

ガス粒子化-ガス交換技術を用いた ICPMS によるアルシンの直接分析

Gas to particle conversion-gas exchange techniques for direct analysis of arsine by ICPMS

応用化学専攻 高橋 康祐
TAKAHASHI Kosuke

1. 緒言

猛毒な気体であるアルシン (AsH_3) は、半導体製造に使用されるため、使用環境においてモニタリングする必要がある。一般的な AsH_3 の分析法は、インピンジャーを用いて酸溶液に捕集し、誘導結合プラズマ質量分析計 (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer, ICPMS) により測定する方法である¹。この手法は酸溶液に捕集するため、直接的な分析ではなく、時間を要する欠点がある。しかし、大気試料を ICPMS に直接導入すると、空気が妨害して ICP のプラズマを維持できない。そこで、気体成分のみを Ar ガスに置換するガス交換器 (Gas Exchange Device, GED) が開発され²、大気試料を直接 ICPMS に導入可能となった。しかし、GED は気体成分を全て Ar ガスに置換するため、 AsH_3 などの気体を分析することは不可能であった。そこで、金属ガスを粒子化するガス微粒子化装置 (Gas to Particle conversion Device, GPD) に着目³、GED と組み合わせることで、環境中の AsH_3 を粒子化して ICPMS により直接分析することが可能であると考えた。本研究では、GPD により AsH_3 が粒子化される割合及び GPD-GED-ICPMS における AsH_3 の直接分析法の確立を目的とした。

2. 実験

2-1. AsH_3 の作製

2% HCl 溶液を用いて希釈した 1, 10, 100 ppb As 標準溶液に、0.1% NaOH と 1.5% NaBH_4 の反応溶液をそれぞれ加えることで、水素化物発生法により AsH_3 を発生させた。また、10 ppm AsH_3 標準ガスをガスタイトシリンジによりテドラバックに 1.0, 2.5, 5.0, 7.5, 10, 100 ppb に希釈した。希釈に使用したガスは Ar ガスである。

2-2. GPD-GED-ICPMS の装置

GPD-GED-ICPMS の装置構成を図 1 に示す。 AsH_3 を分析する場合、まず GPD 内において、 AsH_3 と O_3 が反応して As_2O_3 の酸化物が生成する。同時に NH_3 と O_3 との反応により NH_4NO_3 も生成する。そして、 As_2O_3 が NH_4NO_3 に吸着し、As 粒子を生成する。この際、反応ガス (O_3 , NH_3) が GPD 内に残留するため、GED を用いて気体成分のみを Ar ガスに置換する。そして、As 粒子を ICPMS に直接導入し、測定する。

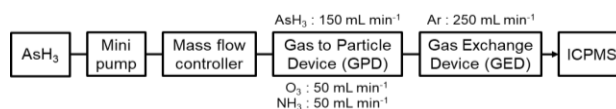


図 1. GPD-GED-ICPMS の装置構成

2-3. GPD に生成される As 粒子の粒径分布測定

水素化物発生法により発生した AsH_3 を GPD-GED に導入し、Ar 雰囲気下の As 粒子を生成した。そして、As 粒子をアンダーセン型ロープレッシャーインパクトに導入し、石英繊維フィルターを用いて粒径別 (0.06–12 μm) に捕集した。その後、As 粒子を捕集したフィルターを酸分解した。分解後の溶液を 0.1 M HNO_3 で 10 g に定容し、ICPMS により試料中に含まれる As を測定した。

2-4. GPD-GED-ICPMS による AsH_3 の分析

ガスタイトシリンジを用いて希釈した AsH_3 を直接 ICPMS に導入し、As を測定した。この操作は、 AsH_3 を Ar ガスで希釈しているため、ICPMS による直接分析が可能である。さらに AsH_3 を図 1 に示した GPD-GED-ICPMS に導入し、As を測定した。測定中の感度変化を補正するため、 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ガスを ICPMS に一定量導入し、Mo を内部標準元素として用いた。

3. 結果及び考察

3-1. GPD に生成される As 粒子の粒径分布

GPD により粒子化された As の捕集量及び質量分率を粒径別 (0.06–12 μm) に図 2 に示す。1, 10, 100 ppb の As 溶液において、粒径 0.14–0.22 μm , 0.22–0.32 μm , 0.32–0.51 μm , 0.51–0.72 μm , 0.72–1.2 μm の As 粒子の捕集量が多く、全粒径中の 89% を占めた。その中でも粒径 0.22–0.32 μm の As 粒子が最も捕集量が多く、全粒径中の 28% を占めた。したがって、GPD は AsH_3 の濃度に関係なく、粒径 0.14–1.2 μm の As 粒子を主に生成し、その中でも粒径 0.22–0.32 μm の As 粒子が最も生成されることが確認された。

