

电子级氮气中超痕量杂质的 质谱分析及测量不确定度评估

张体强, 胡树国, 吴海, 韩桥

(中国计量科学研究院, 北京 100029)

摘要:采用大气压电离质谱(APIMS)技术及标准添加法建立了一种电子级氮气中超痕量杂质的分析方法。以高效纯化后氮气中的5种杂质(CO、CH₄、H₂、O₂和CO₂)作为检测对象,以动态稀释后的标准气体作为参考进行回归分析,标准气体依据ISO 6142及ISO导则34规定的重量法在实验室制备,同时采用蒙特卡洛(MCM)法及《不确定度表示指南》描述的GUM法对本方法的不确定度进行评定。结果表明:在0~1 nmol/mol范围内,5种杂质的校准曲线呈现出良好的线性关系,线性相关系数 R^2 均大于0.998;方法的灵敏度高,检出限可达几至几十 pmol/mol水平,扩展不确定度为37%($k=2$),通过与文献中报道的数据相比,CH₄和CO的检出限分别改善了1个和2个数量级,H₂、O₂、CO₂则与文献的报道值基本一致。本方法能够满足对相关电子气体中杂质的分析要求,并可为量值溯源提供参考依据。

关键词:电子级氮气;纯化;超痕量杂质;大气压电离质谱(APIMS);不确定度

中图分类号:O657.63 **文献标志码:**A **文章编号:**1004-2997(2017)05-0574-10

doi:10.7538/zpxb.2016.0166

Determination of Ultra-Trace Impurities in Electronic Grade Nitrogen by Mass Spectrometry with Evaluation of Measurement Uncertainty

ZHANG Ti-qiang, HU Shu-guo, WU Hai, HAN Qiao

(National Institute of Metrology, Beijing 100029, China)

Abstract: A determination method for the ultra-trace impurities in electronic grade nitrogen was developed by using atmospheric pressure ionization mass spectrometry (APIMS) with standard addition method. 5 impurities (CO, CH₄, H₂, O₂, CO₂) in high purity nitrogen were detected after purifying via a high-efficiency purifier. The standard gas used for calibrating APIMS was gravimetrically prepared in the lab according to the rules in ISO 6142 & ISO Guide 34, and it was added into the ionization source with different concentrations by dynamic dilution, then the fitting curve was built based on the data from different dilution points. Furtherly, the measurement uncertainty was evaluated through the method described in Guide to the expression of uncertainty in

收稿日期:2016-10-14;修回日期:2016-12-18

基金项目:国家科技支撑计划(2013BAK10B03);国家自然科学基金(41275136)资助

作者简介:张体强(1982—),男(汉族),吉林人,副研究员,从事气体分析计量研究。E-mail: zhangtiqiang100@163.com

网络出版时间:2017-04-13;网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.2979.TH.20170413.0910.004.html>

measurement (GUM) and Monte Carlo Method (MCM). The results show that all the 5 impurities have good linearity ($R^2 > 0.998$) in the dynamic range of 0-1 nmol/mol, and the high sensitivity is achieved, the detection limits (LOD) reached to the low level of several to tens of pmol/mol with the expanded uncertainty of 37% ($k=2$). By compared with the previously reported data in the articles, the LOD values of magnitude for CH_4 and CO are improved 1 and 2 orders, and the LOD values for other three impurities H_2 , O_2 , CO_2 are the same levels as the reported data. It indicates that the method can be used for the relevant electronic gases for ultra-trace analysis with the traceability supporting.

Key words: electronic grade nitrogen; purification; ultra-trace impurity; atmospheric pressure ionization mass spectrometry (APIMS); measurement uncertainty

以集成电路为核心的电子信息产业已经成为全球第一大产业。随着 5G、可穿戴设备、智能物联网等新领域、新技术的出现,预计我国半导体产业将会更加快速的发展。电子气体作为半导体生产过程中的原料气及保护气,对其纯度有着极苛刻的要求。2014 年,集成电路的线宽已经发展到 30 nm 以下,要求大宗电子气体中 H_2O 、 O_2 、 CO_2 、 CH_4 等杂质的含量低于 100 pmol/mol^[1],这就需求发展更加灵敏可靠的检测方法。

质谱分析具有高灵敏度、高选择性和高速分析的特点^[2],在电子气体分析领域的质谱技术被称为大气压电离质谱 (APIMS)^[3-4]。目前此类 API 通常被称为大气压化学电离 (APCI),随着该技术的发展,进一步开发了可对复杂基质样品直接分析的常压直接电离质谱技术^[5-9],但在电子气体分析领域依然沿用大气压电离质谱的称谓。尽管在痕量、超痕量气体杂质分析方面不断涌现出新的技术,如光腔衰荡光谱技术^[10-11]、离子淌度质谱技术^[12-13]等,但由于 APIMS 具备同时测定多个杂质的能力和极高的检测灵敏度,特别适合检测 10^{-9} mol/mol 甚至 10^{-12} mol/mol 浓度水平的气体杂质^[14-16]。因此,APIMS 在超纯气体杂质分析中仍然占有极其重要的地位,并成为国际半导体设备与材料

