

標準ガスの高感度測定法に関する調査研究

下坂 琢哉*

(平成16年11月1日受理)

A survey on highly sensitive gas analysis for standard gas preparation

Takuya SHIMOSAKA

1. 緒言

ガスの中で最も我々になじみがあるのは、大気や空気である。空気は、水と同様にそれほど意識はしていないが生きて行くには必要不可欠であり、成人は1日で約15m³、重さにして約18kgもの量を呼吸により取り込んでいる¹⁾。そのため、空気中の有害物質は微量であっても健康に危害を及ぼし、古くは自動車や工場からのNO_x、SO_x、近年ではシックハウスに代表される揮発性有機化合物（VOC）などが問題となってきた。

また、ガスは工業などでよく使われている。例えば、酸素ガスは、製鉄時の助燃剤や鉄鋼中の炭素の除去・医療などに、窒素ガスは主に不活性雰囲気を作るパージガスとして使用されている。特に半導体産業では、高精細化・高集積化への進歩が著しく、高純度で水分などの妨害成分の少ないガスが要求されている。

これらの有害成分や妨害成分が、規定値を満たしていることを正確に測定しなければならないが、そのためには、ゼロ点を補正するための不純物を含まないゼロガスによるゼロ点校正と、ある濃度に調製された濃度標準ガス(校正ガス、スパンガス)による測定機器の感度校正を行う必要がある。上記のように近年の健康に対する意識の高まりや半導体産業などの発展につれ、測定機器の正確な校正が必要となり、より標準ガスの重要性が増すとともに、より低濃度での測定が求められるため、不純物濃度がより低いゼロガスやより低濃度の濃度標準ガスが求められ、高感度な測定法の重要性が増している。

測定の質を保証するためや国際的な商取引では、普遍的な物理量に基づき標準ガスの濃度値を決定すること、すなわちSIにトレーサブルに値をつけることが求められる。そのためには、例えば、二酸化炭素標準ガスにお

る凝縮気化法などの一次標準測定法で値付けを行うことが考えられるが、一次標準測定法で高純度標準ガスの純度や濃度標準ガスの濃度を十分な精度で測定することは、一般的には困難である。そのため、原料となる高純度ガスや希釈ガスである高純度窒素ガスの純度の値付けにおいては、ガス中の不純物を同定・定量し、それらの値を100%から引いて純度を決定する差数法により値付けがなされている。濃度標準ガスにおいては、原料ガス・希釈ガスを、質量比混合法²⁾・静的体積比法³⁾・動的体積比法(流量比混合法・パーミエーションチューブ法など)⁴⁾により定量的に希釈し、その希釈比率から濃度の値付けが行われるのが一般的であり、この場合にも元をたどれば差数法により決定された純度から値が付けられていることになる。

以上のように、高純度標準ガス・濃度標準ガスのどちらにおいても、その濃度値は差数法による純度決定、すなわち高純度標準ガス中の不純物の定量結果に帰するため、不純物を高感度に測定することは重要である。特にゼロガスおよび希釈ガスとして用いられる窒素・空気などのガスは、前述したようにより低濃度な濃度標準ガスが求められてきているため、これらのガス中の不純物をより高感度かつ正確に測定することが必要である。

ゼロガスおよび希釈ガスについての規格は、日本工業規格⁵⁾により定められ、その中に不純物についての分析法が規定されている。しかし、2002年版の規格と1990年版⁶⁾とを比べると、窒素酸化物・二酸化炭素などの定量下限値がより低濃度まで広がっていることから分かるように、測定法は年々向上しているし、当然のことではあるが2002年版においても十分に最新の分析法を網羅しているわけではない。また、その他の純ガスについては残念ながら日本工業規格などによる規格は無い。そこで、これらの新たな計測手法の現状を調べ、高純度ガス中に存在する不純物を高感度に測定する手法を主点として調

* 計測標準研究部門 有機分析科

査研究を行う。我々の研究室では、窒素・酸素・アンモニアガスの高純度標準ガスを開発予定であり、これらの高純度ガス中に存在する不純物の高感度測定法に焦点をあてて調査をした結果について報告する。

ガス製造会社のカタログによると、窒素・酸素・アンモニアの高純度標準ガス中の不純物としては、窒素・酸素・メタン・一酸化炭素・二酸化炭素・アルゴン・水分などが挙げられている。複数の不純物を同一の測定系・条件で測定できる手法もあるが、一般的にはそれぞれの不純物により異なるので、この報告では不純物ごとに調査した結果を述べていく。

測定法の特性の中で感度は特に重要であり、この報告では少なくとも $\mu\text{mol/mol}$ 以下の感度を有している測定法だけに絞った。また、標準ガスは、ポンペで供給されるが、

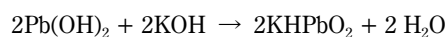
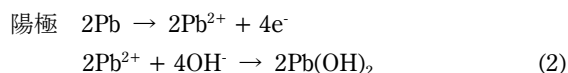
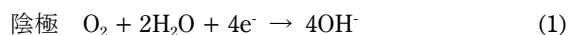
- ① 一般的には個々のポンペに値を付けていくためポンペ内のガスを多量に消費することはできない。
- ② その値に対する不確かさを求めるために測定を数回繰り返す必要があり、一般的な測定よりも多くの試料を消費する。
- ③ 測定用セル・配管などのガスの置換にも試料は消費される。特に、水分などの吸着性の強い成分は、配管・バルブなどの壁面への吸着が平衡に達するまでに非常に長い時間が掛かり、試料量が多くなってしまう。

などの理由により、必要とする試料量も重要な特性である。したがって、試料の消費量がポンペの内容量に対して十分小さくない可能性がある測定法については、試料量についても述べることにした。

最後に、調査結果を踏まえて、開発予定の高純度ガス（酸素・アンモニア・窒素）中の不純物測定法の候補を比較・考察し、今後の方針を述べる。

2. 酸素

窒素中の酸素を高感度に測定する手法としては、ガルバニ電池式の手法が良く用いられている。この方法では、水酸化カリウムや塩化カリウムの水溶液に溶け込んだ酸素を、以下の電気化学反応式にしたがって発生する電気量を測定して、酸素濃度を定量する⁷⁾。



ハーシェ式の場合は溶液中に直接ガスをバブリングさせ

ることにより、隔膜式の場合はテフロン膜などの隔膜を通してのガスの拡散により、溶液中に酸素を溶け込ませる。市販されているハーシェ式の酸素計の検出感度は、カタログ値で 20pmol/mol と非常に高感度である⁸⁾。この方式では、溶液に直接試料ガスを吹き込むために溶液が蒸発しやすく、溶液を足さなければならず精度が劣化する原因となる可能性がある。また、どちらの方式でも、(2)式に示されるように陽極側が次第に消耗するため、定期的に電極を交換する必要がある。これに対して、Delta F社の酸素計では、基本構造は隔膜式であるが、消耗が起こる陽極での反応はちょうど(1)式の逆の反応が起こる。



陽極では、上式の反応しか起こらないため、電極が消耗せず長期の連続使用が可能である⁹⁾。この装置の検出下限は、上述したハーシェ式の装置より若干悪く、カタログ値で 75pmol/mol 、精度は3%である。

ガルバニ電池式では、溶液中に酸素が溶解することが必要なために、応答速度があまり速くはないことが問題であったが、%オーダーを測定する医療用の酸素計では、テフロン製酸素透過膜に50nmの金薄膜を蒸着し、200msec以下の応答速度を実現している¹⁰⁾。しかし、高感度酸素計では、それほど応答速度は速くない。例えばDeltaF社の酸素計のカタログ値では、酸素濃度を瞬間に増加させた時、指示値が最終の飽和値の90%に達するまでに約20秒かかる。標準ガス測定の場合には精度も要求されたため、ほぼ100%に達する必要がある、少なくともさらに数倍以上の時間が掛かる。この装置での流量は、1L/minであるので、一回の測定で少なくとも2~3Lが必要である。この量は、10Lポンペの内容量（標準状態で約1000L）に比べると多量ではないが、測定を数回行うこと、酸素以外の他成分の測定も行うことを考えると、十分に少量であるとは言えない。

窒素中の酸素を非常に高感度に測定した報告としては、大気圧イオン化質量分析法(APIMS)を用いた例がある¹¹⁾。APIMSは、試料ガスをほぼ大気圧下でイオン化し質量分析計に測定する手法であり、その特徴は、放電によるイオン化に続くペニングイオン化過程にある。まず、試料をマトリックスガスごと放電によりイオン化する(Fig.1(a)→(b))。マトリックスガスのイオン化ポテンシャルが測定対象成分よりも高い場合、ペニングイオン化により電荷がマトリックスガスから測定対象成分に移る(Fig.1(b)→(c))。このイオン化効率が非常に高いので高感度な測定が可能であり、希ガス中の不純物測定の場合、その検出下限は数 10pmol/mol である。

数 10pmol/mol という極低濃度測定の場合は、検出法の

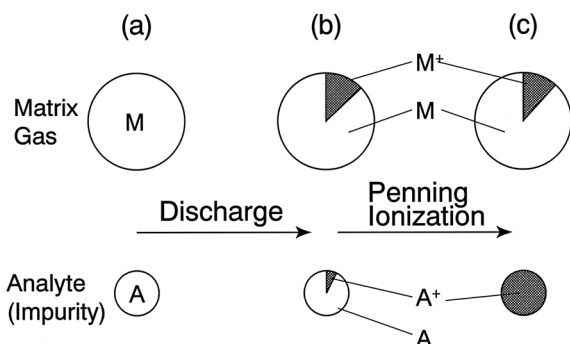


Fig. 1 Illustration of ionization process of APIMS. Matrix gas and analytes are ionized by corona discharge, and then most of the analytes are ionized by Penning ionization process.

