

硅基化学样品中杂质元素的 ICP-MS 测定及干扰消除策略

陈彩珊¹ 王明芳²

1 自治区地质局新疆矿产实验研究中心 2 新疆昌源水务科学研究院有限公司

DOI:10.12238/gmsm.v7i12.2047

[摘要] 硅基材料作为现代半导体工业的核心,其纯度直接关系到电子器件的性能与可靠性。因此,精确测定硅基化学样品中的微量杂质元素对于材料质量控制至关重要。电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)技术以其高灵敏度、宽动态范围和多元素同时检测能力,成为硅基材料中杂质元素分析的首选方法。本文综述了ICP-MS在硅基化学样品杂质元素分析中的应用现状,重点讨论了样品前处理技术、仪器操作条件优化、干扰效应识别及消除策略,旨在为提升硅基材料杂质分析的准确性和效率提供理论指导和实践参考。

[关键词] 硅基化学样品; ICP-MS; 干扰消除

中图分类号: F407.7 文献标识码: A

Determination of Impurity Elements in Silicon-Based Chemical Samples Using ICP-MS and Strategies for Interference Elimination

Caishan Chen¹ Mingfang Wang²

1 Xinjiang Mineral Experimental Research Center

2 Xinjiang Changyuan Water Science Research Institute Co., Ltd.

[Abstract] Silicon-based materials, as the core of the modern semiconductor industry, have their purity directly related to the performance and reliability of electronic devices. Therefore, accurate determination of trace impurity elements in silicon-based chemical samples is crucial for material quality control. Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS) technology, with its high sensitivity, wide dynamic range, and multi-element simultaneous detection capabilities, has become the preferred method for impurity element analysis in silicon-based materials. This paper reviews the current application status of ICP-MS in the analysis of impurity elements in silicon-based chemical samples, focusing on sample pretreatment techniques, optimization of instrument operating conditions, identification of interference effects, and elimination strategies. The aim is to provide theoretical guidance and practical references for improving the accuracy and efficiency of impurity analysis in silicon-based materials.

[Key words] Silicon-based chemical samples; ICP-MS; interference elimination

引言

硅基化学样品中的杂质元素种类繁多,含量极低,且往往存在复杂的基质效应,给准确测定带来挑战。ICP-MS技术通过高频感应产生的等离子体将样品原子化并离子化,随后利用质谱仪对离子进行质量分离和检测,实现了对痕量元素的灵敏检测。然而,ICP-MS分析中常见的干扰因素,如同量异位素干扰、多原子离子干扰、物理干扰和化学干扰等,严重影响了分析结果的准确性。因此,开发有效的干扰消除策略是提高ICP-MS分析性能的关键。

1 硅基化学样品中的杂质元素特点

1.1 杂质元素的多样性与复杂性。硅基化学样品中的杂质元素种类繁多,涵盖了金属元素(如铁、铜、铝、钛等)、非金属元素(如氧、碳、氮、磷、硫等)以及稀土元素等。这些杂质元素来

源于原料、生产过程、环境污染等多个环节,其存在形态也各异,以游离态、化合态或晶格缺陷等形式存在。这种多样性和复杂性增加了杂质元素分析的难度。

1.2 痕量至超痕量级别的含量。硅基化学样品中的杂质元素含量通常极低,属于痕量或超痕量级别。这意味着在进行分析时,需要采用高灵敏度的检测方法,如电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)、原子吸收光谱(AAS)或原子荧光光谱(AFS)等,以确保准确测定杂质元素的含量。同时,由于含量极低,杂质元素对硅基材料性能的影响呈现出非线性或阈值效应,使得其影响更加难以预测和控制。

1.3 对硅基材料性能的显著影响。尽管杂质元素在硅基化学样品中的含量很低,但它们对硅基材料的性能却产生显著影响。

金属杂质会导致硅基材料的电学性能下降,如增加电阻率、降低载流子迁移率等;非金属杂质如氧、碳等会影响材料的机械强度和热稳定性;稀土元素等则对硅基材料的光学性能产生影响。因此,在硅基材料的制备和应用过程中,需要严格控制杂质元素的含量,以确保材料的性能满足要求。

