

文章编号: 0254-5357(2014)06-0775-07

大气压电离质谱及其用于超高纯气体分析的研究进展

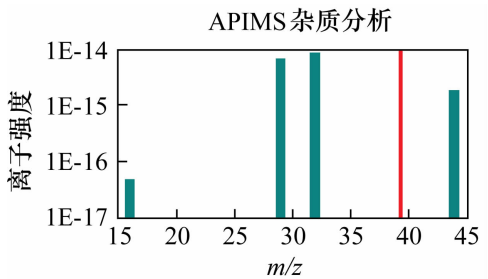
张体强, 胡树国*, 韩 桥
(中国计量科学研究院, 北京 100029)

摘要: 超高纯气体在工业生产中有非常重要的地位, 如半导体工业中电子气的质量直接影响半导体器件的性能, 百万分之几的微量杂质气体便可导致集成电路中元件存储信息量的减少。越来越高的气体纯度要求对分析方法及仪器的灵敏度提出了很大的挑战。大气压电离质谱 (APIMS) 由于可以在大气压条件下对杂质进行电离, 并伴随高效的电离方式, 因此具有极高的灵敏度, 成为超高纯气体杂质分析中极为有效的技术手段, 特别适合检测

10^{-9} mol/mol 甚至 10^{-12} mol/mol 浓度量级的气体杂质。APIMS 采用电晕放电及 ^{63}Ni 两种电离源, 通常以电晕放电电离源为主, 质量分析器常采用四极杆, 同时为适应超高纯气体分析, APIMS 配备了气体进样系统及可将标准气体稀释产生校正气体的稀释系统。APIMS 对杂质检测的灵敏度与杂质的电离方式密切相关, 电荷传递是杂质电离最主要的一种方式, 适用于电离能相差较大的底气与杂质, 常见的 N_2 、Ar 由于电离能较高, 其中的大部分杂质均可依靠该方式测定; 质子转移反应的应用通常与 H_2 有关, 常用于 H_2 中杂质的测定, 也可以通过添加 H_2 的方法促进对 Ar 中 N_2 杂质的检测; 运用形成团簇离子的反应尽管较少, 但亦有报道, 通过监测团簇离子 $\text{O}_2^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$, 可提高 O_2 中杂质 H_2O 的检测灵敏度。依据不同的电离反应, 可以设计对不同杂质的测定方式, 实现对痕量、超痕量杂质的检测。APIMS 检测灵敏度通常比电子轰击电离质谱 (EI/MS) 高 $10^4 \sim 10^6$ 倍, 因此目前依然是超高纯气体分析中不可替代的仪器方法, 但在某些方面如对有腐蚀性电子特气的分析, 方法灵敏度有待提高。

关键词: 大气压电离质谱; 电荷传递; 质子转移反应; 超高纯气体分析; 研究进展

中图分类号: O659.63 **文献标识码:** A



高灵敏度、高选择性及高速分析的特点一直是质谱分析的优势^[1], 质谱技术已被广泛应用于化学、生物、刑侦、航天、化工、医药、食品安全、环境保护等多个领域。在半导体工业中, 质谱亦有非常重要的用途。高纯、超高纯气体在半导体器件生产中有着极其重要的地位, 既作为保护气又充当原材料, 且气体纯度随着半导体工业的发展要求越来越高, 即杂质含量越来越低。为此, 质谱技术在大型半导体生产工厂几乎成为最重要的可以用来对超高纯气体杂质进行有效监测的仪器设备, 这种质谱技术即

大气压电离质谱 (APIMS)。

20 世纪 70 年代, 出现第一台商业化的大气压电离质谱^[2]。经过数年的研究, 可在大气压下电离工作的质谱有了很大的发展, 用于分析的样品除了纯物质外, 复杂基体的样品也可以用于直接分析^[3-7], 大气压电离质谱的范畴有了很大的延展, 但在气体纯度分析领域, 依然习惯沿用传统的称谓即大气压电离 (API) 质谱。受益于半导体工业的高速发展, APIMS 的分析能力得以充分的挖掘。尤其是上世纪 90 年代前后, 国外针对 APIMS 的气体纯度分析方面开展了大量的研究工作, 并获得了十分显

