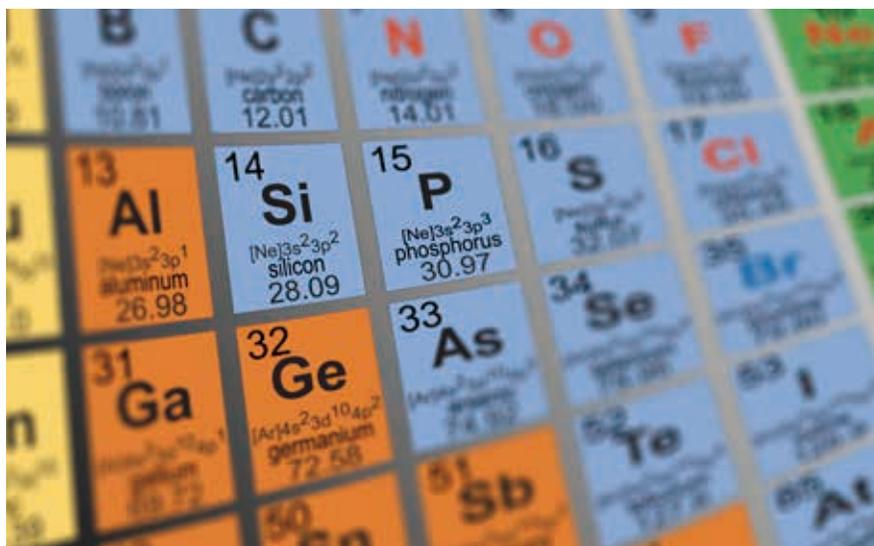


# Agilent 8900 ICP-QQQ を用いた 極微量濃度レベルの リン、硫黄、ケイ素、塩素の分析

アプリケーションノート  
半導体

## 著者

Kazumi Nakano,  
Agilent Technologies, Japan



## はじめに

四重極 ICP-MS (ICP-QMS) は、無機分析で使用される、高感度で汎用性の高い分析ツールのうちの1つです。最新の機器では、感度は 1 G cps/ppm に近く、さらにバックグラウンドの信号強度は通常 1 cps 未満の値を実現しているため、周期表の大部分の元素に対して、検出限界 (DL) は ppq (ng/L) の領域に達しています。質量数が  $m/z$  80 より大きい元素では、より低い DL が得られる傾向にある一方で、質量数が小さい一部の元素においては、Ar や試薬などに起因する多原子イオン干渉によりバックグラウンド強度が増大し微量濃度での測定が困難になることがあります。ICP-QMS では、バックグラウンド低減のためクールプラズマやコリジョン/リアクションセル手法を利用して多くのアプリケーションで優れた結果を引き出すことができます。



Agilent Technologies

最近開発されたトリプル四重極 ICP-MS (ICP-QQQ) では、セル内の反応をコントロールするためタンデムマス (MS/MS) 構造を有しており、リアクションセル手法の信頼性と性能を大幅に向上させています。そのため、分析者は、コントロールされた効果的な方法で、より多くの干渉を解決することができるようになりました [1]。

また第 2 世代の ICP-QQQ である、Agilent 8900 トリプル四重極 ICP-MS が開発され、MS/MS モードでのリアクションセル動作がさらに改良されました。このアプリケーションノートでは、ICP-MS による分析がきわめて困難である元素のリン (P)、硫黄 (S)、ケイ素 (Si)、塩素 (Cl) に対する、8900 ICP-QQQ の分析性能について説明します。これらの元素は、第一イオン化ポテンシャルが高く、イオン化しにくいいため、感度が低くなってしまいます。さらに、プラズマ、溶媒、およびマトリクス由来の多原子イオン干渉により、バックグラウンド信号が高くなるため、低濃度レベルの分析が困難になります。ICP-MS 技術の進歩により、高純度試薬や高機能性材料中に存在する、これら分析困難な元素を含む不純物元素の測定に対する要求と期待がますます高くなってきています。本研究では、これら 4 つの元素に着目し干渉を除去するためのメソッドについて説明し、あわせて超純水 (UPW) 中の P、S、Si、Cl と高純度過酸化水素 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 中の P、S、Si に対するバックグラウンド相当濃度 (BEC) と検出限界 (DL) について示します。

## 実験方法

### 使用機器

すべての測定において、Agilent 8900 ICP-QQQ (#200、半導体仕様) を使用しました。サンプル導入システムは、PFA 同軸ネブライザ、石英製のスプレーチャンバとトーチ、および白金製インタフェースコーンで構成しました。8900 #200 ICP-QQQ には、ガスライン部品からの硫黄やケイ素の汚染物質を最小限にするよう専用に設計された、最新のアルゴンガスコントロールシステムが装着されています。