高感度化だけではなく、ゼロガス・希釈ガスの精製¹²⁾、配管・バルブなどからの不純物の混入を防止することが必要となる。nmol/mol以下の測定を行えるように設計されている文献¹¹⁾の測定装置には以下の特徴がある。まず、ポンプによるnmol/mol以下への希釈は困難であるので、流量制御装置を用いてオンラインで1段階あるいは2段階希釈が行える。その希釈率は60倍～600,000倍まで変えられ、希釈率の最大誤差は12%である。希釈ガス・ゼロガスはゲッタータイプの精製器により不純物を除去して供給される。水分の配管・バルブなどの部品内面への吸着は、酸素ガス不導体化処理や配管システムを150℃の温度で加熱処理することにより防止し、窒素ガス・アルゴンガスを流したときの水分のバックグラウンドを30～70pmol/molに抑えている。また、アルゴンガスなどで窒素と同分子量である一酸化炭素を同時に測定するために、三連の四重極型質量分析部を備え、二番目の質量分析部でさらにイオン化を行える構造となっている。この装置を使い、窒素中の酸素をAPIMSで測定することにより、40pmol/molの検出限界を達成している。

アンモニア中の酸素を測定した報告例は非常に少なく、SEMICON West 2002で報告された例¹³⁾のみであった。この報告例では、ガスクロマトグラフィー (GC) により各不純物成分を分離し、主成分のアンモニアをバックフラッシュにより除去後、放電型のヘリウム光イオン化検出器 (PID) で検出している。Fig.2にPIDの原理図を示す。ヘリウムがコロナ放電により二量体になり、もう一端から導入された試料と混じり合う。二量体となったヘリウムが単量体に戻るときにエネルギーの高い光子 (13.5eV～17.7eV) を放出し、この光子により試料がイオン化される。そのイオンが集電極 (Collection Electrode) に捕捉され電流量により定量される。放出される光子のエネルギーが非常に高いため、H₂, N₂, O₂, Ar, CO, CO₂, CH₄な

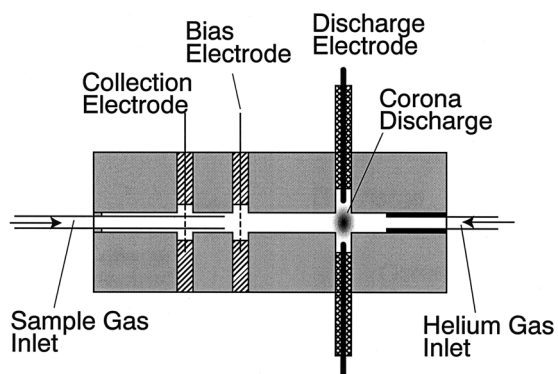


Fig.2 Schematic illustration of Helium discharge ionization detector.

ど多種類の成分を数nmol/molの感度で検出できる¹⁴⁾⁻¹⁷⁾。

試料中の酸素量は微量であり、配管・バルブ・検出器などの壁面に吸着、あるいは反応により消費され、濃度が過小に評価されることがある。これを避けるために、文献¹³⁾ではあらかじめキャリアガス中にアンモニアガスに含まれると推測される濃度以下の微量の酸素を混ぜ、管壁・バルブへの吸着を飽和させることにより¹⁸⁾、微量の酸素量の測定をおこなっている。酸素とアルゴンの分離は達成されていないが、そのピークから見積もられた検出限界は、1.2nmol/molであった。

3. アルゴン・窒素

アルゴン・窒素は、化学的に不活性であり、化学反応を利用した検出法が無い。したがって、PIDのような様々な物質に対して感度がある汎用検出器で測定する必要があり、基本的にGCにより分離後検出しなければならない。窒素とアルゴン、窒素と酸素の分離は困難では無いが、酸素とアルゴンの分離は、それらの量が同程度の場合でも分離することは容易ではない^{19),20)}。さらに、主成分ガスは不純物成分であるアルゴン・窒素よりも圧倒的に多量に存在するために、巨大な主成分ピークに妨害されてしまい不純物成分の測定はより困難となる。以上の理由から、アルゴン・窒素を測定する場合は、主成分ガスを除去した後に分離・測定を行うか、あるいは、測定に時間は掛かるがカラム温度を下げて分離をし、測定を行う必要がある。

著者が調べた範囲では、Kucharczykらが最初に酸素を除去してアルゴンを測定した²¹⁾。彼らは、空気を試料として、水素ガスを試料ガスに導入しパラジウム触媒により試料中の酸素を水に変換して除去した。検出下限についての記述は無いが、検出器が熱伝導度検出器 (TCD)

であり、せいぜい数十 $\mu\text{mol/mol}$ であると思われる。Lasaらは、パラジウムを含む数種類の触媒について検討し、NiOを触媒として空気中の酸素を除去した²³⁾。この例でも検出器はTCDであり、S/N=2の時の検出下限は120 $\mu\text{mol/mol}$ (試料量: 1 cm^3)であった。

酸素を吸着により除去する方法としては、酸素が銅と反応して一酸化銅になる反応を利用した報告例がある^{23), 24)}。この例では、酸素ガス中のアルゴン・窒素を光イオン化検出器により測定し、その検出下限はそれぞれ30 nmol/mol , 40 nmol/mol であった。他の希ガスについても検出を行っており、ネオン・クリプトン・キセノンの検出下限は、3.8 $\mu\text{mol/mol}$, 10 nmol/mol , 10 nmol/mol であった。アルゴン・窒素の濃度が2 $\mu\text{mol/mol}$ の試料を用いて13回測定を行ったときの繰り返し再現性は、それぞれ1.65%, 2.85%であった。また、銅は、 $\text{CuO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$ の反応により再生を行っている。製品としては、VICI社からゲッターリングを利用した除去装置が出ており²⁵⁾、PIDとつなげることにより数十 nmol/mol 程度の測定が可能であると思われる。ただし、GCで酸素とアルゴンの分離を行わないので、定期的に酸素が十分に除去されていることを他の手法で確認する必要がある。実際には確認するのが困難であることも考えられ、その場合には、酸素を除去する手法は、巨大ピークを小さくし分離をしやすくする手法として利用することも考えられる。

P. E. Maroulisらは、酸素中のアルゴンをカルシウム型ゼオライトを固定相として分離しPIDで測定している^{26), 27)}。検出下限は報告されていないが、完全分離が達成されているので数 nmol/mol ~数十 nmol/mol であると思われる。この固定相の調製法には、カルシウムイオン型ゼオライトにするために100 $^{\circ}\text{C}$ のカルシウム水溶液に2~48時間、ヘリウムガスを流しながら673Kで24時間、一旦室温に戻した後合成空気を流しながら523Kで1.5時間の加熱が必要である。したがって、この手法では測定を始める準備に数日間掛かる問題がある。

文献(23), 28)では、窒素中のアルゴン・ネオン・クリプトン・キセノンを、窒素を除去後PIDで測定している。主成分である窒素は約150 $^{\circ}\text{C}$ に加熱したチタン/マンガン系の水素吸蔵合金 ($\text{Ti}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{Mn}_{0.8}\text{CrCu}_{0.2}$)により除去しているが、窒素吸着時にこの合金から水素が出てしまう。これを除去するためにさらにカルシウム系水素吸蔵合金により吸着・除去しPIDで測定している。その反応機構は不明であるが、以下の反応式にしたがって吸着されていると推定している。



