

ICP-MS 测定电子工业用氩气中多种元素含量

ICPMS-090

摘要: 参考《GB/T 34972-2017 电子工业用气体中金属含量的测定 电感耦合等离子体质谱法》，使用 5% HNO_3 作为吸收液对电子工业用氩气进行样品前处理，并使用岛津 ICPMS-2030 测试气体中的多元素。分析结果表明，方法检出限 0.0002~1.0702 $\mu\text{g/L}$ ，准确度好，加标回收率 89.5%~108.5%，可满足电子工业用气中金属元素的检测要求。

关键词: ICP-MS 电子工业用气 元素

电子工业用气体统称为电子气体，指在半导体及其他电子产品生产过程中所用到的高纯度气体，是微纳电子制造国家战略安全产业的关键支撑材料。其广泛应用与大规模集成电路、液晶显示器、多晶硅和薄膜太阳能电池等电子行业。

近年来，随着微纳电子制造业向大尺寸、窄线宽、高度集成高均匀性、和高完整性发展，对电子气体的纯度和一致性要求越来越高，对电子气体中的 H_2O 和气体杂质及金属杂质的指标越来越严格。

电子气体的纯度对于半导体器件的质量和成品率影响很大，尤其是气体中的金属杂质，是使半导体产生漏电、晶格缺陷和短线的主要原因。

电子工业用气中重金属元素含量低，电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 具有灵敏度高、线性范围广等特点，本文参考《GB/T 34972-2017 电子工业用气体中金属含量的测定 电感耦合等离子体质谱法》使用溶液吸收法对工业用氩气进行样品前处理，并使用岛津 ICPMS-2030 测试气体中的多种元素含量。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津 ICPMS-2030 电感耦合等离子体质谱仪。

1.2 仪器分析条件

ICP-MS 仪器分析条件见表 1。

表 1 ICP-MS 分析条件

参数	参数设定	参 数	参数设定
高频功率	1.20 kW	等离子体 气流速	8.0 L/min
辅助气流速	1.10 L/min	载气流速	0.70 L/min
炬管类型	Mini 炬管	雾化器	同心雾化器
雾化室	旋流	雾化室温度	5°C
采样深度	5.0 mm	高频频率	27.12 MHz
碰撞气体	He	碰撞气流速	6 mL/min
池电压	-21 V	能量过滤器 电压	7.0 V

■ 样品前处理

以 5% HNO_3 水溶液作为吸收液，打开气瓶气阀，调节气体流速为 0.6 L/min，将气体管口通入吸收液中，通气 100 min 后关闭气瓶气阀。吸收完毕后将气体吸收液直接进样检测各元素浓度，根据吸收液中各元素浓度，计算气体中的元素含量。

■ 结果与讨论

3.1 标准曲线和检出限

用 1% HNO₃ 将多元素溶液稀释为 0、1.0、2.0、5.0、10.0 μg/L 的标准序列。标准曲线见图 1。连续测量空白溶液计算仪器检出限 (IDL) 和方法检出限 (MDL)。IDL 和 MDL 结果见表 2，其中各元素方法检出限为 0.0002~1.0702 μg/L。

