



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETÀ INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UIBM

DOMANDA NUMERO	102000900889463
Data Deposito	17/11/2000
Data Pubblicazione	17/05/2002

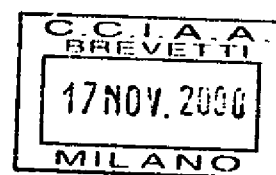
Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
G	01	N		

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
H	01	J		

Titolo

METODO PER LA MISURA DELLA CONCENTRAZIONE DI AZOTO IN ARGON MEDIANTE SPETTROSCOPIA DI MOBILITA' IONICA.

MI 2000A002479



DESCRIZIONE dell'invenzione industriale dal titolo:

"METODO PER LA MISURA DELLA CONCENTRAZIONE DI AZOTO IN ARGON MEDIANTE SPETTROSCOPIA DI MOBILITÀ IONICA"

a nome della ditta italiana SAES Getters S.p.A., con sede in Lainate (Milano)

La presente invenzione si riferisce ad un metodo per la misura della concentrazione di azoto in argon mediante spettroscopia di mobilità ionica.

L'argon è ampiamente impiegato nell'industria dei semiconduttori, sia come gas di trasporto in cui vengono diluite specie reattive, sia come gas di supporto per la formazione del plasma nei processi di deposizione catodica (meglio noti nel settore con le definizioni inglesi di "sputtering" o "Physical Vapor Deposition", PVD). La purezza dell'argon impiegato è di fondamentale importanza; infatti, contaminanti eventualmente presenti nei reagenti o nell'ambiente di reazione possono essere incorporati nei dispositivi a stato solido, alterandone le proprietà elettriche o magnetiche e dando luogo quindi a scarti di produzione.

La purificazione dell'argon è oggetto di vari brevetti, tra cui per esempio il brevetto GB-B-2.177.079 a nome della Richiedente. Secondo questo brevetto, l'argon viene purificato facendolo passare attraverso un letto di una materiale getter (una lega a base di zirconio, vanadio e ferro) mantenuto ad una temperatura compresa tra 350 e 450 °C. Con questo metodo si riesce a ridurre il contenuto di impurezze nell'argon al di sotto di 1 parte per miliardo (ppb, equivalenti ad una molecola di impurezza per 10⁹ molecole di argon).

In queste condizioni risulta anche necessario avere la possibilità di controllare la purezza del gas e la sua costanza nel tempo, per rilevare incrementi della concentrazione di impurezze, dovute per esempio ad anomalie di funzionamento del

purificatore, perdite di tenuta delle linee di gas o altro.

Una tecnica particolarmente interessante per effettuare questa analisi è la spettroscopia di mobilità ionica, meglio nota nel settore con il nome inglese "Ionization Mobility Spectrometry" o con la sigla IMS (la stessa sigla viene usata anche per lo strumento con cui la tecnica viene attuata, indicando in questo caso "Ionization Mobility Spectrometer"). L'interesse per questa tecnica deriva dalla sua elevatissima sensibilità, associata a dimensioni e costi dello strumento contenuti; operando in condizioni appropriate si possono rilevare specie in fase gas o vapore in un mezzo gassoso in quantità dell'ordine dei picogrammi (pg, cioè 10^{-12} grammi), o in concentrazioni dell'ordine delle parti per trilione (ppt, equivalenti ad una molecola di sostanza in analisi per 10^{12} molecole di gas del campione). Strumenti IMS e metodi di analisi in cui questi sono impiegati sono descritti, per esempio, nei brevetti USA 5.457.316 e 5.955.886, a nome della ditta americana PCP Inc.

Uno strumento IMS è costituito essenzialmente da una zona di reazione, una zona di separazione ed un rivelatore di particelle cariche.

Nella zona di reazione avviene la ionizzazione del campione comprendente i gas o vapori da analizzare in un gas di trasporto, comunemente per mezzo di radiazioni beta emesse da ^{63}Ni . La ionizzazione avviene principalmente a carico del gas di trasporto con la formazione dei cosiddetti "ioni reagenti", la cui carica viene poi distribuita sulle specie presenti in funzione delle loro affinità elettroniche o protoniche o dei loro potenziali di ionizzazione. Per una illustrazione dei principi (alquanto complessi) di trasferimento di carica che stanno alla base della tecnica di spettrometria di mobilità ionica si può fare riferimento al libro "Ion Mobility Spectrometry", di G. A. Eiceman e Z. Karpas, pubblicato nel 1994 da CRC Press.

La zona di reazione è divisa da quella di separazione da una griglia, che

mantenuta ad un potenziale opportuno evita che gli ioni prodotti nella zona di reazione accedano a quella di separazione. L'istante in cui il potenziale della griglia viene annullato, consentendo l'immissione degli ioni nella zona di separazione, determina il "tempo zero" dell'analisi. La zona di separazione comprende una serie di elettrodi che creano un campo elettrico tale da trasportare gli ioni dalla zona di reazione verso il rivelatore. Questa zona è mantenuta a pressione atmosferica: la velocità di moto degli ioni dipende quindi dal campo elettrico e dalla sezione d'urto degli stessi nel mezzo gassoso. Registrando la lettura di corrente del rivelatore di particelle in funzione del tempo trascorso dal "tempo zero", si ottengono picchi corrispondenti al cosiddetto "tempo di volo", dei diversi ioni presenti; dalla determinazione del tempo di volo è possibile risalire alla presenza delle sostanze oggetto dell'analisi.

Nonostante la semplicità concettuale, l'applicazione della tecnica presenta alcune difficoltà nell'interpretazione dei risultati dell'analisi.

Lo strumento, analogamente ai cromatografi, fornisce come risultato dell'analisi i tempi di attraversamento (tempi di volo nel caso dell'IMS) delle specie presenti, ma non dà indicazioni sulla natura chimica della specie corrispondente ad ogni picco.

Per l'attribuzione di ogni picco ad una specie chimica si può collegare l'IMS ad uno spettrometro di massa, che determina la natura chimica di ogni ione, ma in questo modo si rinuncia ai vantaggi di basso costo e compattezza prima visti.

In alternativa, si può ricorrere a prove di calibrazione, in cui si usa un campione costituito da un gas di trasporto estremamente puro contenente la sostanza oggetto dell'analisi, e si determina il tempo di volo di quest'ultima. L'analisi in condizioni reali è però complicata dal fatto che le varie specie ioniche presenti possono dare luogo a fenomeni di trasferimento di carica tra loro o con molecole neutre presenti,

così che i tempi di volo determinati possono essere quelli caratteristici di specie differenti da quelle di cui si vuole determinare la presenza. Nel caso particolare dell'analisi di tracce di azoto in argon, questa è essenzialmente impossibile da effettuare direttamente, perché il trasferimento di carica tra gli ioni Ar^+ (il primo prodotto della ionizzazione) e l'azoto è molto poco efficiente.

Per superare i problemi incontrati nelle analisi reali è stato sviluppato il metodo dell'aggiunta al gas campione di una sostanza specifica, detta "gas dopante" che, secondo vari meccanismi, ottiene l'effetto di aumentare notevolmente la sensibilità della misura verso la specifica molecola oggetto dell'analisi.

Come esempi di applicazione pratica del metodo del gas dopante si possono citare il brevetto US 4.551.624, relativo all'aggiunta di chetoni o gas alogenati al gas da analizzare; i brevetti US 5.032.721 e US 5.095.206 relativi, rispettivamente, all'uso di fenoli e di biossido di zolfo nell'analisi di gas acidi; e il brevetto US 5.238.199, relativo all'uso di ammine nell'analisi del biossido di cloro.

