

## 辉光放电质谱法中干扰峰的分析研究

荣百炼, 郑云, 唐利斌, 姬荣斌

(昆明物理研究所, 昆明 650223)

### Analytical Researches of Interference Peaks for Glow Discharge Mass Spectrometry

RONG Bai-lian, ZHENG Yun, TANG Li-bin, JI Rong-bin

(Kunming Institute of Physics, Kunming 650223, China)

**Abstract:** As a direct solid sampling technique, glow discharge mass spectrometry (GD-MS) has been widely applied to the trace and ultra-trace element analysis of conductors and semi-conductors. By the use of various kinds of the information of the interferences in the analyzing solid sample, combining with the working principle of GD-MS, we analyzed and recognized matrix in the tested sample messages to obtain more complete sample signals and more reliable analyzing results.

**Key words:** glow discharge mass spectrometry (GD-MS); discriminating interference peaks; unknown elements identification

中图分类号: O657.63 文献标识码: A 文章编号: 1004-2997(2006)增刊-25-02

### 1 引言

辉光放电质谱法(GD-MS)是目前被公认的对固体金属和半导体材料直接进行痕量及超痕量分析的最有效的手段<sup>[1]</sup>。由于它基体效应低;低温冷却离子源使分子及多重带电粒子明显减少;具有高分辨率、低检出限的特点(如 Thermo Elemental 推出的 VG9000 型辉光放电质谱仪<sup>[2]</sup>,其常规分辨率为 4 000,最高可达 10 000);此外,辉光放电离子源对不同元素的响应差异较小(一般在 10 倍以内),并具有很宽的线性动态范围(约 10 个数量级),因而十分有利于超纯样品的半定量分析,被广泛应用于高纯金属、高纯半导体原材料及合金半导体材料的分析<sup>[3-4]</sup>。

和其它质谱分析方法一样,辉光放电质谱法

由于放电气体(如:Ar)的存在,以及基体效应不可能完全消除等原因,质谱图中依然不可避免地存在质谱干扰峰。因此,准确寻找和正确鉴别被测元素附近的干扰峰,是样品定性分析和定量测量的根本保证,对于未知样品的分析尤为重要。

### 2 质谱干扰

辉光放电质谱仪主要由辉光放电离子源、质量分析器和离子检测器组成。依其工作原理,所有的带电粒子都有可能进入质量分析器,最终与样品被测元素一起形成所谓质谱图,因而不可避免地对被测元素的测定带来干扰。比较常见和典型的干扰就有如: $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ 对 $^{56}\text{Fe}^+$ , $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$ 对 $^{52}\text{Cr}^+$ , $^{32}\text{O}^+$ 、 $^{14}\text{N}^{18}\text{O}^+$ 对 $^{32}\text{S}^+$ 和 $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^1\text{H}_2^+$

对 $^{58}\text{Ni}^+$ 的干扰等<sup>[4]</sup>。由于系统采用 Ar 作为放电气体,它所电离出的各种带电粒子(从 $^{40}\text{Ar}^{5+}$ 到 $^{40}\text{Ar}^{3+}$ )均将影响到相关元素的测定,此外,Ar 的纯度和液氮泄漏也将对高纯材料分析带来影响。因此,如何将这一些质谱干扰峰从质谱图中甄别出来,将是准确测定样品元素的重点和关键。

### 3 未知元素的确定

我们利用 VG9000 对一个未知含量的银铜合金样品进行全元素质量扫描时,发现除 Ag (92.620%)、Cu(6.097%)外,还有常量级的 Li (1.273%)元素存在,其它元素含量均为 ppm 量级。那么,它果真是样品中的 Li 吗?一时还难以确定。针对这个扫描结果,我们进行了以下实验分析。

#### 3.1 同位素检测分析

Li 元素除 $^7\text{Li}$ 外,还有同位素 $^6\text{Li}$ ,其相对丰度为 7.5%,对主元素量级来说,此丰度值在质谱图中足以有所反应,质量扫描实验证明: $^6\text{Li}^+$ 具有 $^7\text{Li}^+$ 相同量级的离子峰信号,这说明 Li 元素存在的可能性极大。