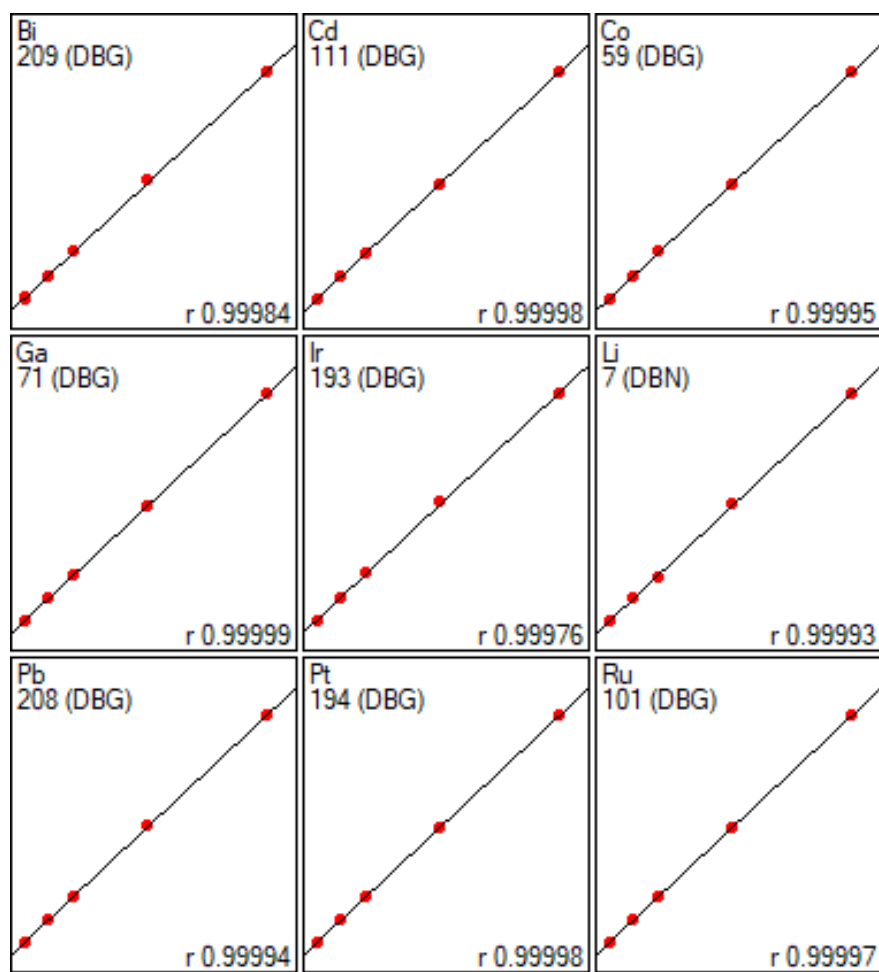


图 1 部分元素标准曲线

表 2 仪器检出限和方法检出限

元素	IDL ($\mu\text{g/L}$)	MDL ($\mu\text{g/L}$)	元素	IDL ($\mu\text{g/L}$)	MDL ($\mu\text{g/L}$)	元素	IDL ($\mu\text{g/L}$)	MDL ($\mu\text{g/L}$)
Ce	0.0006	0.001	Tb	0.0007	0.0012	Ga	0.0081	0.0135
Dy	0.0014	0.002	Th	0.0018	0.0030	Ir	0.0036	0.0060
Er	0.0002	0.0003	Tm	0.0002	0.0003	Li*	0.0041	0.0068
Eu	0.0003	0.0005	W	0.0108	0.0180	Mn	0.0135	0.0225
Gd	0.0003	0.0005	Yb	0.0001	0.0002	Ni	0.0224	0.0373
Hf	0.0031	0.0052	Zr	0.0057	0.0095	Pb	0.0083	0.0138
Ho	0.0002	0.0003	Al	0.6421	1.0702	Pt	0.0030	0.0050
La	0.0015	0.0025	Be*	0.0087	0.0145	Ru	0.0043	0.0072
Lu	0.0007	0.0012	Bi	0.0035	0.0058	Sn	0.0189	0.0315
Mo	0.0295	0.0492	Cd	0.0078	0.0130	Sr	0.0733	0.1221
Nb	0.0010	0.0017	Co	0.0054	0.0090	Ti	0.1378	0.2297
Nd	0.0023	0.0038	Cr	0.0071	0.0118	Tl	0.0034	0.0056
Pr	0.0003	0.0005	Fe	0.0345	0.0575	V	0.0102	0.0170
Sm	0.0010	0.0017	Ta	0.0003	0.0005	Zn	0.0890	0.1483

注：* 为使用 No Gas 模式，其余为 He 气碰撞模式

3.2 样品测试与加标回收

取工业用高纯氦气，按照前处理程序处理后 ICP-MS 测定，测定结果见表 3，样品加标回收率为 89.5%~108.5%。

表 3 工业用高纯氦气中多元素测定结果 ($\mu\text{g/L}$)

