 年来，半导体芯片几乎成为现代生活方方面面必不可少的一部分。这一行业不断发展创新，带来了尺寸更小、处理速度更快、功率要求更低的芯片。每一代芯片具有更高的晶体管密度和更小的器件尺寸，这就需要使用更高纯度的材料和制程化学品。安捷伦与前沿的半导体制造商密切合作，确保不断提升 ICP-MS 性能，以满足行业不断发展的分析要求 (1)。

半导体制造中的 ICP-MS/MS

2012 年，安捷伦推出了 Agilent 8800，这是安捷伦推出的首款串联四极杆 ICP-MS (ICP-MS/MS)。串联 (MS/MS) 质谱仪配置改变了高纯度化学品的分析。8800 和更高版本的 8900 提供了高灵敏度、低背景，并能够可靠地使用反应池气体来解决复杂的质谱重叠问题。ICP-MS/MS 能够显著改善关键分析物 (包括 S、P、Si 和 Fe) 的 DLs，当使用单四极杆 ICP-MS 测量时，这些分析物会受到强烈干扰。

虽然溶解的元素污染物历来是半导体行业的主要关注点，但行业人员正逐步认识到控制纳米级颗粒污染的重要性。纳米颗粒 (NPs) 会影响关键的制造过程，导致点缺陷，

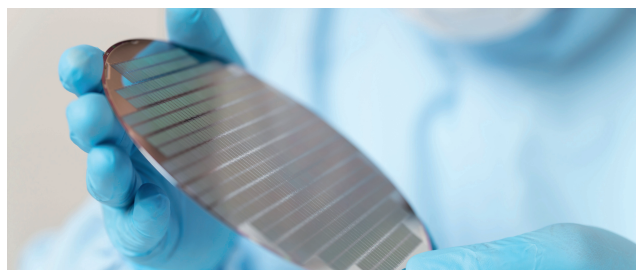


图 1. 现代 IC 芯片的产量和器件性能取决于对溶解和颗粒污染的控制

破坏电路的完整性，降低产量。Agilent 8900 ICP-MS/MS 使制造商能够测量颗粒污染物和溶解元素含量，从而充分表征制程化学品。

目标颗粒包括二氧化硅 (SiO_2) 和铁 (Fe)，因为它们可能分别指示来自 Si 晶圆衬底或不锈钢制程设备的污染。表 1 显示了 Si 和 Fe 的首选分析质量，以及在水溶液和有机化学品中形成的主要质谱重叠。

表 1. 影响 Si 和 Fe 的 ICP-MS 分析的主要质谱重叠

元素	质量数	主要质谱重叠	
		水溶液	有机溶液
Si	28	$^{14}\text{N}_2^+$	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$
Fe	56	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$	$^{12}\text{C}_2^{16}\text{O}_2^+$

制程化学品中的 SiO_2 NPs

检测超纯水 (UPW)、盐酸 (HCl)、硫酸 (H_2SO_4) 和异丙醇 (IPA) 中的二氧化硅 NPs (2)。这些化学品在芯片制造过程中直接接触晶圆表面，因此可能导致颗粒污染。5 倍稀释的浓 HCl 和 100 倍稀释的浓 H_2SO_4 中 SiO_2 颗粒的信号分布图示例见图 2。

图 2 显示了空白酸和加标酸中的信号分布, 证明了 8900 ICP-MS/MS 能够轻松检测稀释酸溶液中加标浓度为 20 ng/L (ppt) 的 50 nm SiO₂ NPs。

