

低温加热挥发三氯氢硅-电感耦合等离子体质谱法 测定三氯氢硅中痕量砷

钱津旺^{1,2}, 毛智慧^{1,2}, 杨红燕^{1,2}, 张云晖^{1,2}, 陶 明^{1,2}

(1. 云南冶金云芯硅材股份有限公司, 云南曲靖 655000; 2. 云南省光电子硅材料制备技术企业
重点实验室, 云南曲靖 655000)

摘要:采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)常规模式测定三氯氢硅中砷时,⁴⁰Ar³⁵Cl⁺会对⁷⁵As⁺的信号产生严重干扰,同时若直接进行测定,大量硅基体的存在不仅会有基体效应,也会造成对采样锥、截取锥和进样系统的堵塞,这些都给 ICP-MS 测定三氯氢硅中痕量砷带来了难题。实验利用石墨氮气挥三氯氢硅装置在 50~90℃下对液体三氯氢硅样品进行挥发处理,以体积比为 1:1:1:8 的氢氟酸-硝酸-过氧化氢-水为混合浸取液体对挥发后的样品残渣进行浸取,解决了因大量硅基体存在而引起的问题。同时,实验采用氢气-氦气混合碰撞/反应池模式,控制混合碰撞/反应气流速为 6.0 mL/min,消除了⁴⁰Ar³⁵Cl⁺对⁷⁵As⁺的干扰,最终实现了 ICP-MS 对三氯氢硅中痕量砷的测定。在优化的仪器条件下,测定砷标准系列溶液,以砷信号强度值与质量浓度进行线性回归,相关系数在 0.9990 以上,方法的检出限为 0.01 ng/g。将实验方法应用于三氯氢硅样品中砷的测定,结果的相对标准偏差(RSD, n=11)在 0.71%~7.1%之间,加标回收率为 87%~105%之间。分别用微量移液器准确移取 1.00、15.00 μL 砷标准储备溶液加入到超纯三氯氢硅中,配制成砷质量分数分别为 2.00、30.00 ng/g 的 2 个三氯氢硅模拟样品,按照实验方法分别对这 2 个模拟样品中砷进行测定,测定值与理论值基本一致,相对误差的绝对值不大于 1%。

关键词:砷;三氯氢硅;电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS);碰撞反应池技术

文献标志码:A

文章编号:1000-7571(2018)07-0044-07

三氯氢硅(TCS),又称三氯硅烷,在常温常压下为无色透明液体危化品,具有强腐蚀性,在空气中极易燃烧、挥发和水解出白色固体。在太阳能硅晶材料产业中,三氯氢硅是用于生产电子级多晶硅产品的重要中间物料。三氯氢硅中杂质元素的含量对其本身产品质量影响较大,电子级多晶硅材料的生产中要求砷元素的质量分数不大于 10 ng/g,因此在生产工艺中严格监控三氯氢硅中砷的含量对制备高纯度三氯氢硅意义重大。

目前,对于三氯氢硅中痕量硼、铝、镓、铁、钙、铜、铬、镍等元素的检测方法较成熟,通常有电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)^[1]和电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[2]。矿石、金属、土壤、食品和水中砷的检测方法主要有原子荧光光谱法(AFS)^[3-5]、原子吸收光谱法(AAS)^[6-8]、电感耦合等

离子体原子发射光谱法(ICP-AES)^[9]和 ICP-MS^[10-11]。在常规模式下采用 ICP-MS 检测三氯氢硅中砷含量时,⁷⁵As⁺会被⁴⁰Ar³⁵Cl⁺严重干扰,从而给 ICP-MS 测定三氯氢硅中痕量砷带来了难题。本文利用自主设计的石墨挥发器对三氯氢硅样品进行挥三氯氢硅预处理,解决了大量硅基体对采样锥、截取锥和进样系统的堵塞问题并消除了硅的基体效应,同时采用碰撞反应池技术(Collision Cell Technology, CCT)消除了⁷⁵As⁺对⁴⁰Ar³⁵Cl⁺的干扰,最终实现了 ICP-MS 对三氯氢硅中痕量砷元素的测定。

