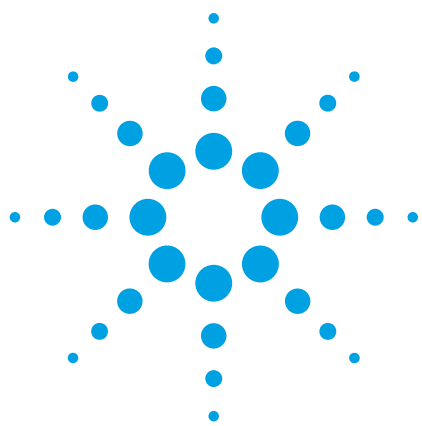




Agilent 8800 トリプル四重極 ICP-MS を用いた、20 % メタノール中の ケイ素・リン・硫黄の分析

アプリケーションノート

半導体分析、メタロミクス、石油/エネルギー

著書

Emmett Soffey, Bert
Woods, Steve Wilbur

Agilent Technologies
Bellevue, WA, USA

13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr

概要

ICP-MS を用いた有機溶媒中の微量元素分析にはさまざまな課題があります。多くは Agilent 7700 ICP-MS 搭載のペリチエスプレーチャンバ、高周波マッチング RF ジェネレータ、第 3 世代オクタポールコリジョン/リアクションセル (ORS³) を活用することにより解決できますが、依然として有機溶媒中のケイ素、リン、硫黄の測定は、炭素、窒素、酸素由来の多原子イオンから受ける干渉が大きな問題となり、完全に干渉を除去することが困難です。代表的な干渉イオンは、ケイ素の質量数 28、29、30 に干渉する COH、NOH、N₂H、NO、リンの質量数 31 に干渉する CO、硫黄の質量数 32、34 に干渉する O₂、NOH、NOH₂ などです。さらに、リンと硫黄は高い第一イオン化エネルギー (IP) を有しているため (リンの IP は 10.5 eV、硫黄の IP が 10.4 eV)、イオン化ポテンシャルが 6~8 eV の一般的な元素に比べ、高感度で測定することができません。



Agilent Technologies

ケイ素、リン、硫黄は有機溶媒中に含まれる重要な元素で、半導体製造業界において利用されます。リンはシリコンウエハ製造時のドーパント注入において、硫黄は六フッ化硫黄としてエッチング液に用いられます。シリコンウエハの P や S のコンタミネーションは、超微量であっても半導体チップに影響を及ぼしてしまうため、製造過程で用いられる水や酸、有機溶媒中の金属元素のコントロールがとても重要です。

有機溶媒中に含まれる硫黄とリンは、半導体産業以外にも炭化水素プロセスやライフサイエンス業界でも重要な微量元素です。ICP-MS は質量検出器であるため、硫黄がどの形態で存在していても同じシグナルが得られ、各化合物ごとの標準溶液なしに硫黄で形成されるたんぱく質やペプチドの測定が可能です。このテクニックは化合物非依存性キャリブレーション (CIC) と呼ばれ、ICP-MS が持つ大きな利点です。他にも、リンの含有量からヌクレオチド (DNA や RNA) の定量が可能です。さらに、高感度かつ明確なリンの定量が必要な酵素活性の過程も、リン酸化反応をモニターすることで定量できます。生体分子の形態別分析は、HPLC での分離後 ICP-MS の定量が一般的ですが、LC の移動相にはメタノールを含む場合が多いため、本アプリケーションノートでは、Agilent 8800 トリプル四重極 ICP-MS を用いて Si、P、S の微量分析を行いました。

実験

純メタノールを 5 倍に希釈し、1、5、10、50 ppb の 4 種類の濃度でケイ素、リン、硫黄をスパイク添加しました。その後溶液を Agilent 8800 トリプル四重極 ICP-MS にていくつかの測定モードで定量し、3 元素の一斉分析に最適なモードを検証しました。

8800 は、第 3 世代オクタポールリアクションシステム (ORS³) の前後に 2 つの四重極 Q1、Q2 を持つタンデム型 (MS/MS 型) の質量分析装置です (図 1)。8800 の標準オペレーションモードは MS/MS モードと呼ばれ、ORS³ の前に位置する Q1 がマスフィルタの役目を果たして対象 m/z 以外のイオンを制御します。この方法で、ORS³ セルに進入するイオンが正確にコントロールされ、ORS³ セル中で起こりえる化学反応を防ぐことができます。これが通常の四重極 ICP-MS と大きく異なる特長です。この MS/MS モードには、オンマスモードとマスシフトモードという 2 つの測定方法があります。測定対象元素の反応性が低くそのままの質量数で測定され、干渉イオンはセルガスと反応して除去されるのがオンマスモードです。