また、この除去剤は、水素・ヘリウムによるページ・真

空引きにより再生でき、オンラインでの再生処理が可能である。窒素中のアルゴン・ネオン・クリプトン・キセノンの検出下限は、それぞれ80 nmol/mol , 3.7 $\mu\text{mol/mol}$, 30 nmol/mol , 90 nmol/mol であった。また、アルゴン・クリプトン・キセノンの濃度がそれぞれ15.4 $\mu\text{mol/mol}$, 2.79 $\mu\text{mol/mol}$, 2.32 $\mu\text{mol/mol}$ の試料を13回測定したときの繰り返し再現性は、それぞれ、0.5%, 0.83%, 1.78%であった。

非常に高感度な測定法であるAPIMSにより窒素中のアルゴンを測定した例¹⁴⁾があるが、その検出限界は2 $\mu\text{mol/mol}$ であり、文献(23)の結果よりも良くなかった。その理由は、窒素のイオン化ポテンシャル (15.58eV) がアルゴン (15.76eV) よりもよりも低いためであり、窒素中のアルゴンの測定にはやはり何らかの分離が必要である。

同様な理由により、酸素 (12.07eV) 中の窒素をAPIMSで高感度に測定するのは困難である。そこで、S. N. Ketkarらは、試料に水素を混ぜ、水素イオン移動により窒素をイオン化して検出することを試みている²⁹⁾。窒素の水素イオン親和性 ($E(\text{N}_2) = 118.2\text{kcal/mol}$) は、酸素 ($E(\text{O}_2) = 100.9\text{kcal/mol}$) よりも高いので、放電で生成する O_2H^+ 中の H^+ は窒素に移り N_2H^+ が生成し(プロトン移動反応)、これを検出した。実際には、爆発限界を超えないようにするためにアルゴンで希釈されているが、検出下限=1.2 nmol/mol を得た。

アンモニア中のアルゴン・窒素の測定例は見つからなかったが、上述したようなバックフラッシュによる除去後、あるいはアンモニアの沸点 ($\text{bp}_{101.3\text{kPa}} = -33.48^{\circ}\text{C}$) ³⁰⁾ は比較的高いので、クライオスタットなどにより除去後、PIDなどの検出器で測定することにより可能であると思われる。

4. メタン・一酸化炭素・二酸化炭素

メタンの測定には、一般的にGCで分離後水素炎イオン化検出器 (FID) がよく使われる。その原理は単純であり、水素炎中にカラムから有機成分が導入されると有機成分がイオン化され、水素炎側と検出器間に電圧が掛けられているためそのイオンにより電流が流れ、この電流量の変化により検出・定量される。感度は一般的にはsub- $\mu\text{mol/mol}$ 程度であるが、B. Ryulらは、窒素中のメタンをGC-FIDで測定し、注入量1 mL で2.4 nmol/mol の検出限界を達成した³¹⁾。一酸化炭素・二酸化炭素は、水素と共にNi系の触媒に通しメタンに還元することで、FIDで測定できる。しかし、酸素・空気中のこれらの成分を測

定する場合は、触媒などに残存する炭素と酸素が反応して一酸化炭素が生成し、ついで触媒によりメタンに還元されピークを与えてしまうので、酸素とこれらの成分をGCで分離することが必要となる。M. Kaminskiらは、一酸化炭素と酸素を分離後、酸素をメタン変換器を通さないようにバイパスして、空気中の一酸化炭素などを測定した。そのときの一酸化炭素・二酸化炭素・メタンの検出限界は、 $0.13\mu\text{mol/mol}$ 、 $0.11\mu\text{mol/mol}$ 、 $0.23\mu\text{mol/mol}$ であった³²⁾。

メタン・一酸化炭素・二酸化炭素は、温室効果ガスとして注目されていることから分かるように赤外領域に強い吸収を持ち、分光計測法により高感度な検出が可能である。例えば、単純にレーザーを光源として吸光度測定を行った場合でも、大気圧下・光路長15mで、検出下限は約 150nmol/mol であった³³⁾。

赤外光の吸収を利用しさらに高感度にする手法には、キャビティリングダウン分光法（超長光路長吸収分光法, CRDS）、光音響分光法（PAS）がある。CRDS法は、高反射率の鏡の間（つまり、レーザーで用いられるCavity）を光が多重反射し、実質的な光路長が数km以上になることを利用した手法である³⁴⁾⁻³⁷⁾。その原理をFig.3に示す。まず、パルス発振のレーザー光を用いるか、あるいは連続発振のレーザー光を音響光学変調器（AOM）によりパルス状とする。1パルスがキャビティに入射すると、鏡での吸収が非常に小さいためそのパルス光は鏡間を多重反射する。その一部は右側から出射し検出され、その出力は時間と共に指数関数的に減少する（Fig.3グラフ中の点線）。キャビティ内にレーザー光を吸収する試料があると、一往復での吸収量は小さいが多数回反射するためその吸収量は大きくなり、出射する光の強度の減少が速くなる（Fig.3グラフ中の実線）。この時の光検出器の応答 $I(t)$ は、以下の式で表される。

$$I(t) = I_0 \exp \left\{ - \left[(1-R) + \varepsilon(\lambda)CL \right] \frac{tc}{L} \right\} \quad (5)$$

ただし、 I_0 は $t=0$ の時の光強度、 R は鏡の反射率、 ε は単位長さ単位濃度あたりのモル吸光係数、 λ はレーザーの波長、 C は濃度、 L はキャビティの長さ、 c は光速である。この式より、途中は省略するが、出力が $1/e$ になる時間を減衰時間 τ とすると、濃度 C と τ の間には以下の関係がある。

$$C\varepsilon(\lambda) = \frac{1}{c} \left\{ \frac{1}{\tau_1} - \frac{1}{\tau_0} \right\} \quad (6)$$

ただし、 τ_1 、 τ_0 はそれぞれ、濃度が C 、マトリックスガスだけの時の減衰時間である。レーザーの波長を変えなが

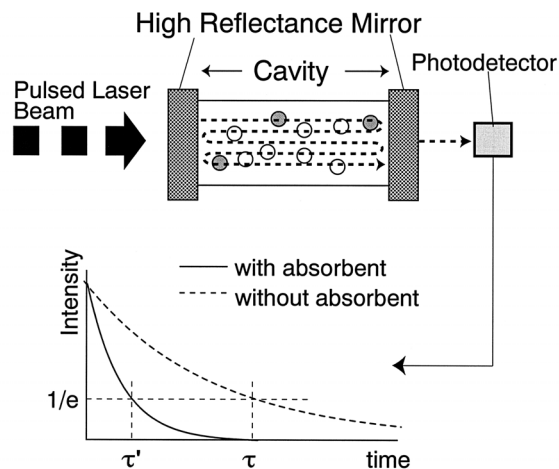


Fig. 3 Illustration of the principle of CRDS. Filled circles in the upper figure represent analytes, or molecules which absorb the incident laser beam, and open circles represent matrix gas which does not absorb the beam.

ら減衰時間を測定することにより、吸収スペクトル $(C\varepsilon(\lambda))$ を測定できる。濃度は、減衰時間の逆数と直線関係にあり、減衰時間から濃度を求められる。濃度と減衰時間は、(6)式に示されるように簡単な関係であり、純ガス中の不純物のモル吸光係数は多くの場合既知であるので、CRDSには検量線を求めなくても減衰時間のみから濃度の概算値を推定できる特徴がある。

CRDSでメタンを測定した例としては、文献³⁸⁾があり、レーザー光強度 $120\mu\text{W}$ 、波長 $1.65\mu\text{m}$ 、キャビティ長 45cm 、1気圧下で、検出限界は 52nmol/mol であった。製品としては、Tiger Optics社から発売され、検出下限のカタログ値は 2nmol/mol である³⁹⁾。

PASは、光熱変換分光法の一つであり、吸光度法やCRDS法と異なり、入射した光の強度に信号強度が比例する。したがって、強いレーザー光を用いることにより高感度な測定が可能であり、1970年代において、すでに検出限界は吸光率で $10^{-9} \sim 10^{-10}\text{cm}^{-1}$ 、濃度で nmol/mol 以下（エチレン、メタノール、一酸化窒素）に達し⁴⁰⁾⁻⁴²⁾、現在もガス分析への応用例が報告されている⁴³⁾⁻⁴⁶⁾。PASの原理をFig. 4に示す。試料が光を吸収すると一旦励起されるが、無輻射失活により熱に変換される。その熱によりレーザー光の近傍の温度が上昇し膨張する。次に、レーザー光をチョッパーなどにより遮ると、熱拡散により温度が減少し収縮する。レーザー光の断続を繰り返すと膨張・収縮を繰り返し、粗密波、すなわち音波が発生する。それをマイクロフォンで検出し、ロックインアンプにより同期検波する。信号強度は、濃度・レーザー光強度に

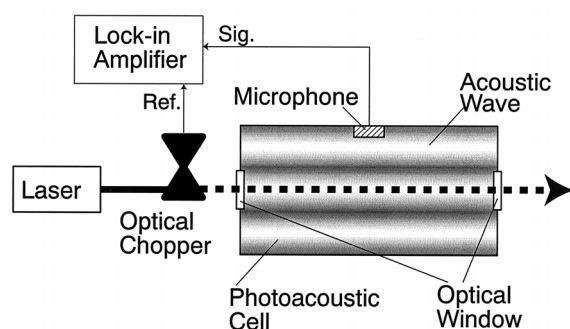


Fig. 4 Schematic illustration of principle of PAS. A pulse of the excitation beam makes an acoustic wave, and successive pulses makes sound whose frequency is the same as that of the modulation frequency by the optical chopper.

