



### Herausforderung

Überprüfung von hochreinem (5N) Gold

### Lösung

Hochempfindliches ICP-MS mit iCRC-Interferenzmanagementsystem für Routinemessungen von Verunreinigungen im Spurenbereich

## Analyse von Spurenmetallen in hochreinem Gold mittels PlasmaQuant MS Elite

### Einführung

In den letzten Jahrzehnten sind die Nachfrage und die Produktion von Gold kontinuierlich gestiegen. Die größte Nachfrage besteht in der Herstellung von Schmuck mit einem Anteil von etwa 50 %. Darüber hinaus werden etwa 10 % des jährlich geförderten Goldes für vielfältige Anwendungen in der Industrie genutzt. Dank seiner besonderen Eigenschaften wie Korrosion, chemische Beständigkeit, elektrische Leitfähigkeit und Duktilität wird Gold in der Elektronikindustrie häufig als Material für elektrische Verbindungen in massenproduzierten elektronischen Geräten wie Leiterplatten, integrierten Chips und Halbleitern sowie in einer Vielzahl neuartiger mikroelektronischer Geräte wie Sensoren verwendet. Die bekannte Biokompatibilität von Gold hat dazu geführt, dass es seit der Antike in der Medizin verwendet wird. Auch eine Vielzahl neuer Anwendungen in High-Tech-Bereichen wie bspw. Nanomaterialien gewinnen zunehmend an Bedeutung.

Das Drahtbonden ist eine wichtige Fertigungstechnik, die in der Mikroelektronik häufig zur Herstellung von Leiterbahnen

in Halbleiteranwendungen eingesetzt wird. Diese schmalen Golddrähte dienen als elektrisch leitende Verbindung von Anschluss pads und vervollständigen damit die elektrische Verbindung in einem elektronischen Gerät. Gold bleibt das begehrteste Material für das Drahtbonden, insbesondere wenn eine zuverlässige Herstellung und Anwendungen in der Mikroelektronik erforderlich sind. Ein hoher Reinheitsgrad des Goldes (> 99,999 %) ist unverzichtbar, da selbst kleinste Verunreinigungen die Herstellungsprozesse sowie die elektrischen und chemischen Eigenschaften des Materials beeinträchtigen können, was zu harten Stellen, Verspröden, Blasenbildung, Verfärbung und unzureichenden Eigenschaften der hergestellten Leiter führen kann<sup>[1]</sup>. Zu den zu bestimmenden Elementen gehören, je nach verwendeten Materialien und Verfahren, Ag, Pd, Pt, Cu, Cr, Fe, Mg, Ni, Pb, Zn, Be, Ca und Cd. Die hier vorgestellte Applikationsschrift behandelt die Spurenmetallbestimmung in hochreinem 5N-Gold (> 99,999 % Gold) mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS).

## Materialien und Methoden

### Proben und Reagenzien

Deionisiertes Wasser (18 M $\Omega$ .cm, Millipore Milli-Q, Billerica, MA, USA) und hochreine Salpeter- und Salzsäure (Ultrapur<sup>®</sup>, Merck, Kilsyth, Victoria, Australien) wurden für den Probenaufschluss und die Herstellung der Kalibrierstandards verwendet. Vor der Verwendung wurden alle Laborgeräte durch Waschen und Spülen mit Säure gründlich gereinigt.

### Probenvorbereitung

Für die Analyse wurde ein Golddraht (5N) mit einem Gewicht von etwa 10 g in Stücke von etwa 1 g (Au #1 = 1,0828 g, Au #2 = 1,0115 g, Au #3 = 1,0139 g) geschnitten, wobei der Draht zur Vermeidung von Kontaminationen mit Parafilm (Pechiney Plastic Packaging, Menasha, WI 54952, www.parafilm.com) umwickelt wurde. Die Golddrähte wurden mit 20 ml 25 % Königwasserlösung für 15 Minuten vorgereinigt und anschließend mit entionisiertem Wasser gespült. Die Goldstücke wurden in separate 200-ml-Bechergläser mit jeweils 20 ml Königwasser gegeben und etwa 30 Minuten lang vorsichtig erhitzt, bis sich der Golddraht vollständig auflöste. Die Lösungen wurden weitere 15 Minuten lang erhitzt, um das Volumen der Lösung auf 5 ml zu reduzieren. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die Goldlösungen quantitativ in 100-ml-Messkolben überführt und mit entionisiertem Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Mit dem Prozedere wurde auch eine Präparations-Blindlösung hergestellt.