协会 (SEMI) 标准中的一种关键分析方法。由于国外的半导体产业发展较为领先,对 APIMS 的应用研究较多,对大宗气体 N_2 ^[17-19,20]、 Ar ^[15,21]、 H_2 ^[15]、 O_2 ^[22]、 CO_2 ^[23] 及特种气体 NH_3 ^[24]、硅源气体^[20,25] 中多种杂质的检测均有报道,可以实现多气种、多组分的高灵敏检测。而我国在此方面的研究报道相对较少,有待进一步丰富可检测气体及杂质的种类并提高方法的灵敏度,以满足半导体行业快速发展对原料气中超痕量杂质的准确分析及量值溯源的要求。

本研究将以常用的电子气体 N_2 为分析对象,经高效纯化使其中的杂质含量降至超痕量水平,进而开发了 APIMS 对超痕量气态杂质的检测方法,并对方法的不确定度进行评估。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

APIX δQ 型大气压电离质谱仪:美国 Thermo Scientific 公司产品;NuPure OmniTM 2000HP-230 型高压纯化器:美国 NuPure 公司产品;高纯氮气(纯度 $> 99.999\%$):北京氦普北分气体工业有限公司产品;标准气体为本实验室依据 ISO 6142^[26] 及 ISO Guide 34^[27] 采用重量法制备,成分及含量列于表 1。

表 1 标准气体信息

Table 1 Information of the standard gas

平衡气 Balance gas	主要成分含量 Mole fraction of the main components/($\mu\text{mol/mol}$)					相对扩展不确定度 U_{rel} ($k=2$)/%
	CO	CH_4	H_2	O_2	CO_2	
He	9.94	10.26	10.11	10.22	9.88	2

1.2 实验装置

实验装置示于图1。4瓶50 L装高纯氮气通过汇流排汇流,后经纯化器纯化去除大量杂质,生成的电子级氮气作为样品气,又作为标准气体的稀释气,样品气直接进入 APIMS 分析。通过质谱内置的稀释装置将钢瓶装标准气体稀释成更低浓度,以便于用于质谱仪的校准,根据操作说明在实验前进行校正,保证稀释数值的准确。气体成分的超痕量分析极易受到空气的干扰,为保证装置气密性,系统管路采用超纯气体分析用的抛光不锈钢管焊接而成,部分连接采用泄漏率极低的 VCR 接头。整体气密性通过氦质谱检漏仪(adixen ASM 310)的吸枪法检测,漏率小于 $4.8 \times 10^{-11} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$,能够满足实验要求。

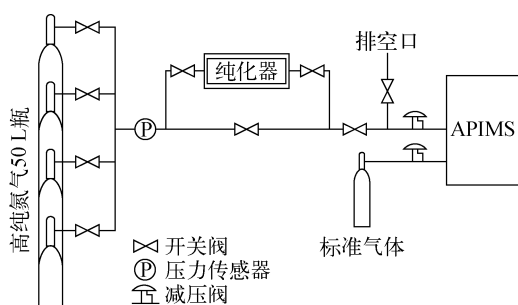


图1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic view of experimental set-up

1.3 分析方法

样品气中超痕量杂质的测量主要通过标准添加法,将标准气体稀释后的浓度控制在几十 pmol/mol 至 1 nmol/mol 范围内,采集 7 个浓度点数据用于拟合校准曲线,拟合采用最小二乘法。每次进样时离子源内压力控制在 $1.1 \times 10^5 \text{ Pa}$,流量 1.5 L/min,放电电压 1 200 V。为防止管路中残留气体的干扰,整个装置预先抽真空至 $1 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ 以下,并用纯化后的样品气连续吹扫 48 h 以上直至质谱基线稳定。

1.4 不确定度评定方法

灵敏度的不确定度评定采用蒙特卡洛法(MCM),其余部分采用《不确定度表示指南》描述的 GUM 方法。

2 结果与讨论

2.1 目标离子的选择

目标离子的选择是相应杂质能否准确检测出的关键。本研究中 5 种杂质的选择离子示于图 2。CO 对应的离子为 C^+ (m/z 12),因为若选择 CO^+ 作为目标离子,则会被样品产生的大量 N_2^+ (m/z 28) 所干扰,不仅会影响检测器的使用寿命,还会严重影响 CO 定量的准确性。 CH_4 、 O_2 、 CO_2 均选择各自的分子离子作为目标离子,因为三者与 N_2 的电离能差可以保证分子被高效电离,且来自相同质荷比的其他离子干扰又非常小。对 H_2 的检测选择了目标离子 N_2H^+ (m/z 29),原因是 H_2 与 N_2 的电离能十分接近, H_2 难以直接从 N_2^+ 获取电荷。但在离子源中,高压放电会使 H_2 产生 H^+ ,而大量的 N_2 存在可以与 H^+ 产生 N_2H^+ 。5 种目标离子的选择既可以保证测定相应杂质的灵敏度,也可以使来自其他离子的影响降到最低。