收稿日期: 2014-03-13; 修回日期: 2014-11-25; 接受日期: 2014-11-29
基金项目: 国家科技支撑计划“高准确度化学计量溯源技术研究”子课题“高纯气体高准确度溯源技术研究”(2013BAK10B03)
作者简介: 张体强, 博士后, 从事超高纯气体纯度分析研究。E-mail: zhangtq@nim.ac.cn。
通讯作者: 胡树国, 副研究员, 从事气体计量及高纯气体纯度分析研究。E-mail: hushg@nim.ac.cn。

著的成果,使得 APIMS 成为应用于国际半导体设备与材料协会 (SEMI) 标准中的一种关键设备。进入 21 世纪以来,在痕量、超痕量气体杂质分析领域,新的技术不断突破,如光腔衰荡光谱技术^[8-9]、离子淌度质谱技术^[10-11]等,相比之下,APIMS 的发展趋于缓慢,在分析更多超高纯气体(如腐蚀性的电子特气)方面也面临一定挑战。尽管如此,由于具备多个杂质同时测定的能力及极高的检测灵敏度(适合检测 10^{-9} $\mu\text{mol/mol}$ 水平及以下的杂质^[12-16]),APIMS 在超高纯气体纯度分析中仍然占有极其重要的地位,且随着工业生产对气体纯度要求的进一步提高,APIMS 的性能有待得到更深的发掘并获得一定的技术突破。

1 APIMS 主要结构及灵敏度

作为一种可对超高纯气体中痕量杂质进行测定的质谱技术,APIMS 仪器的结构(电离源、质量分析器、气体进样与校正系统)不仅要适用于高纯气体分析,而且要产生足够高的灵敏度。

1.1 主要结构

电离源是质谱中最关键的部分,APIMS 常用的电离源有两种:电晕放电电离源^[17-19]及⁶³Ni 放射电离源^[20-22],二者均可在大气压下工作,并产生大量的试剂离子。质量分析器通常配备四极杆,少数质谱装配三重四极杆^[23-24]用于对质量数相同的离子加以区分。气体进样及校正系统^[24]是用于纯气分析的大气压电离质谱与常规质谱结构的不同之处,整个系统必须非常洁净,并且气密性良好。

1.2 杂质电离过程及灵敏度

在两种电离源中,底气或载气分子可产生大量的试剂离子。在这个过程中,痕量的杂质也会有一小部分被电离。接下来,大量的试剂离子会与其他未被电离的杂质分子发生碰撞,通过电荷传递^[25]、质子转移^[25]、去质子化^[21]及形成团簇离子^[26-27]等途径将余下的杂质分子电离。由于电离发生在大气压或接近大气压的条件下,此时的分子自由程相对较短,因此试剂离子与杂质分子碰撞的几率会大大增加,且电荷转移反应速率较快(速率常数约 10^{-9} cm^3/s ^[27]),从而大大提高了杂质的电离效率。APIMS 的灵敏度通常比 EI/MS 高 $10^4 \sim 10^6$ 倍^[28]。

2 超高纯气体杂质分析的电离方式研究

常见的高纯、超高纯气体(如 N_2 、Ar)制备时容易残留空气成分,因此 N_2 、 O_2 、CO、 H_2O 等是常见的

杂质,属于无机成分,除此之外,因制备方法的不同,杂质中还可能包含 CH_4 等有机成分。APIMS 的通用性较好,无机杂质及有机杂质均可被电离。电离主要依靠电荷传递反应进行,对于不能通过电荷传递反应电离的杂质,如该杂质的电离能接近的底气的电离能,电荷传递效率较低,则可根据情况应用质子转移反应及形成团簇离子的反应,二者是对电荷传递反应电离很好的补充。

2.1 依靠电荷传递反应

电荷传递反应是 APIMS 中最常见的电离方式。电离时,电荷由高电离能的底气高效传递到低电离能的杂质,即底气与杂质的电离能应该有一定的差距。由于 N_2 、Ar 气体的电离能较高,因此 N_2 、Ar 中的大部分杂质可以依靠该反应电离。