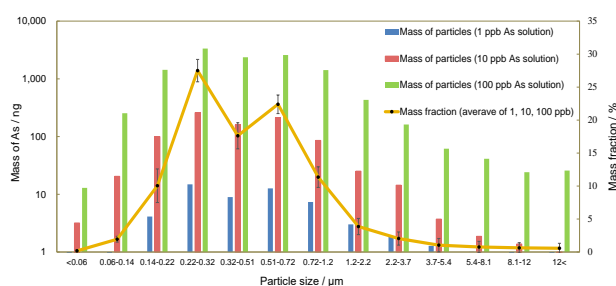


図 2. 各粒径の As の捕集量及び質量分率

3-2. GPD-GED-ICPMS による AsH_3 の分析評価

ICPMS と GPD-GED-ICPMS により測定した As の信号強度及び GPD により AsH_3 が粒子化された割合を表 1 に示す。まず、1.0, 2.5, 5.0, 7.5, 10, 100 ppb AsH_3 において、GPD-GED-ICPMS 及び ICPMS により測定された As の信号強度を比較した結果、各濃度共に同程度であった。したがって、1.0, 2.5, 5.0, 7.5, 10, 100 ppb AsH_3 の濃度において、GPD は AsH_3 を 93–104% 粒子化することが確認された。また、GPD-GED-ICPMS に導入した 1.0, 2.5, 5.0, 7.5, 10 ppb AsH_3 に対して As の信号強度を線形近似した結果、相関係数が 0.999 であった。したがって、GPD-GED-ICPMS は AsH_3 濃度に対して一定の As の信号強度を示すことが確認された。以上の結果より、GPD-GED-ICPMS は AsH_3 を直接的に定量することが可能であると考えられる。さらに、GPD-GED-ICPMS における検出下限と定量下限を算出した結果、検出下限は 6 ppt (19.2 ng m^{-3}) であり、定量下限は 22 ppt (70.4 ng m^{-3}) であった。日本産業衛生学会が定める AsH_3 の許容濃度は 10 ppb (32 $\mu\text{g m}^{-3}$) であるため⁴、本実験で用いた GPD-GED-ICPMS の検出下限及び定量下限はこの許容濃度を大きく下回った。この結果より、GPD-GED-ICPMS は健康面のために定期的なモニタリングが必要である職場環境

表 1. ICPMS と GPD-GED-ICPMS により測定した As の信号強度及び AsH_3 が粒子化された割合

Concentration of AsH_3 (ppb)	ICPMS	GPD-GED-ICPMS	Particle efficiency (%)
	Normalized intensity (-)	Normalized intensity (-)	
1.0	0.88 ± 0.02	0.90 ± 0.03	103
2.5	2.5 ± 0.1	2.5 ± 0.1	98
5.0	4.8 ± 0.1	5.0 ± 0.1	104
7.5	8.1 ± 0.2	7.5 ± 0.2	93
10	11.2 ± 0.2	10.7 ± 0.3	96
100	128 ± 3	132 ± 3	103

及び大気環境における AsH_3 を短時間で高感度にモニタリングする手法になり得ると考えられる。

4. 結論

GPD は AsH_3 の濃度に関係なく、粒径 0.14–1.2 μm の As 粒子を 89% 生成し、その中でも粒径 0.22–0.32 μm の As 粒子を 28% と最も多く生成した。また、1.0, 2.5, 5.0, 7.5, 10, 100 ppb AsH_3 において、GPD は AsH_3 を 93–104% 粒子化した。さらに、1.0, 2.5, 5.0, 7.5, 10 ppb AsH_3 において、GPD-GED-ICPMS は AsH_3 の濃度に対して As の信号強度が相関係数 0.999 として得られた。そして、検出下限は 6 ppt (19.2 ng m^{-3}) であり、定量下限は 22 ppt (70.4 ng m^{-3}) であった。したがって、GPD-GED-ICPMS は半導体製造工場やその周辺的生活環境において、 AsH_3 を直接的に短時間で定量することが可能であると考えられる。

引用文献

- (1) Haas, K. et al. *Anal. Chem.* **2000**, 72, 4205–4211.
- (2) Nishiguchi, K. et al. *J. Anal. At. Spectrom.* **2008**, 23, 1125–1129.
- (3) Ohata, M. et al. *Anal. Chim. Acta* **2015**, 891, 73–78.
- (4) 日本産業衛生学会 産衛誌 **2018**, 60(5), 116–148.

対外発表

- 1) 高橋康祐, 西田翔, 古田直紀: プラズマ分光分析研究会 2017 筑波セミナー, 2017, 茨城, ポスター発表.
- 2) 高橋康祐, 西田翔, 古田直紀: 日本分析化学会第 66 年会, 2017, 東京, 口頭発表.
- 3) Kosuke Takahashi, Tomohiro Ikeda, Naoki Furuta: SciX2018, 2018, Atlanta, USA, Poster.