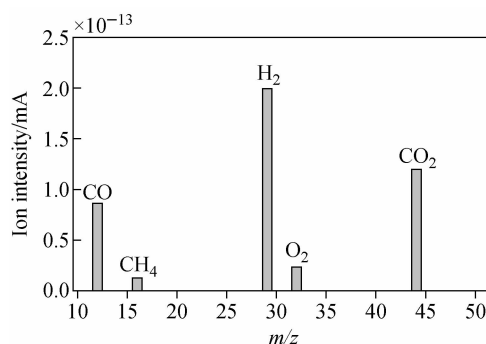


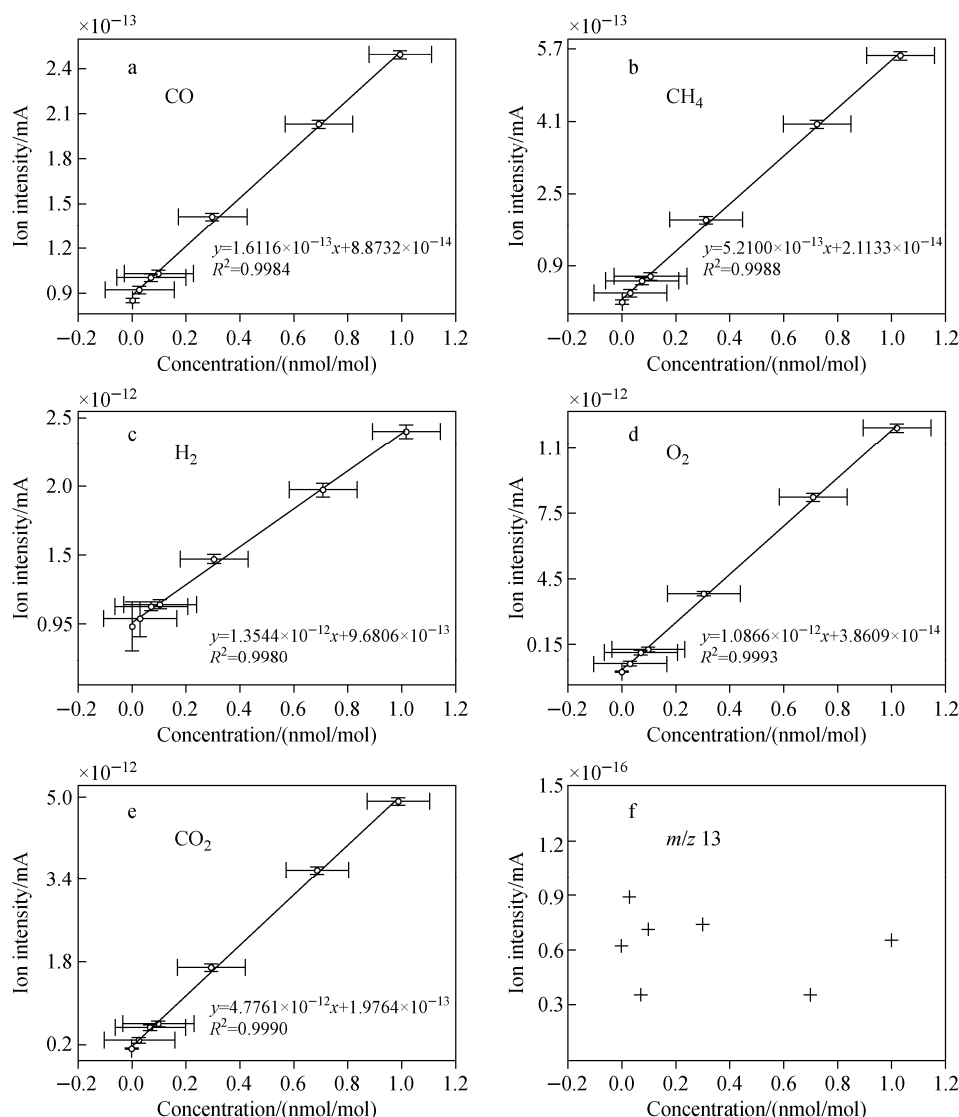
图2 纯化后电子级氮气中

几种杂质典型的大气压电离质谱图

Fig. 2 Typical atmospheric pressure ionization mass spectrum of the impurities in electronic grade nitrogen after purifying recorded

2.2 校准曲线

5 种杂质在 APIMS 中均有很好的响应,但灵敏度(斜率)却有较大的差异,示于图 3a~3e。其中, CO_2 的灵敏度最大,为 $4.776 1 \times 10^{-12} \text{ mA}/(\text{nmol} \cdot \text{mol}^{-1})$,其次 H_2 为 $1.354 4 \times 10^{-12} \text{ mA}/(\text{nmol} \cdot \text{mol}^{-1})$,接着 O_2 为 $1.086 6 \times 10^{-12} \text{ mA}/(\text{nmol} \cdot \text{mol}^{-1})$, CH_4 为 $5.200 9 \times 10^{-13} \text{ mA}/(\text{nmol} \cdot \text{mol}^{-1})$, CO 为 1.6116×10^{-13}



注:图中插入的是线性回归方程,误差线以标准误差表示

图3 氮气中杂质的校准曲线(a~e)及每次稀释时用于监测检测器噪音的 m/z 13 离子的信号响应(f)
 Fig. 3 Calibration curves of impurities in nitrogen (a-e) and the signal response of the ion m/z 13 in each dilution for monitoring the noise of the detector (f)