Non esistono invece nella letteratura specifica del settore IMS esempi di uso di un gas dopante per la misura di azoto in argon. Dall'articolo "Detection of trace nitrogen in bulk argon using proton transfer reactions", di E. J. Hunter et al., pubblicato alle pagine 3127-3130 del Journal of Vacuum Science and Technology, sezione A, volume 16, numero 5, del settembre-ottobre 1998, è noto che l'aggiunta di idrogeno in concentrazioni fino a 2-3% aumenta la sensibilità di un'analisi di azoto in argon con la tecnica della spettrometria di massa con ionizzazione chimica a pressione atmosferica (tecnica nota, così come lo strumento relativo, con la sigla APCI-MS). Questa tecnica dà risultati intrinsecamente più semplici da interpretare della tecnica IMS, perché il rivelatore è uno spettrometro di massa che discrimina gli ioni presenti nel campione in base al loro rapporto massa/carica, e quindi dà

un'attribuzione diretta della natura chimica ad ogni segnale misurato. Inoltre, il contenuto di questo articolo è un metodo per la calibrazione dello strumento APCI-MS con gas puri, contenenti al più tracce dei gas di cui in seguito si vorrà effettuare l'analisi. Anche l'aggiunta di idrogeno al campione da analizzare secondo quanto descritto in questo articolo non consente però la misura dell'azoto in argon in un'analisi svolta secondo la modalità IMS: i risultati che si ottengono sono una misura dell'azoto quantitativamente non affidabile e, nei casi peggiori, la quantità di azoto misurata (pure in presenza di questo gas nel campione) è essenzialmente nulla, così da invalidare i risultati anche di una semplice analisi qualitativa.

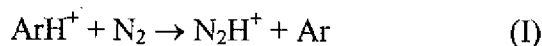
Scopo della presente invenzione è quello di fornire un metodo per la misura della concentrazione di azoto in argon mediante spettroscopia di mobilità ionica.

Questo scopo viene ottenuto secondo la presente invenzione con un metodo che comprende le operazioni di:

- purificare il gas da analizzare per rimuovere i gas o vapori diversi da azoto e argon, fornendo un campione di gas con un contenuto di impurezze non superiore ad 1 ppb;
- aggiungere idrogeno al campione dopo detta operazione di purificazione, in quantità tale da avere una concentrazione di idrogeno nel campione da analizzare compresa tra 0,005 e 100 ppm in volume; e
- analizzare la miscela di gas così prodotta con un analizzatore IMS.

Gli inventori hanno trovato che la misura della quantità di azoto in argon è possibile con risultati affidabili e riproducibili se, prima dell'aggiunta di idrogeno, il gas campione viene purificato eliminando tutti i gas o vapori diversi dall'azoto.

Analogamente a quanto riportato nell'articolo citato di E. J. Hunter et al., si ritiene che la reazione di trasferimento di carica alla base della misura sia la seguente:



Gli studi delle reazioni che avvengono nella camera di un IMS hanno dimostrato che le specie realmente presenti sono più complesse di quelle sopra riportate, e consistono in generale di aggregati complessi tra ioni e molecole neutre. Per esempio, nel metodo della presente invenzione sono coinvolte specie del tipo $(\text{Ar})_n\text{H}^+$, $(\text{Ar})_p(\text{N}_2)_q\text{H}^+$ e $(\text{H}_2\text{O})_r(\text{Ar})_s\text{H}^+$, in cui n, p, q, r e s sono numeri interi. Per comodità però nel seguito verranno impiegate formule "semplificate"; per le specie prima viste queste sono rispettivamente ArH^+ , N_2H^+ e $(\text{H}_2\text{O})_2\text{H}^+$.

L'invenzione verrà descritta nel seguito con riferimento alle Figure in cui:

- la Fig. 1 mostra in forma di diagramma di flusso le fasi essenziali del metodo dell'invenzione;
- la Fig. 2 mostra in maniera schematica uno strumento IMS per la realizzazione del metodo dell'invenzione;
- le Figg. da 3 a 8 mostrano risultati di analisi IMS di azoto in argon svolte secondo le modalità dell'invenzione e di prove comparative.

La figura 1 illustra in forma di diagramma di flusso il metodo dell'invenzione. Nella prima operazione il gas da analizzare viene purificato, rimuovendo le specie gassose o in fase vapore diverse dall'azoto (e, ovviamente, argon). La purificazione deve essere effettuata in modo da garantire che tutto l'azoto presente nel campione iniziale rimanga anche nel campione purificato, per non falsare la misura quantitativa del gas. Riguardo al necessario grado di purificazione, i purificatori attualmente disponibili non sono in grado di rimuovere totalmente i gas da assorbire, ed inoltre le loro caratteristiche di purificazione variano con la vita degli stessi. Per gli scopi della presente invenzione, il purificatore deve essere in grado di garantire che la quantità residue di impurezze nel campione di gas analizzato nell'IMS sia inferiore ad 1 ppb:

nel seguito del testo e nelle rivendicazioni con la definizione di "campione di gas purificato" o simili si intenderà un campione di gas contenente gas o vapori differenti da argon, azoto e idrogeno inferiori a questo limite. Preferibilmente, il livello di impurezze residue nel campione purificato deve essere inferiore a 0,1 ppb. Purificatori adatti sono per esempio i purificatori a base di nichel, che lavorano a temperatura ambiente e sono in grado di assorbire un ampio spettro di gas, in particolare acqua, ossigeno, monossido e biossido di carbonio e idrogeno, ma sono totalmente inerti nei confronti dell'azoto. Questi purificatori sono generalmente costituiti da nichel metallico disperso su un supporto altamente poroso, come per esempio zeoliti o allumina. Preferita è la combinazione in cui un purificatore a base di nichel è preceduto da materiali catalitici, per la trasformazione di alcuni gas in entrata in specie più facilmente assorbibili dal nichel; per esempio, è possibile l'impiego di un letto di ossido di palladio mantenuto ad una temperatura compresa tra circa 250 e 400 °C, che è in grado di convertire il metano in biossido di carbonio e acqua, che vengono poi assorbiti dal nichel metallico supportato. Infine, questi materiali assorbitori possono essere preceduti da letti di altri materiali in grado di fisisorbire gas a temperatura ambiente, come per esempio setacci molecolari, che possono rimuovere parte dell'acqua allungando la vita del letto principale di nichel.