比例し、より高強度のレーザーほど高感度測定に有利である。また、光音響セル内での音波の共鳴（ヘルムホルツ共鳴）時には感度が飛躍的に増大するので、一般的にはその条件に合うように変調周波数をあわせる。実際、レーザーとしては非常に弱い1mWの出力でも、このヘルムホルツ共鳴を用いることにより、1気圧空气中、光路長が10cmの条件で、検出下限は吸光度で 8×10^{-6} 、濃度で $0.3 \mu\text{mol/mol}$ を達成している⁴⁷⁾。

S. T. Persijnらは、光音響セルをCOレーザーのキャビティ内に置き、大気圧下のメタン・エタンを測定している⁴⁸⁾。COガスレーザーは非常に強力なレーザーであり、キャビティ内で数W以上の強度がある。したがって非常に高感度な測定が可能であり、エタンでは、1気圧空气中、14cmの光路長で 0.5nmol/mol の検出限界を、メタンでは同条件で数 nmol/mol の検出限界を達成した報告例がある。また、F. Kühnemannらは、40mWの出力のOPOレーザー（ $\lambda = 3.34 \mu\text{m}$ ）でエタンを測定し 0.54nmol/mol の検出下限を達成している⁴⁹⁾。COガスレーザーの発振線の波長は変えることができないため、必ずしも測定したい試料の最大吸収波長と一致しないが、OPOレーザーは発振波長を連続的に変えることができるので、試料の最大吸収波長に励起光波長を一致させることができる。その結果、出力では数十分の1でもCOレーザーを用いた場合と同程度の検出限界が達成できた。PASの市販の計測器としては、例えば、オムニセンス ジャパン社・Innova社がある^{50), 51)}。

一般的に赤外領域に吸収線がいくつかあるので、マトリックスガスからの妨害があっても選択することができる場合が多いため、分光法によるこれらの計測は比較的多様なマトリックスガスに対して応用できる。また、光の吸収を利用しているのでその応答性は非常に速い特徴

がある。分子の吸収線は、10kPa程度の低圧化では圧力効果による吸収ピークの広がり小さくなり、 0.1cm^{-1} 程度吸収波長が異なる同位体のピークが分離する。CRDSやPASではレーザーが用いられるが、レーザーは非常に単色性に優れるため、それぞれのピークを別々に測定できる⁵²⁾。精製ガスは、その精製過程で質量差により質量分別効果を受け、その分子量が変化する可能性⁵³⁾があるが、CRDSやPASによりマトリックスガスの同位体比を決定することで、分子量の算出に利用できる可能性がある。

分子スペクトルは、圧力効果により吸収ピークが広がり、マトリックスガスや他の不純物からの妨害を受けやすくなることや、モル吸光係数が数分の1に低下する。また、マトリックスガスとの分子間相互作用によりスペクトル強度が変化する可能性がある。したがって、CRDSやPASにより定量する時は、後述するFT-IRなどによりスペクトルを測定して圧力効果やマトリックス効果の影響を検討した後、定量することが必要である。

APIMSで酸素中のメタン・二酸化炭素を測定する場合、酸素の方がメタン（12.51eV）・二酸化炭素（13.77eV）よりもイオン化ポテンシャルが小さいため、そのままでは高感度な測定はできない。水素イオン親和性は酸素よりもメタン・二酸化炭素の方が高い（ $E(\text{CO}_2) = 130.9 \text{kcal/mol}$, $E(\text{CH}_4) = 132 \text{kcal/mol}$ ）ことを利用し、酸素中の窒素測定の時と同様に水素を添加することで、メタン、二酸化炭素に対してそれぞれ 0.5nmol/mol , 0.3nmol/mol の検出限界を得ている²⁹⁾。

GC-MSによる例としては、R. I. Talasekらの報告がある。彼らは、GCにより分離後、酸素・窒素などをバックフラッシュにより除去し、メタン・二酸化炭素・一酸化炭素を測定した⁵⁴⁾。試料導入量 0.2mL 、イオン化法は電子イオン化法で、メタン・一酸化炭素・二酸化炭素の検出限界は、それぞれ 49.6 , 19.7 , 0.98nmol/mol 、相対標準偏差は、それぞれ 4.1 , 5.6 , 2.0% （ $n=5$ ）であった。

5. 水分⁵⁵⁾

水は非常にありふれた物質であり、大気中にも水蒸気として含まれているため、ガスの製造過程・容器詰め過程・使用過程などあらゆる段階で混入しやすい。半導体用ガスには反応性のガスも多く、水と反応するためその除去およびその確認は重要である。

水は、メタンなどと同様に赤外領域（ $1900 - 1300 \text{cm}^{-1}$, $3900 - 3600 \text{cm}^{-1}$ ）に強い吸収を持つので、前述したCRDSやPASなどの分光手法により高感度に測定することができる。また、他のガス種には無い特性、例えば吸着性・

高沸点性・電気化学的反応性などを利用した測定法もあるし、MSによる高感度測定例もある。

赤外における分光的手法としては、まずフーリエ変換赤外分光法 (FT-IR) が挙げられる。FT-IRは、回折格子により光を分散させる代わりに、試料からの赤外光、あるいは試料に入射する赤外光を光干渉計にいれ、出てくる光の強度を可動鏡の移動距離の関数として測定し、そのフーリエ変換によってスペクトルを得る方法である。干渉計の移動ミラーはレーザー光を用いて精度良く制御されているため、分散による方法よりも波長に対しての精度が高く、その結果、高繰り返し測定が可能となりS/Nが分散型の赤外吸収法よりも高い⁵⁶⁾。しかし、それでもガス中の微量分析には感度が足りないため、数m~100m程度の多重反射型の長光路長セルが必要である。Fig. 5に、良く用いられる2種類の多重反射型長光路長セルを示す。White Cell (Fig. 5(a))は、反射回数を選択でき光路長を変えられるので、その都度最適な吸光度で測定できるが、その反面光路の調製が難しい。それに対して、Herriot Cell^{57),58)} (Fig. 5(b))は、光路の調製は比較的容易であるが、反射回数は固定であるため、セルの感度を変えることはできない。どちらのセルでもその容量は2L前後あり、測定時には湿式分析時の共洗いに相当するガスの充填・排気の操作を何度か繰り返す必要があり、また、不確かさを求めるために測定自身を数回繰り返すことを考えると、これらのセルを用いた時の消費量は十分に小

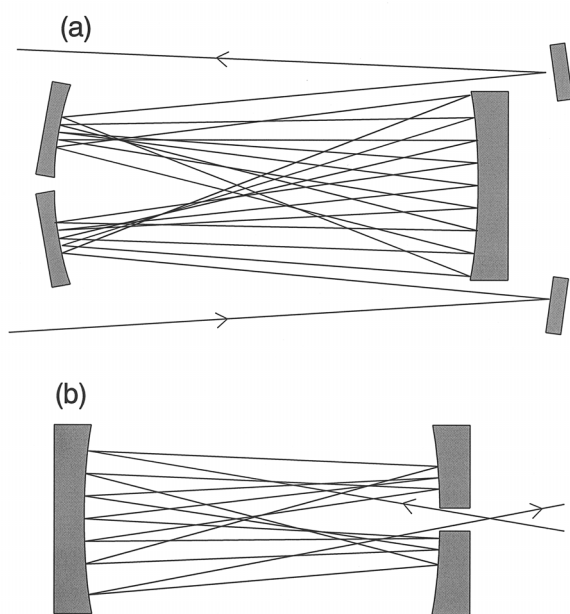


Fig.5 Illustrations of two kinds of multi-pass cell. (a): White Cell, (b): Herriot Cell.

