

大気圧イオン化質量分析法による高純度窒素ガス中の 微量酸素の定量

加藤健次^{®*} 王 林珍^{**}, 富田 弘, 佐藤訓孝^{*}

(1988 年 3 月 18 日受理)

大気圧イオン化質量分析法を用いて、高純度窒素ガス中の微量酸素の定量を行った。イオン源の放電電流や中間圧力部に印加するドリフト電圧の最適値について検討すると共に配管、減圧弁などでの空気の残留や混入を極力避けることにより、バックグラウンドを約 2 ppb まで減少させた。又、共存する水は、酸素定量に影響があり、モレキュラーシーブトラップで除去した。高圧容器詰め窒素ガス中の酸素の、標準添加法による定量値は 3~5 ppb であった。又マススペクトルの積算により 1 ppb 以下の濃度に対しても、 S/N の良い測定が可能であり酸素除去精製カラムを通した窒素ガス中の酸素定量値は、約 0.1 ppb であった。

1 緒 言

高純度窒素ガスは標準ガス調製用希釈ガス、ゼロガス及び半導体工業用ガスとして広く用いられている。このガスに不純物として含まれる超微量酸素が問題となっており、それらに対応する高感度な計測法が要望されている¹⁾²⁾。著者らは、大気圧イオン化質量分析法 (Atmospheric Pressure Ionization Mass Spectrometry; API-MS) による微量一酸化窒素の分析について既に報告した³⁾。API-MS は、大気圧においてイオン化を行い、これを高真空中に保たれた質量分析系に導き検出するものである。大気圧下では、イオン-分子、分子-分子の衝突が活発に行われるため、イオン化ポテンシャルの低い酸素は、選択的かつ高効率なイオン化が起こる。このため、通常の質量分析法と比較すると極めて高感度であるが、共存成分による妨害も生じる^{3)~12)}。既報³⁾においても酸素の定量を行ったが、一酸化窒素の定量を目的としていたため、微量酸素の定量に関しては、配管系のバックグラウンドや共存成分の影響の問題が残されていた³⁾。本研究では微量酸素の定量を目的として試料ガス流路系に改善を加えると共に分析条件について検討した。そして標準添加法を利用した微量酸素の定量、及びスペクトルの積算による超微量酸素の定量を試み、実際の窒素ガス

試料の測定の際に生じる問題について報告する。

2 実 験

2.1 装 置

実験に用いたシステムの構成を Fig. 1 に示す。真空系に 2 段差動排気装置、検出系に四重極型マスフィルター (UTI, Model 100C) を持つ API-MS (日立, M-10 型) を分析計として用いた。校正用ガスの調製や、標準添加法での標準ガス添加の際の流量調節にはすべてマスフローコントローラー (STEC, SEC-LU 型) を用いた。トラップはベレット状のモレキュラーシーブ (MS-13X) により試料中の水を除去するために用いた。試料導入系での空気の漏れ込みや空気の残留を避けるため、配管の接続には主として銅 O-リングを用いる接ぎ手 (CAJON, VCR 接ぎ手) を使用すると共に、流れがとどまるところがないように配管系を設計した。高圧容器からの試料の取り出しには、減圧弁 (千代田精機, EX-20 mkII) あるいはニードル弁を用いた。ニードル弁を用いたサンプリングの場合には背圧調整弁を用いて余分なガスを逃がすようにした。容器内圧は、減圧弁を用いた場合は、減圧弁付属の圧力計により読みとった。ニードル弁の場合、容器内圧は 1 回の定量ごとには測定せず、一連の繰り返し定量の後に圧力計を接続し読み取った。

2.2 希釈用窒素ガス及び試料

希釈用及びバックグラウンド測定用の窒素ガスは、液体窒素を気化して配管された窒素ガスを精製器 (STEC, SGPU-22) 及び酸素除去カラム (日化精工, ガスクリーン GC-RX) により精製したものを用いた。酸素を含むガスは高圧容器詰め窒素バランス酸素標準ガス (高千穂