1 实验部分

1.1 实验基本原理

利用 ICP-MS 碰撞/反应池技术来检测三氯氢硅中的砷元素。ICP-MS 碰撞/反应池是由一个内

收稿日期:2018-01-20

作者简介:钱津旺(1980—),男,工程师,主要从事 GC-MS 和 ICP-MS 仪器分析;E-mail:21901104@qq.com

置的碰撞反应池体构成,池体内充入一定的氢气-氩气混合碰撞反应气体。在碰撞反应池中,反应气以氢气为主,氩分子离子获得一个质子而变成 Ar_2H^+ 分子离子,反应方程式为 $\text{Ar}^{2+} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ar}_2\text{H}^+ + \text{H}^+$,反应消耗了系统中 Ar^{2+} 的量, Ar^{2+} 与 Cl^- 结合生成 $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ 的频率也就降低了。池体内的碰撞气以氩气为主,由于 $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ 分子离子的碰撞截面比 $^{75}\text{As}^+$ 的大,氩元素与 $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ 的碰撞频率更高,碰撞使得 $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ 的动能远远低于 $^{75}\text{As}^+$ 的动能,因此利用动能歧视技术可抑制 $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ 进入质谱四级杆分离器。

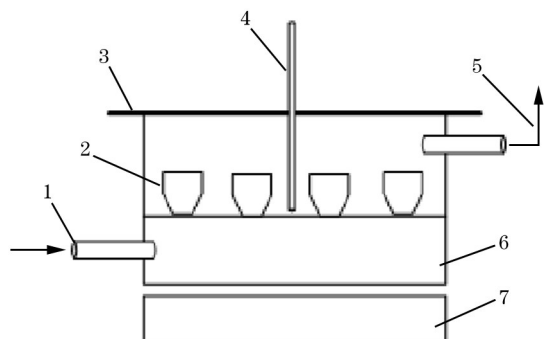
1.2 主要仪器

1.2.1 电感耦合等离子体质谱仪

X series II 型电感耦合等离子体质谱仪(美国 Thermo Fisher 公司)。仪器由进样系统、离子源单元、接口部分、离子光学系统、碰撞/反应池系统、四极质量分离装置及真空系统等部分组成,仪器必需配备耐氢氟酸腐蚀的惰性进样系统。

1.2.2 石墨挥发装置

石墨氮气挥三氯氢硅装置示意图见图 1。在挥三氯氢硅处理样品过程中,石墨氮气挥三氯氢硅装置放在洁净度 1000 级以上的通风橱里,样品放入洁净的石墨挥发器样品腔里,盖上洁净的聚四氟乙烯(PTFE)盖,避免样品受到污染。石墨挥发器下面是控温电炉,可以根据需要调节合适的加热温度,同时石墨挥发装置样品腔下部通高纯氮气,氮气是为了使样品腔内保持微正压防止外界的污染源进入腔内,也能加快三氯氢硅挥发的速度。



1. 高纯氮气;2. PFA 坩埚;3. PTFE 盖子;4. 温度计;
5. $\text{SiHCl}_3 + \text{N}_2$;6. 石墨挥发器;7. 控温电炉。

图 1 石墨挥发装置结构示意图

Fig. 1 Frame schematic map of graphite installation used for evaporation

1.3 主要试剂

超纯三氯氢硅:砷元素质量分数小于 0.01 ng/

g, Alfa Aesar(美国阿法埃莎公司)提供;砷标准储备溶液(GSB 04-1714-2004):1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$,介质为 1.0 mol/L 硝酸,国家有色金属及电子材料分析测试中心提供;混合浸取液:由体积比为 1:1:1:8 的氢氟酸、硝酸、过氧化氢和水充分混匀制备而成;砷标准溶液:1.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$,移取 1.00 mL 砷标准储备溶液于 1000 mL 的四氟乙烯全氟烷氧基乙烯基醚共聚物(PFA)容量瓶中,以混合浸取液定容;氩气:钢瓶气,纯度不低于 99.995%;氮气:钢瓶气或车间提供的高纯气体,纯度不低于 99.995%;氩氢混合气:99.999%的氩氢混合气,混合比(物质的量之比)为 93%氩气,7%氢气。