さいとは言えない。さらに、数10nmol/mol以下の水分の測定時は、セル内壁などに吸着した水分と平衡に達するのに非常に時間が掛かり、より試料を消費する原因となるので、吸着防止処理や加熱処理などが重要になる。

FT-IRは、光の吸収量を見ているため、セル以外の光路から水蒸気をなくす必要がある。これに対しては、乾燥窒素などによるパージを行うか真空にするのが一般的であり、特に高感度な測定時は 10^{-2} Pa以下の真空にする必要がある。波長分解能は高いほど他の成分からの妨害が無くなり応答の直線性が上がるが、それだけ走査回数を増やさなければならず、測定時間が掛かり、これがノイズの原因となる。現実的には、 $2\sim 4\text{cm}^{-1}$ の分解能で良く^{59), 60)}、感度の点に置いては非常に高級なFT-IR装置に備わっている高分解能性は必要ではない。

FT-IRにより、窒素中・アンモニア中の微量水分を測定した例がある。窒素を測定した例ではその検出限界は10nmol/molであり、塩化水素・臭化水素中の微量水分測定も試みている⁵⁹⁾。アンモニアの場合、 $1300\text{-}1900\text{cm}^{-1}$ の領域はアンモニアとの分光干渉があるため使えない。干渉の小さい $3682\text{-}3988\text{cm}^{-1}$ の領域を用いて高感度測定を試みた例では、検出限界として10nmol/molが得られている。

波長可変ダイオードレーザー分光吸収法 (TDLAS) は、光の周波数を変調することにより、より微小な吸光度変化を測定できるようにする手法である^{61), 62)}。その原理をFig. 6に示す。入射するレーザー光の波長、すなわち周波数をFig. 6に示すように変調し、試料ガスを満たした多重反射セルに入射する。セルから射出した光は試料ガスにより吸収されるが、変調されているために吸収量は時々刻々変化し、光検出器の出力もそれに合わせて変動する。その出力にはノイズが含まれているが、変調周波数 f 、あるいはその2倍波 $2f$ を用いてロックインアンプなどにより位相敏感検波することによりノイズ成分を効果的に除くことができ、高感度に検出することができる。 $2f$ でのノイズ成分が少ないため、一般的には $2f$ で位相敏感検波の方がS/Nが向上する。また、CRDSやPASと同様にレーザーを光源としているので、TDLASにより同位体比測定が可能である^{63), 64)}。

TDLASには、変調周波数がkHzオーダーのWavelength-Modulation Spectroscopy (WMS)と、数100 MHzのFrequency-Modulation Spectroscopy (FMS)がある。WMSの場合は、変調周波数が数kHzであるために、レーザー自身のノイズによって検出限界が決まる。一方、FMSの場合は、数百MHzの帯域ではレーザーのノイズが小さいので、検出器の性能によって検出限界が決まるが、帯域

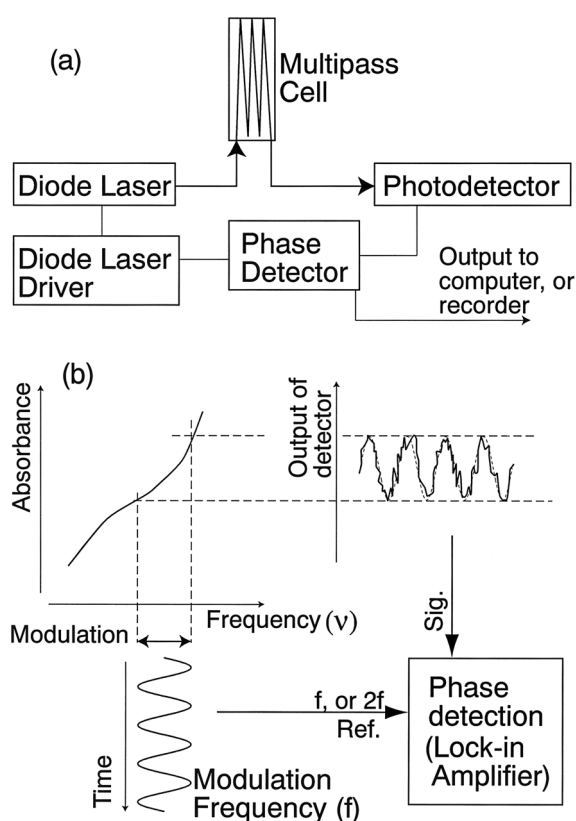


Fig.6 Principle of TDLAS. As an incident laser beam is modulated at frequency f , and output of a photodetector also fluctuated at the frequency. Phase detection system, or a lock-in amplifier eliminated effectively noise in the output of the photodetector, and then TDLAS is highly sensitive.

が数百MHzの高速検出器が必要である。この問題を避けるために、わずかに周波数のことなるレーザーを二台用い、その差周波数のビートを同期検波する手法も開発されている。

R. S. Inmannらは、窒素中、および塩化水素中の水分をTDLASにより測定している⁶⁵⁾。ヘリオット型のセル(光路長=9m)を用い、ガス圧は約4kPa、波長6863.9456nm、変調周波数1MHzの条件で、10nmol/molおよび63nmol/molの検出下限を得た。ただし、35nmol/molでの繰り返し再現性(2σ)は、0.4nmol/molであり、検出下限を押し上げているのは主に彼らが用いたゼロガス中の水分にあると思われる。また、フローセルとして用いた時の応答速度についても検討している。セルへの水分の吸着を防止するために60℃に加熱した。29nmol/molからゼロガスに切り替えた時の応答は90%変化に要する時間は5分であったが、1時間経過した後も一定には到達しなかった。セルの内容積は2.5Lであり、流量は1気圧換算で0.6L/minであったので、10秒で内容積に等しいガスが流入するが、

内面に吸着した水分のために平衡に達するのに非常に長い時間を要した。

通信用に開発されたInGaAsPレーザーは、出力は10mW前後、波長は700-2000nmであり、水の吸収波長1370~1390nmを発振するレーザーが利用可能となり、これを用いたTDLASによる水分測定が近年可能となった⁶⁶⁾。S. Q. Wuらは、このInGaAsPレーザー(波長: 1370.96nm)を用い、WMS(変調周波数: 4kHz)により窒素中、およびアンモニア中の水分を測定している。一般的には、多重反射型の長光路長セルが用いられるが、彼らはブリュースター窓を持つ光路長92cmの1 single pass型のセルを用いている。1370.96nmでは水とアンモニアのスペクトルは干渉するが、セルを2台用い、一方に試料、もう一方に参照ガスを入れ2つを同時に測定しその差を求めることにより干渉の効果を取り除いている。しかし、スペクトルの差を取っているために、参照ガスから水分を十分に取り除く必要(nmol/mol以下)がある。特にアンモニアの場合は難しいが、Semigas Systems社のNanochem Purifier⁶⁷⁾によりこの装置の感度以下まで取り除いている。光路長は92cmと短い、圧力が10kPaの条件での窒素・アンモニア中の水分の検出下限は、それぞれ4nmol/mol, 12nmol/molであった。検出下限が低かった理由は、2つのセルからの信号の差を取ることで、スペクトルの干渉効果を除くだけでなく、レーザーからのノイズや、セル以外での吸収の影響を相殺することができたためである。

South West社は、NISTと協力してより高感度な水分計を開発した。Herriot Cell、および波長1392.5nmのレーザーを用い、変調周波数902MHz、圧力13.3kPaの条件でNISTの極低温湿度発生器と5nmol/mol~2.5μmol/molの領域で比較した結果、その差の絶対値は15nmol/mol以下、その標準偏差は3nmol/molであった。また、彼らは積算時間と測定値のばらつきとの関係を求め、積算時間が20分の時に最良となり、その標準偏差は65pmol/molに相当した。この装置は、Delta F社から市販されその検出限界は200pmol/molである⁶⁸⁾。しかし、0pmol/molから200pmol/molにステップ状に濃度を上昇させた時、最大値に達するまでに約2時間かかり、その後も安定しなかった⁶⁹⁾。

CRDSによる水分測定の最初の報告例では、水の弱い吸収しかない812nmのレーザーを使っていたため、検出限界は1気圧下で200μmol/molであった⁷⁰⁾。J. B. Dudekらは、1396nmのレーザーを使い、1気圧下で28nmol/molの水分を含む窒素ガスを測定した⁷¹⁾。そのばらつきは、 $9.2 \times 10^{-11} \text{ cm}^{-1} / \sqrt{n}$ であり、 $68 \text{ ppt} / \sqrt{n}$ に相当する(n は測定回数)。この装置は5000回の積算に対して安定であり、