* 工業技術院化学技術研究所 : 305 茨城県つくば市東 1-1

** 中国計量科学研究院標準物質所 : 中華人民共和国北京市和平里

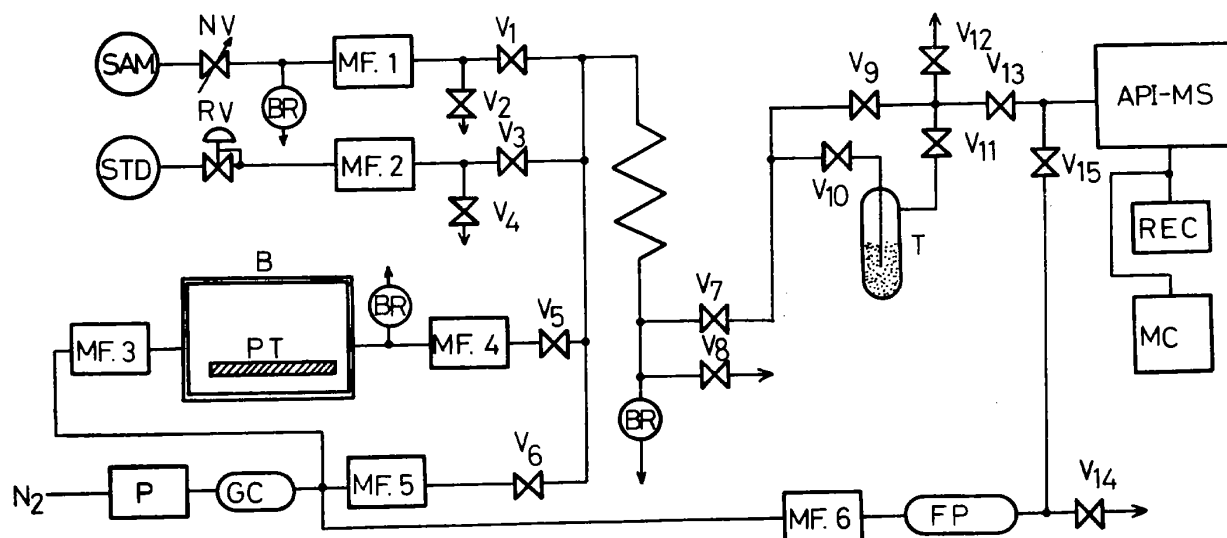


Fig. 1 Flow diagram of apparatus for determination of oxygen in high purity nitrogen gas

SAM : sample cylinder, STD : O_2/N_2 51 ppm standard gas, NV : needle sampling valve, RV : regulating valve, $V_1 \sim V_{15}$: bellows valves, MF. 1~MF. 6 : thermal mass flow controller, BR : back pressure regulating valve for sample gas overflow, B : constant temperature air bath, PT : permeation tube of water, P : gas purifier (STEC, SGPU-22), GC : oxygen trap (Nikkaseiko, GC-RX), FP : oxygen trap (Kinkireinetsu, FP-U), REC : recorder, MC : micro computer, T : molecular sieve trap (MS-13X)

化学工業, 酸素濃度 51.0 ppm) を上記窒素ガスで希釈し調製した。水を含むガスの発生は, パーミエーション法により行った。キャリアの窒素ガス流量は, 2 l/min 一定とした。パーミエーションチューブの重量減少により水濃度は約 8 ppm と計算された。試料としては, 47 l 高压容器詰め高純度窒素ガス (日本酸素, S グレード, 純度 99.9998%) を用いた。4 に示す超微量酸素定量の際は前記希釈用窒素ガスを更に別の精製カラム (近畿冷熱, FP-U) を通し, 途中の配管の影響を避けるため API-MS に Fig. 1, V_{15} より導入した。

2.3 操作及び測定条件

イオン源に流入する試料流量はイオン源出口でのオーバーフローが常に 1 l/min になるように調節した。イオン源温度は約 100 °C とした。第一, 第二細孔間のドリフト電圧 (V_d) を 10~30 V, 放電電流 (I_{dis}) を 0.5~5 μA と変化させ, 最適な条件を求めた。測定は一つの条件に対して, 5~7 回繰り返す, 異常値があればそれを棄却して平均をとった。コンピューターを利用したスペクトルの積算ではマスフィルターの質量数走査コントロールを D/A コンバーターにより行い, イオン強度信号をデジタルボルトメーター (Hewlett Packard, 3456A) で読み取り, GPIB インターフェースを通してメモリーに取り込んだ。質量数の走査間隔は 0.1 m/z 刻みに行い, 1 点当たりの測定時間は約 0.5 秒であった。