氢氟酸、硝酸、过氧化氢均为 UP-S 级试剂;实验用水为二次去离子水。

1.4 仪器工作参数

ICP-MS 的发射功率、载气流量、炬管采样深度及雾化气流量等是 ICP-MS 分析的主要工作参数。以灵敏度、氧化物产率、信背比、双电荷为考察指标进行条件优化,经优化后仪器工作参数见表 1。

表 1 ICP-MS 主要工作参数

Table 1 Operation parameters of ICP-MS

工作参数 Operation parameter	设定值 Set value	工作参数 Operation parameter	设定值 Set value
ICP 功率/W	1450	冷却气流量/(L/min)	15.1
扩展室电压/V	-782.0	辅助气流量/(L/min)	0.91
四极杆偏磁电压/V	-0.4	雾化气流量/(L/min)	0.85
六极杆偏磁电压/V	-0.7	采样深度/steps	184
离子透镜室电压 1/V	-1200	冲洗时间/s	40
离子透镜室电压 2/V	-83.9	扫描方式	跳峰

1.5 实验方法

1.5.1 校准曲线绘制

分别移取 0.00、1.00、2.50、5.00、10.00、20.00 mL 砷标准储备溶液于 1000 mL 的 PFA 容量瓶中,以混合浸取液定容,制备砷标准系列溶液。标准系列溶液中砷元素的质量浓度分别为 0.00、1.00、2.50、5.00、10.00、20.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。将该标准系列溶液通过电感耦合等离子体质谱仪进行测定后得出校准曲线。

1.5.2 样品测定

称取 20 g 三氯氢硅样品于预先洁净干燥的 50 mL 的 PFA 坩埚中,用电子天平称重,记录样品质量(精确至 0.0001 g),并将 PFA 坩埚放入预先通入氮气的石墨挥发装置中,控制吹扫氮气流量为

1.0 L/min, 在 50~80℃ 下使样品挥发完只剩下固体残留物(称为样品残渣), 取出后沿坩埚壁加入 5 mL 混合浸取液, 微热溶解残留物, 再用混合浸取液定容至 20.00 mL 的 PFA 容量瓶中, 摇匀, 用电感耦合等离子体质谱仪进行测定。

2 结果与讨论

2.1 硅基体对测定的影响及其消除方法

在对三氯氢硅中砷进行测定时, 大量基体硅会沉积到 ICP-MS 进样管、采样锥和截取锥上, 从而迅速导致进样系统、采样锥和截取锥的堵死, 同时大量硅的存在会导致基体效应较大, 因此需要先将硅基体分离出去, 再对砷进行测定。实验利用三氯氢硅易蒸发的物理特性(101.325 kPa 下沸点为 31.8℃), 自主设计了石墨氮气挥发装置, 在氮气保护下对三氯氢硅样品进行挥发处理以分离硅基体。三氯氢硅的沸点是 31.8℃, 三氯氢硅中的砷主要以三氯化砷(沸点是 130.2℃)形式存在, 理论上挥发温度应该控制在 31.8~130.2℃ 之间。微量移液器准确移取 5.00 μL 砷标准储备溶液加入到 500 g 超纯三氯氢硅中配制成砷质量分数为 10.0 ng/g 的三氯氢硅模拟样品。平行称取 11 份质量均为 20 g 的三氯氢硅模拟样品, 控制挥发时间为 2 h, 分别在温度为 30~130℃ 范围内进行试验, 结果见表 2。

由表 2 可见, 挥发温度为 50℃ 以下时, 砷的测定值比理论值偏低, 分析其原因可能是挥发温度过低, 三氯氢硅挥发不完全, 硅基体对砷的信号响应产

生了抑制作用。挥发温度为 90℃ 时, 砷的测定值比理论值偏低, 相对误差为 -13.0%, 其随着挥发温度的继续增加, 相对误差的绝对值越来越大。分析其原因可能是挥发温度过高, 砷会以三氯化砷的形式部分挥发而损失, 温度越高砷的损失就越大。实验选择 50~90℃ 为三氯氢硅的挥发温度。

2.2 浸取液

由于 $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ 会干扰砷的测定, 因此为避免引入过多的 Cl^- , 实验中应尽量避免使用盐酸溶解样品残渣。考虑到经挥发三氯化硅后, 样品残渣中存在氯化物、少量二氧化硅和其他盐类物质, 因此为使待测元素砷全部浸出, 实验初步选择氢氟酸、硝酸、过氧化氢、水中的 3 种或者全部为浸取液组成。