$\text{mA}/(\text{nmol} \cdot \text{mol}^{-1})$ 。灵敏度与离子形成过程及电离效率有极大的关系, CO_2 与 N_2 的电离能相差较大, 电荷传递效率高, 灵敏度也较大; 而 CO 测定的是碎片离子, 灵敏度最低。图 3f 为相应数据采集点时检测器噪音的监测情况, 7 个点的离子强度均远远低于杂质引入时的最低离子强度, 表明仪器稳定且不会对校准曲线的数据点产生影响。总体来说, 在 $0 \sim 1 \text{ nmol/mol}$ 范围内, 5 种杂质校准曲线的 R^2 均大于 0.998, 显示出较好的线性关系, 同时具有较宽的线性范围(浓度跨越了 3 个数量级), 可以有效地测定

1 nmol/mol 以下含量的杂质。

2.3 测量不确定度评价

测量不确定度评价涉及到多个公式, 其中的符号及所代表的含义列于表 2。

2.3.1 不确定度来源分析 无论是样品气中杂质浓度的计算还是检出限的计算, 均离不开校准曲线的斜率, 而斜率大小取决于校准曲线中各个点的数据。因此, 灵敏度的不确定度分析是整个方法不确定度分析的关键。灵敏度的不确定度来源分析示于图 4。由图 4 可以明显看出: 灵敏度的不确定度主要来自两大项, 即校

表 2 符号及其代表意义
Table 2 Symbols with the meanings

符号 Symbols	意义 Meanings	符号 Symbols	意义 Meanings
u	标准不确定度	u_{rel}	相对标准不确定度
U	扩展不确定度($k=2$)	U_{rel}	相对扩展不确定度
u_c	合成标准不确定度	D	稀释倍数(D_i 表示第 <i>i</i> 次稀释)
F_i	第 <i>i</i> 个锐孔的当前质量流量	F_{0i}	在 293 K 时第 <i>i</i> 个锐孔的校准质量流量
F_{OCB}	锐孔 OCB 的当前质量流量	F_{0OCB}	在 293 K 时锐孔 OCB 的校准质量流量
P_{up}	稀释单元进气口的气体压力	P_{cal}	锐孔的原始校准压力
T	锐孔的当前温度	L	与锐孔 OCB 压力计算有关的常数
F_{MFC_1}	质量流量计 1 的当前质量流量	F_{MFC_2}	质量流量计 2 的当前质量流量
QR	与锐孔 3 及锐孔 4 压力计算相关的常数	C	标准气体稀释后某组分的浓度
C_0	钢瓶装标准气体某组分的浓度	C_i	标准气体第 <i>i</i> 次稀释后某组分的浓度
I	离子强度	I_i	标准气体第 <i>i</i> 次稀释后某组分的离子强度
a	校准曲线截距	b	校准曲线斜率
σ	稀释气中某杂质信号强度的标准偏差	LOD	检出限
S	灵敏度(即校准曲线斜率)	C_s	样品气某杂质的浓度

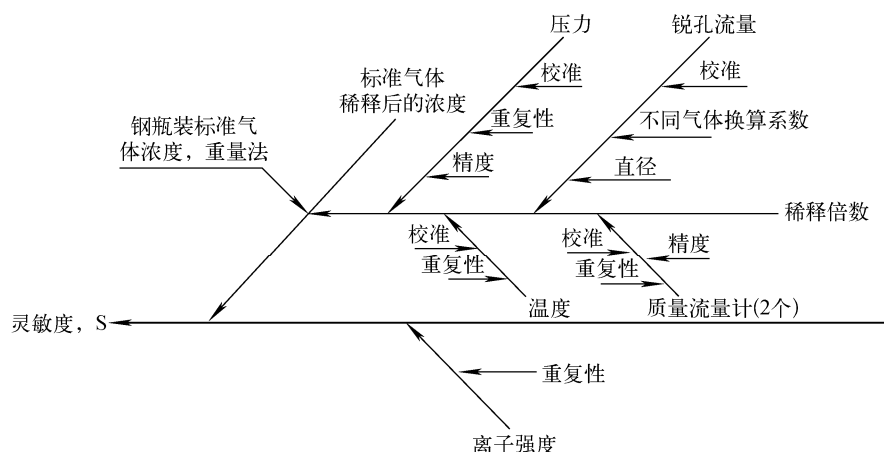


图 4 灵敏度的测量不确定度来源分析

Fig. 4 Sources for measurement uncertainty of sensitivity

准曲线各点的浓度和相应的离子强度;离子强度的不确定度主要来自质谱仪分析时的重复性;各点浓度的不确定度主要来自重量法制备标准气体的不确定度及稀释倍数的不确定度;稀释倍数的不确定度主要来自 APIMS 中稀释装置的参数,包括分析时的气体压力、系统温度、多个锐孔及质量流量计的相关数据。

2.3.2 标准气体稀释过程中不确定度计算

1) 锐孔实际流量及不确定度计算

锐孔是 APIMS 内置稀释装置的重要组成

部分,可在一定的上游压力下保持恒定流量,多个锐孔的组合可以得到一定范围内气体的不同流量。

锐孔流量计算公式如下:

$$F_i = \frac{P_{up}}{P_{cal}} \times F_{0i} \times \left(\frac{293}{T}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

$$F_{OCB} = \frac{L \times P_{up}}{P_{cal}} \times F_{0OCB} \times \left(\frac{293}{T}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