3 結果及び考察

3.1 ドリフト電圧及び放電電流の選定

酸素を 0.2 ppm 添加した窒素ガスを測定したときの, API-マスペクトル中 m/z 32 のピーク強度の V_d に対する変化を Fig. 2 に示した。 m/z 32 のピークは主に O_2^+ イオンによると考えられる。ピーク強度は, $V_d = 15$ V, $I_{dis} = 0.5 \mu A$ で最大となり感度が最も高いと考えられる。Fig. 3 に, 水を 1 ppm 添加した窒素ガスを

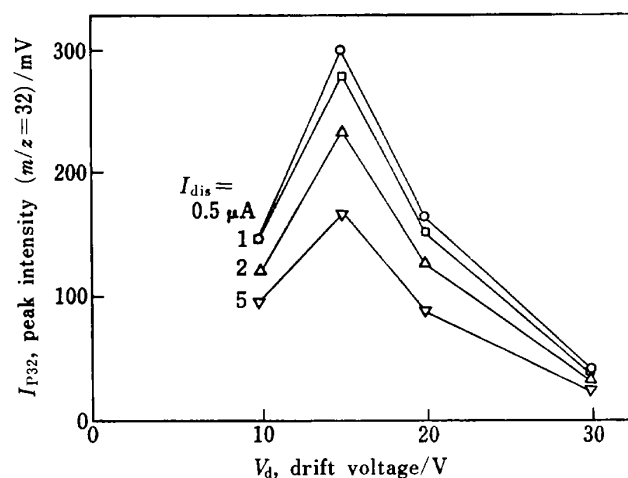


Fig. 2 Change of intensity of peak at m/z 32 versus drift voltage for nitrogen containing 0.2 ppm oxygen

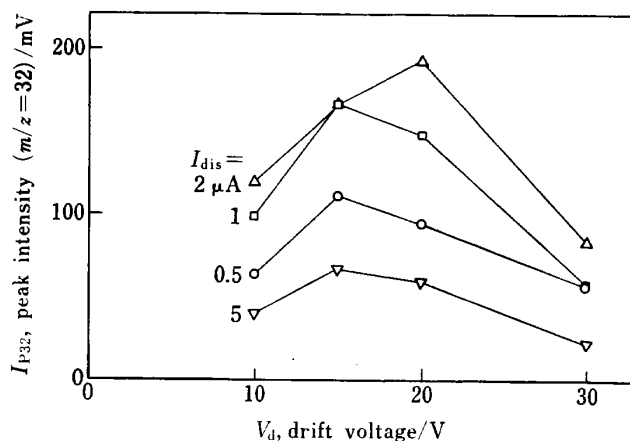


Fig. 3 Change of intensity of peak at m/z 32 versus drift voltage for nitrogen containing 1 ppm water

測定したときの、 m/z 32 のピーク強度の V_d に対する変化を示した。酸素を特に添加していないにもかかわらず、 m/z 32 のピーク強度が強く、水の添加によって 3.2 で述べるような何らかの影響があったと考えられる。 $I_{dis}=5 \mu A$ のときを除き、 I_{dis} の多いほど、強度が大きい。又、 V_d に対しては酸素濃度 0.2 ppm (Fig. 2) の場合によく似た傾向を示しているが、比較すると $V_d=15 V$ に対する $V_d=20, 30 V$ の強度が Fig. 3 のほうが相対的に強い。Fig. 2 の結果から考えて、 $I_{dis}=0.5 \mu A$, $V_d=15 V$ のときが水の添加の影響が相対的に最も少ないと考えられる。以上の結果より以後の実験は、 $I_{dis}=0.5 \mu A$, $V_d=15 V$ の条件で行うこととした。

3.2 トラップによる水の除去の効果

窒素ガスに水を 0~1 ppm 添加し、トラップを通した場合と通さない場合で、それぞれ m/z 32 のピーク強度を測定した結果を Fig. 4, Fig. 5 に示した。ピーク強度は相対強度で示した。 m/z 10~80 の範囲にあるすべてのピークの強度の合計を 100% とした (以下相対強度はすべて同じ意味で用いる)。トラップを通さない場合は水の濃度によって、 m/z 32 のピーク強度が大きく変化した。変化の仕方は、酸素濃度によって異なり一定でない。変化の原因としては、①水を含む窒素ガスの発生に用いる流路系での空気の漏れ込み、②共存する水による O_2^+ イオンの生成効率の変化、③共存する水による m/z 32 のイオンの生成の三つが考えられる。Fig. 4 から分かるように、トラップにより水を除去すると、水濃度変化に対する m/z 32 のピーク強度の変化はかなり小さくなる。従って水の添加に用いられた流路からの空気の漏れ込みの可能性 (①) は、多少あるがその影響は小