La seconda operazione del metodo consiste nell'aggiunta di idrogeno al campione di gas purificato come detto in precedenza. Come detto, l'idrogeno viene aggiunto allo scopo di formare lo ione ArH^+ , il quale è in grado di trasferire la carica ad una molecola di azoto formando lo ione N_2H^+ , che è la specie effettivamente rilevata nell'analisi. È stato trovato che, per ottenere misure quantitative affidabili e riproducibili della quantità di azoto in argon, la quantità minima di idrogeno nella miscela di gas sottoposta ad analisi deve essere di almeno 0,005 ppm in volume. Il

limite superiore di tale quantità non è rigidamente fissato, e potrebbe arrivare fino a circa 100 ppm in volume. Nel caso però che lo strumento venga usato anche per analisi diverse da quelle di azoto in argon, l'impiego di quantità elevate di idrogeno comporta tempi più lunghi di pulizia prima di passare ad un'altra analisi, per cui può risultare preferibile aggiungere l'idrogeno in quantità tali che la sua concentrazione in volume nella miscela sottoposta ad analisi sia inferiore a circa 0,2 ppm, e preferibilmente di circa 0,1 ppm. Queste concentrazioni possono essere ottenute miscelando con opportuni rapporti un flusso della miscela gassosa derivante dalla purificazione e di una miscela contenente idrogeno in argon. In alternativa, è possibile impiegare miscele contenenti idrogeno in elio, perché quest'ultimo gas non è rilevabile in un'analisi IMS, e quindi non interferisce con questa. Queste miscele idrogeno/argon o idrogeno/elio sono disponibili commercialmente in bombole dai fornitori di gas puri a concentrazioni prefissate. Utilizzando per esempio una miscela idrogeno/argon ad 1 ppm di idrogeno, la concentrazione di 0,1 ppm di idrogeno nella miscela inviata allo strumento IMS viene ottenuta mescolando i flussi di gas campione purificato e di miscela idrogeno/argon in rapporto 9:1. Miscele contenenti idrogeno più ricche in questo gas possono essere impiegate aumentando il rapporto tra il flusso del gas campione derivante dalla purificazione e le stesse miscele.

Ovviamente, è necessario che l'aggiunzione di idrogeno non introduca impurezze nella miscela. Nel caso in cui il rapporto tra il flusso del gas campione derivante dalla purificazione e la miscela contenente idrogeno sia elevato, per esempio superiore a 1000, è possibile assumere che l'aggiunta di idrogeno non introduca impurezze; questo perché nelle miscele commerciali contenenti idrogeno le impurezze sono generalmente presenti a livelli inferiori alla ppm, e con la diluizione il loro livello diventa trascurabile. Viceversa, nel caso in cui detto rapporto sia non particolarmente

elevato, per esempio circa 10, può essere preferibile purificare anche la miscela contenente idrogeno con opportuni purificatori, in particolare con sistemi di rimozione di acqua, per esempio del tipo ad assorbimento chimico di acqua basati sull'impiego di un ossido di un metallo alcalino-terroso scelto tra calcio, stronzio e bario, o del tipo ad assorbimento fisico, come per esempio i setacci molecolari. Per rapporti di flusso intermedi tra quelli sopra citati, la purificazione della miscela contenente idrogeno può essere effettuata o meno a seconda della purezza (da verificare caso per caso) della miscela idrogeno/argon o idrogeno/elio impiegata.

In alternativa, l'aggiunta di idrogeno alla miscela da analizzare può essere effettuata tramite leghe getter non evaporabili (note nel settore come leghe NEG) idrogenate. Le leghe NEG sono ampiamente impiegate nella tecnica per mantenere il vuoto o per rimuovere tracce di gas reattivi da flussi o atmosfere di gas inerti. Come noto, queste leghe assorbono irreversibilmente specie come acqua, ossigeno o ossidi di carbonio. L'assorbimento di idrogeno è invece reversibile, ed il gas assorbito a temperature relativamente basse può essere poi rilasciato innalzando la temperatura della lega; ogni lega presenta, ad ogni temperatura data, una pressione di equilibrio di idrogeno libero. È quindi possibile effettuare l'addizione di idrogeno alla miscela da analizzare con IMS impiegando una lega NEG "caricata" di idrogeno e mantenuta a temperatura opportuna, e facendo fluire su questa argon o elio. Regolando opportunamente la temperatura della lega ed il flusso del gas nobile è possibile ottenere una miscela di idrogeno in argon o elio di concentrazione voluta. Questo metodo offre il vantaggio che la miscela così ottenuta ha sicuramente le caratteristiche di purezza necessarie per il metodo dell'invenzione. Per l'illustrazione dei principi di caricamento delle leghe NEG con idrogeno, e di rimozione da queste del gas in condizioni di equilibrio (che esulano dagli scopi della presente invenzione),

si rimanda al brevetto Europeo EP-B-716772 a nome della Richiedente.

La miscela così ottenuta, contenente solo argon, azoto e idrogeno, viene immessa nella camera di ionizzazione dello strumento IMS e può essere sottoposta ad analisi secondo la modalità tipica di questa tecnica, cioè impiegando nella zona di separazione dello strumento IMS una controcorrente di un gas che non interferisce con la misura (in questo caso argon).

Nel caso particolare della presente invenzione è stato trovato che l'analisi può anche essere effettuata operando senza controcorrente di argon. Questa modalità operativa alternativa, se applicata ad analisi diverse da quella oggetto della presente invenzione, porta ad un netto peggioramento dei risultati rispetto alla modalità standard con controcorrente di gas; viceversa, nel caso specifico dell'analisi di azoto in argon secondo la presente invenzione, è stato trovato che questa modalità operativa alternativa fornisce risultati migliori, consentendo di aumentare la sensibilità, e risulta essere quindi modalità di realizzazione preferita della presente invenzione.

La figura 2 schematizza uno strumento IMS per realizzare il metodo dell'invenzione. L'analizzatore IMS vero è proprio, 10, è costituito da una zona di ionizzazione, 11, ed una zona di separazione, 12, divise dalla griglia 13. I gas immessi nella zona 11 vengono ionizzati ad opera di una sorgente di radiazioni, per esempio ^{63}Ni (non mostrata in figura); gli ioni così prodotti vengono immessi nella zona 12 dove, ad opera di elettrodi (non mostrati) disposti opportunamente lungo le pareti della stessa zona, sono accelerati verso il rivelatore 14; il moto degli ioni nella zona di separazione è schematizzato in figura dalle frecce. La velocità di moto verso il rivelatore è rallentata dalla presenza di argon nella zona 12, che può essere un flusso in controcorrente o preferibilmente, come detto in precedenza, statico. Lo strumento ha un punto di immissione di argon, derivante dalla linea 15, dalla parte del

rivelatore, che è ovviamente necessaria nel caso in cui l'analisi sia effettuata in controflusso di argon. Nel caso preferito in cui l'analisi sia effettuata con un'atmosfera statica di argon, la linea 15 è comunque necessaria per effettuare la pulizia della zona di separazione tra due analisi successive. Il rivelatore 14 è collegato ad uno strumento, 16, che converte il segnale elettrico generato sul rivelatore nello spettro, 17, che rappresenta il risultato dell'analisi. Il gas da analizzare viene immesso nel sistema attraverso la linea di alimentazione 18. Prima di arrivare all'analizzatore, il campione di gas viene fatto passare attraverso una stazione di purificazione 19, in grado di rimuovere dall'argon tutti i gas o vapori differenti da azoto; come descritto con riferimento al metodo dell'invenzione, la stazione 19 può essere un purificatore unico, oppure essere formata da una serie di più purificatori con funzionalità differenti. Il gas così purificato viene inviato lungo la linea 18', e viene addizionato di idrogeno alimentato tramite la linea 20. Poichè per gli scopi del metodo dell'invenzione è necessario che il campione in analisi contenga argon, azoto e idrogeno senza impurezze, le linee di gas 15 e 20 devono a loro volta provenire da sorgenti di adeguata purezza, oppure devono comprendere ulteriori stazioni di purificazione (non mostrate in figura); inoltre, le linee metalliche 15, 20 e 18' sono preferibilmente realizzate secondo le tecniche usuali della tecnologia dei gas puri, che generalmente prevedono l'impiego di tubature in acciaio elettropulite per assicurare degasaggi estremamente limitati da parte delle pareti interne delle linee stesse.