由式(1)和式(2)可以推导出锐孔流量不确定度的计算公式(3)、(4)。

$$\frac{u_c(F_i)}{|F_i|} = \sqrt{\left[\frac{u(P_{up})}{P_{up}}\right]^2 + \left[-\frac{1}{2} \frac{u(T)}{T}\right]^2 + \left[\frac{u(F_{0i})}{F_{0i}}\right]^2} \quad (3)$$

$$\frac{u_c(F_{OCB})}{|F_{OCB}|} = \sqrt{\left[\frac{u(P_{up})}{P_{up}}\right]^2 + \left[-\frac{1}{2} \frac{u(T)}{T}\right]^2 + \left[\frac{u(L)}{L}\right]^2 + \left[\frac{u(F_{0OCB})}{F_{0OCB}}\right]^2} \quad (4)$$

2) 稀释倍数及不确定度计算

根据稀释装置的组成,稀释倍数可由式(5)计算,即:

$$D = \{[(F_1 + F_2 - F_{OCB}) + F_{MFC_1} - F_{MFC_2}] \times [(F_1 + F_2 - F_{OCB}) \times (1 - QR) + F_{MFC_1}]\} / \{F_{MFC_1} \times [(F_1 + F_2 - F_{OCB}) \times (1 - QR) + F_{MFC_1} - F_{MFC_2}]\} \quad (5)$$

为使公式更加直观简洁,设 F_1 为 x_1 , F_2 为 x_2 , F_{OCB} 为 x_3 , F_{MFC_1} 为 x_4 , F_{MFC_2} 为 x_5 , QR 为 x_6 。此时, D 可写为:

$$D = [(x_1 + x_2 - x_3)^2(1 - x_6) + x_4(x_1 + x_2 - x_3)(2 - x_6) - x_5(x_1 + x_2 - x_3)(1 - x_6) + x_4^2 - x_4x_5] / [x_4(x_1 + x_2 - x_3)(1 - x_6) + x_4^2 - x_4x_5] \quad (6)$$

分别对 x_1 、 x_2 、 x_3 、 x_4 、 x_5 、 x_6 求偏导,得

6个不确定度分量的灵敏系数 $\partial D / \partial x_i$, 根据不确定度传播律可求出稀释倍数 D 的不确定度,即:

$$u_c(D) = \sqrt{\sum_{i=1}^6 \left[\frac{\partial D}{\partial x_i}\right]^2 u^2(x_i)} \quad (7)$$

3) 相关参数不确定度的确定

相关参数不确定度列于表3。

P_{up} 在一次稀释过程中,读数最大变化不超过0.5%,精度约为0.0087 MPa,由于多点稀释过程中压力读数在0.580~0.590 MPa之间,因此压力变化小于 $0.590 \times 0.5\% \approx 0.003$ MPa,总变化约为 $0.0015 + 0.009 \approx 0.011$ MPa。

MFC_1 在稀释过程中变化0.015 mL/min,精度约为0.0335 mL/min,因此 F_{MFC_1} 的总变化约为0.0385 mL/min。

表3 实验中用到的数据

Table 3 Datas used in the experiment

参数 Parameters	平均值 Averages	包含区间的半宽度 Half-widths of coverage interval	标准不确定度 u	分布类型 Distribution types
P_{up}/MPa	0.580~0.590*	0.011	0.007	矩形
$F_{MFC_1}/(\text{mL}/\text{min})$	4.985	0.039	0.022	矩形
$F_{MFC_2}/(\text{mL}/\text{min})$	461~507*	4.45	2.57	矩形
T/K	303.5	1	0.58	矩形
QR	0.88517	—	0.00051	正态
L	0.4593	—	0.0010	正态
$F_{01}/(\text{mL}/\text{min})$	1330.25	—	4.7	正态
$F_{02}/(\text{mL}/\text{min})$	3985.83	—	14.1	正态
$F_{0OCB}/(\text{mL}/\text{min})$	47.66	—	0.21	正态

注:*表示每次稀释平均值范围略有不同

MFC_2 在稀释过程中变化2 mL/min,精度约为读数的0.68%,不同稀释点 MFC_2 的使用范围约在461~507 mL/min之间,因此精度小于 $507 \times 0.68\% \approx 3.45$ mL/min,即总变化小于4.45 mL/min。

T 在稀释过程中变化小于1 K。

QR 、 L 、 F_{01} 、 F_{02} 、 F_{0OCB} 的不确定度根据仪器原始校准数据计算而来。

4) 稀释倍数及标准气体稀释后浓度的不

确定度计算

标准气体稀释后的浓度(C_i)由式(8)计算,其不确定度按照式(9)计算:

$$C_i = \frac{C_0}{D_i} \quad (8)$$

$$u_c(C_i) = \sqrt{\sum_{i=1}^6 \left[\frac{\partial C_i}{\partial C_0}\right]^2 u^2(C_0) + \left[\frac{\partial C_i}{\partial D_i}\right]^2 u^2(D_i)} \quad (9)$$

在校准曲线中,6个稀释浓度点的不确定

度列于表 4。随着稀释倍数的增加,稀释后浓度的不确定度也显著增大。稀释倍数由 9.67×10^3 倍增大至约 2.92×10^5 倍时,5 种杂质组分的相对标准不确定度由约 12% 增大至约 340%,此时基本达到了稀释倍数的极限。