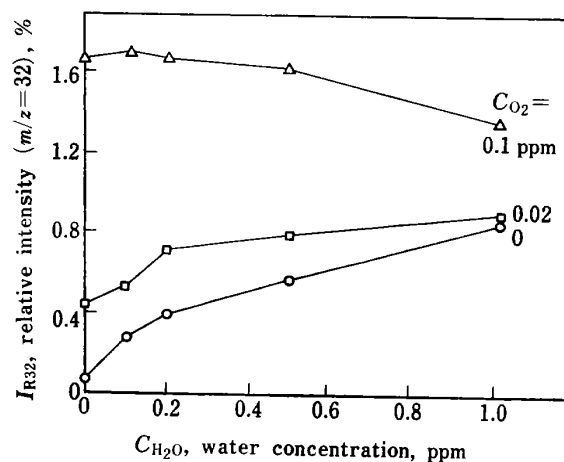


Fig. 4 Change of relative intensity of peak at m/z 32 versus water concentration in the nitrogen not through the molecular sieve trap

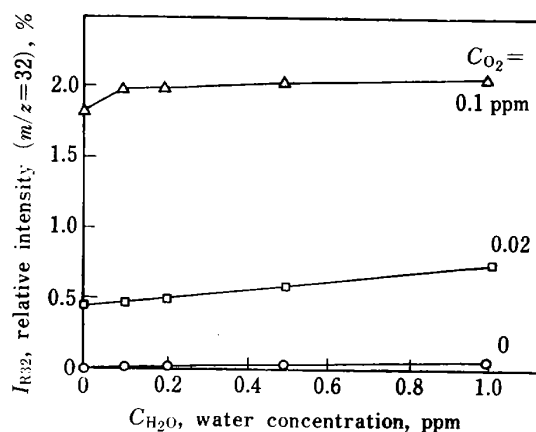


Fig. 5 Change of relative intensity of peak at m/z 32 versus water concentration in the nitrogen through the molecular sieve trap

The water was added into the sample gas at prescribed concentration and then the water was removed by the trap.

さいと言える。②③については、今後の検討課題である。又、酸素濃度の変化に対する m/z 32 のピーク強度は、Fig. 4 から分かるように、トラップを通さないものでは比例性が悪い。一方トラップを通したものでは、比例性が良くなった。又トラップのない場合には、水濃度の変化による測定値のばらつきや、 m/z 32 のピーク強度が一定の値になるまでの時間が極めて長くなるなどの悪影響があった。以上より、試料ガス中の水の影響を避けるために、トラップを用いるのが有効であることが分かった。

3.3 バックグラウンド

2.2 で述べた希釈用窒素ガスの API-マススペクトルを Fig. 6 に示した. m/z 32 のピークの強度は極めて小さく, 相対強度で 0.032% であった. 従って, 標準添加法による定量に用いた配管系のバックグラウンドは, 3.4 に示す検量線の傾き (酸素濃度変化 1 ppm 当たりの m/z 32 のピーク相対強度変化 18%) から, 酸素濃度に換算して約 2 ppb である.

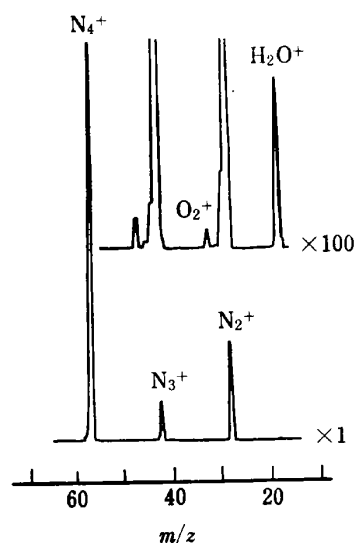


Fig. 6 Background spectra of the flow system used for the determination of oxygen by standard addition method