称取 8 份 20 g 的三氯氢硅模拟样品(见 2.1), 按实验方法先进行挥三氯氢硅前处理, 并把样品残渣每 2 份为一组的方式组合为 A、B、C、D 4 个组进行浸取液的筛选试验, 结果见表 3。其中, A 所用浸取液为体积比分别为 1:1:4 和 1:1:8 的硝酸-过氧化氢-水体系; B 组分别为体积比为 1:1:4 和 1:1:8 的氢氟酸-过氧化氢-水体系; C 组分别为体积比为 1:1:4 和 1:1:8 的硝酸-氢氟酸-水体系; D 组分别为体积比为 1:1:1:4 和 1:1:1:8 的氢氟酸-硝酸-过氧化氢-水体系。

通过表 3 数据可知: A 组测定值明显比理论值偏低, 这可能是由于三氯氢硅物料是由氯化氢和工业硅合成反应或四氯化硅氢化反应制得, 因此三氯氢硅中均会含有极少量的二氧化硅或硅单质, 而 A 组浸取液中未加入氢氟酸, 不能将样品残渣中硅有效溶解, 二氧化硅或硅单质残渣会包裹了部分砷元素, 进而导致待测元素砷不能被完全浸出。B、C 测定值也比理论值偏低, 可能是因为样品残渣中的氯化物和其他盐类物质未被完全溶解, 同样会包裹部分砷元素, 导致待测元素砷浸出不完全所致; D 组测定值与理论值基本一致, 因此认为此时砷已基本浸出完全。考虑到混合浸取液酸度过大会对砷的检测产生一定抑制性负作用, 故实验选择体积比为 1:1:1:8 的氢氟酸、硝酸、过氧化氢和水的混合液作为浸取液。

2.3 砷在质谱检测中受到的干扰及其消除方法

砷分析常见的质谱干扰有多原子离子(氯化物、氟化物、氢化物、氢氧化物)、氧化物和双电荷等。在质谱检测中 $^{75}\text{As}^+$ 会受到的干扰见表 4, 其中表 4 的括号里面百分数表示同位素的丰度。由于三氯氢硅中存在大量的氯离子, 因此对砷的检测干扰较大的

表 2 不同挥发温度对三氯氢硅模拟样品中砷的测定结果

Table 2 Determination results of arsenic in simulated samples of trichlorosilane at different evaporation temperatures

温度 Temperature/ ℃	理论值 Theoretical value/(ng/g)	测定值 Found/ (ng/g)	相对误差 RE/ %
30	10.0	8.7	-13.0
40	10.0	9.2	-8.0
50	10.0	10.2	2.0
60	10.0	10.1	1.0
70	10.0	9.9	-1.0
80	10.0	9.6	-4.0
90	10.0	8.7	-13.0
100	10.0	8.6	-14.0
110	10.0	8.3	-17.0
120	10.0	8.0	-20.0
130	10.0	7.5	-25.0

表 3 不同浸取液对三氯氢硅模拟样品中砷的测定结果

Table 3 Determination results of arsenic in simulated samples of trichlorosilane with different leaching solution

组别编号 Group No.	体积比 Volume ratio	理论值 Theoretical value/(ng/g)	测定值 Found/(ng/g)	相对误差 RE/%
A	V硝酸 : V过氧化氢 : V水 = 1 : 1 : 4	10.0	7.6	-24.0
	V硝酸 : V过氧化氢 : V水 = 1 : 1 : 8	10.0	7.2	-28.0
B	V氢氟酸 : V过氧化氢 : V水 = 1 : 1 : 4	10.0	8.5	-15.0
	V氢氟酸 : V过氧化氢 : V水 = 1 : 1 : 8	10.0	8.8	-12.0
C	V硝酸 : V氢氟酸 : V水 = 1 : 1 : 4	10.0	9.4	-6.0
	V硝酸 : V氢氟酸 : V水 = 1 : 1 : 8	10.0	9.6	-4.0
D	V氢氟酸 : V硝酸 : V过氧化氢 : V水 = 1 : 1 : 1 : 4	10.0	9.7	-3.0
	V氢氟酸 : V硝酸 : V过氧化氢 : V水 = 1 : 1 : 1 : 8	10.0	10.2	2.0