2.3.3 灵敏度及其不确定度计算

1) 灵敏度的计算公式

灵敏度的计算参考了最小二乘法中斜率的计算方式,若拟合曲线为:

$$I = a + bC \quad (10)$$

则有:

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n (C_i I_i) - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n C_i \sum_{i=1}^n I_i}{\sum_{i=1}^n C_i^2 - \frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^n C_i \right)^2} \quad (11)$$

2) 灵敏度的计算结果

灵敏度的计算采用蒙特卡洛法,即采用随机抽样技术进行统计模拟,借助 MCM Alchimia 软件计算,模拟 100 000 次。

N_2 中 5 种杂质的灵敏度及其不确定度计算结果列于表 5,其相对标准不确定度在 6.6%~8.9% 之间。

表 4 标准气体在不同倍数稀释后浓度的不确定度

Table 4 Uncertainty of the concentration of diluted standard gas with dilution factor

稀释倍数 Dilution factors	稀释后浓度 Concentrations after dilution	杂质 Impurities				
		CO	CH ₄	H ₂	O ₂	CO ₂
9.67×10^3	$C_i / (\text{nmol/mol})$	1.027	1.061	1.045	1.056	1.022
	$u_{\text{rel}}(C_i) / \%$	12	12	12	12	12
1.39×10^4	$C_i / (\text{nmol/mol})$	0.717	0.740	0.730	0.737	0.713
	$u_{\text{rel}}(C_i) / \%$	17	17	17	17	17
3.21×10^4	$C_i / (\text{nmol/mol})$	0.310	0.320	0.315	0.318	0.308
	$u_{\text{rel}}(C_i) / \%$	42	42	42	42	42
9.34×10^4	$C_i / (\text{nmol/mol})$	0.106	0.110	0.108	0.109	0.106
	$u_{\text{rel}}(C_i) / \%$	124	124	124	124	124
1.32×10^5	$C_i / (\text{nmol/mol})$	0.075	0.078	0.077	0.077	0.075
	$u_{\text{rel}}(C_i) / \%$	176	176	176	176	176
2.92×10^5	$C_i / (\text{nmol/mol})$	0.034	0.035	0.035	0.035	0.034
	$u_{\text{rel}}(C_i) / \%$	390	390	390	390	390

表 5 N_2 中 5 种杂质灵敏度的不确定度

Table 5 Uncertainty of sensitivity for 5 impurities detecting in N_2

灵敏度 Sensitivity	杂质 Impurities				
	CO	CH ₄	H ₂	O ₂	CO ₂
平均值	1.61×10^{-13}	5.21×10^{-13}	1.35×10^{-12}	1.09×10^{-12}	4.78×10^{-12}
u	1.06×10^{-14}	3.44×10^{-14}	1.21×10^{-13}	7.17×10^{-14}	3.14×10^{-13}
$u_{\text{rel}} / \%$	6.6	6.6	8.9	6.6	6.6

2.4 检出限及样品气中杂质含量的计算

杂质的检出限与空白的标准偏差及灵敏度有关,由检出限公式(12)可推导出其不确定度公式(13)。

$$LOD = \frac{3\sigma}{S} \quad (12)$$

$$u_{\text{rel}}(LOD) = \sqrt{[u_{\text{rel}}(\sigma)]^2 + [u_{\text{rel}}(S)]^2} \quad (13)$$

其中, $u(\sigma)$ 可根据公式(14)^[28]求得,进一步推导出 $u_{\text{rel}}(\sigma)$ 。

$$u(\sigma) = \frac{\sigma}{\sqrt{2(n-1)}} \quad (14)$$

其中, n 为测量次数, $n=18$ 。

根据样品气中杂质浓度的计算公式(15),可推导出不确定度的计算公式(16):

$$C_s = \frac{I}{S} \quad (15)$$

$$u_{\text{rel}}(C_s) = \sqrt{[u_{\text{rel}}(I)]^2 + [u_{\text{rel}}(S)]^2} \quad (16)$$

样品中杂质浓度及其检出限的计算结果列于表6。本方法中,CO和H₂的检出限在几十pmol/mol水平,CH₄、O₂和CO₂的检出限在几个pmol/mol水平。CO和H₂的检出限相对于其它3种杂质的检出限较差,这可能是由于二者是以碎片离子定量,离子强度相对较低,导致空白的标准偏差较大。通过与文献(见表6)中

报道的5种杂质的最低检出限相比,CO和CH₄的检出限分别改善了2个和1个数量级,H₂、O₂、CO₂则与文献报道的检出限基本一致。5种杂质检出限的相对扩展不确定度在37%~39%之间。

表6显示了样品气中杂质浓度的计算结果,表明纯化后的氮气中杂质含量较低,其中CO为(0.53±0.07) nmol/mol,H₂为(0.69±0.13) nmol/mol。另外,CH₄、O₂和CO₂三种杂质达到了更低的含量水平,均小于0.03 nmol/mol。5种杂质的相对扩展不确定度在14%~18%之间。

表6 样品中杂质浓度及其检出限的计算结果

Table 6 Calculation results for the impurities' concentration in the sample with the limit of detection