#### 3.2 相对质量分析

为 $^7\text{Li}$ 在需要确认的 $^7\text{Li}^+$ (7.016 003 u)离子峰质谱图左边,有一个离子峰存在,经过相对质量  $\Delta m$  的计算,系统软件提供了  $\Delta m$  的两根标定线,将其红色标线移至需要确认的质谱离子峰 $^7\text{Li}^+$ (7.016 003 u)处时,而另一绿色标线则刚好落在其左则的 $^{14}\text{N}^{2+}$ (7.001 537 u)附近,其 $\Delta m=7.016\ 003-7.001\ 537=0.014\ 466$ ,符合上述  $\Delta m$  判断法则。由于 N 在系统中始终存在(主要取决于 Ar 气的纯度和液氮的泄漏程度),我们可以将 $^{14}\text{N}^{2+}$ 质谱离子峰为参考,通过  $\Delta m$  的计算分析来判断 $^7\text{Li}^+$ 的存在,还能基本确定是否为 $^7\text{Li}$ 。

#### 3.3 更换类似样品进行对比分析

通过以上实验分析,已基本确认 $^7\text{Li}^+$ (7.016 003 u)在上述质量扫描的质谱图中是存在的,但它是样品中确实存在,还是系统背景固有,或是测试环节引入?还很难下定论,还需实验证明。为此我们准备了银铜各 50%的混合样品,并对此进行了如上所述的质量扫描,结果发现: $^7\text{Li}^+$ (7.016 003 u)离子峰不见了,但 $^{14}\text{N}^{2+}$ (7.001 537 u)依然存在,其幅度与上述样品相当。说明系统背景不存在、测试环节也未引

入 $^7\text{Li}^+$ (7.016 003 u)离子峰;若为 $^{63}\text{Cu}^{9+}$ (6.993 289 u)离子峰的干扰,则应为 $\Delta m=7.016\ 003-6.993\ 289=0.022\ 714$ ,离 $^7\text{Li}^+$ (7.016 003 u)离子峰更远。但其结果表明:(1)质量差标线所指位置与实际质谱图不符;(2) $^{63}\text{Cu}^{9+}$ 若存在,则应比前述样品更为明显,因为后者含铜量远远高出前者,因此,完全可以排除掉。综上实验分析可得出以下结论:原样品的确存在 Li 元素,且含量为 1.3%。

### 4 结 论

与其它元素分析一样,GD-MS 质谱分析技术也存在各种不同程度的离子峰干扰,干扰峰的存在对于元素分析来说,可谓是异常棘手麻烦,但事物总有它两面性,我们完全可以利用已知的干扰峰来分析判断被测元素的存在,以上实验就是这方面应用研究的实例。利用系统业已存在的 Ar 电离出的各种带电粒子(从 $^{40}\text{Ar}^{+5}$ 到 $^{40}\text{Ar}^{3+}$ ),只需使用 Cu+Au 样品,就可以完成从 $^{10}\text{B}$ 到 $^{208}\text{Pb}$ ,甚至到 $^{232}\text{Th}$ 的质量校准,因为 $^{40}\text{Ar}$  $^{197}\text{Au}^+$ 都有较强的离子质谱峰,而不必用涵盖整个质量范围(如:B, Al, Fe, Cu, Mo, Ag, Sn, Nd, Au, Pb, Bi 等)、事实上又难以获得的混合样品来进行质量校准。此外,还可以利用相关干扰峰来甄别和确定其它元素离子质谱峰。例如,用 $^{36}\text{Ar}^{+3}$ 确定 $^{12}\text{C}^+$ , $^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ 和 $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$ 确定 $^{52}\text{Cr}^+$ , $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ 和 $^{14}\text{N}^{4+}$ 确定 $^{56}\text{Fe}^+$ 等。

#### 参考文献:

- [1] Macus R K. Glow Discharge Spectroscopy. Plenum Pub. Corp. 1993.
- [2] Robinson K, Nayler, R. Eur. Spectrosc. News, 1986, 68:18-22.
- [3] Johanna Sabine Becker, Hans-Joachim Dietze. Inorganic Trace Analysis by Mass Spectrometry[J]. Spectrochimica Acta Part B, 1998; 1 475-1 506.
- [4] 荣百炼, 普朝光, 姬荣斌, 等. 辉光放电质谱法测定高纯锑中的痕量杂质元素. [J]. 质谱学报, 2004, 25(2):96-99.
- [5] 陈 刚, 葛爱景, 卓尚军, 等. 辉光放电质谱法在无机非金属材料分析中的应用. [J]. 分析化学, 2004, 32(1):107-112.
- [6] 徐贞林, 汪 贻. 质谱仪器[M]. 北京:机械工业出版社. 1995. 12. 第一版.