表 4 砷在质谱检测中的干扰分子离子

Table 4 The interference molecular ion in the detection of arsenic by ICP-MS

元素 Element	氯化物 Chloride	氧化物 Oxide	氢化物 Hydride	氢氧化物 Hydroxide	双电荷 Doubly charged ion
$^{75}\text{As}^+$	$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ (75.1%)	$^{16}\text{O}^{+59}\text{Co}$ (99.8%)	$^1\text{H}^{+74}\text{Ge}$ (36.5%) $^1\text{H}^{+74}\text{Se}$ (36.5%)	$^{17}(\text{OH})^{+58}\text{Ni}$ (67.6%) $^{17}(\text{OH})^{+58}\text{Fe}$ (0.3%)	$^{150}\text{Sm}^{++}$ (7.4%) $^{150}\text{Nd}^{++}$ (5.6%)

是 $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$,分别在标准模式和碰撞/反应池模式下对三氯氢硅中砷进行检测,所得到的质谱图分别如图2和图3所示。由图2可见,在普通模式下, $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$

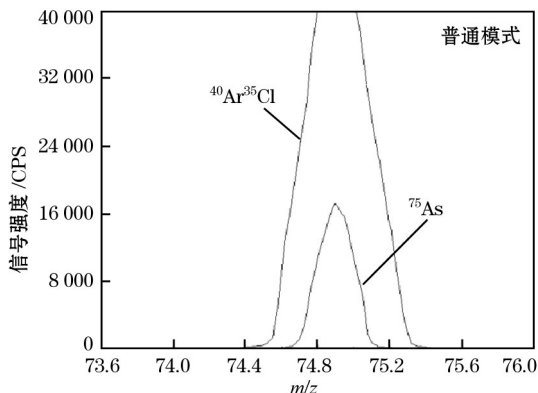


图 2 三氯氢硅中 $^{75}\text{As}^+$ 在普通模式下的质谱图

Fig. 2 Mass spectra for $^{75}\text{As}^+$ in trichlorosilane obtained at normal mode

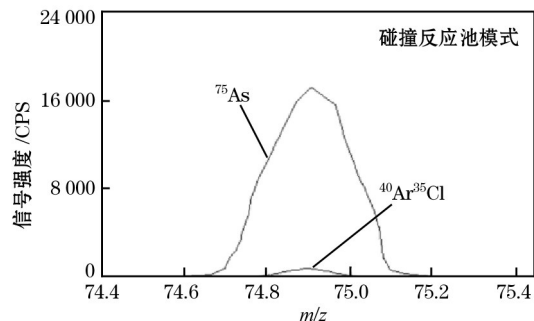


图 3 三氯氢硅中 $^{75}\text{As}^+$ 在 $\text{H}_2\text{-He}$ 碰撞反应池模式下的质谱图

Fig. 3 Mass spectra for $^{75}\text{As}^+$ in trichlorosilane obtained at $\text{H}_2\text{-He}$ collision cell technology

的信号强度远远大于 $^{75}\text{As}^+$ 的信号强度,此时 $^{75}\text{As}^+$ 的检测被 $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ 严重干扰。由图3可见,在氢气-氦气碰撞反应池模式下, $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ 的信号强度远远小于 $^{75}\text{As}^+$ 的信号强度,这说明在该模式下 $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ 对 $^{75}\text{As}^+$ 的干扰可被完全消除。因此实验选用氢气-氦气混合气体碰撞反应池模式来测定As。

2.4 碰撞/反应气体流量对砷检测的影响

选择氢气-氦气混合碰撞/反应气体,分别开展在不同流速条件下对 $^{75}\text{As}^+$ 的信号强度、背景信号强度、信背比的影响试验,结果见图4。由图4可知:随着碰撞/反应气流速的增加,背景信号强度快速降低,而 $^{75}\text{As}^+$ 信号强度变化较小,信背比大幅提高;当碰撞气体在5.0~7.0 mL/min区间时,信背比趋于稳定,所以实验选取氢气-氦气混合碰撞/反应气流速