参数 Parameters	杂质 Impurities				
	CO	CH ₄	H ₂	O ₂	CO ₂
计算使用的数据 S/mA · (nmol/mol) ⁻¹	1.61 × 10 ⁻¹³	5.20 × 10 ⁻¹³	1.35 × 10 ⁻¹²	1.09 × 10 ⁻¹²	4.78 × 10 ⁻¹²
<i>u</i> _{rel} (S)/%	6.6	6.6	8.9	6.6	6.6
σ/mA	1.38 × 10 ⁻¹⁵	3.81 × 10 ⁻¹⁶	2.23 × 10 ⁻¹⁴	2.92 × 10 ⁻¹⁵	8.11 × 10 ⁻¹⁵
<i>u</i> _{rel} (σ)/%	17.2	17.2	17.2	17.2	17.2
I/mA	8.51 × 10 ⁻¹⁴	1.25 × 10 ⁻¹⁴	9.32 × 10 ⁻¹³	2.39 × 10 ⁻¹⁴	1.24 × 10 ⁻¹³
<i>u</i> _{rel} (I)/%	0.38	0.72	0.56	2.88	1.54
杂质浓度值					
<i>C</i> _s /(nmol/mol)	0.53	0.024	0.69	0.022	0.026
<i>u</i> _c (<i>C</i> _s)/(nmol/mol)	0.035	0.002	0.061	0.002	0.002
<i>U</i> (<i>C</i> _s)/(nmol/mol)	0.07	0.004	0.13	0.004	0.004
<i>U</i> _{rel} (<i>C</i> _s)/%	14	14	18	15	14
检出限值					
计算的 LOD/(pmol/mol)	25.7	2.2	49	8.1	5.1
<i>u</i> _{rel} (LOD)/%	18.4	18.4	19.4	18.4	18.4
<i>u</i> (LOD)/(pmol/mol)	4.6	0.4	9.5	1.5	0.9
<i>U</i> (LOD)/(pmol/mol)	9.2	0.7	19	2.9	1.8
<i>U</i> _{rel} (LOD)/%	37	37	39	37	37
报道的 LOD/(pmol/mol)	3000 ^[15]	20 ^[20]	40 ^[19]	10 ^[18]	4 ^[15]

3 结论

利用 APIMS 及标准添加法对纯化后的电子级氮气进行分析,实现了其中5种超痕量杂质的检测。本方法在0~1 nmol/mol范围内显示出较好的线性关系和极高的灵敏度,检出限可达几至几十 pmol/mol 水平。通过 GUM 法和 MCM 法评价测量不确定度,指示了测量结

果的分散性,完善了 APIMS 分析方法。该方法能够满足电子工业等领域对电子级气体中超痕量杂质的分析要求,可为量值溯源提供计量技术支撑。

参考文献:

[1] 叶向荣,陈刚,周黎旸. 电子气体净化器现状与

- 趋势[J]. 低温与特气, 2015, (2): 1-6.
- YE Xiangrong, CHEN Gang, ZHOU Liyang. Current status and trend of electronic gas purifiers[J]. *Low Temp Spec Gases*, 2015, (2): 1-6 (in Chinese).
- [2] ALBERICI R M, SIMAS R C, SANVIDO G B, et al. Ambient mass spectrometry: bringing MS into the "real world"[J]. *Anal Bioanal Chem*, 2010, 398(1): 265-294.
- [3] 张体强, 胡树国, 韩桥. 大气压电离质谱在超高纯气体纯度分析中的应用[J]. *分析测试学报*, 2014, 33(7): 854-858.
- ZHANG Tiqiang, HU Shuguo, HAN Qiao. Application of atmospheric pressure ionization mass spectrometry in purity analysis of ultra high purity gas[J]. *J Instrum Anal*, 2014, 33(7): 854-858(in Chinese).
- [4] 张体强, 胡树国, 韩桥. 大气压电离质谱及其用于超高纯气体分析研究进展[J]. *岩矿测试*, 2014, 33(6): 775-781.
- ZHANG Tiqiang, HU Shuguo, HAN Qiao. Atmospheric pressure ionization mass spectrometry and its application in ultra high purity gases analysis: a review[J]. *Rock Miner Anal*, 2014, 33(6): 775-781(in Chinese).
- [5] HARRIS G A, GALHENA A S, FERNÁNDEZ F M. Ambient sampling/ionization mass spectrometry: applications and current trends[J]. *Anal Chem*, 2011, 83(12): 4 508-4 538.
- [6] HUANG M Z, CHENG S C, CHO Y T, et al. Ambient ionization mass spectrometry: a tutorial [J]. *Anal Chim Acta*, 2011, 702(1): 1-15.
- [7] 张体强, 金伟, 周建光, 等. 微波等离子体常压解吸电离质谱法快速检测化学药剂中的活性成分[J]. *高等学校化学学报*, 2012, 33(9): 1 938-1 944.
- ZHANG Tiqiang, JIN Wei, ZHOU Jianguang, et al. Rapid detection of active pharmaceutical ingredients in drugs by microwave plasma atmospheric pressure desorption ionization mass spectrometry[J]. *Chem J Chin Univ*, 2012, 33(9): 1 938-1 944(in Chinese).
- [8] SMOLUCH M, MIELCZAREK P, SILBERRING J. Plasma-based ambient ionization mass spectrometry in bioanalytical sciences[J]. *Mass Spectrom Rev*, 2016, 35(1): 22-34.
- [9] 田彩彦, 丁薛璐, 尹金维, 等. 微型辉光放电等离子体用于质谱成像分析的初步研究[J]. *分析化学*, 2016, 44(1): 8-12.
- TIAN Caiyan, DING Xuelu, YIN Jinwei, et al. Preliminary study of microfabricated glow discharge plasma used for mass spectrometry imaging[J]. *Chinese J Anal Chem*, 2016, 44(1): 8-12(in Chinese).
- [10] STACEWICZ T, WOJTAS J, BIELECKI Z, et al. Cavity ring down spectroscopy: detection of trace amounts of substance[J]. *Opto-Electron Rev*, 2012, 20(1): 53-60.
- [11] LONG D A, CYGAN A, Van ZEE R D, et al. Frequency-stabilized cavity ring-down spectroscopy[J]. *Chem Phys Lett*, 2012, 536(2): 1-8.
- [12] SABO M, KLAS M, WANG H, et al. Positive corona discharge ion source with IMS/MS to detect impurities in high purity nitrogen[J]. *Eur Phys J: Appl Phys*, 2011, 55(1): 1-5.
- [13] SABO M, MATEJCIK S. Ion mobility spectrometry for monitoring high-purity oxygen[J]. *Anal Chem*, 2011, 83(6): 1 985-1 989.
- [14] HAIDER A M. Measurement and control of impurity distribution in ultra pure gas delivery systems[D]. Arizona: The University of Arizona, 1993.
- [15] SIEFERING K, BERGER H, WHITLOCK W. Quantitative-analysis of contaminants in ultrapure gases at the parts-per-trillion level using atmospheric-pressure ionization mass-spectroscopy[J]. *J Vac Sci Technol A*, 1993, 11(4): 1 593-1 597.
- [16] CHRIST H J, SCHWANKE D, UIHLEIN T, et al. Quantitative mass spectrometer analysis of very low impurity concentrations in gases[J]. *J Phys E: Sci Instrum*, 1986, 19(10): 793-798.
- [17] KAMBARA H, OGAWA Y, MITSUI Y, et al. Carbon-monoxide detection in nitrogen gas by a tmospheric-pressure ionization mass-spectrometry [J]. *Anal Chem*, 1980, 52(9): 1 500-1 503.
- [18] MITSUI Y, KAMBARA H, KOJIMA M, et al. Determination of trace impurities in highly purified nitrogen gas by atmospheric-pressure ionization mass-spectrometry[J]. *Anal Chem*, 1983, 55(3): 477-481.
- [19] MITSUI Y, IRIE T, OKUHIRA H, et al. Quantitative-analysis of trace hydrogen in highly purified nitrogen gas-using rapid reactions in atmospheric-pressure ionization mass-spectrometry

- ter[J]. *Jpn J Appl Phys*, 1993, 32: 2 886-2 891.
- [20] RIDGEWAY R G, KETKAR S N, DEPINILLOS J V M. Use of atmospheric-pressure ionization mass-spectrometry to monitor hydrocarbon type impurities in bulk nitrogen[J]. *J Electrochem Soc*, 1994, 141(9): 2 478-2 482.
- [21] HUNTER E J, HOMOYAK A R, KETKAR S N. Detection of trace nitrogen in bulk argon using proton transfer reactions[J]. *J Vac Sci Technol & A Vac Sur & Films*, 1998, 16(5): 3 127-3 130.
- [22] JR A D S, AND E J H, KETKAR S N. Use of a clustering reaction to detect low levels of moisture in bulk oxygen using an atmospheric pressure ionization mass spectrometer[J]. *Anal Chem*, 1998, 70(9): 1 802-1 804.
- [23] KINOUE T, ASAI S, ISHII Y, et al. Direct determination of trace nitrogen dioxide by atmospheric pressure ionization mass spectrometry (APIMS) without conversion to nitric oxide[J]. *Environ Health Prev Med*, 2000, 5(3): 97-102.
- [24] BANDY A R, RIDGEWAY R G, MITCHELL G M. Negative ion atmospheric pressure ionization and selected ion mass spectrometry using a ^{63}Ni electron source[P]. US 6956206 B2, 2005.
- [25] KITANO M, SHIRAI Y, OHKI A, et al. Impurity measurement in specialty gases using an atmospheric pressure ionization mass spectrometer with a two-compartment ion source[J]. *Jpn J Appl Phys*, 2001, 40(4B): 2 688-2 693.
- [26] ISO 6142-2001. Gas analysis-preparation of calibration gas mixtures-gravimetric method[S]. 2001.
- [27] ISO guide 34-2003. General requirements for the competence of reference material producers[S]. 2003.
- [28] 畅小军,周巍松,冯晓旭. 四极杆电感耦合等离子体质谱仪检出限的不确定度评定[J]. *冶金分析*, 2011, 31(10): 74-78.
- CHANG Xiaojun, ZHOU Weisong, FENG Xiaoxu. Uncertainty evaluation for the detection limit of inductively coupled plasma mass spectrometer [J]. *Metall Anal*, 2011, 31(10): 74-78(in Chinese).