全体を通して、標準のホットプラズマ条件を使用しました。イオンレンズの最適化は、チューニング液 (Li、Y、Ce、Tl を 1 ppb 含有) 中の各元素が最大強度になるように行いました。最適化後のパラメータを表 1 に示します。

表 1. Agilent 8900 ICP-QQQ のパラメータ

パラメータ	単位	値
RF 出力	W	1500
サンプリング深さ	mm	8.0
キャリアガス流量	L/min	0.70
メークアップガス流量	L/min	0.52
引き出しレンズ 1	V	4.0
引き出しレンズ 2	V	-210
オメガレンズバイアス	V	-80
オメガレンズ	V	8.0

### セル条件

以前の研究を基にして、P と S の分析には酸素 (O<sub>2</sub>) マスシフトモード [2]、Si の分析には水素 (H<sub>2</sub>) オンマスモード、そして Cl の分析には H<sub>2</sub> マスシフトモードを使用しました [3]。各対象元素において、干渉を除去するために使用した反応プロセスは、次のとおりです。

#### 硫黄: 酸素マスシフトモードを使用

S (*m/z* 32) における <sup>16</sup>O<sub>2</sub><sup>+</sup> からの強大な多原子イオン干渉を回避するには、0 原子付加反応を使用して S<sup>+</sup> をシフトさせ、O<sub>2</sub><sup>+</sup> イオンと異なる質量数にします。S<sup>+</sup> は、O<sub>2</sub> セルガスと即座に反応して、プロダクトイオン SO<sup>+</sup> を生成します。このイオンは、次の式に示すように、M + 16 amu (プロダクトイオン <sup>32</sup>S<sup>16</sup>O<sup>+</sup> の場合、*m/z* 48) で干渉を受けずに測定できます。



#### リン: 酸素マスシフトモードを使用

P は S と同様にマスシフト手法を使用し、PO<sup>+</sup> として測定します。P (*m/z* 31) は、<sup>14</sup>N<sup>16</sup>O<sup>+</sup>H<sup>+</sup>、<sup>15</sup>N<sup>16</sup>O<sup>+</sup>、<sup>14</sup>N<sup>17</sup>O<sup>+</sup> から強大なバックグラウンドの干渉を受けます。これらの多原子イオンを回避するには、P<sup>+</sup> を O<sub>2</sub> セルガスと反応させ、P<sup>+</sup> をシフトさせて干渉イオンとは異なる質量数にし、PO<sup>+</sup> プロダクトイオン (*m/z* 47) として測定します。



表 2. セル関連のパラメータ

パラメータ	単位	O <sub>2</sub> マスシフト	H <sub>2</sub> オンマス	H <sub>2</sub> マスシフト
元素		<sup>31</sup> P、 <sup>32</sup> S	<sup>28</sup> Si	<sup>35</sup> Cl
質量ペア	(Q1 → Q2)	(31 → 47)、(32 → 48)	(28 → 28)	(35 → 37)
セルガス		O <sub>2</sub>		H <sub>2</sub>
流量	mL/min	0.41		5.0
オクタポールバイアス	V	-3		-18
KED	V	-8		0
アキシアル アクセラレーション	V	1		0
セル出射	V	-90		-70
偏向レンズ	V	8		-6
プレートバイアス	V		-60	

### ケイ素: 水素オンマスモードを使用

Si の分析では、H<sub>2</sub> セルガスによるオンマスモード測定を使用します。Si (*m/z* 28) に干渉する <sup>14</sup>N<sub>2</sub><sup>+</sup> と <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sup>+</sup> は H<sub>2</sub> と即座に反応しますが、Si<sup>+</sup> は反応しません。これにより、N<sub>2</sub><sup>+</sup> と CO<sup>+</sup> の干渉を除去することができるため、<sup>28</sup>Si<sup>+</sup> を元の質量で干渉を受けずに測定できます。



### 塩素: 水素マスシフトモードを使用

Cl は、ICP-MS において極微量分析が困難な元素です。その理由として、まず、HCl は一般的に分解や溶解に使用される酸であり、すでに装置が高濃度の Cl で汚染されていたり、HCl 以外の試薬においても不純物として含有されていることが多いからです。次に、第一イオン化ポテンシャルは 12.967 eV であり、この値は一般的に測定されるその他の元素よりも高くイオン化しにくい元素であるため、Cl<sup>+</sup> の感度は極端に低くなります。さらに、Cl (*m/z* 35) において、<sup>16</sup>O<sup>18</sup>O<sup>1</sup>H<sup>+</sup> からの多原子イオン干渉が存在することが挙げられます。O<sub>2</sub>H<sup>+</sup> のオーバーラップを回避するには、Cl<sup>+</sup> を H<sub>2</sub> リアクションガスと連続的に反応させ生成した ClH<sub>2</sub><sup>+</sup> プロダクトイオンとして測定します。