1.4分布不均匀性与局部富集现象。硅基化学样品中的杂质元素分布往往不均匀,呈现局部富集或贫化的现象。这种不均匀分布导致材料的性能在不同区域存在差异,从而影响其整体性能和应用效果。例如,在半导体器件中,杂质元素的局部富集可能导致器件性能的不稳定和失效。因此,在硅基材料的制备和应用过程中,需要关注杂质元素的分布特性,并采取适当的措施来减少其不均匀性。

1.5难以完全去除与控制的挑战。由于杂质元素在硅基化学样品中的存在形式多样且含量极低,因此很难通过简单的物理或化学方法将其完全去除。通常需要通过复杂的工艺过程,如多次提纯、化学蚀刻、区域熔融等,才能有效降低杂质元素的含量。然而,这些方法往往成本高昂且效率低下,且难以完全消除所有杂质元素。因此,在硅基材料的制备和应用过程中,需要权衡成本、效率和性能之间的关系,以找到最佳的杂质元素控制策略。

2 ICP-MS技术应用优势

ICP-MS技术以其高灵敏度、低检测限、多元素同时检测能力以及卓越的干扰消除和准确性提升能力,在硅基化学样品杂质元素检测中发挥着不可替代的作用。

该技术凭借其电感耦合等离子体的高温电离能力,能够高效地将样品中的元素原子化并激发至离子态,进而通过质谱的高分辨率和高灵敏度特性实现元素的高精度检测。这种结合使得ICP-MS在硅基化学样品中,即使是痕量或超痕量级别的杂质元素,也能被准确、可靠地检出,其检测限通常可达ng/L甚至pg/L级别,这为硅基材料的质量控制、性能评估以及新材料研发提供了坚实的基础。

更为突出的是,ICP-MS技术具备多元素同时检测的能力。在一次分析中,该技术能够同时测定硅基化学样品中的多种杂质元素,无需多次进样或变换分析方法,从而大大提高了分析效率。这对于需要同时关注多种杂质元素影响的硅基材料研究而言,无疑是一项巨大的便利。

此外,ICP-MS技术在干扰消除方面也表现出色。通过采用碰撞池技术、优化仪器参数以及选择适宜的内标元素,该技术能够有效消除同量异位素干扰和多原子离子干扰,确保分析结果的准确性。同时,通过采用基体匹配标准溶液和内标校正等方法,ICP-MS还能够进一步校正基体效应,使得分析结果更加可靠。这种干扰消除和准确性提升的能力,使得ICP-MS在硅基化学样品杂质元素检测中具有极高的应用价值。

3 硅基化学样品中杂质元素ICP-MS检测步骤

3.1样品前处理技术。样品前处理是ICP-MS分析过程中的关键步骤,它不仅耗时最长,而且对分析方法的精密度和准确度影响最大。有统计显示,在整个检测分析过程中,大约有60%的分析

误差来源于样品前处理,而非仪器本身。因此,做好ICP-MS的样品前处理对于确保分析结果的准确性至关重要。

3.1.1溶解。溶解是硅基化学样品前处理的首要步骤,旨在将样品中的杂质元素完全释放到溶液中,以便后续的ICP-MS分析。对于硅基样品,由于其化学性质的特殊性,选择合适的酸体系至关重要。

(1)酸体系选择。常用的酸体系包括氢氟酸(HF)、硝酸(HNO₃)和盐酸(HCl)等。HF能够有效地溶解二氧化硅(SiO₂),而HNO₃和HCl则用于溶解剩余的硅和杂质元素。(2)两步溶解法。对于高纯硅样品,由于表面可能存在一层致密的SiO₂层,因此常采用两步溶解法。首先用HF溶解SiO₂层,使内部的硅和杂质元素暴露出来;然后再用HNO₃和HCl溶解剩余的硅和杂质元素,确保杂质元素完全释放到溶液中。

3.1.2稀释。稀释是样品前处理中的另一个重要步骤,旨在调整样品溶液的浓度,以适应ICP-MS仪器的检测范围,并避免信号饱和或基质效应。稀释时应使用高纯度的去离子水,以避免引入新的杂质元素;根据样品中杂质元素的预期浓度,适当稀释样品溶液。稀释倍数应根据ICP-MS仪器的检测限和灵敏度来确定,以确保分析结果的准确性;在稀释过程中,还可以考虑使用基体匹配的标准溶液进行校正,以消除基质效应对分析结果的影响。