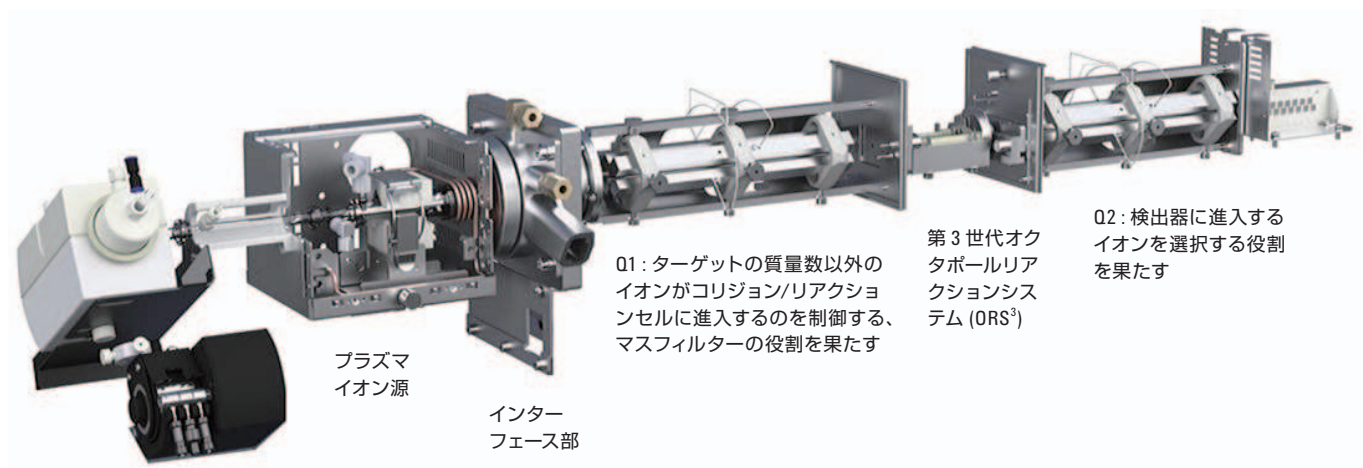


図 1. Agilent 8800 トリプル四重極 ICP-MS の概要図

一方、マスシフトモードでは、測定対象元素の反応性が高く、反応後の m/z にて干渉イオンと分けて検出される場合に用いられます。Q1 を不要なイオンの除去のためのフィルターとして、Q2 を質量測定として用いれば、8800 はシングルクワッド ICP-MS としても機能します。今回の実験では、MS/MS モードでの非反応性セルガスの有効性を検証するため、ヘリウムコリジョンガスにてシングルクワッドと MS/MS モード両方で測定を行いました。

測定条件を表 1 に示します。シングル四重極 ICP-MS を再現するため、He と O_2 のセルガスにてシングルクワッドモードでも測定しました。MS/MS モードではセルガスに H_2 、He、 O_2 を用いました。プラズマ条件とイオンレンズは 5 種類の測定モードで全て同じ条件で行いました。

結果と考察

5 つの測定モードで行われたケイ素、リン、硫黄のバックグラウンド相当濃度 (BEC) と検出下限 (DL) の結果を表 2~4 に示します。シングルクワッドモードと MS/MS モードの結果は比較のため太字で記してあります。MS/MS モードの m/z に表記されている値は、Q1 と Q2 で設定された質量数です。例えば、表 2 には、 O_2 セルガスモードの MS/MS モードにて、質量数 28 と 44 で測定されたケイ素の測定結果が示してあります。Q1 では m/z を 28 と設定したので、Q1 には質量数 28 以外のものは進入できません。ケイ素の同位体 28 はセルガスである酸素と反応して生成物イオン $^{16}Si^{16}O^+$ を形成します。その後、Q2 にて Q1 から酸素質量分 16 を足した値、つまり $m/z = 44$ を選択的に検出、定量します。このマスシフトの機能は MS/MS モードでしか実現できず、同位体のパターンに変化は起きません (例: $^{28}Si^{18}O^+$ と $^{30}Si^{16}O^+$ は決して干渉しない)。 $m/z = 28$ で Si に直接干渉する多原子イオンでも、酸素と反応して Q2 に進入することなく、除去されます。

表 1. 5 種類の実験モード (シングルクワッドモード 2 種類、MS / MSモード 3 種類) に行われた Agilent 8800 ICP-MS の測定条件。測定対象元素の生成物イオン測定のため、「Q2 オフセットマス」は Q1 と Q2 の設定値の質量数の差を表しています