L'invenzione verrà ulteriormente illustrata dai seguenti esempi. In tutte le prove che seguono (sia rappresentative del metodo dell'invenzione, sia prove comparative non rappresentative del metodo) il flusso di miscela gassosa in entrata nell'analizzatore è mantenuto uguale a 0,5 litri al minuto. La ionizzazione del campione avviene ad opera di una sorgente radioattiva di ^{63}Ni . Gli ioni formati

vengono neutralizzati sulla griglia fino a quando il potenziale di questa viene annullato consentendo il loro ingresso nella zona di separazione; il tempo di annullamento del potenziale di griglia è di 200 microsecondi (μs) in ogni prova. Le prove degli esempi che seguono sono svolte con uno strumento IMS in cui la lunghezza della zona di separazione è di 8 cm; in tutte le prove il campo elettrico di accelerazione è uguale a 128 V/cm. Da prove orientative preliminari si è ricavato che in queste condizioni i tempi di volo tipici delle specie presenti nelle prove sono generalmente compresi tra 15 e 30 millisecondi (ms); in particolare, il tempo di volo dello ione N_2H^+ è di circa 20 ms. I risultati di tutte le prove degli esempi sono riportati in grafici in cui si hanno picchi di altezza corrispondente alla concentrazione di un dato ione in funzione del tempo di volo dello stesso. L'intensità dei picchi è data in volt (V); la trasformazione della corrente direttamente misurata dal rivelatore (numero di ioni che collidono sul rivelatore nell'unità di tempo) in volt è operata dall'elettronica dello strumento. In tutti i grafici (tranne nelle figure 3.a e 4.a, ingrandimenti di dettagli di grafici principali) viene indicato, in corrispondenza di ogni picco, lo ione corrispondente.

ESEMPIO 1

Vengono svolte sei prove per valutare l'efficacia del metodo dell'invenzione nel rilevare tracce di azoto (in concentrazioni dell'ordine delle ppb) in argon.

La prima prova è svolta inviando all'analisi argon non contenente azoto, mentre nelle prove da 2 a 6 si inviano all'analizzatore miscele argon/azoto contenenti quantità via via crescenti di azoto, fino ad un massimo di 15 ppb. Tutte queste prove vengono svolte secondo la modalità preferita dell'invenzione, cioè senza che nella zona di separazione dello strumento IMS venga stabilita una corrente di argon di direzione contraria a quella di movimento degli ioni.

In tutte le prove (compresa quella con argon puro) il gas campione viene purificato prima dell'analisi, facendolo passare attraverso un purificatore a due stadi di cui il primo è costituito da un letto di PdO mantenuto a 300 °C, ed il secondo da nichel metallico mantenuto a temperatura ambiente su allumina. Dopo la purificazione, il gas viene addizionato di una miscela argon/idrogeno in un rapporto di flussi tale che nella miscela risultante la concentrazione di idrogeno è sempre di 50 ppb. La seguente tabella riporta la concentrazione di azoto in ogni prova:

Tabella 1

Prova	Concentrazione di azoto (ppb)
1	0
2	3
3	6
4	9
5	12
6	15

I risultati delle sei prove vengono riportati in grafico nelle figure 3 e 3.a. La figura 3 mostra il tracciato completo delle sei prove; i picchi a circa 16,5 e 18,5 ms, sono attribuiti rispettivamente alle specie H_3O^+ e $(\text{H}_2\text{O})_2\text{H}^+$. La presenza di queste due specie è dovuta ad una concentrazione residua di circa 0,7 ppb di acqua, che può derivare dal degasaggio delle pareti dello strumento stesso o delle tubature, o da una non perfetta rimozione da parte del purificatore; questo valore di circa 0,7 ppb di acqua rappresenta un "fondo" praticamente ineliminabile nelle condizioni delle prove.

Il picco della specie N_2H^+ compare ad un tempo di volo di circa 20 ms, come spalla sul picco principale corrispondente allo ione ArH^+ . In figura 3.a è riportato un ingrandimento del grafico di figura 3, centrato intorno a 20 ms, e mostra il dettaglio della zona rilevante per l'analisi centrata intorno al picco della specie N_2H^+ . I numeri delle curve in figura 3.a corrispondono ad un numero di prova riportato in Tabella 1. Come si nota, l'intensità del picco della specie N_2H^+ aumenta in modo monotono all'aumentare della concentrazione di azoto. In figura 3, all'aumentare del picco di N_2H^+ corrisponde una diminuzione regolare dell'intensità del picco di ArH^+ (per chiarezza, le curve in figura 3 non sono numerate, ma il picco di ArH^+ è massimo nel caso della curva 1, assenza di azoto, mentre la curva 6 relativa alla massima concentrazione di azoto corrisponde alla minore altezza del picco di ArH^+).

ESEMPIO 2

In questo esempio viene valutata la differenza di efficacia del metodo dell'invenzione a seconda che nella zona di separazione si abbia o meno un flusso di argon puro contrario alla direzione di moto degli ioni.

Le due prove vengono effettuate con purificazione del gas campione come descritto per l'esempio 1, inviando all'analisi una miscela gassosa contenente 15 ppb di azoto e 25 di idrogeno. Nella prova 7 non viene stabilito un controflusso di argon nella zona di separazione dello strumento IMS, mentre nella prova numero 8 in tale zona si ha un controflusso di argon di 0,25 litri/minuto.

I risultati della prova sono riportati nelle figure 4 e 4.a. Anche in questo caso si hanno i picchi corrispondenti a H_3O^+ e $(H_2O)_2H^+$. Il risultato rilevante (più evidente in figura 4.a) è che nella prova 7 (senza controflusso) si ha un aumento dell'intensità del picco relativo allo ione N_2H^+ rispetto a quella che si ottiene nella prova 8, con controflusso.

ESEMPIO 3 (COMPARATIVO)

Viene svolta un'analisi IMS su una miscela contenente 10 ppb di azoto e 2 ppb di idrogeno in argon. Il campione iniziale (miscela argon/azoto più impurezze) viene sottoposta a trattamento di purificazione come nell'esempio 1, ma la concentrazione di idrogeno è inferiore rispetto alla quantità minima richiesta dal metodo dell'invenzione.

Il risultato della prova è riportato in figura 5: come si nota, sono presenti picchi dovuti alla presenza di tracce di acqua (inferiori ad 1 ppb) mentre al tempo di volo di circa 20 ms (contrassegnato dal segmento verticale) non compare il picco corrispondente allo ione N_2H^+ .

ESEMPIO 4 (COMPARATIVO)

Viene valutato l'effetto di tracce di CO_2 sull'analisi dell'azoto in argon. Per la valutazione dell'effetto di una singola impurezza, una miscela contenente azoto in argon viene prima purificata secondo le modalità dell'esempio 1, ed in seguito addizionata di idrogeno e CO_2 in concentrazioni opportune. Tre diverse miscele di gas così prodotte vengono sottoposte ad analisi IMS secondo la modalità di realizzazione preferita del metodo dell'invenzione, cioè senza controflusso di argon nella zona di separazione dello strumento. Le miscele analizzate nelle tre prove sono costituite da argon (gas principale) contenente 500 ppb di azoto, 500 ppb di idrogeno e le seguenti concentrazioni di CO_2 :

- prova 9: 0 ppb;
- prova 10: 3 ppb;
- prova 11: 9 ppb.