### Geräteparameter

Für die Probenanalyse wurde ein PlasmaQuant MS Elite ICP-MS eingesetzt. Dieses Gerät umfasst das ReflexION, eine patentierte 3D-Fokussierungsoptik für Ionen, die eine unübertroffene Empfindlichkeit von mehr als 1.500 Millionen cps pro mg/l <sup>115</sup>In ermöglicht, während das Oxidverhältnis (CeO<sup>+</sup>/Ce<sup>+</sup>) unter 2 % bleibt. Darüber hinaus ist das PlasmaQuant MS Elite mit der patentierten integrierten Kollisions-/Reaktionszelle (iCRC) ausgestattet, die in der Lage ist, im Plasma gebildete polyatomare Ionen, die bei der Bestimmung von Elementen wie As, Se, Cr, V und Fe stören können, zu entfernen und so deren Nachweisgrenzen zu verbessern.

Alle Experimente wurden in einem analytischen Routinelabor und nicht unter „Reinraum“-Bedingungen durchgeführt. Die Methodenparameter wurden mithilfe der Auto-Optimierungsroutine der ICP-MS-Software optimiert, die die Einstellung aller Ionenoptiken, Zerstäuber und Plasmaparameter automatisiert. Die gesamte Probenmesszeit einschließlich Probenaufnahme und Spülen betrug etwa zwei Minuten pro Probe.

In 5 % Königswasser haben die Goldaufschlusslösungen einen Gesamtgehalt an gelösten Feststoffen (TDS) von etwa 1 % w/v. Um Matrixeffekte zu minimieren und eine ausgezeichnete Präzision, Genauigkeit und Langzeitstabilität zu erreichen, ist es empfohlen, den TDS-Gehalt der Probenlösungen bei  $\leq 0,2$  % w/v zu halten. Dementsprechend wurde jede der drei Goldaufschlusslösungen mit 2 % v/v HNO<sub>3</sub> um den Faktor 10 verdünnt. Die Goldkonzentrationen in den resultierenden Lösungen entsprachen etwa 1 g/l.

### Kalibrierung

Zwei Kalibrierstandards mit den Konzentrationen 1  $\mu$ g/l und 10  $\mu$ g/l wurden durch Verdünnen von ICP-MS-Multielement-Standardlösungen (CCS 2, CCS 4 und CCS 6, Inorganic Ventures, Inc., Lakewood, NJ, USA) mit 2 % v/v HNO<sub>3</sub> hergestellt.

Eine interner Standard-Lösung mit 20  $\mu$ g/l Li, Sc, In, Y, Tb und Bi wurde durch Verdünnen einer 100 mg/l interner Standard-Lösung (Inorganic Ventures, Inc., Lakewood, NJ, USA) mit 1 % v/v HNO<sub>3</sub> hergestellt. Bei dieser Arbeit wurde diese Lösung online durch ein Y-Stück über den dritten Kanal der PlasmaQuant<sup>®</sup> MS Elite Peristaltikpumpe zugeführt.

### Methodenparameter

Unter herkömmlichen Heißplasmabedingungen können Argon-basierte Interferenzen die Messung von Kalzium und Eisen im Spurenbereich (unter  $\mu$ g/l) erschweren. Die Hauptisotope <sup>40</sup>Ca und <sup>56</sup>Fe werden durch <sup>40</sup>Ar<sup>+</sup> bzw. <sup>40</sup>Ar<sup>16</sup>O<sup>+</sup> interferiert. Beim iCRC wird ein kleiner Wasserstoffgasstrom in der Skimmerkonus eingeleitet, um die im Plasma gebildeten spektralen Interferenzen zu eliminieren. Auf diese Weise können Nachweisgrenzen für Ca und Fe im sub-ppb-Bereich erreicht werden. Das PlasmaQuant MS Elite kann in verschiedenen Mess-Modi agieren; je nach gewähltem Analyten mit oder ohne iCRC-Gas.