3.4 標準添加法による微量酸素の定量

酸素を 0~0.072 ppm の濃度に添加した場合の m/z 32 のピークの相対強度は, 酸素添加濃度に対して良い直線性を示した. しかし, 検量線のこう配については, 試料ごとあるいは測定ごとに異なり, 酸素濃度変化 1 ppm 当たり約 15~20% の範囲に分布した. こう配の変動の原因としては, 試料ごとの共存水分量の違いやマスフィルターなどの検出系の感度の変動が考えられる. 従って定量の際には, 検量線のこう配の変動を避けるために, 標準添加法を利用する必要があると考えられた. 標準添加法による酸素定量の例を Fig. 7 に示した. 最小二乗法により求めた直線の X 軸切片が酸素濃度である. 同一の高圧容器詰め窒素ガスについての繰り返し測定の結果を Table 1 に示した. 酸素定量値は, 3.1~5.0 ppb (平均値 4.2 ppb, 標準偏差 0.7 ppb) に分布した. 減圧弁とニードル弁を使用した場合の定量値の間には有意な差はなかった. 既報の半導体用でない減圧弁を用いた場合の定量値が, ほぼ同じグレードの高圧容器詰

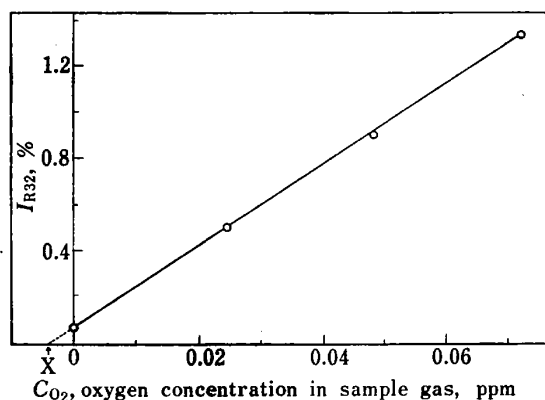


Fig. 7 Example of the determination of oxygen by standard addition method

Intercept of X-axis, pointed by X in the figure, shows the analytical value of oxygen concentration in the sample.

Table 1 Analytical results of oxygen determination by the standard addition method for the high purity nitrogen in a cylinder

No.	O ₂ , ppb	Slope (%/ppm)	R	P/ kgw cm ⁻²	Sampling valve used
1	3.0	17.3	0.9992	135	regulating valve
2	4.9	17.9	0.9995	125	"
3	5.0	17.4	0.9993	110	"
4	4.1	18.0	0.9997	93	"
5	3.1	18.1	0.9996	—	needle valve
6	4.3	19.0	0.9996	—	"
7	4.2	18.7	0.9990	—	"
8	4.6	18.7	0.9996	38	"

Slope: change of the relative peak intensity of m/z 32 versus oxygen concentration; R: correlation factor; P: inner pressure of cylinder

め窒素ガスに対して約 40~140 ppb であったこと³⁾¹³⁾を考えると, 減圧弁を含め配管系全体の質が良いと考えられる. しかし, 配管系のバックグラウンドが 3.2 で述べたとおり 2 ppb 程度あり, 正確な定量のためにはバックグラウンドを更に下げる必要があると思われる.

4 超微量酸素の定量

本研究に用いた API-MS は, コンピューターを利用してスペクトルを積算することにより, ベースラインの変動幅が 0.0002% 程度に低下した. これは, 前の検量線のこう配から換算すると, 約 0.01 ppb に相当し, 検出下限は約 0.02 ppb ($S/N=2$) である. しかし, 標準添加を行う流路系のバックグラウンドは約 2 ppb であった. そこで, より低濃度領域での定量を行うため, 標準添加法を利用しない検量線法による定量を試みた.

Fig. 8 に精製カラム (近畿冷熱, FP-U) を通した窒素ガスの 100 回積分を行った API-マススペクトルを示した。 m/z 32 のピークの相対強度は 0.0022% であった。この場合検量線のこう配による誤差は、こう配の分布が 15~20% あったことから考えて、 $\pm 15\%$ 程度である。希釈装置によって得られた酸素濃度 0~0.1 ppm の校正用ガスをここで用いた配管系に導入した場合の検量線のこう配 (酸素濃度変化 1 ppm 当たりの m/z 32 のピーク相対強度の変化 19%) より、酸素定量値は約 0.11 ± 0.02 ppb であった。