2.1.1 底气 N_2 中杂质的检测

N_2 的电离能约为 15.58 eV,在常用的气体中,其电离能只比 He、Ar 低,而比其他多种气体如 CO、 CO_2 、 H_2O 、 O_2 等的电离能都高。因此,测定底气 N_2 中的多种杂质常用电荷传递反应。通常地,在电晕放电电离源中,底气 N_2 主要产生四种试剂离子 N^+ 、 N_2^+ 、 N_3^+ 及 N_4^+ ,作为电荷给体。Kambara 等^[29]较早地对 N_2 中的杂质进行检测,杂质气体 NO、 CO_2 、 H_2O 和 O_2 均可被检出,NO 的检出限为 250 nmol/mol。

对于单四极杆的大气压电离质谱,依靠质量分析器分离质量数相同的离子是很困难的,因此需要开发避免质量数相同离子干扰的方法,通过加入特定气体并引发特定的离子分子反应是一种十分有效地方式。在测定 N_2 中 CO 时,由于 N_2 与 CO 的质量数相同并严重影响 CO 的结果,因此可运用特定的离子分子反应降低干扰,Kambara 等^[19]在 N_2 中加入 100 $\mu\text{mol/mol}$ 的 Kr,Kr 的加入可有效避免 N_2^+ 对目标离子 CO^+ 的影响,此种方法对 CO 杂质的实际检出浓度可达 110 nmol/mol。类似地,Mitsui 等^[18]加入 Kr、Xe 对 N_2 中的 CO_2 、 N_2O 等杂质进行检测,实际测定的含量分别为 CO_2 47 nmol/mol, N_2O 1.7 nmol/mol。Siefering 等^[24]运用一种数据处理方式,也可以避免 CO 及 N_2 之间的质量干扰。标准加入法是常用的一种定量方法,Kato 等^[30]通过标准加入法对 N_2 中的痕量 O_2 进行测定,实际可测到 0.1 nmol/mol 的含量。

多种杂质同时测定是 APIMS 的一个优势,Siefering 等^[28]完成了对 N_2 中 7 种杂质测定工作,各

杂质检出限为 H_2O 2 pmol/mol, O_2 40 pmol/mol, CH_4 30 pmol/mol, CO_2 4 pmol/mol, CO 3 nmol/mol, Ar 2 $\mu\text{mol/mol}$ 。除 Ar 外,其余 6 种杂质的灵敏度都很高。 Ar 的灵敏度差的原因在于 Ar 与 N_2 的电离能十分接近,不利于二者之间电荷的传递。除无机杂质外,APIMS 亦可以对有机杂质进行测定,Ridgeway 等^[31]测定了 N_2 中多种有机物杂质 CH_4 、 C_2H_6 、 C_3H_8 、丙酮及异丙醇,检出限分别为 20、50、110、125 及 200 pmol/mol。APIMS 还可以对气体中痕量杂质 H_2O 进行测定,在 Mitsui 等^[32]报道中, N_2 中的杂质 H_2O 实际可测含量为 40 pmol/mol,而 Irie 等^[33]测定 N_2 中的杂质 H_2O 的检出限可达 5 pmol/mol。在我国也开展过 APIMS 对 N_2 中杂质测定方法的研究,李畅开等^[34-36]测定了 N_2 中的杂质 O_2 及 CO_2 ,可检出浓度约为几十 nmol/mol。

N_2 作为一种最为常用的气体,对其纯度分析的研究相对较多。表 1 总结了文献中报道的 N_2 作为底气或载气时,APIMS 对其中杂质检出的种类及检出限。显然,多种无机杂质及有机杂质的检出,说明 APIMS 具备多种杂质的检测能力,通用性较好;同时,极低的检出限说明 APIMS 具备极高的灵敏度,适用于极低含量杂质的检测。

表 1 APIMS 对 N_2 中杂质的检出限

Table 1 Detection limits of impurities in N_2 determined by APIMS

杂质种类	检出限 (nmol/mol)	参考 文献	杂质种类	检出限 (nmol/mol)	参考 文献
H_2O	0.002	[28]	H_2	0.04	[37]
O_2	0.01	[18]	CH_4	0.03	[28]
CO_2	0.2	[18]	乙烷	0.05	[31]
CO	15	[19]	丙烷	0.11	[31]
N_2O	1.7 ^a	[18]	丙酮	0.125	[31]
NO	0.06	[18]	异丙醇	0.2	[31]