元素	质量数	内标	样品空白 ($\mu\text{g/L}$)	测定值 ($\mu\text{g/L}$)	加标量 ($\mu\text{g/L}$)	加标测定值 ($\mu\text{g/L}$)	回收率 (%)	含量 ($\mu\text{g/L}$)
Ce	140	^{115}In	ND	ND	2	1.99	99.5	ND
Dy	161	^{209}Bi	ND	ND	2	1.99	99.5	ND
Er	167	^{209}Bi	ND	ND	2	1.99	99.5	ND
Eu	153	^{115}In	ND	ND	2	1.97	98.5	ND
Gd	157	^{115}In	ND	ND	2	2.00	100	ND
Hf	179	^{209}Bi	0.124	0.129	2	2.02	94.55	0.008
Ho	165	^{209}Bi	ND	ND	2	2.04	102	ND
La	139	^{209}Bi	ND	ND	2	1.96	98	ND
Lu	175	^{209}Bi	ND	ND	2	1.99	99.5	ND
Mo	95	^{103}Rh	ND	ND	2	2.00	96.94	ND
Nb	93	^{103}Rh	ND	ND	2	1.97	95.6	ND
Nd	143	^{115}In	0.024	0.026	2	2.01	99.19	0.003
Pr	141	^{115}In	ND	ND	2	1.98	99	ND
Sm	147	^{115}In	ND	ND	2	1.96	98	ND
Ta	181	^{209}Bi	ND	ND	2	2.09	104.5	ND
Tb	159	^{115}In	ND	ND	2	2.02	101	ND

元素	质量数	内标	样品空白 ($\mu\text{g/L}$)	测定值 ($\mu\text{g/L}$)	加标量 ($\mu\text{g/L}$)	加标测定值 ($\mu\text{g/L}$)	回收率 (%)	含量 ($\mu\text{g/L}$)
Th	232	^{209}Bi	ND	ND	2	2.06	103	ND
Tm	169	^{209}Bi	ND	ND	2	2.02	101	ND
W	183	^{209}Bi	0.063	0.083	2	2.08	99.86	0.032
Yb	173	^{209}Bi	ND	ND	2	1.96	98	ND
Zr	90	^{115}In	ND	ND	2	1.87	93.5	ND
Al	27	^{45}Sc	ND	3.33	2	5.5	108.5	5.55
Be*	9	^{45}Sc	ND	ND	2	1.79	89.5	ND
Bi	209	^{165}Ho	ND	ND	2	1.92	96	ND
Cd	111	^{115}In	ND	ND	2	1.82	91	ND
Co	59	^{45}Sc	ND	ND	2	1.94	97	ND
Cr	52	^{45}Sc	ND	0.558	2	2.50	97.1	0.930
Fe	56	^{45}Sc	ND	1.44	2	3.56	106	2.40
Ga	71	^{72}Ge	ND	ND	2	1.93	96.5	ND
Ir	193	^{165}Ho	ND	ND	2	1.93	96.5	ND
Li*	7	^{45}Sc	ND	ND	2	1.98	98.59	ND
Mn	55	^{45}Sc	ND	0.070	2	2.07	99.97	0.117
Ni	60	^{165}Ho	ND	1.19	2	3.06	93.5	1.98
Pb	208	^{165}Ho	ND	0.124	2	2.15	101.3	0.207
Pt	194	^{165}Ho	ND	ND	2	1.84	92	ND
Ru	101	^{103}Rh	ND	ND	2	1.94	97	ND
Sn	118	^{115}In	ND	0.2	2	2.08	94	0.333
Sr	86	^{89}Y	ND	ND	2	1.91	95.5	ND
Ti	47	^{45}Sc	ND	ND	2	2.08	104	ND
Tl	205	^{165}Ho	ND	ND	2	1.95	97.5	ND
V	51	^{45}Sc	ND	ND	2	1.97	98.5	ND
Zn	68	^{72}Ge	ND	2.81	2	4.76	97.5	4.68

注：* 为使用 No Gas 模式，其余为 He 气碰撞模式

■ 结论

参考《GB/T 34972-2017 电子工业用气体中金属含量的测定 电感耦合等离子体质谱法》，使用岛津 ICPMS-2030 型电感耦合等离子体质谱仪测定了电子工业用氩气体中多元素含量。实验结果表明，分析结果表明，该方法检出限 0.0002~1.0702 $\mu\text{g/L}$ 。准确度好，加标回收率 89.5%~108.5%，可满足电子工业用气体中金属含量的测定要求。