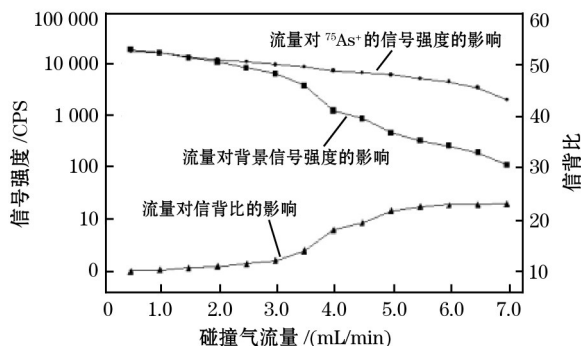


图 4 碰撞/反应气流速对 $^{75}\text{As}^+$ 的信号强度、背景信号强度和信背比的影响

Fig. 4 Effect of collision/reaction gas flow rate on the signal intensity, background intensity and signal-background ratio of $^{75}\text{As}^+$

为 6.0 mL/min。

2.5 方法的检出限

在优化的仪器条件下,测定砷标准系列溶液,以砷信号强度值与质量浓度进行线性回归,其回归方程为 $y = 14902x - 20065$, 相关系数在 0.9990 以上。按照实验方法对空白溶液中砷进行 11 次连续测定,所得空白值分别为 0.021、0.015、0.017、0.022、0.016、0.019、0.013、0.022、0.018、

0.017、0.024 ng/g, 得到空白的标准偏差为 0.003 ng/g, 以 3 倍空白标准偏差计算方法的检出限为 0.01 ng/g。

2.6 加标回收试验

按照实验方法分别对 5 个三氯氢硅样品中的砷进行测定,再分别加入不同量的 1.00 μg/mL 砷标准溶液,按实验方法进行处理、测定,测得砷的回收率在 87%~105% 之间,如表 5 所示。

表 5 加标回收试验结果

Table 5 Results of recovery tests

元素 Element	样品编号 Sample No.	测定值 Found/(ng/g)	加标量 Added/(ng/g)	测定总量 Total found/(ng/g)	回收率 Recovery/%
As	TCS-1	10.1	5.0	13.80	91
			10.0	18.70	93
	TCS-2	46.3	25.0	68.2	96
			50.0	87.8	91
	TCS-3	2.83	2.5	4.68	89
			5.0	7.02	90
	TCS-6	0.12	0.20	0.28	88
0.10			0.19	87	
TCS-7	0.09	0.10	0.20	105	
		0.20	0.30	103	

2.7 精密度试验

分别取 6 个三氯氢硅样品进行 11 次平行测定,

结果表明,砷测得结果的相对标准偏差(RSD)在 0.71%~7.1% 之间,见表 6。

表 6 三氯氢硅中砷含量的精密度试验结果

Table 6 Results of precision tests for arsenic in trichlorosilane samples

样品编号 Sample No.	测定值 Found/(ng/g)	平均值 Average/(ng/g)	相对标准偏差 RSD/%
TCS-4	9.89, 10.12, 10.10, 9.94, 10.01, 10.15, 9.92, 9.95, 10.14, 9.98, 9.96	10.02	0.96
TCS-5	22.46, 22.59, 22.16, 22.28, 22.53, 22.47, 22.60, 22.29, 22.38, 22.55, 22.78	22.46	0.78
TCS-8	0.83, 0.80, 0.81, 0.86, 0.82, 0.84, 0.83, 0.85, 0.89, 0.88, 0.82	0.84	3.4
TCS-9	0.12, 0.11, 0.12, 0.13, 0.12, 0.11, 0.10, 0.12, 0.11, 0.13, 0.11	0.12	7.1
TCS-10	45.98, 46.56, 46.16, 47.09, 46.21, 46.29, 46.30, 46.57, 46.11, 46.65, 46.77	46.43	0.71
TCS-11	2.80, 2.88, 2.86, 2.82, 2.82, 2.84, 2.83, 2.78, 2.84, 2.81, 2.89, 2.88	2.83	1.2