注:标注“a”的数据为实际检出杂质浓度。

2.1.2 底气 Ar 中杂质的检测

Ar 的电离能为 15.76 eV,在气体中电离能是很高的。因此, Ar 中的多种杂质可用电荷传递反应进行检测。Siefering 等^[28]报道了对 Ar 中多种杂质的测定结果,可获得较好的检出限: H_2O 9 pmol/mol, O_2 200 pmol/mol, CH_4 40 pmol/mol, CO_2 6 pmol/mol, CO 10 nmol/mol。

2.1.3 载气 CO_2 中杂质的检测

在 Kinoue 等^[38]的报道中,采用利用负电荷试剂离子的办法,测定 NO_2 的含量。在该方法中,

APIMS 的电离源被分成两个室,一个用于放电产生试剂离子,另一个室用于反应电离样品。前者通入含 1% H_2 的 Ar ,并采用 -720 V 的电晕放电,此时会形成试剂离子 H^- 。随后 H^- 进入第二个室与 CO_2 携带的 NO_2 反应,形成产物离子 NO_2^- 。采用 CO_2 为载气可以避免样品中 NO 与 O_2 生成 NO_2 的干扰。本方法 NO_2 杂质的检出限为 0.9 nmol/mol。

2.2 依靠质子转移反应

质子转移反应是 APIMS 技术又一常用的电离方式^[39],反应顺利进行的基础是依靠质子亲和势的差异。该反应应用于气体杂质的测定时通常与 H_2 有关,如应用于底气 H_2 中杂质的测定,或通过添加 H_2 ,提高 Ar 中 N_2 杂质的检测灵敏度。

2.2.1 底气 H_2 中杂质的检测

对于底气 H_2 而言,在 APIMS 中主要形成的初级离子为 H_3^+ 。对于常见的杂质,除了 Ar 的质子亲和势低于 H_2 ,其他杂质如 N_2 、 H_2O 、 CH_4 、 CO_2 及 CO 的质子亲和势均比 H_2 高^[28]。因此 H_2 中杂质的测定适合应用质子转移反应。Siefering 等^[28]运用该反应方式对 H_2 中多种杂质进行测定,检出限分别为 H_2O 0.7 pmol/mol, O_2 19 nmol/mol, CH_4 1.4 pmol/mol, CO_2 4 pmol/mol, CO 4 pmol/mol, N_2 2.5 pmol/mol。结果显示,除 O_2 以外,其他几种杂质检出限已经达到了非常低的水平,本方法的灵敏度可以满足对超高纯 H_2 中上述几种杂质的测定。

2.2.2 Ar 中 N_2 杂质的检测

Ar 与 N_2 的电离能非常接近,电荷传递效率不高。因此,依靠电荷传递原理检测 Ar 中的杂质 N_2 的灵敏度不高,在 Siefering 等^[28]的报道中, Ar 中 N_2 杂质的检出限只有 300 nmol/mol。很显然,这种方法不利于超高纯 Ar 的分析。为提高检测灵敏度,Hunter 等^[40]利用了质子转移反应,即在 Ar 中加入了 2.4% 的 H_2 ,此时电离源中会产生两种试剂离子 H_3^+ 及 ArH^+ ,这两种离子随后将 N_2 质子化,形成产物离子 N_2H^+ 。由于这两种质子化反应的速度较快,从而大大改善了 N_2 杂质的检测灵敏度,检出限可以提高到 25 pmol/mol。质子转移是反应速率较快的一类反应,在满足反应条件时,分子与含质子的离子的每次碰撞几乎都会发生质子转移。在 APIMS 中运用质子转移反应是对电荷传递方式很好的补充,尽管添加 H_2 会使测定方案复杂,但上述 Hunter 等^[40]的方法无疑对无法通过电荷传递电离杂质的测定提供了一个很好的思路。