これらの手法すべてにおいて、Agilent 8900 ICP-QQQ は MS/MS モード (Q1 と Q2 は両方ともに、マスフィルタとして動作) で操作されており、ターゲットイオンまたはプロダクトイオンのみが確実に測定されます。MS/MS モードでは、オーバーラップする可能性のあるイオンが、コリジョン/リアクションセルから除外されます。このため、サンプル中に目的元素とその他のマトリックス元素が共在している場合でもセル内での反応をコントロールすることができ、一貫性が維持されます。例えば、S をプロダクトイオン <sup>32</sup>S<sup>16</sup>O<sup>+</sup> (*m/z* 48) で測定する場合、ICP-QMS では、<sup>48</sup>Ca<sup>+</sup>、<sup>48</sup>Ti<sup>+</sup>、<sup>36</sup>Ar<sup>12</sup>C<sup>+</sup> などの干渉を受けてしまいます。ICP-QQQ では、Q1 でこれらのイオンを除去することができるため干渉を受けません。このことが、ICP-QMS と比較して ICP-QQQ の反応モードの性能が向上している主な理由です。

8900 #200 機器の ORS<sup>4</sup> コリジョン/リアクションセルには、セル内でイオンを加速する機能 (アキシアル アクセラレーション) があります。これは、P および S の測定で使用される O<sub>2</sub> マスシフト手法において、感度を向上させる効果があります。セルパラメータは、各元素の 1 ppb 標準溶液を導入しながらモードごとに個別に最適化しました。最適化後のセルパラメータを表 2 に示します。

### 試薬

P、S、Si の標準溶液は、SPEX CertiPrep (ニュージャージー州、米国) から購入した単元素標準を UPW で適宜希釈することにより準備しました。UPW は、オルガノ株式会社 (東京、日本) 製超純水製造装置から調達し Cl 標準溶液は、和光純薬工業株式会社 (大阪、日本) から購入した高純度塩化アンモニウムから調製しました。高純度グレードの H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> TAMAPURE-AA-10 は、多摩化学工業株式会社 (神奈川、日本) から購入しました。標準溶液の添加は、希釈していない H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> に直接追加しました。Cl の分析時には、サンプル間のリンスを確実にしてキャリーオーバーを防ぐために、1% TMAH アルカリリンスを使用しました。ピペットチップ、バイアル、ボトルはすべて

て、使用する前に希釈した高純度酸で十分に清掃し、UPW ですすぎました。

## 結果と考察

分析前の装置準備として、プラズマを点灯させたまま 1% HNO<sub>3</sub> 溶液を一昼夜導入し装置内の洗浄を行いました。長時間のプラズマ点灯は、Ar ガスライン中の汚染物質を除去するのに有効です。図 1 と 2 に、標準添加法を使用して測定した、UPW 中の 4 つの元素の検量線、および H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 中の P、S、Si をそれぞれ示します。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> サンプル中に存在する Cl のバックグラウンドレベルが高すぎたため、使用した添加レベルでは、正確な分析が実施できませんでした。

低濃度レベルおよび ppb 未満のレベルでは、両方のサンプルマトリックスで測定したすべての元素において、良好な直線性が認められました。各元素の DL は、元素ごとに積分時間を 1 秒間に設定し、ブランクの 10 回繰り返し測定の結果の標準偏差の 3 倍の値として計算しました。結果を表 3 にまとめています。