2.8 正确度试验

分别用微量移液器准确移取 1.00、15.00 μL 砷标准储备溶液加入到 2 份 500 g 超纯三氯氢硅中,配制成砷质量分数分别为 2.00、30.00 ng/g 的 2 个三

氯氢硅模拟样品。按照实验方法,分别对这 2 个模拟样品进行测定,将测定值与理论值进行比较,见表 7。由表 7 可知实验方法测定值与理论值基本一致,相对误差的绝对值不大于 1%。

表 7 三氯氢硅模拟样品中砷的测定结果

Table 7 Determination results of arsenic in simulated samples of trichlorosilane

样品 Sample	测定值 Found/(ng/g)	理论值 Theoretical value/(ng/g)	相对误差 RE/%
MN-1	2.02	2.00	1.00
MN-2	29.75	30.00	-0.83

参考文献:

- [1] 褚连青,魏利洁.ICP-AES法测定三氯氢硅中七种杂质[J].现代仪器,2009,15(5):54-55.
CHU Lian-qing, WEI Li-jie. Determination of seven impurity elements in trichlorosilane by ICP-AES[J]. Modern Instruments, 2009, 15(5): 54-55.
- [2] 王生红,张福海,陈英,等.电感耦合等离子体质谱法测定三氯氢硅中12种杂质元素[J].理化检验:化学分册,2015,51(11):1604-1606.
WANG Sheng-hong, ZHANG Fu-hai, CHEN Ying, et al. Determination of twelve impurity elements in trichlorosilane by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2015, 51(11): 1604-1606.
- [3] 姜媛,刘彤,张萍,等.氢化物原子荧光光度法测定水中微量砷[J].中国地方病学杂志,2004,23(1):89-90.
JIANG Yuan, LIU Tong, ZHANG Ping, et al. Determination of trace arsenic in water by hydride generation atomic fluorescence spectrometry[J]. Chinese Journal of Endemiology, 2004, 23(1): 89-90.
- [4] 徐燕.微波消解-氢化物发生原子荧光光度法测定食品中的砷和汞[J].预防医学论坛,2008,14(1):47-48.
XU Yan. Determination of arsenic and mercury in food by microwave digestion-hydride generation atomic fluorescence spectrometry[J]. Preventive Medicine Tribune, 2008, 14(1): 47-48.
- [5] 李为群,李英.原子荧光光谱法测定生物材料中总砷[J].中国卫生工程学,2008,14(1):47-48.
LI Wei-qun, LI Ying. Determination of total arsenic in biomaterials by atomic fluorescence spectrometry[J]. Chinese Journal of Public Health Engineering, 2008, 14(1): 47-48.
- [6] 范衍琼,林小葵,李玉萍.流动注射氢化物发生原子吸收分光光度法测定水中砷[J].中国卫生检验杂志,2014,13(2):146-147.
FAN Yan-qiong, LIN Xiao-kui, LI Yu-ping. Determination of arsenic in water by flow injection hydride generation atomic absorption spectrophotometry[J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2014, 13(2): 146-147.
- [7] 李筱薇,高俊全,赵京玲.植物药材中砷的氢化物原子吸收光谱法[J].卫生研究,2001,30(5):308-309.
LI Xiao-wei, GAO Jun-quan, ZHAO Jing-ling. Determination of arsenic in plant medicinal materials by hydride generation atomic absorption spectrometry[J]. Journal of Hygiene Research, 2001, 30(5): 308-309.
- [8] 曹小勇,李新生,冯晓东.原子吸收分光光度法测定3种中成药中铜铅砷汞的含量[J].中成药,2004,26(5):9-10.
CAO Xiao-yong, LI Xin-sheng, FENG Xiao-dong. Determination of copper, lead, arsenic and mercury in three Chinese patent medicines by atomic absorption spectrophotometry[J]. Chinese Traditional Patent Medicine, 2004, 26(5): 9-10.
- [9] 杨李胜,柯华南,刘志鹏,等.ICP-AES法测定茶叶中As、Cd、Ni、Pb等元素的含量[J].广东微量元素科学,2013,20(2):40-43.
YANG Li-sheng, KE Hua-nan, LIU Zhi-peng, et al. Determination of arsenic, cadmium, nickel and lead in tea by ICP-AES[J]. Guangdong Trace Elements Science, 2013, 20(2): 40-43.
- [10] 吴莉,胡明芬.ICP-MS法测定中成药中微量砷铅镉和汞[J].化学研究与应用,2005,17(4):525-526.
WU Li, HU Ming-fen. Determination of arsenic, lead, cadmium and mercury in medicinal herbs by ICP-MS[J]. Chemical Research and Application, 2005, 17(4): 525-526.
- [11] 倪张林,汤富彬,喻晴,等.短柱分离-电感耦合等离子体质谱联用测定大米和紫菜中的无机砷[J].分析试验室,2014,17(4):1392-1395.
NI Zhang-lin, TANG Fu-bin, YU Qing, et al. Determination of inorganic arsenic species in rice and laver by liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry with C8 reversed-phase chromatogram column[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2014, 17(4): 1392-1395.