Es wurden zwei Multielement-Kalibrierstandards, 1  $\mu$ g/l und 10  $\mu$ g/l, in 2 % HNO<sub>3</sub> hergestellt. Für Blei wurde die Summe der drei Hauptisotope (<sup>206</sup>Pb, <sup>207</sup>Pb, <sup>208</sup>Pb) gebildet, um mögliche Schwankungen der relativen Häufigkeiten der einzelnen Isotope in den Proben und Standards zu berücksichtigen. Zur Kompensation von Matrix- und Langzeitdrifteffekten wurde die „interpolierte“ interne Standardkorrektur gewählt.

## Ergebnisse und Diskussion

Um die Messgenauigkeit der Spurenmetalle in Gold zu bestimmen, wurden Aliquote von jeder der drei Proben mit den Analyten in einer Konzentration von 0,1 µg/l und 0,5 µg/l aufgestockt. Die durchschnittliche Wiederfindungsrate und die Standardabweichung der beiden Spike-Werte waren für die meisten Analyten sehr gut, selbst bei einem Spike-Wert von 0,1 µg/l (Tabelle 1). Die Vorteile des iCRC-Modus zeigen sich deutlich bei der Spike-Wiederfindung von <sup>56</sup>Fe: 0,089 µg/l bei 0,1 µg/l und 0,532 µg/l bei 0,5 µg/l; die Standardabweichungen betragen 0,025 bzw. 0,051.

Tabelle 1: Durchschnittliche Wiederfindungen in µg/l für Spikes in Goldproben (n = 3)

Analyte	Durchschnittliche Spike-Wiederfindung	
	0,1 µg/l (SD)	0,5 µg/l (SD)
<b>iCR-Modus (H<sub>2</sub>)</b>		
<sup>40</sup> Ca	–	1,859 (± 1,318)
<sup>56</sup> Fe	0,089 (± 0,025)	0,532 (± 0,051)
<b>Std-Modus</b>		
<sup>9</sup> Be	0,089 (± 0,003)	0,448 (± 0,008)
<sup>24</sup> Mg	0,085 (± 0,053)	0,455 (± 0,044)
<sup>52</sup> Cr	0,104 (± 0,010)	0,518 (± 0,003)
<sup>60</sup> Ni	0,076 (± 0,007)	0,467 (± 0,016)
<sup>63</sup> Cu	0,101 (± 0,008)	0,504 (± 0,011)
<sup>66</sup> Zn	0,109 (± 0,093)	0,772 (± 0,082)
<sup>105</sup> Pd	0,085 (± 0,025)	0,519 (± 0,028)
<sup>107</sup> Ag	0,082 (± 0,010)	0,521 (± 0,026)
<sup>111</sup> Cd	0,108 (± 0,003)	0,536 (± 0,004)
<sup>195</sup> Pt	0,096 (± 0,001)	0,494 (± 0,005)
<sup>202</sup> Hg	0,093 (± 0,017)	0,497 (± 0,015)
<sup>206+207+208</sup> Pb	0,102 (± 0,003)	0,534 (± 0,049)

Zur Bestimmung der Nachweisgrenzen für diese Methode wurde das Signal des Dreifachen der Standardabweichung von sieben Wiederholungen des 0,1 µg/l-Spikes in Probe Au #2 verwendet. Die Summe dieser Nachweisgrenzen beträgt < 1 µg/l, was 1 µg/g bzw. 1 ppm Au entspricht. Somit ist es ausreichend, Spurenmetallverunreinigungen in 99,999 % reinem 5N-Gold auch unter Nicht-Reinraumbedingungen zu bestimmen.