2.3 依靠其他反应

气体杂质种类繁多,电荷传递反应及质子转移反应并不能适用所有的杂质,因此需根据不同物质的理化特性,针对某些杂质设计出合适的电离反应,以提高检测灵敏度。

2.3.1 O_2 中杂质的检测

O_2 的电离能为 12.07 eV,是电离能较低的一种气体,无法直接利用电荷传递机理的 APIMS 测定其中杂质。于是在检测 O_2 中的相关杂质时,研究人员考虑到了其他的反应方式,形成团簇离子的反应得以应用。Scott 等^[27]运用 $O_2^+ \cdot H_2O$ 的团簇离子反应,并观察目标离子 $O_2^+ \cdot H_2O$ (m/z 50)随 H_2O 加入量的变化,这样就可以反推出底气中的 H_2O 含量。 H_2O 杂质的检出限约为 300 pmol/mol。这种方法适合测定低 nmol/mol 量级的水分含量。若水分含量在高 nmol/mol 量级甚至 $\mu\text{mol/mol}$ 量级, $O_2^+ \cdot H_2O$ 就会与 H_2O 进一步反应产生 H_3O^+ 。在 Kambara 等^[29]报道中,正是应用进一步产生 H_3O^+ 的反应对 O_2 中的杂质进行定量分析。其中的有机杂质需要首先氧化成 H_2O 。三种杂质 CH_4 、 H_2O 和 C_2H_6 的检出限分别为 20 nmol/mol、10 nmol/mol 及 0.1 nmol/mol。

2.3.2 NH_3 中 H_2O 杂质的检测

NH_3 是一种很重要的工业用气体。但 NH_3 中 H_2O 杂质并不容易检测。原因有以下几点:从电荷传递反应的角度, NH_3 的电离能低于 H_2O 的电离能, H_2O 很难从 NH_3^+ 取得电荷;从质子转移反应的角度, NH_3 的质子亲和势高于 H_2O , H_2O 不能从 NH_4^+ 取得质子;从形成复合物的角度,尽管 NH_4^+ 可以与 H_2O 产生稳定的复合物 $NH_4^+ \cdot H_2O$,但大量 NH_3 的存在,能够形成 $NH_4^+ \cdot NH_3$,在竞争中可以消耗大量的 NH_4^+ ,从而减低了前者 $NH_4^+ \cdot H_2O$ 的生成量。因此,需要采用其他方法来测定 NH_3 中 H_2O 杂质。Bandy 等^[26]采用了一种新的方法,在负离子模式下, ^{63}Ni 电离源中会产生 O_2^- , O_2^- 随后与 H_2O 反应可生成 $O_2^- \cdot H_2O$,当 H_2O 含量小于 1 $\mu\text{mol/mol}$ 时, $O_2^- \cdot H_2O$ 又会与 NH_3 形成产物离子 $O_2^- \cdot NH_3$ 。根据此原理,通过已知添加 H_2O 及 NH_3 的量,可以测定 NH_3 中的杂质 H_2O 的含量,实际可检出的浓度为 10 nmol/mol。尽管 APIMS 常采用正离子的反应模式,但负离子反应模式在这里亦得到了很好的应用,因此在方法开发时不可忽略负离子反应模式的运用。

3 结语

APIMS 以其极高的灵敏度,在超高纯气体杂质分析中占有非常重要的地位。杂质的电离以电荷传递反应为主,其他如质子转移反应及生成复合物等的反应也得到应用。分析时,针对不同的底气及所含的杂质,以最大限度的提高检测灵敏度为目的,可以依据不同的电离方式,设计不同的测定方法。随着仪器与方法的改进,APIMS 的性能逐渐提高,但也有其自身的缺点及局限性:一是不可以直接测量杂质含量较高的气体,气体进样前必须经过高效纯化器将杂质纯化至更低的合适量级;二是 APIMS 需要非常洁净的内部环境,因此需要专门的气体管路及大量的气体吹扫,使用成本相对较高;三是在通常的杂质检测时,电离能差异较小的杂质,灵敏度不高。尽管存在若干不足之处,然而基于对痕量、超痕量杂质极强的测定能力,APIMS 在超高纯气体纯度分析中依然是不可替代的。目前,APIMS 的分析多针对非腐蚀性气体,如常用的 N_2 、Ar 等,然而,许多需要杂质含量定值的电子特气却具有腐蚀性、毒性,因此,对电子特气的分析将是 APIMS 面临的技术挑战之一。此外,从文献报道方面显示,我国在运用 APIMS 分析超高纯气体杂质方面研究气种单一,检出限还有待改善,因此需要进一步的开展更加系统、深入的研究工作。