チューン	He モード	H_2 モード	H_2 MS/MS	He MS/MS	O_2 MS/MS
スキャンモード	シングルクワッド	シングルクワッド	MS/MS	MS/MS	MS/MS
RF 出力 (W)	1550				
サンプリング深さ (mm)	8				
キャリアガス流量 (mL/min)	1.05				
引出しレンズ 1 (V)	0				
引出しレンズ 2 (V)	-190				
セルガス/流量 (mL/min)	He / 5	H_2 / 7	H_2 / 7	He / 5	O_2 / 0.4
KED (V)	5	0	0	5	-7
Q2 オフセットマス (amu)	N/A	N/A	0、2、3	0	0、16、32

表 2. ケイ素の検出下限 (DL, 3σ) とバックグラウンド相当濃度 (BEC)。He シングルクワッドモードでは、ケイ素のスパイク濃度を測定できませんでした

モード	m/z	BEC (ppb)	DL (ppb)
H ₂ シングルクワッド	28	25.46	0.12
H ₂ MS/MS	28/28	2.17	0.03
O ₂ MS/MS	28/44	85.54	28.21
O ₂ MS/MS	30/46	99.09	21.26

表 3. リンの検出下限 (DL, 3σ) とバックグラウンド相当濃度 (BEC)。H₂ シングルクワッドモードでは、リンのスパイク濃度を測定できませんでした

モード	m/z	BEC (ppb)	DL (ppb)
He シングルクワッド	31	3.81	0.63
He MS/MS	31/31	2.99	0.72
H ₂ MS/MS	31/33	0.56	0.07
H ₂ MS/MS	31/34	0.58	0.67
O ₂ MS/MS	31/47	0.40	0.05
O ₂ MS/MS	31/63	0.41	0.02

表 4. 硫黄の検出下限 (DL, 3σ) とバックグラウンド相当濃度 (BEC)。H₂ と He のシングルクワッドモードでは硫黄のスパイク濃度を測定できませんでした

モード	m/z	BEC (ppb)	DL (ppb)
O ₂ MS/MS	34/34	51.17	4.37
O ₂ MS/MS	32/48	3.13	0.10
O ₂ MS/MS	34/50	3.11	0.20

図 2 に示してある検量線は、典型的なガスモードでのシングルクワッドモードと調整された条件での MS/MS モードを並べて記載しています。

どの条件から見ても、シングルクワッドモードと比較し、MS/MS モードにて BEC と検出下限が大幅に改善されました。もっとも顕著なのは硫黄で (表 2、下)、通常 He モードのシングルクワッドモードでは、メタノール：水由来の多原子マトリクスによりバックグラウンドが上がるため、スパイク添加ができませんが、MS/MS モードでは測定に成功しました。以前は硫黄の微量分析に 7500、7700 シリーズのシングル四重極 ICP-MS を用いる際、Xe ガスを用いていました。しかし、Xe ガスは高額で、測定時の Xe イオンの散乱による低質量イオンの深刻な感度低下のため、測定には不向きな元素が多くありました。