Die einzelnen Ergebnisse für die drei Goldproben sowie die durchschnittliche Verunreinigung für jedes Element sind in Tabelle 2 aufgeführt. Die Standardabweichung (SD) ist für jedes Element in Klammern angegeben.

Tabelle 2: Ergebnisse für alle drei Goldproben und deren Durchschnitt

Analyt	Au #1 (mg/kg)	Au #2 (mg/kg)	Au #3 (mg/kg)	Mittelwert (SD)
iCR-Modus (H <sub>2</sub> )				
<sup>40</sup> Ca	0,6294	2,8792	0,8013	1,437 (± 1,252)
<sup>56</sup> Fe	0,2566	0,2791	0,2440	0,256 (± 0,018)
Std-Modus				
<sup>9</sup> Be	< 0,0050	< 0,0050	< 0,0050	< 0,005
<sup>24</sup> Mg	< 0,0050	0,0164	0,0672	0,042 (± 0,036)
<sup>52</sup> Cr	0,1004	0,1040	0,0874	0,097 (± 0,009)
<sup>60</sup> Ni	< 0,0240	< 0,0240	< 0,0240	< 0,024
<sup>63</sup> Cu	0,0151	0,0163	< 0,0090	0,016 (± 0,001)
<sup>66</sup> Zn	0,1384	0,1887	0,1319	0,153 (± 0,031)
<sup>105</sup> Pd	< 0,0130	< 0,0130	0,0352	0,035
<sup>107</sup> Ag	0,5201	0,5139	0,5952	0,543 (± 0,045)
<sup>111</sup> Cd	0,0157	0,0072	0,0082	0,010 (± 0,005)
<sup>195</sup> Pt	0,0450	0,0393	0,0444	0,043 (± 0,003)
<sup>202</sup> Hg	< 0,0530	0,0910	< 0,0530	0,091
<sup>206+207+208</sup> Pb	0,0850	0,0220	0,0265	0,045 (± 0,035)

Die Summe der in den 5N-Goldproben gefundenen Spurenmetallverunreinigungen ( $\Sigma_{\text{Verunreinigungen}}$ ) und der berechnete Reinheitsgrad sind in Tabelle 3 aufgeführt. Auf der Grundlage der ICP-MS-Ergebnisse beträgt der Reinheitsgrad dieses 5N-Golddrahtes > 99,9995 %.

Tabelle 3: Berechneter Reinheitsgrad der Goldproben

Reinheit	Au #1	Au #2	Au #3	Mittelwert
$\Sigma_{\text{Verunreinigungen}}$ (ppm)	1,9	4,2	2,1	2,8
% Reinheit von Au	99,9998	99,9996	99,9998	99,9997

## Zusammenfassung

Das PlasmaQuant MS Elite wurde erfolgreich für die Bestimmung von Spurenverunreinigungen in reinem 5N-Gold eingesetzt. Diese Arbeit zeigt die Vorteile der hohen Empfindlichkeit sowie des iCRC-Interferenzmanagements für das routinierte Erreichen der für die Messung des Reinheitsgrades des Goldes von bis zu 5N (> 99,999 % Gold) erforderlichen Nachweisgrenzen. Unter noch saubereren Laborbedingungen (Reinraum) könnten sogar niedrigere Nachweisgrenzen erreicht werden, um Kontaminanten in Gold mit einem Reinheitsgrad von 6N (> 99,9999 % Gold) erfassen zu können.



Abbildung 1: PlasmaQuant MS Elite

## Referenzen

[1] Kinneberg, D. J.; Williams, S. R.; Agarwal, D. P.; Origin and Effects of Impurities in High Purity Gold. Gold Bulletin, 1998, 31 (2): 58

Dieses Dokument ist zum Zeitpunkt der Veröffentlichung wahr und korrekt; die darin enthaltenen Informationen können sich ändern. Dieses Dokument kann durch andere Dokumente ersetzt werden, einschließlich technischer Änderungen und Korrekturen.