したがって1000回積算することにより2pmol/molレベルの検出が可能であると推定している。この研究成果を元に、Tiger Optics社がCRDS装置を市販化している。その検出限界は200pmol/molであり、腐蝕性ガス・毒性ガスにも対応している。この装置で、瞬時に0→700nmol/mol、あるいは700→0nmol/molに濃度を変えた時の95%応答性は、それぞれ2分以下、4分以下である⁷⁹⁾。これに対し、Delta F社のTDLASで30nmol/molごとに濃度を変えた時は、グラフからはっきりと読みとれないが少なくとも応答速度は30分以上であった⁷⁹⁾。TDLASで用いるHerriot Cellは構造的にその内径が10cm程度になるが、CRDSでは、レーザー光はミラーの中心のみを通るので内径を1cm以下に小さくできる。したがって、CRDSでは内容積を数十mL (Tiger Optics社の製品では~10mL) にすることができ、ガスの交換を速くできると共に、内面積が小さく水分の吸着を少なくできたため、CRDSでは速い応答性が実現できた物と思われる。

アンモニアガス中の水分を測定した報文は見つけられなかったが、製品としては、ごく最近アンモニアガス用のCRDS装置をTiger Optics社が開発した。アンモニアと水の赤外ピークは干渉するため減圧下で測定し、その検出限界は8nmol/molである。

水のイオン化ポテンシャルは窒素よりも低く、窒素中の水分はAPIMSにより高感度な測定が可能である^{11), 74), 75)}。文献11)では、「2.酸素」で述べた装置を用い、2pmol/molの検出限界を得ている。文献75)では、バルブを無くし配管をできるだけ単純化させるなどにより装置からの水分の汚染を少なくする工夫をしている。ゼロガスのバックグラウンドは40pmol/molであったが、そのときのS/Nは500以上であり、装置自身の検出下限はpmol/mol以下であったと推測される。

酸素はイオン化ポテンシャルが小さいため、酸素中の水分をそのままAPIMSで測ることはできない。しかし、イオン化した酸素が以下のように水と反応することを利用することにより300pmol/molの検出限界を達成した例がある⁷⁶⁾⁻⁷⁸⁾。



ただし、酸素イオンとの反応により生成する化学種はそれほど安定ではないため、放電電圧を最適化する必要がある。アンモニア中の水分を測定する場合にも、生成する H_2ONH_3^+ 、 H_2ONH_4^+ を検出することにより高感度測定が可能であるようだが、残念ながら文献79)を入手できなかったので詳細は分からない。

水晶発振子マイクロバランス測定法 (QCM) は、水晶振動子上への物質の吸着による振動子の周波数変化から、敏感にその吸着量を測定する手法である。ガス中の水分測定の場合は吸水性のゼオライト・塩・ポリマーで水晶振動子をコーティングすることにより、振動子上に吸着した重さを測りガス試料中の水分を測定する。その装置の概略をFig. 7に示す。温度などの周波数を変化させる因子を相殺するために、別の基準となる水晶振動子との周波数の差 ($\Delta f = f_1 - f_0$) が測定される。この Δf を試料およびゼロガスについて測定し、その差 ($\Delta f_{\text{試料}} - \Delta f_{\text{ゼロガス}}$) から湿度を求める。 $\Delta f_{\text{ゼロガス}}$ は、その都度ゼロガスを用いて求める必要があるが、ガス種によって粘性が異なり周波数が変わるので、ゼロガスは試料ガスと同じ組成の十分に乾燥したガスでなければならない。また、当然ではあるが、この方法ではゼロガス自身に水分が含まれていないことを確認することができないので、水分除去装置の性能を信じるか、他の手法で確認する必要がある。

文献検索ではQCMで水分測定をした例は見つけられなかったが、製品としては、AMTEK Process Instruments社から販売され、希ガス・水素・窒素・酸素中の1nmol/mol以下の水分を検出できる⁸⁰⁾。この装置の応答時間はあまり速くなく、25nmol/molの濃度変化に対して80%信号値が変化するのに要する時間は10分であり、1回の測定に2L程度必要である。また、装置内や配管に吸着した水分の脱離は非常に遅いため、装置の指示値がゼロに復帰するには数時間がかかり、一日に1~2回程度しか測定できない問題点がある。

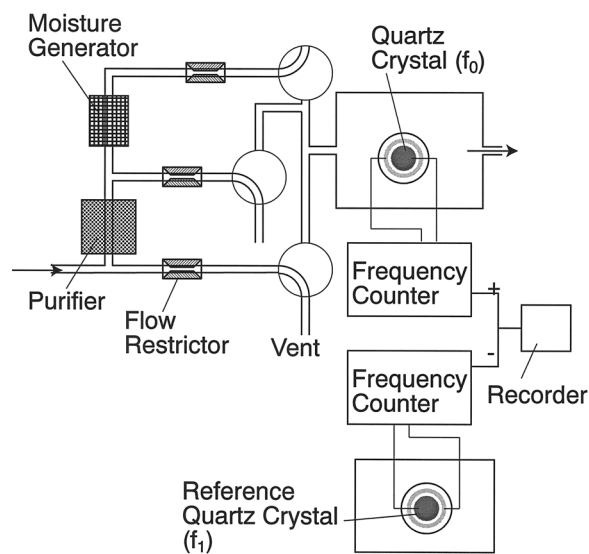


Fig. 7 Basic component of an oscillating quartz crystal hygrometer.

6. まとめ

以上述べてきた測定法およびその検出下限をTable1に、それぞれの測定法の特徴をTable2にまとめる。現有している機器は、Table2中に下線で示した。どの不純物に対しても数nmol/mol以下の検出下限があるが、1nmol/mol程度あるいはそれ以下では、測定機器・ボンベ・配管などからの汚染や、ボンベ内面への吸着⁸⁾なども考慮に入

れる必要が有るのであろう。また、我々の研究室が供給予定である酸素・窒素・アンモニアの純度測定を実際に行う場合には、機器を選択する上での感度面以外の条件として、原理的にゼロ点を通る手法であるか、価格、その機器の応答速度(ガス消費量)、多種類のガスへの適用性、現時点での装置の所有の有無も重要である。以上の点を勘案し、それぞれのガスの純度測定における最善の方法について考察する。

Table 1 Analytical method for pure nitrogen, oxygen ammonia gases and their limit of detection. "Air" in blanket means that the matrix gas is air. LOD values in catalogue are under-lined.

Impurity	Matrix Gas		
	N ₂	O ₂	NH ₃
O ₂	Galvanic Cell (<u>20 ppt</u>) APIMS (40 ppt) GC-PID (~ppb)		GC-PID (1.2 ppb)
N ₂		O ₂ Absorber-PID (40 ppb) Proton transfer-APIMS (1.2 ppb)	
Ar	N ₂ Absorber-PID (80 ppb) APIMS (2 ppm)	O ₂ Absorber-PID (30 ppb) GC-PID (<tens ppb)	
CH ₄	GC-FID (2.4 ppb) CRDS (<u>2 ppb</u>) PAS (0.5 ppb)	Proton transfer-APIMS (0.5 ppb)	
		GC-FID (Air) (0.23 ppm) GC-MS (Air) (49.6 ppb)	
CO		GC-FID (Air) (0.13 ppm) GC-MS (Air) (19.7 ppb)	
CO ₂		Proton transfer-APIMS (0.3 ppb) GC-FID (Air) (0.11 ppm) GC-MS (Air) (0.7 ppb)	
H ₂ O	FT-IR (10 ppb)	TDLAS (Air) (<u>200 ppt</u>) CRDS (Air) (<u>200 ppt</u>)	FT-IR (10 ppb)
	QCM (1 ppb) APIMS (2 ppt)	QCM (1 ppb) Cluster APIMS (300 ppt)	CRDS (<u>8 ppb</u>) Cluster APIMS

Table 2 Comparison of gas-analysis techniques. Under lines are drawn to the technique of which we possess the measuring instrument.