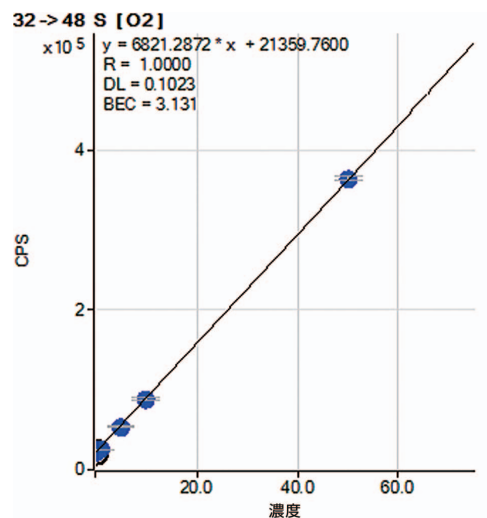
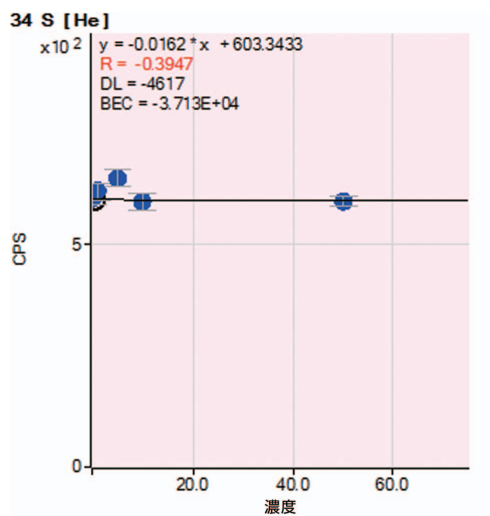
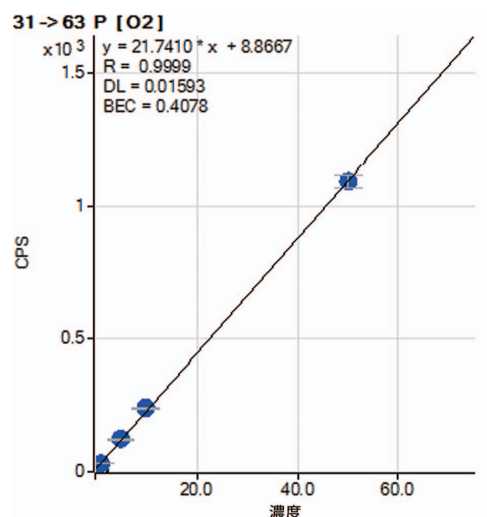
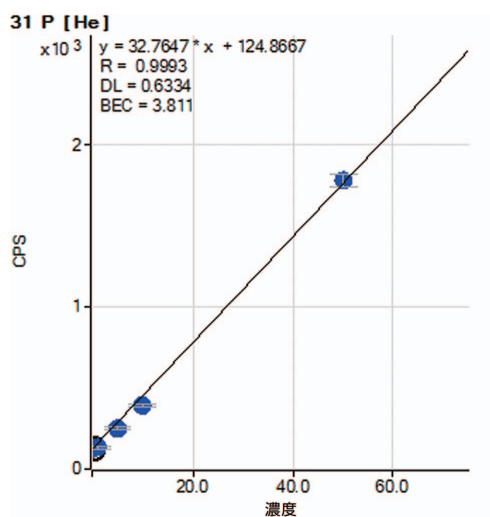
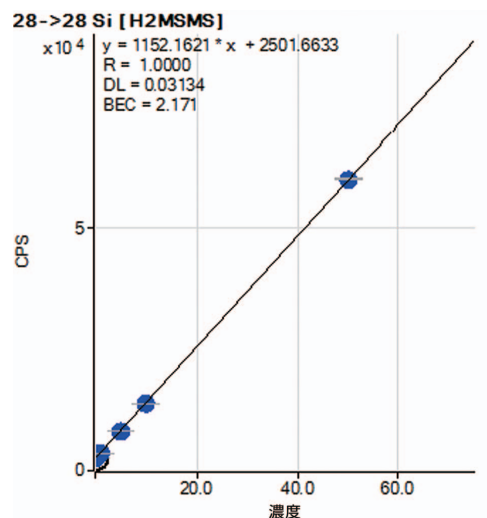
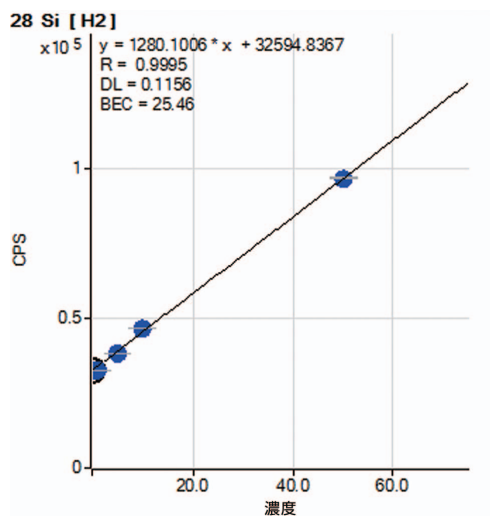


図 2. シングルクワッド (左) と MS/MS モード (右) で測定されたケイ素、リン、硫黄の検量線。シングルクワッドモードでは、多原子干渉のためメタノール中の硫黄のスパイク濃度の測定はできませんでした (左)。単位は全て $\mu\text{g/L}$ (ppb)

結論

Agilent 8800 トリプル四重極 ICP-MS では、有機溶媒中のケイ素、リン、硫黄の測定において、従来のシングル四重極 ICP-MS と比べ、著しく感度が改善され、干渉が低減されました。MS/MS モードを駆使し、Q1 で測定対象元素の質量数のみを進入させることにより、余計なイオンが存在せず、干渉除去がより効率的に実現できます。Q1 はまた、セルで形成された対象元素の生成物イオンをオフマスイオンとして除去するため、マスシフトモード使用時の反応ガスモードの飛躍的な精度と信頼性の改善に貢献します。さらに 8800 のシングルクワッドモードにて、高感度・低バックグラウンドが得られたため、従来のシングル四重極 ICP-MS より良い検出下限を得ることができました。

www.agilent.com/chem/JP

アジレントは、本文書に誤りが発見された場合、また、本文書の使用により付随的または間接的に生じる障害について一切免責とさせていただきます。

本書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更することがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社
© Agilent Technologies, Inc. 2012
Published May 1, 2012
5991-0320JAJP



Agilent Technologies