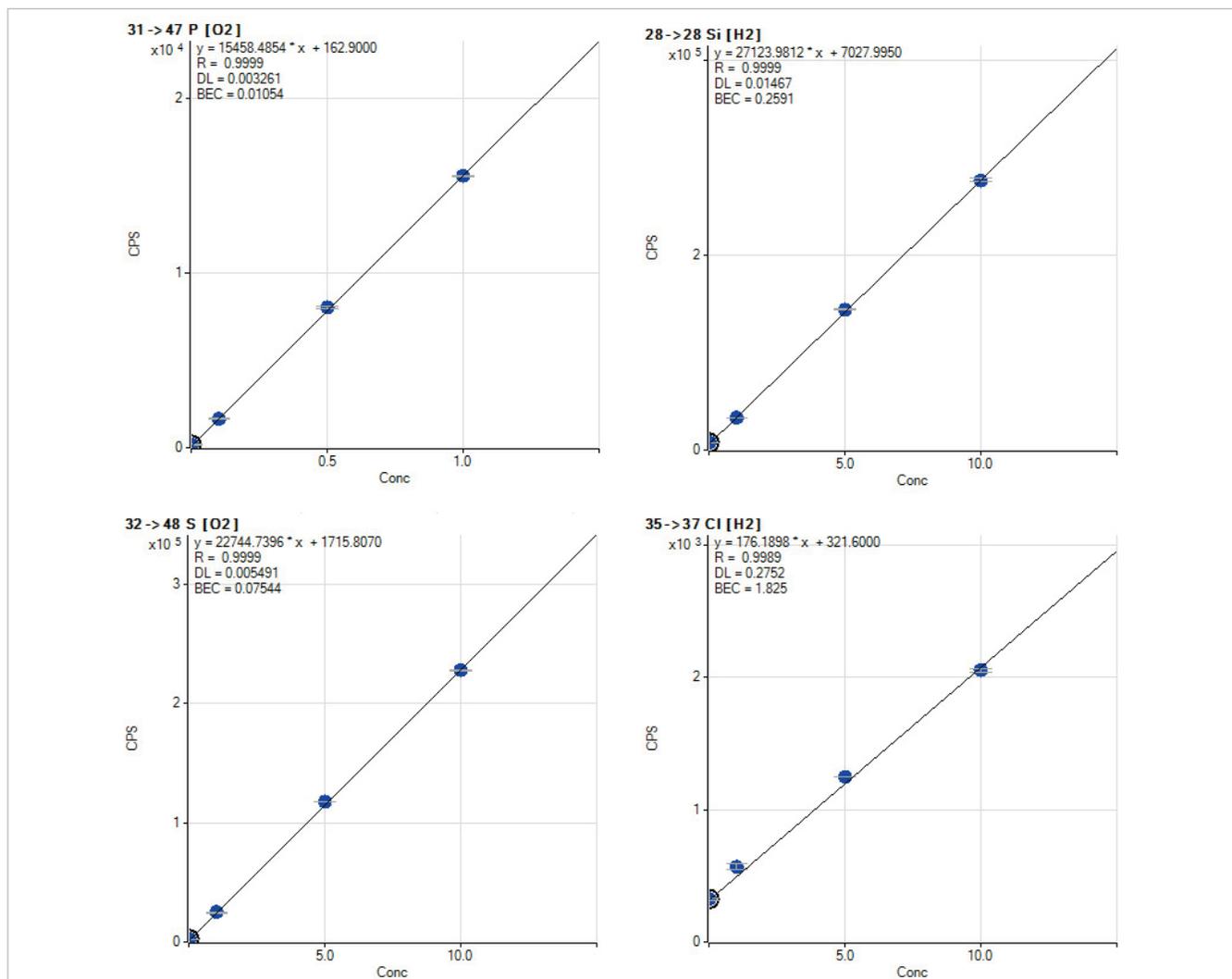


図 1. UPW 中の P、S、Si、Cl の検量線。値の単位はすべて ug/L (ppb)