Technique	Principle	Response Time	Level of Development	Cost
<u>FTIR</u>	Absolute	Minutes	Mature	High
<u>TDLAS</u>	Absolute	Seconds – Minutes	Established	High
<u>CRDS</u>	Absolute	Seconds – Minutes	Developing	High
<u>PAS</u>	Relative	Seconds – Minutes	Established	High
<u>APIMS</u>	Relative	Seconds	Established	Very High
<u>QCM</u>	Relative	Minutes	Mature	Moderate
<u>Galvanic Cell</u>	Relative	Minutes	Established	Moderate
<u>GC-PID</u>	Relative	Minutes	Established	High

水分測定については、QCM水分計（検出下限=5nmol/mol）を所有しているが、基準振動数は温度・ガス種などにより変化するため、ゼロ点校正には常にゼロガスが必要となる。そのため、例えば窒素中の水分測定時のように十分水分を除去したゼロガスが得られる場合でも、QCM自身ではゼロガス自身の良否を判別できない。FT-IRも現有しているが、この方法では、水分の有無はスペクトル中の1.4 μ mのピークの有無により識別が可能であるがQCMと検出下限が同等であり、FT-IRでQCM水分計のゼロ点を保証するのは困難である。現時点では、水分を高感度に測定する装置は所有していないので、CRDSなどの装置を購入することも考えられる。しかし、CRDSなどの装置は非常に高価であるので、水分計のゼロ点校正は、不確かさは大きくなるがFT-IRや現有はしていないが鏡面式露点計でゼロ点校正を行うのが現時点では最善である。アンモニア中の水分測定は、鏡面式露点計やQCM水分計では不可能なので、FT-IRを用いるのが最善であると思われる。しかし、アンモニアがセル等に吸着することを考えると、少なくともセルおよび配管を専用にするか十分にアンモニアを脱離させる工夫が必要である。

窒素中の酸素測定は、ガルバニックセル式酸素計を所有しているのでこれを用いれば良いが、QCMと同様にゼロ点をどのように決めるかが問題となる。GC-PIDは非常に応用性が高い（アンモニア中の酸素、酸素中のアルゴン測定など）ことを考えると、GC-PIDは是非利用したい手法である。

アルゴンや窒素の測定には熱伝導度検出器を用いることも考えられるが、感度はせいぜい μ mol/mol程度であり良くない。GC-PIDは、上述したように適用性が広いことから、この手法により測定するのが最善であると思われる。また、アルゴンと酸素の分離は容易ではないので、定量性や測定時間の短縮化を考慮するならば、酸素を除去する装置もある方がよい。

メタン・一酸化炭素・二酸化炭素の測定の場合は、メタン変換器を備えたGC-FIDによる測定が一般的であるが、現有の装置では残念ながらTable1中の検出下限は得られない。GC-MSを現有しているのでこれを使うか、あるいは今回の調査研究では報告例は見つからなかったが、これらの成分は赤外領域に強い吸収があるのでFT-IRで測定することも試してみる価値がある。

アンモニア中のアルゴン・窒素・メタン・一酸化炭素・二酸化炭素を測定した報告例は見つからなかったが、アンモニアの沸点が他のガスより高いのでGCによる分離はそれほど困難ではないと思われる。したがって、アンモニア中のアルゴン・窒素はGC-PIDで、メタン・一酸化

炭素・二酸化炭素は、GC-PIDかFT-IRで測定するのが良いと思われる。

以上の個々の不純物測定に対する考察や、GC-PIDとFT-IRを現有していることも考え合わせると、現時点では、GC-PIDで水分以外を、FT-IRで水分・メタン・一酸化炭素・二酸化炭素を測定するのが良いと思われる。APIMSは装置に不具合はあるが現有しており、また、非常に高感度（検出感度<1nmol/mol）に酸素・水分などを測定できるので魅力的である。しかし、そのような低濃度領域では配管やバルブなどからの汚染に対しても対策が必要であり、また現時点での補修費、また将来の補修費用などを含めたランニングコストもそれなりにかかる問題がある。ただし、ゼロガス中の不純物濃度（例えば水分測定時のゼロガス中の水分）が十分に低いことを確認する手法は、APIMSしか現有していないので、そのために使う必要性が出てくることが考えられる。

FT-IRでは、その信号値は吸光度であり、理論的にはモル吸光係数から検量線を用いずに濃度を算出することができ、校正用ガスに対してクロスチェックが可能である（Table 2中に“Absolute”と表している）が、モル吸光係数は圧力により大きく変化することに注意する必要があり、さらに、セル以外の光路部分を十分にバージする、あるいは真空に引くなど、セル以外での吸収を除ける構造の測定系が必要である。多重反射用のセルは、その構造上、容量を小さくすることは難しい。その結果、特に水分などの吸着性の成分を測定する場合、数度ガスを入れ替えなければならないので、ガスの消費量については注意が必要である。CRDSは、半導体レーザーを用いているので測定できる波長範囲がFT-IRよりもはるかに狭いが、高感度かつセルがFT-IRよりも1/10~1/100以下である特徴がある。セルが小さいため試料量を少なくできる点に加え、表面積が小さくなるため水などの吸着を抑えることができ、測定に要する試料量の飛躍的な減少を期待できる。したがって、今後、半導体レーザーの発振範囲の拡大・価格の低下により、標準ガスの開発において非常に強力な手法となる可能性が高い。

参考文献

- 1) 環境省 ダイオキシシリスク評価検討会報告書(平成9年5月)や東京都「化学物質の子どもガイドライン(室内空気編)」(平成15年6月)
<http://www.fukushihoken.metro.tokyo.jp/kanho/indoor/child/index.html>
- 2) International Standard 6142: 2001 “Gas analysis –

- Preparation of calibration gas mixtures – Gravimetric method”.
- 3) International Standard 6144: 1981 “Gas analysis – Preparation of calibration gas mixtures – Static volumetric methods”
 - 4) International Standard 6145-1~9: “Gas analysis – Preparation of calibration gas mixtures – Dynamic volumetric method”.
 - 5) JIS K0225 希釈ガスおよびゼロガス中の微量成分測定法, 日本規格協会 (2002)
 - 6) JIS K0225 希釈ガスおよびゼロガス中の微量成分測定法, 日本規格協会 (1990)
 - 7) 新田正義, 武田義章, 原留美吉, 「ガスセンサとその応用」第4章, パワー社 (1987)
 - 8) ジャパンエアガシズ社,
http://www.japanairgases.co.jp/osk/analyzers/ana_oxy01.html
 - 9) Delta F社, Oxygen sensor,
<http://www.delta-f.com/senstechframe.htm>
 - 10) Naim Akmal, Jay Laueur, “Polymers in Sensors. Theory and Practice”, ACS Symposium Ser. 690, Chapter 13, Naim Akmal, Arthur M. Usmani, Ed., American Chemical Society, 1996
 - 11) Kevin Siefert, Henry Berger, Walter Whitlock, *J. Vac. Sci. Technon. A*, 11(4), 1593-1597 (1993).
 - 12) Jeffrey L. Briesacher, Masakazu Nakamura, Tadahiro Ohmi, *J. Electrochem. Soc.*, 138(12), 3717-3723 (1991).
 - 13) G. M. Mitchell, V. Vorsa, G. L. Ryals, J. M. Milanowicz, D. J. Ragsdale, K. L. Marhefka, S. N. Ketkar, SEMICON West 2002.
 - 14) W. E. Wentworth, S. V. Vasnin, S. D. Stearns, C. J. Meyer, *Chromatographia*, 34(5-8), 219 (1992).
 - 15) W. E. Wentworth, Huamin Cai, Stanley Stears, *J. Chromatogr. A*, 688, 135(1994).
 - 16) R. T. Talasek, M. P. Schoenke, *J. Chromatogr. A*, 667, 205 (1994).
 - 17) Qinhan Jin, Wenjun Yang, Aimin Yu, Xiaodan Tian, Fendi Wang, *J. Chromatogr. A*, 761, 169-179 (1997).
 - 18) Daniel J. Ragsdale, George H. Smudder, Jr., David A. Zatkan, United States Patent 5,612,489 (1997).
 - 19) G. P. Tagintseva, E. F. Soboleva, *Industrial Lab.*, 49(12), 1216-1217 (1983).
 - 20) A. L. Lobachev, V. I. Kalmanovskii, M. S. Vigdergauz, *Industrial Lab.*, 56(5), 515-517
 - 21) Barbara Kucharczyk, Jerzy Zabrzanski, *Chemia Analityczna*, 37, 167(1992).
 - 22) J. Lasa, P. Mochaski, E. Lokas, *Chemia Analityczna*, 47, 839 (2002).
 - 23) H. Ogino, K. Hirako, *American Lab.*, 25(2), 40UU-40YY (1993).
 - 24) Hiroshi Ogino, Yoko Aomura, Masatsugu Komuro, Tetsu Kobayashi, *Anal. Chem.*, 61(20), 2237-2240 (1989).
 - 25) VICI社 Oxygen Removal Systems,
<http://www.vici.com/instr/deox.htm>
 - 26) Peter J. Maroulis, Charles G. Coe, *Anal. Chem.*, 61(10), 1112-1117 (1989).
 - 27) Peter J. Maroulis, Charles G. Coe, Steven M. Kuznicki, Patrick J. Clark, David A. Roberts, United States Patent 4,713,362
 - 28) Hiroshi Ogino, Yoko Aomura, Tetsuya Seki, *Anal. Chem.*, 63(14), 1376-1379 (1991).
 - 29) S. N. Ketkar, A. D. Scott, Jr., E. J. Hunter, *Int. J. Mass Spectrometry*, 206, 7-12 (2001).
 - 30) 国立天文台編, 「理科年表」, 丸善 (1990) .
 - 31) Byung Ryul Rho, Byung Eon Park, Doo Seon Park, Moo Ryong Son, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 15(10), 811-814 (1994).
 - 32) Marian Kaminski, Rafal Kartanowicz, Daniel Jastrzebski, Marcin M. Kaminski, *J. Chromatogr. A*, 989, 277-283 (2003).
 - 33) U. Gustafsson, J. Sndstern, S. Svanberg, *Appl. Phys. B*, 71, 853-857 (2000).
 - 34) “Cavity-Rinddown Spectroscopy”, Kenneth W. Busch, Marianna A. Busch, Ed., ACS Symposium Series 720 (1999).
 - 35) D. Romanini, A. A. Kachanov, N. Sadeghi, F. Stoekel, *Chem. Phys. Lett.*, 264, 316-322(1997).
 - 36) Stephen M. Ball, Roderic L. Jones, *Chem. Phys.* 103, 5239-5262 (2003).
 - 37) Kevin K. Lehmann, Daniele Romanini, *J. Chem. Phys.*, 105(23), 10263-10277 (1996).
 - 38) B. L. Fawcett, A. M. Parkes, D. E. Shallcross, A. J. Orr-Ewing, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4, 5960-5965 (2002).
 - 39) Tiger Optics社,
<http://www.tigeroptics.com/MTO-1000-CH4/downloadpdf.shtml>
 - 40) Stephen E. Bialkowski, “Phtotothermal Spectroscopy Methods for Chemical Analysis”, Wiley (New York), 1996.
 - 41) L. B. Kreuzer, N. D. Kenyon, C. K. N. Patel, *Science*,