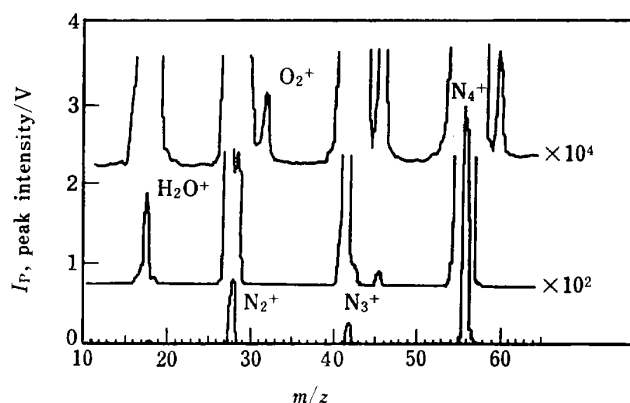


Fig. 8 API-mass spectra integrated 100 times

The peak intensity at m/z 32 is about 0.0022% and oxygen concentration is calculated to be 0.11 ppb using a calibration curve. Signal to noise ratio for this peak is more than 10.

文 献

- 1) 三井泰裕: 応用物理, **56**, 1466 (1987).
- 2) 大見忠弘: 日経マイクロデバイス No. 7, 88 (1987).
- 3) 加藤健次, 小島益生, 富田 弘, 佐藤訓孝: 分析化学, **31**, 22 (1982).
- 4) 神原秀記: ぶんせき, **1979**, 848.
- 5) E. C. Horning, M. G. Horning, D. I. Carroll, I. Dzidic, R. N. Stillwell: *Anal. Chem.*, **45**, 936 (1973).
- 6) D. I. Carroll, I. Dzidic, R. N. Stillwell, M. G. Horning, E. C. Horning: *Anal. Chem.*, **46**, 706 (1974).
- 7) I. Dzidic, D. I. Carroll, R. N. Stillwell, E. C. Horning: *Anal. Chem.*, **48**, 1763 (1976).
- 8) M. W. Siegel, W. L. Fite: *J. Phys. Chem.*, **80**, 2871 (1976).
- 9) Y. Mitsui, H. Kambara, M. Kojima, H. Tomita, K. Katoh, K. Sato: *Anal. Chem.*, **55**, 477 (1983).
- 10) H. Kambara, Y. Ogawa, Y. Mitsui, I. Kanomata: *Anal. Chem.*, **52**, 1500 (1980).
- 11) F. M. Benoit: *Anal. Chem.*, **55**, 2097 (1983).
- 12) H. Kambara, I. Kanomata: *Anal. Chem.*, **49**, 270 (1977).
- 13) 加藤健次, 小島益生, 富田 弘, 佐藤訓孝: 日本分析化学会第 31 年会講演要旨集, p. 745 (1982).

☆

Determination of trace amounts of oxygen in high purity nitrogen by atmospheric ionization mass spectrometry. Kenji KATO*, Wang LINZHEN**, Hiroshi TOMITA and Kunitaka SATO* (*National Chemical Laboratory for Industry, Higashi, 1-1, Tsukuba, Ibaraki 305; **National Institute of Metrology Center for Certified Reference Materials, Herpingli, Beijing.)

Atmospheric pressure ionization mass spectrometer (API-MS) was employed to determine residual oxygen in high purity nitrogen. Optimal discharge current for ionization was $0.5 \mu\text{A}$ and optimal drift voltage in the intermediate pressure region was 15 V in terms of high sensitivity to oxygen and of the least susceptibility to coexistent water in nitrogen. Oxygen background in the flow line used for standard addition method was reduced to about 1.8 ppb by minimizing the leak and the dead volume in the flow line. Co-existent water interfered with the oxygen measurement. The intensity of peak at m/z 32 was varied depending on water concentration which lowered the stability of the peak intensity. Therefore, water was removed by a molecular sieve trap. Analytical values of oxygen by standard addition method in a nitrogen cylinder were 3 to 5 ppb. Analytical values of oxygen in nitrogen sample taken with a needle valve and a reducing valve showed no apparent difference. Direct injection of sample into the ionizer and microcomputer-aided integration of spectra have made it possible to realize oxygen determination with low background and very high sensitivity. Oxygen in nitrogen after purification by a column (Kinnkireinetsu, FP-U) was determined to be about 0.1 ppb with S/N ratio of more than 10.

(Received March 18, 1988)

Keyword phrases

determination of oxygen in high purity nitrogen; atmospheric pressure ionization mass spectrometry; interference of coexistent water; standard addition method.