4 参考文献

- [1] Alberici R M, Simas R C, Sanvido G B, Romao W, Lalli P M, Benassi M, Cunha I B S, Eberlin M N. Ambient mass spectrometry: Bringing ms into the 'real world' [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2010, 398(1): 265 - 294.
- [2] Carol D I, Wernlund R F, Cohen M J. Apparatus and methods employing ion-molecule reactions in batch analysis of volatile materials: United States, 3639757 [P/OL]. 1972.
- [3] Harris G A, Galhena A S, FernáNdez F M. Ambient sampling/ionization mass spectrometry: Applications and current trends[J]. *Analytical Chemistry*, 2011, 83(12): 4508 - 4538.
- [4] Huang M Z, Cheng S C, Cho Y T, Shiea J. Ambient ionization mass spectrometry: A tutorial[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2011, 702(1): 1 - 15.
- [5] Shelley J T, Hieftje G M. Ambient mass spectrometry: Approaching the chemical analysis of things as they are [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2011,

- 26(11): 2153–2159.
- [6] Ray A, Mosely J. Ambient ionisation in mass spectrometry[J]. *Lab Asia*, 2013, 20(1): 10–11.
- [7] Huang M Z, Yuan C H, Cheng S C, Cho Y T, Shiea J. Ambient ionization mass spectrometry [J]. *Annual Review of Analytical Chemistry*, 2010, 3:43–65.
- [8] Stacewicz T, Wojtas J, Bielecki Z, Nowakowski M, Mikolajczyk J, Medrzycki R, Rutecka B. Cavity ring down spectroscopy: Detection of trace amounts of substance[J]. *Opto-Electronics Review*, 2012, 20(1): 53–60.
- [9] Long D A, Cygan A, Van Zee R D, Okumura M, Miller C E, Lisak D, Hodges J T. Frequency-stabilized cavity ring-down spectroscopy [J]. *Chemical Physics Letters*, 2012, 536(1–8).
- [10] Sabo M, Klas M, Wang H, Huang C, Chu Y, Matejcek S. Positive corona discharge ion source with ims/ms to detect impurities in high purity nitrogen[J]. *European Physical Journal-applied Physics*, 2011, 55(1–5).
- [11] Sabo M, Matejcek S. Ion mobility spectrometry for monitoring high-purity oxygen[J]. *Analytical Chemistry*, 2011, 83(6): 1985–1989.
- [12] Dobi A, Hall C, Slutsky S, Yen Y R, Aharmin B, Auger M, Barbeau P S, Benitez-Medina C, Breidenbach M, Cleveland B, Conley R, Cook J, Cook S, Counts I, Craddock W, Daniels T, Davis C G, Davis J, Devoe R, Dixit M, Dolinski M J, Donato K, Fairbank Jr W, Farine J, Fierlinger P, Franco D, Giroux G, Gornea R, Graham K, Gratta G, Green C, Hagemann C, Hall K, Hallman D, Hargrove C, Herrin S, Hughes M, Hodgson J, Juget F, Karelin A, Kaufman L J, Kuchenkov A, Kumar K, Leonard D S, Lutter G, Mackay D, Maclellan R, Marino M, Mong B, Montero Díez M, Morgan P, Müller A R, Neilson R, Odian A, O'sullivan K, Piepke A, Pocar A, Prescott C Y, Pushkin K, Rivas A, Rollin E, Rowson P C, Sabourov A, Sinclair D, Skarpaas K, Stekhanov V, Strickland V, Swift M, Twelker K, Vuilleumier J L, Vuilleumier J M, Weber M, Wichoski U, Wodin J, Wright J D, Yang L. Xenon purity analysis for exo-200 via mass spectrometry [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2012, 675: 40–46.
- [13] Bossard P, Mettes J, Gornick F, Breziner L. Novel sensor for measuring trace impurities in ultra pure hydrogen; proceedings of the 2012 AIChE Annual Meeting, Pittsburgh, PA, F, 2012 [C].
- [14] Dobi A, Davis C, Hall C, Langford T, Slutsky S, Yen Y R. Detection of krypton in xenon for dark matter applications [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2011, 665: 1–6.
- [15] Zhdan V T, Kozlovskii A V, Mozhaev A N, Pilyugin I I. Use of time-of-flight mass spectrometry for monitoring helium microcontamination in the industrial manufacture of extra high purity inert gases[J]. *Journal of Analytical Chemistry*, 2010, 65(14): 1532–1536.
- [16] Leonard D S, Dobi A, Hall L J K C, Langford T, Slutsky S, Yen Y R. A simple high-sensitivity technique for purity analysis of xenon gas[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2010, 621(1–3): 678–684.
- [17] Juneja H S. Removal of Adsorbed Moisture and Organics from Surfaces and Nanostructures in Semiconductor Manufacturing [D]. Tucson: The University of Arizona, 2008.
- [18] Mitsui Y, Kambara H, Kojima M, Tomita H, Katoh K, Satoh K. Determination of trace impurities in highly purified nitrogen gas by atmospheric-pressure ionization mass-spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 1983, 55(3): 477–481.
- [19] Kambara H, Ogawa Y, Mitsui Y, Kanomata I. Carbon-monoxide detection in nitrogen gas by atmospheric-pressure ionization mass-spectrometry [J]. *Analytical Chemistry*, 1980, 52(9): 1500–1503.
- [20] Horning E C, Horning M G, Carroll D I, Dzidic I, Stillwell R N. New picogram detection system based on a mass spectrometer with an external ionization source at atmospheric pressure[J]. *Analytical Chemistry*, 1973, 45(6): 936–943.
- [21] Carroll D, Dzidic I, Stillwell R, Horning M, Horning E. Subpicogram detection system for gas phase analysis based upon atmospheric pressure ionization (api) mass spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 1974, 46(6): 706–710.
- [22] Dzidic I, Carroll D I, Stillwell R N, Horning E C. Comparison of positive ions formed in nickel-63 and corona discharge ion sources using nitrogen, argon, isobutane, ammonia and nitric oxide as reagents in atmospheric pressure ionization mass spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 1976, 48(12): 1763–1768.
- [23] Ketkar S N, Dulak J G, Fite W L, Buchner J D, Dheandhanoo S. Atmospheric pressure ionization tandem mass spectrometric system for real-time detection of low-