I risultati delle tre prove vengono riportati in grafico in figura 6. Il picco di ArH^+ non è presente nelle curve perché, con 500 ppb di azoto e idrogeno, il

trasferimento della carica da ArH^+ all'azoto è totale. La curva relativa alla prova 9 (senza CO_2 aggiunta) mostra un intenso picco corrispondente allo ione N_2H^+ . Con 3 ppb di CO_2 questa diventa la specie preferita per ricevere la carica trasferita da ArH^+ (curva 10), e già in queste condizioni l'intensità del picco dello ione N_2H^+ diminuisce notevolmente. Con 9 ppb di CO_2 , cioè una concentrazione che è circa 1/50 di quella dell'azoto presente, il picco corrispondente a N_2H^+ scompare (curva 11).

ESEMPIO 5 (COMPARATIVO)

Viene valutato l'effetto di tracce di metano sull'analisi dell'azoto in argon. Vengono effettuate tre prove (con le stesse modalità dell'esempio 4). Il contenuto di CH_4 nelle miscele analizzate nelle tre prove è:

- prova 12: 0 ppb;
- prova 13: 3 ppb;
- prova 14: 9 ppb.

I risultati delle tre prove vengono riportati in grafico in figura 7. La curva relativa alla prova 12 (senza metano aggiunto) mostra un intenso picco corrispondente allo ione N_2H^+ . Con 3 ppb di CH_4 (curva 13) il trasferimento di carica da parte di ArH^+ avviene principalmente a favore del metano (picco a circa 15 ms) e l'intensità del picco dello ione N_2H^+ diminuisce notevolmente. Con 9 ppb di CH_4 (curva 14), cioè una concentrazione che è circa 1/50 di quella dell'azoto, il picco corrispondente a N_2H^+ è praticamente scomparso.

ESEMPIO 6 (COMPARATIVO)

Viene valutato l'effetto di tracce di acqua, aggiunta intenzionalmente in concentrazioni superiori ad 1 ppb, sull'analisi dell'azoto in argon. Vengono effettuate tre prove (con le stesse modalità dell'esempio 4). Il contenuto di H_2O intenzionalmente aggiunta nella miscela analizzata nelle tre prove è:

- prova 15: 0 ppb;
- prova 16: 2 ppb;
- prova 17: 5 ppb.

I risultati delle tre prove vengono riportati in grafico in figura 8. Nella curva relativa alla prova 15, ottenuta senza acqua aggiunta intenzionalmente, il picco corrispondente allo ione N_2H^+ è quello di intensità maggiore. Con 2 ppb di H_2O (curva 16) i due picchi corrispondenti agli ioni H_3O^+ e $(H_2O)_2H^+$ diventano dominanti e l'intensità del picco di N_2H^+ è ridotta a metà di quella della curva 15. Infine, con 5 ppb di H_2O , cioè una concentrazione di 1/100 rispetto a quella dell'azoto presente, il picco di N_2H^+ scompare completamente.

Come dimostrato dai risultati degli esempi riportati, con il metodo dell'invenzione è possibile effettuare l'analisi IMS di tracce di azoto in argon; in particolare, il metodo d'analisi è in grado di rilevare 3 ppb di azoto in argon e di discriminare facilmente concentrazioni differenti di azoto nell'intervallo di concentrazioni da 3 a 15 ppb (figure 3 e 3.a). Inoltre, contrariamente alla norma nelle analisi IMS, in questo caso la sensibilità del metodo aumenta operando senza controflusso di argon puro nella zona di separazione dello strumento IMS (figure 4 e 4.a). La figura 5 dimostra la necessità dell'aggiunta di idrogeno, senza il quale non è possibile rilevare azoto in argon in concentrazioni che sono invece facilmente rilevabili operando secondo le modalità dell'invenzione. Le figure 6-8 dimostrano infine come siano sufficienti livelli di impurezze nell'ordine di 2-3 ppb per ridurre drasticamente la sensibilità di un'analisi IMS nella rilevazione d'azoto, compromettendo la possibilità di effettuare analisi di tipo quantitativo; e come, con concentrazioni di 5 ppb di acqua (1/100 della concentrazione di azoto), o intorno alle 10 ppb (1/50 della concentrazione di azoto) nel caso di altre impurezze, si perda

anche la possibilità di effettuare la semplice analisi qualitativa dell'azoto in argon con il metodo IMS.

RIVENDICAZIONI

1. Metodo per la misura della concentrazione di azoto in argon mediante spettroscopia di mobilità ionica comprendente le operazioni di:
 - purificare il gas da analizzare per rimuovere i gas o vapori diversi da azoto e argon, fornendo un campione di gas con un contenuto di impurezze non superiore ad 1 ppb;
 - aggiungere idrogeno al campione dopo detta operazione di purificazione, in quantità tale da avere una concentrazione di idrogeno nel campione da analizzare compresa tra 0,005 e 100 ppm in volume; e
 - analizzare la miscela di gas così prodotta con un analizzatore IMS.
2. Metodo secondo la rivendicazione 1 in cui detto contenuto di impurezze è inferiore a 0,1 ppb.
3. Metodo secondo la rivendicazione 1 in cui l'operazione di purificazione è realizzata impiegando un purificatore a base di nichel metallico mantenuto a temperatura ambiente.
4. Metodo secondo la rivendicazione 3 in cui il purificatore comprende nichel metallico disperso su un supporto poroso.
5. Metodo secondo la rivendicazione 3 in cui a monte del purificatore a base di nichel metallico si impiega un letto di ossido di palladio mantenuto ad una temperatura compresa tra circa 250 e 400 °C.
6. Metodo secondo la rivendicazione 1 in cui la concentrazione di idrogeno nel campione da analizzare è inferiore a circa 0,2 ppm.
7. Metodo secondo la rivendicazione 6 in cui detta concentrazione è di circa 0,1 ppm.
8. Metodo secondo la rivendicazione 1 in cui l'operazione di addizione di

idrogeno al campione di gas purificato viene effettuata miscelando in rapporti opportuni un flusso del gas campione purificato e di una miscela idrogeno/argon o idrogeno/elio.

9. Metodo secondo la rivendicazione 8 in cui, quando il rapporto tra il flusso di gas campione purificato e il flusso di miscela idrogeno/argon o idrogeno/elio è inferiore a 10, detta miscela viene purificata con un sistema di rimozione di acqua.
10. Metodo secondo la rivendicazione 9 in cui in detto sistema di rimozione di acqua si impiegano setacci molecolari o un ossido di un metallo alcalino-terroso scelto tra calcio, stronzio e bario.
11. Metodo secondo la rivendicazione 1 in cui l'operazione di addizione di idrogeno al campione di gas purificato viene effettuata facendo fluire argon o elio su una lega getter non evaporabile idrogenata mantenuta a temperatura opportuna, e addizionando la miscela di idrogeno in gas nobile così ottenuta alla miscela di gas da analizzare.
12. Metodo secondo una qualunque delle rivendicazioni precedenti in cui l'operazione di analisi viene effettuata stabilendo nella zona di separazione dello strumento IMS un flusso di argon puro contrario alla direzione di movimento degli ioni.
13. Metodo secondo una qualunque delle rivendicazioni da 1 a 11 in cui l'operazione di analisi viene effettuata impiegando argon statico nella zona di separazione degli ioni.