Determination of trace arsenic in trichlorosilane by inductively coupled plasma mass spectrometry after trichlorosilane volatilization via low temperature heating

QIAN Jin-wang^{1,2}, MAO Zhi-hui^{1,2}, YANG Hong-yan^{1,2}
ZHANG Yun-hui^{1,2}, TAO Ming^{1,2}

(1. Yunnan Metallurgical Yunxin Silicon Material Co., Ltd., Qujing 655000, China; 2. Key Lab of Yunnan Province Optoelectronic Silicon Material Preparation Technology Enterprises, Qujing 655000, China)

Abstract: During the determination of arsenic in trichlorosilane by inductively coupled plasma mass spec-

trometry (ICP-MS) in normal mode, the signal of $^{75}\text{As}^+$ would be seriously interfered by $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$. If the sample was determined directly, the presence of much silicon matrix not only had matrix effect, but also could cause the blocking of sampling cone, skimmer cone and sampling system. All these problems brought challenges for the determination of trace arsenic in trichlorosilane by ICP-MS. The liquid trichlorosilane sample was treated by nitrogen volatilization at 50-90 °C using graphite device. The sample residue after volatilization treatment was leached with hydrofluoric acid-nitric acid-hydrogen peroxide-water mixture with volume ratio of 1 : 1 : 1 : 8, solving the problem caused by the presence of much silicon matrix. Meanwhile, the hydrogen-helium mixing collision/reaction cell mode was used in experiments. The flow rate of mixing collision/reaction gas was controlled at 6.0 mL/min to eliminate the interference of $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ to $^{75}\text{As}^+$. The determination of trace arsenic in trichlorosilane by ICP-MS was finally realized. The standard series solution of arsenic was determined under the optimized instrumental conditions. The signal intensity and mass concentration of arsenic were treated by linear regression. The correlation coefficient was higher than 0.9990. The detection limit was 0.01 ng/g. The experimental method was applied for the determination of arsenic in trichlorosilane sample. The relative standard deviations (RSD, $n = 11$) of determination results were between 0.71% and 7.1%. The recoveries were between 87% and 105%. 1.00 and 15.00 μL of standard stock solution of arsenic were accurately sampled and added into hyperpure trichlorosilane using micropipettor to prepare two simulated samples. The mass fraction of arsenic was 2.00 ng/g and 30.00 ng/g, respectively. The content of arsenic in these two simulated samples was determined according to the experimental method. The found results were basically consistent with the theoretical values. The absolute value of relative error was less than 1%.

Key words: arsenic; trichlorosilane; inductively coupled plasma mass spectrometry; collision/reaction cell technology

广告目次

封面	弗尔德(上海)仪器设备有限公司	内 5	北京万联达信科仪器有限公司
封二	岛津企业管理(中国)有限公司	内 6	钢研纳克检测技术有限公司
封三	南京和澳机电实业有限公司	内 7	钢研纳克检测技术有限公司
封底	日立分析仪器(上海)有限公司	内 8	洛阳特耐实验室设备有限公司
内 1	株式会社社理学	内 9	北京海光仪器有限公司
内 2	奥林巴斯(中国)有限公司	内 10	四川新先达测控技术有限公司
内 3	天津市耀安金属制品有限公司	内 11	布鲁克(北京)科技有限公司
内 4	醴陵市金利坭坭瓷厂	内 12	德国 OBLF 分析仪器公司