- 177,347-349 (1972).
- 42) C. K. N. Patel, R. J. Kerl, E. G. Burkhardt, *Phys. Rev. Lett.*, 38(21), 1204-1207 (1977).
- 43) A. Boschetti, D. Bassi, E. Iacob, S. Iannotta, L. Ricci, M. Scotoni, *Appl. Phys. B*, 74, 273-278 (2002).
- 44) V. A. Kapitanov, V. Zeninari, B. Parvitte, D. Courtois, Yu. N. Ponomarev, *Spectrochim. Acta A*, 58, 2397-2404 (2002).
- 45) C. Fischer, M. W. Sigrist, *Opt. Lett.*, 26(20), 1609-1611 (2001).
- 46) K. P. Petrov, R. F. Curl, F. K. Tittel, *Appl. Phys. B*, 66, 531-538 (1998).
- 47) V. Zéninari, B. Parvitte, D. Courtois, V. A. Kapitanov, Yu. N. Ponomarev, *Infrared Phys. Technol.*, 44, 253 (2003).
- 48) S. T. Persijn, E. Santosa, F. J. M. Harren, *Appl. Phys. B*, 75, 335-342 (2002)
- 49) F. Kühnemann, K. Schneider, A. Hecker, A. A. E. Martis, W. Urban, S. Schiller, J. Mlynek, *Appl. Phys. B*, 66, 741-745 (1998).
- 50) オムニセンス ジャパン社,
<http://www.omnisens.co.jp/Omnisens/TGA/TGA-300.htm>
- 51) Innova社,
http://www.innova.dk/Gas_monitoring.gas_detection.0.html
- 52) Eric R. Crosson, Kenneth N. Ricci, Bruce A. Richman, Frank C. Chilese, Thomas G. Owano, Robert A. Provencal, Michael W. Todd, Jessica Glasser, Alex A. Kachanov, Barbara A. Paldus, Thomas G. Spence, Richard N. Zare, *Anal. Chem.*, 74(9), 2003-2007 (2002).
- 53) 日高洋, 赤木右, ぶんせき, 2002年1月号, 2-8.
- 54) R. I. Talasek, K. E. Daugherty, *J. Chromatogr.*, 635, 265-270 (1993).
- 55) Hans H. Funke, Brad L. Grissom, Clark E. McGrew, Mark W. Raynor, *Rev. Sci. Instrum.*, 74(9), 3909-3933 (2003).
- 56) 田隅三生, “FT-IRの基礎と実際”, 東京化学同人 (1994)
- 57) D. Herriott, H. Kegelnik, R. Kompfner, *Appl. Opt.* 3, 523-526 (1964).
- 58) J. Altman, R. Baumgart, C. Weitkamp, *Appl. Opt.* 20, 995-999 (1981).
- 59) B. R. Stallard, L. H. Espinoza, R. K. Rowe, M. J. Garcia, T. M. Niemczyk, *J. Electrochem. Soc.*, 142(8), 2777-2782 (1995).
- 60) P. Jaakkola, J. D. Tate, M. Paakunaine, J. Kauppinen, P. Saarinen, *Appl. Spectrosc.*, 51, 1159(1997).
- 61) Peter Werle, *Spectrochim. Acta A*, 54, 197-236 (1998).
- 62) M. Fehér, P. A. Martin, *Spectrochim. Acta A*, 51, 1579-1599 (1995).
- 63) Peter Bergamaschi, Michael Schupp, Geoffrey W. Harris, *Appl. Opt.*, 33(33), 7704-7716 (1994).
- 64) Gerald Horner, Steffen Lau, Zoltan Kantor, Hans-Gerd Lohmannsroben, *Analyst*, 129, 772-778 (2004).
- 65) Ronald S. Inman, James J. F. McAndrew, *Anal. Chem.*, 66(15), 2471-2479 (1994).
- 66) S.-Q. Wu, J.-I. Morishita, H. Masusaki, T. Kimishima, *Anal. Chem.*, 70, 3315 (1998).
- 67) Semigas Systems社 Nanochem Purifier,
<http://www.tti-co.com/nipponsanso-semicon/ccabinet/purifier.htm>.
- 68) Delta F社 Moisture Analyzer,
<http://www.delta-f.com/moistureframe.htm>.
- 69) <http://www.delta-f.com/Data/200pptstep.htm>.
- 70) J. Xie, B. A. Paldus, E. H. Wahl, J. Martin, T. G. Owano, C. H. Kruger, J. S. Harris, R. N. Zare, *Chem. Phys. Lett.*, 284, 387-395 (1998).
- 71) John B. Dudek, Peter B. Tarsa, Armando Velasquez, Mark Wladyslawski, Paul Rabinowitz, Kevin K. Lehmann, *Anal. Chem.*, 75, 4599-4605 (2003).
- 72) Tiger Optics社, Trace Moisture Analyzer,
<http://www.tigeroptics.com/pdf/MTO-1000-H2O.pdf>
- 73) <http://www.delta-f.com/Data/30ppbsteps.htm>
- 74) Takahashi Irie, Yasuhiro Mitsui, Shimpei Iijima, Kazuaki Mizokami, Katsumi Kuriyama, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1*, 34(1), 359-364 (1995).
- 75) Yasuhiro Mitsui, Takahashi Irie, Kazuaki Mizokami, Katsumi Kuriyama, Kazuo Nakano, Yuko Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1*, 34(9A), 4991-4996 (1995).
- 76) A. D. Scott, Jr., E. J. Hunter, S. N. Ketkar, *Anal. Chem.*, 70(9), 1802-1804 (1998).
- 77) Akira Nishina, Hitomi Umehara, Tetsuya Kimijima, United States Patent 6,000,275 (1999).
- 78) 西名明, 梅原仁美, 君島哲也, 特願平10-511464.
- 79) 加藤健次, 富田弘, 佐藤訓孝, 日本産業技術振興会 技術資料, 169, 82 (1987).
- 80) AMTEK Process Instruments社
<http://www.ametekpi.com/>
- 81) Takuya Ikeda, Hiroshi Noda, Koh Matsumoto, *J. Crystal Growth*, 124, 272-277 (1992).