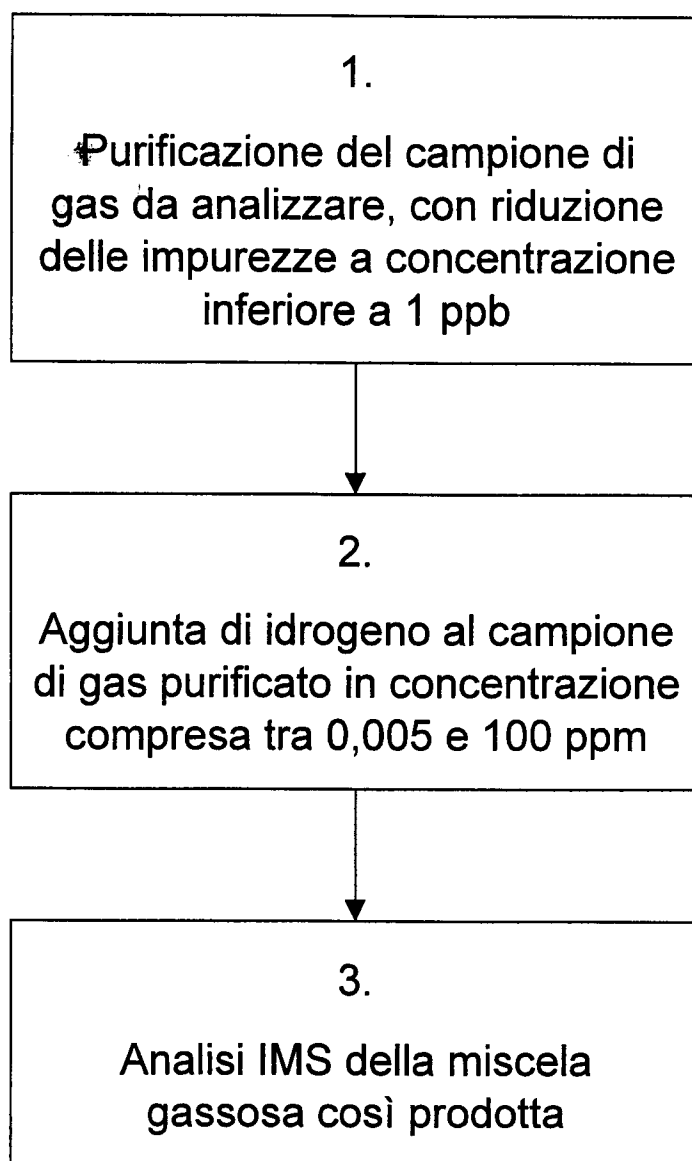
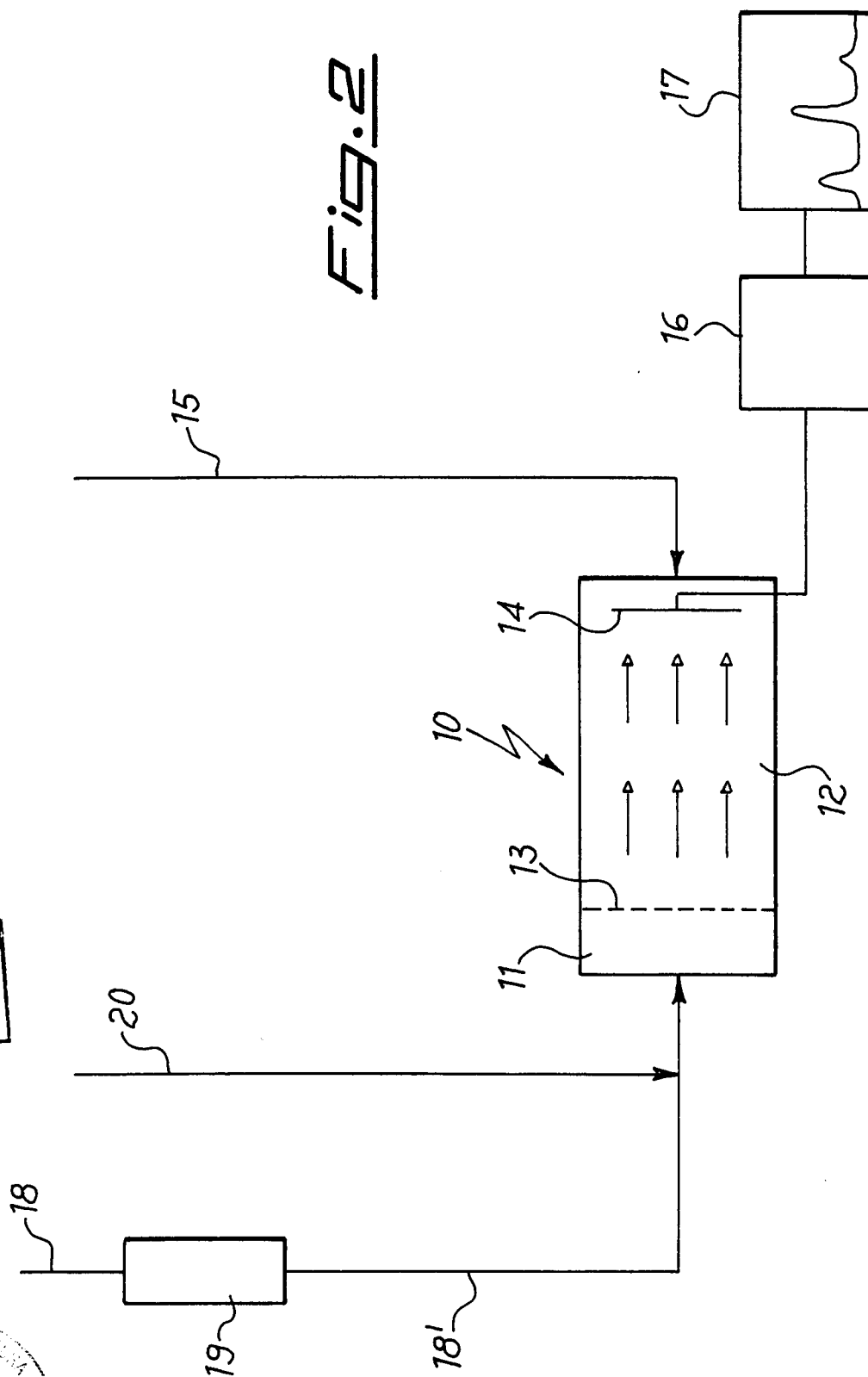