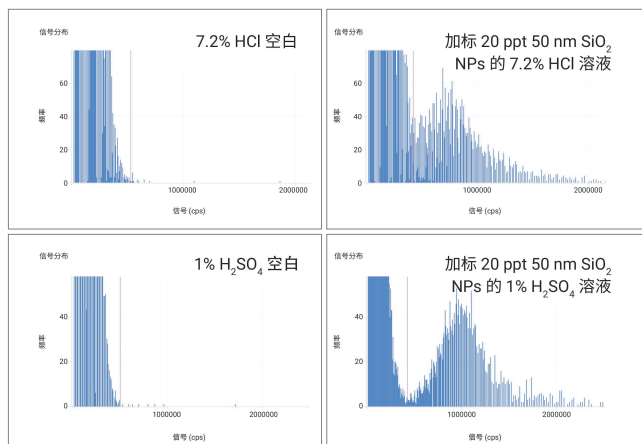


图 2. 空白酸和加标了 SiO₂ NP 的 HCl 和 H₂SO₄ 中的信号分布

半导体溶剂中的铁 NPs

将铁 NPs 加标到半导体制造中广泛使用的四种有机溶剂中 (3)。IPA 广泛用于清洁和干燥晶圆, 丙二醇甲醚 (PGME) 和丙二醇甲醚乙酸酯 (PGMEA) 用作稀释光刻胶的

溶剂, 乙酸正丁酯 (nBA) 用作 n 型光刻胶的显影液。在有机溶剂中, C₂O₂ 多原子离子在 *m/z* 56 处与 Fe 重叠, 但 ICP-MS/MS 采用 O₂ 反应池气体可分离 C₂O₂ 和 ArO 重叠干扰, 因此可以对溶剂中 1 ppt 水平的 15 nm Fe₃O₄ NPs 实现准确测定 (图 3)。

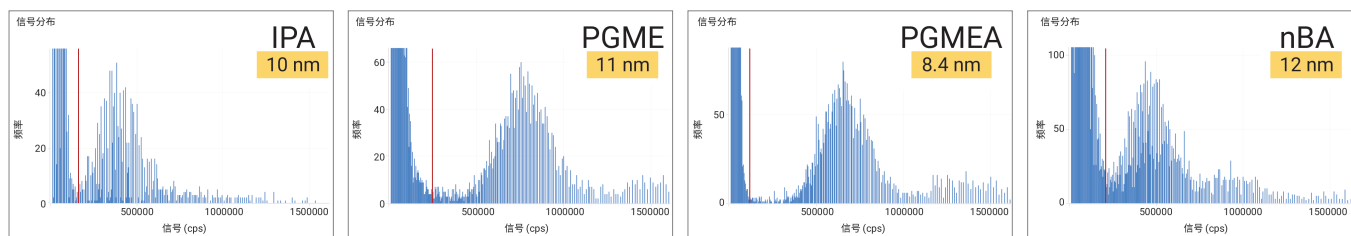
结论

安捷伦的 ICP-MS/MS 仪器变革了半导体实验室的痕量元素分析, 大大降低了溶解污染物的检出限, 并扩展了分析物覆盖范围, 可以分析以前难以检测的元素, 如 Si、S 和 P。Agilent 8900 ICP-MS/MS 还为半导体实验室提供了一种成熟可靠的技术, 用于关键制程化学品 (包括高纯度溶剂) 的常规粒径表征。

参考文献

1. 测量半导体制造中的无机杂质, 安捷伦出版物 [5991-9495ZHCHN](#)
2. 利用 spICP-MS/MS 分析半导体制程化学品中的 50 nm 二氧化硅纳米颗粒, 安捷伦出版物 [5994-5866ZHCHN](#)
3. Analysis of 15 nm Iron Nanoparticles in Organic Solvents by spICP-MS (利用 spICP-MS 分析有机溶剂中的 15 nm 铁纳米颗粒), 安捷伦出版物 [5994-1747EN](#)

半导体溶剂中加标浓度为 1 ppt 的 15 nm Fe₃O₄ NPs 的信号分布和 NP 阈值



粒径分布 (15 nm 突出显示)