3.1.3富集。对于极低浓度的杂质元素,富集是提高检测灵敏度的有效方法。富集过程中,杂质元素被浓缩到较小的体积中,从而提高了其在ICP-MS分析中的信号强度。常用的富集方法包括固相萃取、液液萃取和离子交换等。这些方法能够选择性地提取样品中的杂质元素,同时去除大部分干扰物质;在富集过程中,应特别注意避免引入新的污染。所有使用的器皿和试剂都应保持清洁,并避免与待测元素发生反应。

3.1.4分离。分离是样品前处理中的最后一步,旨在去除样品中的干扰物质,以提高ICP-MS分析的准确性和可靠性。

(1)化学分离。利用化学反应将样品中的干扰物质与杂质元素分离。例如,可以使用化学沉淀法、氧化还原反应等方法去除干扰离子。(2)物理分离:利用物理性质(如溶解度、密度、电荷等)的差异将干扰物质与杂质元素分离。常用的物理分离方法包括色谱柱分离、电泳分离等。(3)特定干扰离子的去除:对于某些特定的干扰离子(如ArCl⁺、ArO⁺等),可以采用离子交换树脂或活性炭进行吸附分离。这些材料能够选择性地吸附干扰离子,从而将其从样品溶液中去掉。

3.2 ICP-MS仪器操作条件优化。在ICP-MS仪器操作条件优化方面,针对硅基化学样品中杂质元素的分析,需要细致考虑射频功率、载气流速、采样锥和截取锥的选择以及分辨率的调整。

3.2.1射频功率的优化。射频功率是ICP-MS仪器中的关键参数,它直接影响等离子体温度和离子化效率。对于硅基化学样品的分析,射频功率的调整尤为重要。

(1)功率选择。射频功率应设定在一个既能维持等离子体稳定又能确保高效离子化的范围内。功率过高可能导致等离子体不稳定,增加仪器噪声和背景干扰;功率过低则会影响离子化效

率,降低检测灵敏度。(2)优化策略。通常可以通过实验来确定最佳的射频功率。在固定其他条件的情况下,逐步调整射频功率,并观察等离子体稳定性和信号强度的变化。选择信号稳定且强度较高的功率作为工作条件。

3.2.2载气流速的调整。载气流速对ICP-MS仪器的性能和分析结果具有显著影响。它控制着等离子体的稳定性和信号强度之间的平衡。

(1)流速控制:载气流速过高会导致等离子体冷却,降低离子化效率;流速过低则可能导致等离子体不稳定,增加多原子离子干扰。因此,需要找到一个合适的流速范围。(2)优化方法:在实验中,可以通过调整载气流速并观察分析结果的变化来确定最佳流速。通常选择既能维持等离子体稳定又能获得较高信号强度的流速作为工作条件。

3.2.3采样锥和截取锥的选择。采样锥和截取锥是ICP-MS仪器中的关键部件,它们的选择对分析结果具有重要影响。

(1)锥材质。采样锥和截取锥的材质应具有良好的耐腐蚀性和热稳定性。对于硅基化学样品的分析,常采用铂或镍等材质制成的锥体。(2)锥孔直径。锥孔直径的选择应考虑到样品的特性和分析需求。较小的锥孔直径可以提高分析的灵敏度和分辨率,但也会增加锥口堵塞的风险。因此需要根据实际情况选择合适的锥孔直径。(3)优化建议。在选择锥体时,应优先考虑其耐腐蚀性和热稳定性。同时,根据样品的特性和分析需求选择合适的锥孔直径。在使用过程中应定期检查锥体的状态,及时清洗和更换堵塞或损坏的锥体。