- level pollutants in air[J]. *Analytical Chemistry*, 1989, 61(3): 260–264.
- [24] Siefering K, Berger H. Improved apims methods . 1. Analysis of nonstandard contaminants in nitrogen and argon[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 1992, 139(5): 1442–1445.
- [25] Proctor C J, Todd J F J. Atmospheric pressure ionization mass spectrometry [J]. *Organic Mass Spectrometry*, 1983, 18(12): 509–516.
- [26] Bandy A R, Ridgeway R G, Mitchell G M. Negative ion atmospheric pressure ionization and selected ion mass spectrometry using a 63ni electron source, US 6,956, 206 B2 [P/OL]. 2005.
- [27] Scott J A D, Hunter E J, 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]. *Analytical Chemistry*, 1998, 70(9): 1802–1804.
- [28] 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]. *Journal of Vacuum Science & Technology A-Vacuum Surfaces And Films*, 1993, 11(4): 1593-1597.
- [29] Kambara H, Kanomata I. Determination of impurities in gases by atmospheric pressure ionization mass spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 1977, 49(2): 270-275.
- [30] Kato K, Wang L Z, Tomita H, Sato K. Determination of trace amounts of oxygen in high-purity nitrogen by atmospheric ionization mass-spectrometry [J]. *Bunseki Kagaku*, 1988, 37(8): 430–434.
- [31] 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]. *Journal of The Electrochemical Society*, 1994, 141(9): 2478–2482.
- [32] Mitsui Y, Irie T, Mizokami K, Kuriyama K, Nakano K, Nakamura Y. Quantitative-analysis of trace water in highly purified nitrogen gas by atmospheric-pressure ionization mass-spectrometer [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1995, 34:4991–4996.
- [33] Irie T, Mitsui Y, Iijima S, Mizokami K, Kuriyama K. A new atmospheric-pressure ionization mass-spectrometer for the analysis of trace gas impurities in silicon source gases used for semiconductor fabrication [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1995, 34:359–364.
- [34] 李畅开, 谌永华. 大气压离子质谱法测定高纯氮中痕量氧[J]. 低温与特气, 1997, 1): 49–52.
- [35] 李畅开, 谌永华. 用大气压离子质谱法测量高纯氮中的氧[J]. 现代计量测试, 1997, 5(2): 42–46.
- [36] 李畅开, 谌永华. 大气压离子质谱仪及高纯氮中二氧化碳的质谱分析[J]. 质谱学报, 1997, 18(4): 29–33.
- [37] Mitsui Y, Irie T, Okuhira H, Saiki A. Quantitative-analysis of trace hydrogen in highly purified nitrogen gas-using rapid reactions in atmospheric-pressure ionization mass-spectrometer [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1993, 32:2886–2891.
- [38] Kinoue T, Asai S, Ishii Y, Ishikawa K, Fujii M, Nakano K, Hasumi K. Direct determination of trace nitrogen dioxide by atmospheric pressure ionization mass spectrometry (apims) without conversion to nitric oxide [J]. *Environmental Health and Preventive Medicine*, 2000, 5(3): 97–102.
- [39] Shimosaka T. Highly sensitive method for trace gas analysis[J]. *Bunseki Kagaku*, 2008, 57(9): 715–740.
- [40] Hunter E J, Homyak A R, Ketkar S N. Detection of trace nitrogen in bulk argon using proton transfer reactions[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A—Vacuum Surfaces And Films*, 1998, 16(5): 3127–3130.