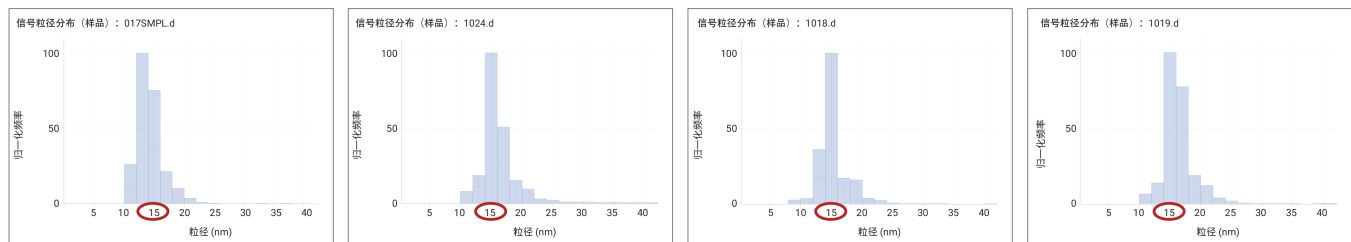
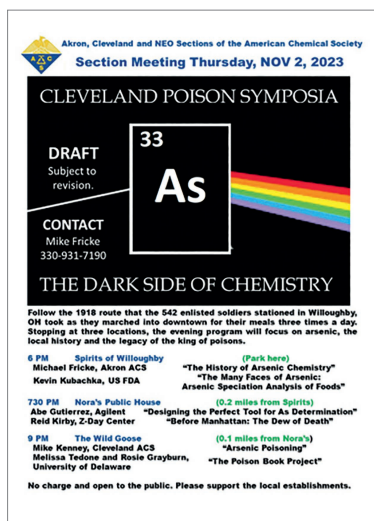


图 3. 半导体行业使用的四种有机溶剂中, 加标浓度为 1 ng/L (ppt) 的 15 nm Fe₃O₄ NPs 的信号分布 (上) 和粒径分布 (下)。在所有未稀释的溶剂中, 在 1 ppt 水平下检测并准确定量了铁 NPs

美国化学学会“主题交流研讨会”——砷作为毒药的历史

2023年11月2日，美国化学学会(ACS)的阿克伦、克利夫兰和俄亥俄州东北部分会在俄亥俄州威洛比镇的三个地点举办了一场晚间研讨会。研讨会上，前沿专家就砷(As)及其作为毒药的悠久历史发表了一系列演讲。



威洛比是本次研讨会的绝佳举办地点。1918年夏天，威洛比城外建立了一所工厂，用来制造刘易斯毒气(lewisite)——一种基于As的毒气。1903年，博士生Julius Arthur Nieuwland意外发现了该气体，彼时他正在华盛顿特区的美国天主教大学研究乙炔与AsCl₃的反应。刘易斯毒气以Winford Lee Lewis的名字命名，他于1918年4月在天主教大学的化学战服务部门完善了其合成。

威洛比刘易斯毒气生产工厂被称为“捕鼠器”，因为为了工作保密，在此工作的542名士兵除了进城吃饭，不得离开工厂。

在威洛比工厂生产的刘易斯毒气运到欧洲战场之前，第一次世界大战就结束了。但是，在该地区仍然可以找到该工厂的遗迹，并且这是一个非常出名的将砷作为毒药使用的故事。

最新的安捷伦 ICP-MS 出版物

- **Spectroscopy 教程文章**，作者：Ed McCurdy 和 Peter Riles，Spectroscopy The Resource Issue, 38, 8, 2023, [Non-Specific Calibration Combined with Helium Collision Mode for Elemental Screening \(spectroscopyonline.com\)](https://spectroscopyonline.com)
- **Spectroscopy 教程文章**，作者：William M. Geiger, Ed McCurdy, Mark Kelinske, Spectroscopy, 38, S9, 2023, [GC-ICP-MS for Process and Quality Control in Semiconductor Manufacturing \(spectroscopyonline.com\)](https://spectroscopyonline.com)
- **应用简报**：Direct Analysis of Metallic Impurities in SiC and GaN Wafers by LA-GED-MSAG-ICP-MS/MS (通过 LA-GED-MSAG-ICP-MS/MS 直接分析 SiC 和 GaN 晶圆中的金属杂质)，[5994-6670EN](https://www.agilent.com)
- **案例研究**：Indian Institute of Science. Climate and Environmental Research Enabled by Ability to Measure Metals at Parts-per-Trillion Concentrations (印度科学研究所：通过测量 ppt 级金属实现气候和环境研究)，[5994-6479ZHCN](https://www.agilent.com)

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, 2023
2023年10月5日, 中国出版
5994-6725ZHCN
DE18892365

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