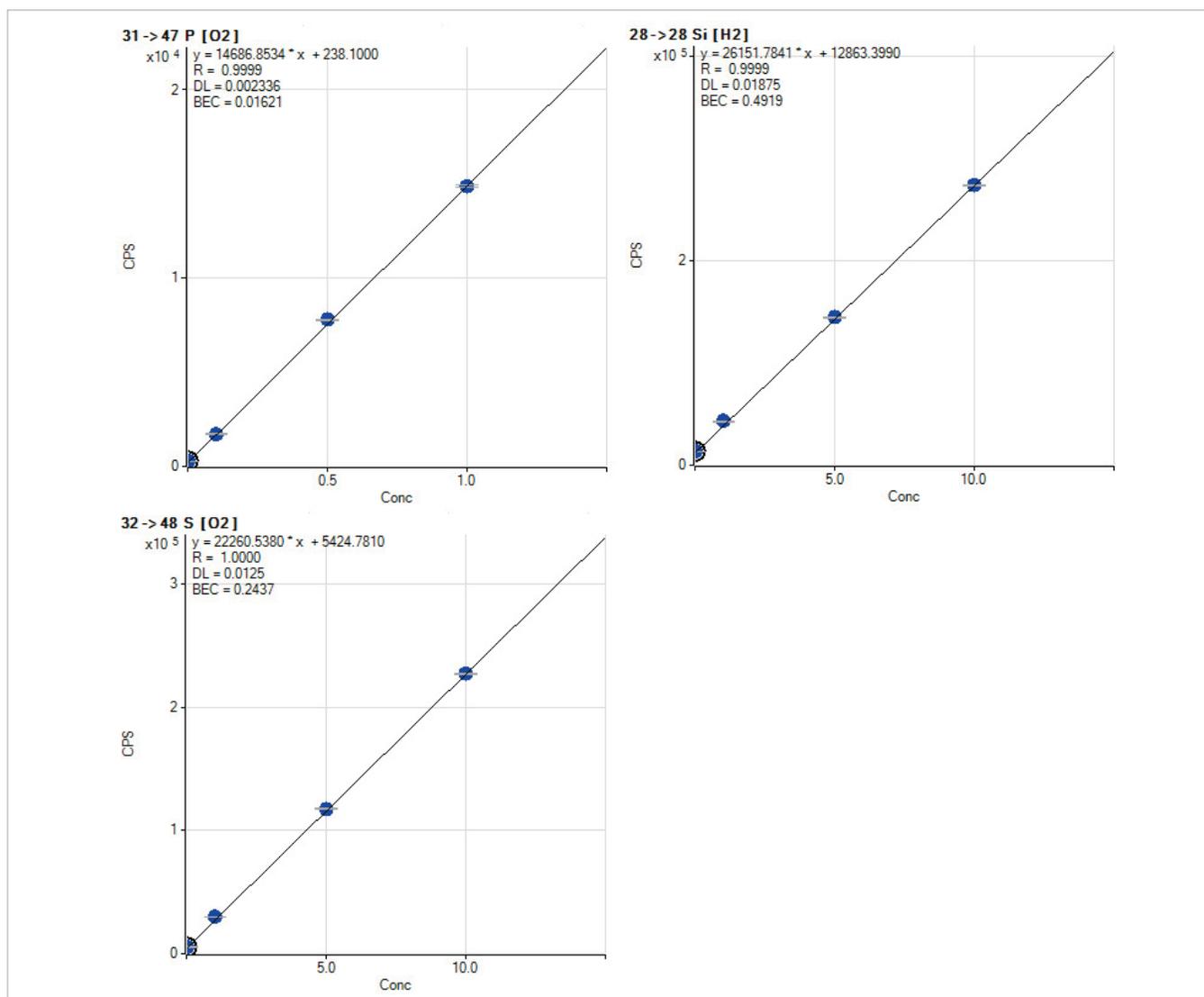


図 2. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 中の P、S、Si の検量線

表 3. UPW 中の P、S、Si、Cl、高純度 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 中の P、S、Si の BEC と DL

元素	P (ppt)		S (ppt)		Si (ppt)		Cl (ppb)	
	BEC	DL	BEC	DL	BEC	DL	BEC	DL
UPW	10.5	3.3	75.4	5.5	259	14.7	1.83	0.28
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	16.2	2.3	244	12.5	492	18.8		

## 結論

Agilent 8900 ICP-QQQ を MS/MS モードで操作し、O<sub>2</sub> および H<sub>2</sub> セルガスを使用することにより、UPW 中の非金属不純物 P、S、Si、Cl、さらに H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 中の P、S、Si において、問題となるスペクトル干渉を低減させ、良好な BEC と DL を得ることができました。以上の結果から、分析困難な元素に対して、第 2 世代の ICP-QQQ が優れた性能を発揮することがわかりました。特に UPW 中 4 元素の BEC については、既報値よりも低い値を達成しています。

## 参考文献

1. Agilent 8800 ICP-QQQ Application Handbook, 2015, 5991-2802EN
2. S. D. Fernández, N. Sugiyama, J. R. Encinar and A. Sanz-Medel, Triple Quad ICP-MS (ICP-QQQ) as a New Tool for Absolute Quantitative Proteomics and Phosphoproteomics, *Anal.Chem.*, 2012, 84, 5851-5857
3. N. Sugiyama, Trace level analysis of sulfur, phosphorus, silicon and chlorine in NMP using the Agilent 8800 Triple Quadrupole ICP-MS, Agilent application note, 2013, 5991-2303EN

ホームページ

[www.agilent.com/chem/jp](http://www.agilent.com/chem/jp)

カスタマコンタクトセンタ

**0120-477-111**

[email\\_japan@agilent.com](mailto:email_japan@agilent.com)

本資料掲載の製品は、すべて研究用です。本資料に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。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損害について一切免責とさせていただきます。

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2016

Printed in Japan, June 1, 2016

5991-6852JAJP



**Agilent Technologies**