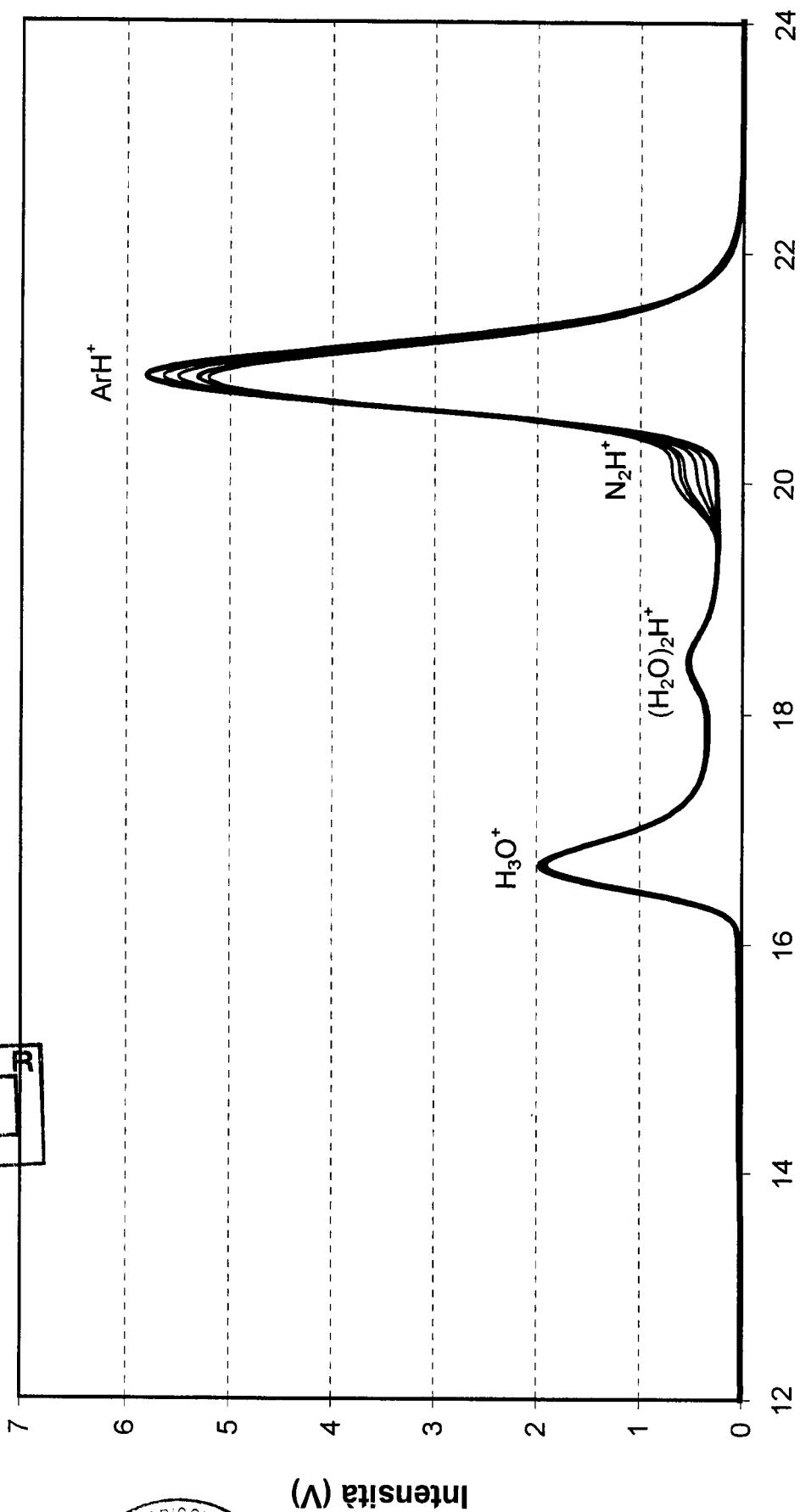
Fig. 1



Fig. 2

BREV. MI - R
004617





Tempo di volo (ms)

Fig. 3



Intensità (V)

SOCIETÀ ITALIANA PREMETTI S.p.A.

Il Mandatario 
 Ing. Silvano TOSCANO
 P.

BREV. MI - R
 004617

BREV. MI - R
004617

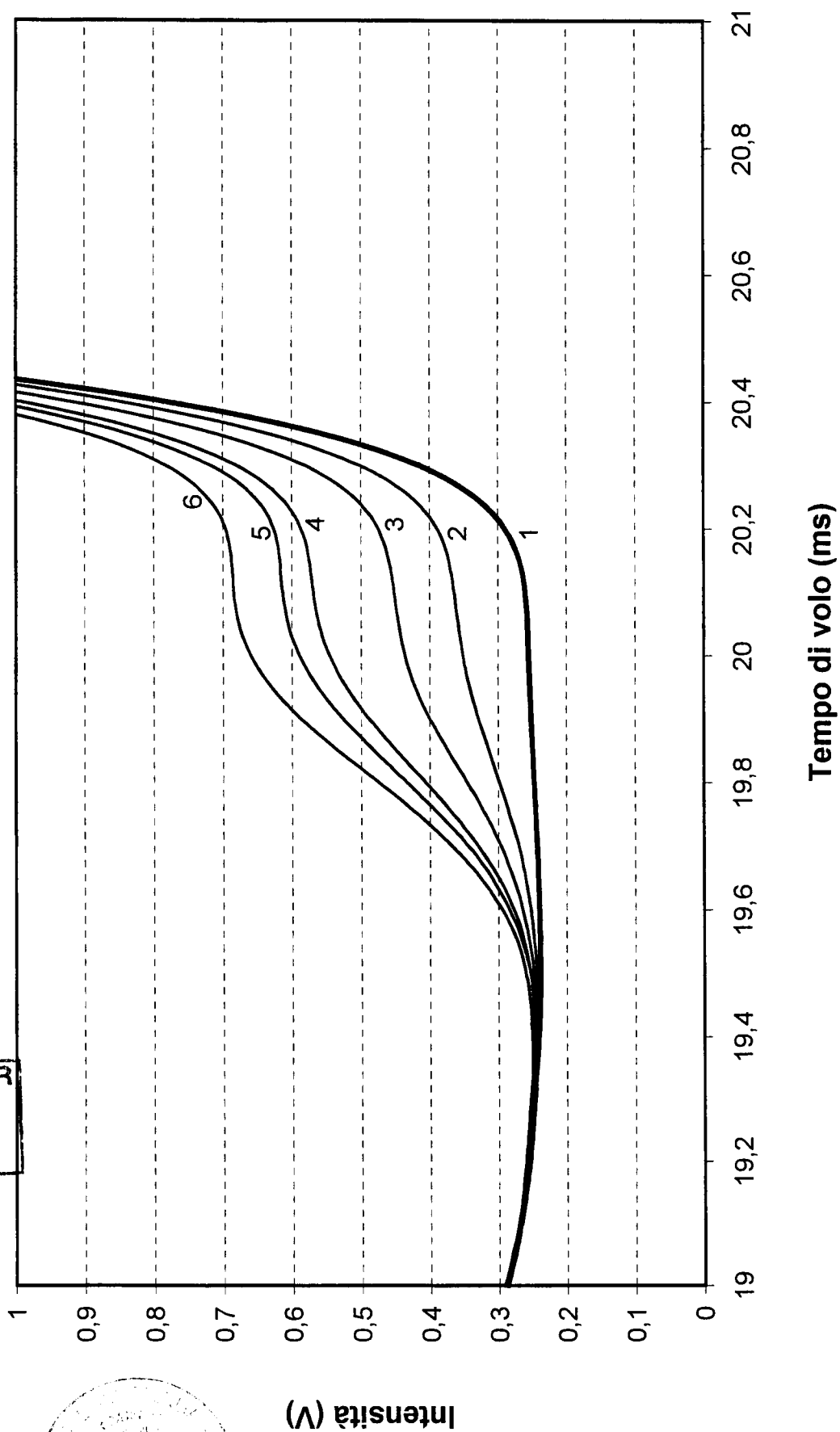
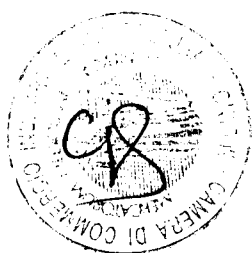


Fig. 3.a



Il 12/11/77
[Signature]