3.2.4分辨率的调整。分辨率是ICP-MS仪器的重要性能指标之一,它影响着仪器对同量异位素干扰的区分能力。

(1)分辨率选择。对于易受同量异位素干扰的元素(如Pb、Bi等),应采用高分辨率模式进行分析。高分辨率模式可以提供更好的同位素分辨率和更低的干扰水平。(2)优化策略。在实验中,可以根据分析元素和干扰情况选择合适的分辨率。对于易受干扰的元素,应优先考虑使用高分辨率模式进行分析。同时,也可以通过调整仪器的其他参数(如射频功率、载气流速等)来进一步降低干扰水平。

4 干扰消除策略

4.1同量异位素干扰的识别与消除。同量异位素干扰是指具有相同质量数但不同元素组成的离子之间的干扰。在硅基化学样品中,某些杂质元素会受到同量异位素离子的严重干扰。

(1)识别方法。通过查阅同位素丰度表和元素周期表,可以预测并识别潜在的同量异位素干扰。(2)消除策略。利用碰撞池技术(如反应池ICP-MS)是消除同量异位素干扰的有效方法。通过引入碰撞气体(如氩气、氦气等),使干扰离子在碰撞过程中发生质量位移或碎裂,从而与待测离子有效分离。此外,高分辨率ICP-MS也能提供更高的同位素分辨率,有助于区分同量异位素干扰。

4.2多原子离子干扰的识别与消除。多原子离子干扰是指由两种或多种元素组成的离子对单一元素的待测离子产生的干

扰。在硅基化学样品中,多原子离子干扰尤为常见。

(1)识别方。通过观察质谱图中的峰形和信号强度,结合样品中可能存在的元素组合,可以识别多原子离子干扰。(2)消除策略。调整仪器参数(如改变载气流速、使用氦气作为碰撞气体)可以减少多原子离子的形成。此外,采用化学分离方法(如离子交换、色谱分离等)也能有效去除多原子离子干扰。对于某些特定的多原子离子干扰,还可以通过选择适当的同位素进行测定来避免。

4.3物理干扰的识别与消除。物理干扰是指样品溶液的物理性质(如粘度、表面张力等)与标准溶液不一致时产生的干扰。这种干扰可能影响样品的雾化、传输和离子化效率。

(1)识别方法。通过观察样品的雾化效果和离子化效率,结合样品溶液的物理性质分析,可以识别物理干扰。(2)消除策略。确保样品溶液的物理性质与标准溶液一致是消除物理干扰的关键。这可以通过调整样品溶液的粘度、表面张力等物理性质来实现。此外,采用内标法进行校正也能在一定程度上减少物理干扰的影响。

4.4化学干扰的识别与消除。化学干扰是指样品中的基体成分与待测元素之间发生的化学反应导致的干扰。这种干扰会影响待测元素的离子化效率和信号强度。

(1)识别方法。通过观察不同基体浓度下待测元素的信号变化,结合基体成分分析,可以识别化学干扰。(2)消除策略。添加内标元素是消除化学干扰的一种常用方法。内标元素与待测元素具有相似的化学性质,其信号强度的变化可以反映待测元素受到的化学干扰程度。此外,调整酸度或使用基体匹配标准溶液也能有效校正基体效应。对于某些严重的化学干扰,还可以采用化学分离方法将待测元素与基体成分分离。

5 结束语

硅基化学样品中杂质元素的ICP-MS测定及干扰消除策略是一个复杂而精细的过程。它要求分析人员具备扎实的专业知识、丰富的实践经验和敏锐的问题解决能力。通过不断优化分析方法、提高测定准确性和可靠性,我们可以为硅基材料的研究和应用提供有力的技术支持。随着科技的不断发展,相信未来会有更多先进的技术和方法应用于硅基化学样品中杂质元素的测定及干扰消除领域,为科技进步和社会发展做出更大的贡献。

[参考文献]

[1]吴世芳.地质矿物样品中硅酸盐的化学分析[J].现代盐化工,2024,51(1):4.

[2]杨万彪,傅明,陈新焕,等.ICP-AES法测定工业硅中10种杂质元素[J].冶金分析,2003,(1):4.

[3]吴世芳.地质矿物样品中硅酸盐的化学分析[J].现代盐化工,2024,51(1):11.

作者简介:

陈彩珊(1985--),女,汉族,甘肃兰州人,本科,工程师,研究方向:化学分析。