Atmospheric Pressure Ionization Mass Spectrometry and Its Application in the Analysis of Ultra High Purity Gases: A Review

ZHANG Ti-qiang, HU Shu-guo^{*}, HAN Qiao
(National Institute of Metrology, Beijing 100029, China)

Abstract: Ultra high purity (UHP) gases are very important in the manufacturing industry. As an example, in the semiconductor industry, the quality of electron gas directly affects the performance of semiconductor devices; a few parts per million of trace impurities in gases can reduce component store information in integrated circuits. Thus, challenges to the sensitivity of the analytical instruments and the analysis methods arise for detection of ultra-trace impurities. Atmospheric Pressure Ionization Mass Spectrometry (APIMS), which could ionize impurities under the atmospheric pressure conditions with high efficiency of ionization and sensitivity, becomes the most important instrument for the purity analysis of the UHP gases. APIMS is especially suitable for the analysis of trace impurities with a concentration below 10^{-9} mol/mol or even 10^{-12} mol/mol. Two ionization sources based on corona discharge and ^{63}Ni have been developed for APIMS, where the former is more commonly equipped. Quadruple rod is usually used as the mass filter. A sampling and dilution system, in which the components in standard gas can be diluted to far lower concentrations for calibration, is utilized in APIMS for analysis of UHP gases. The detection sensitivity of impurities of APIMS is quite suitable to the ionization modes. One of the main modes is charge transfer reaction, which is applicable to matrix and impurities with large different ionization energy. For example, most impurities in Ar and N_2 can be determined by this mode due to the high ionization energy of Ar and N_2 . And by adding H_2 , APIMS is also used for detecting N_2 in Ar. The third mode is the reaction of forming cluster ions, for which few applications have been reported. The mode could enhance the detection sensitivity of H_2O in matrix O_2 by detecting the ion of $\text{O}_2^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$. Based on these ionization modes, various detecting methods for different impurities can be designed to effectively detect trace or ultra-trace impurities. The sensitivity of APIMS is usually $10^4 - 10^6$ times higher than Electron Impact-Mass Spectrometry. As a result, APIMS is still irreplaceable in UHP gas analysis however, methods such as those required for the analysis of corrosive electronic special gases, should see an improvement in the sensitivity.

Key words: Atmospheric Pressure Ionization Mass Spectrometer (APIMS); charge transfer reaction; proton transfer reaction; ultra high purity gas analysis; research progress