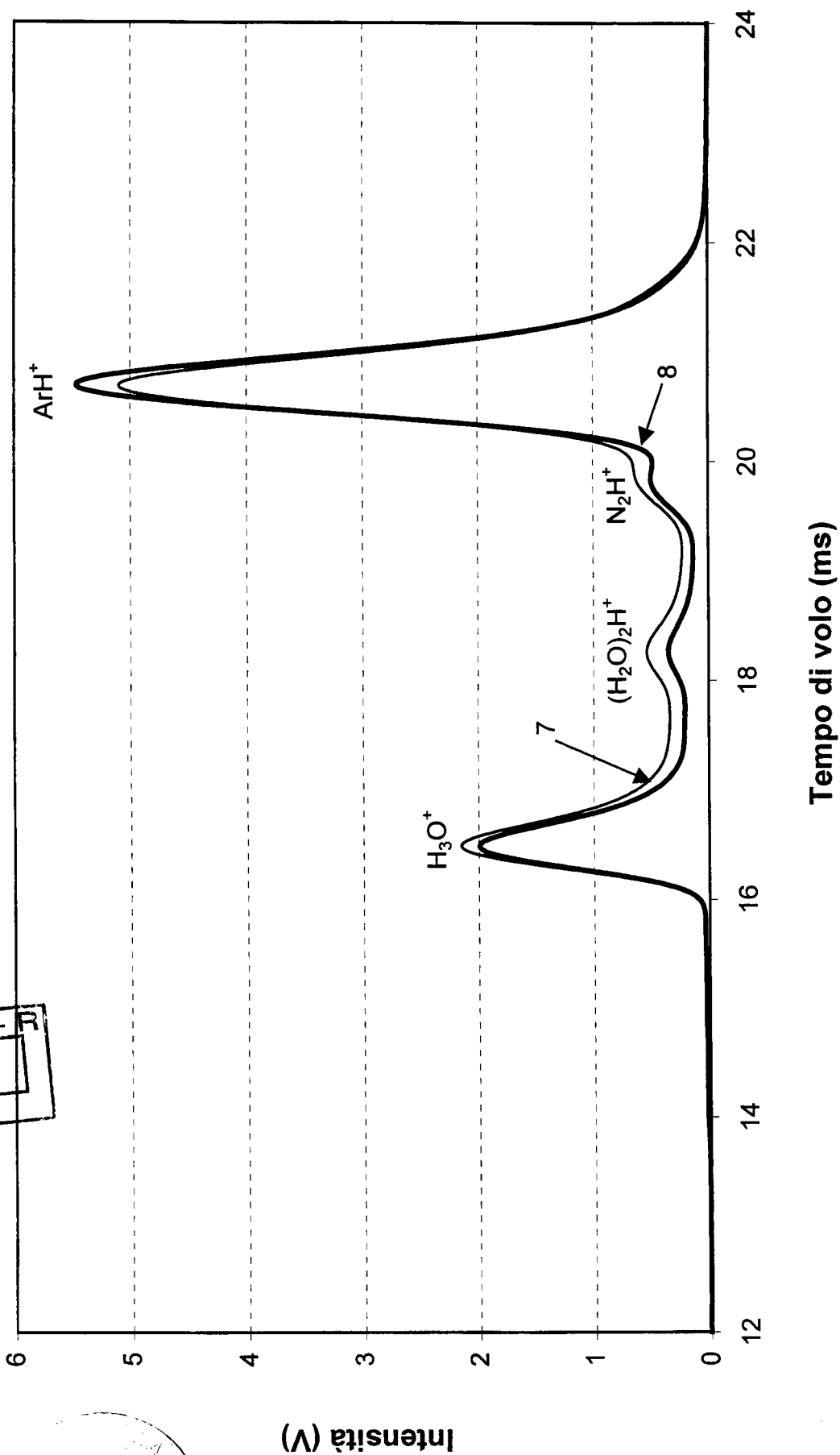


Fig. 4

EV. MI - R
004617

[Handwritten signature]

SOCIETÀ ITALIANA BREVETTI S.p.A.

Il Mandatario: *[Signature]*
Ing. Silvano ADORNO
N° iscr. Albo 178 BM

BREV. MI - R.
004617

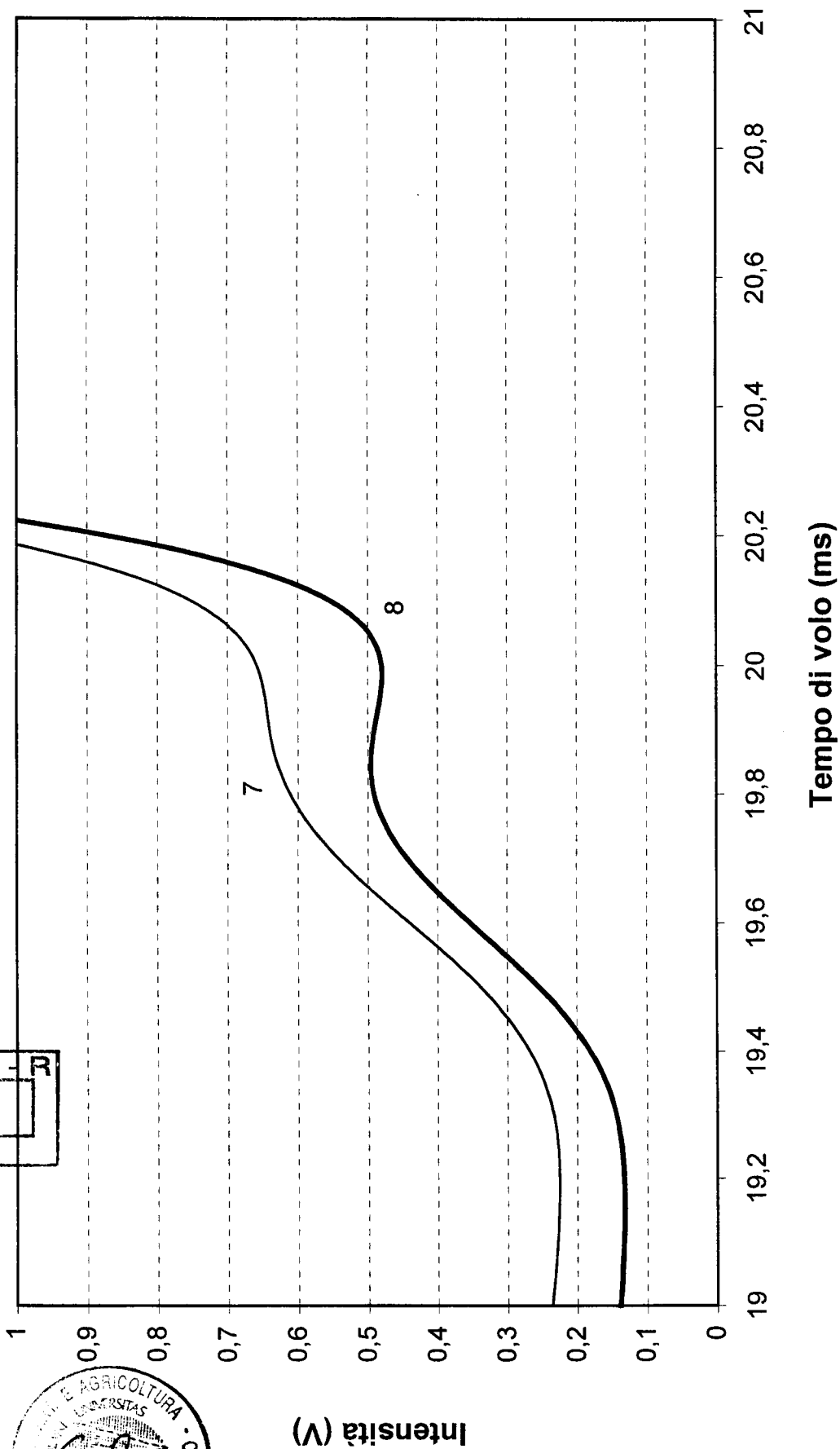
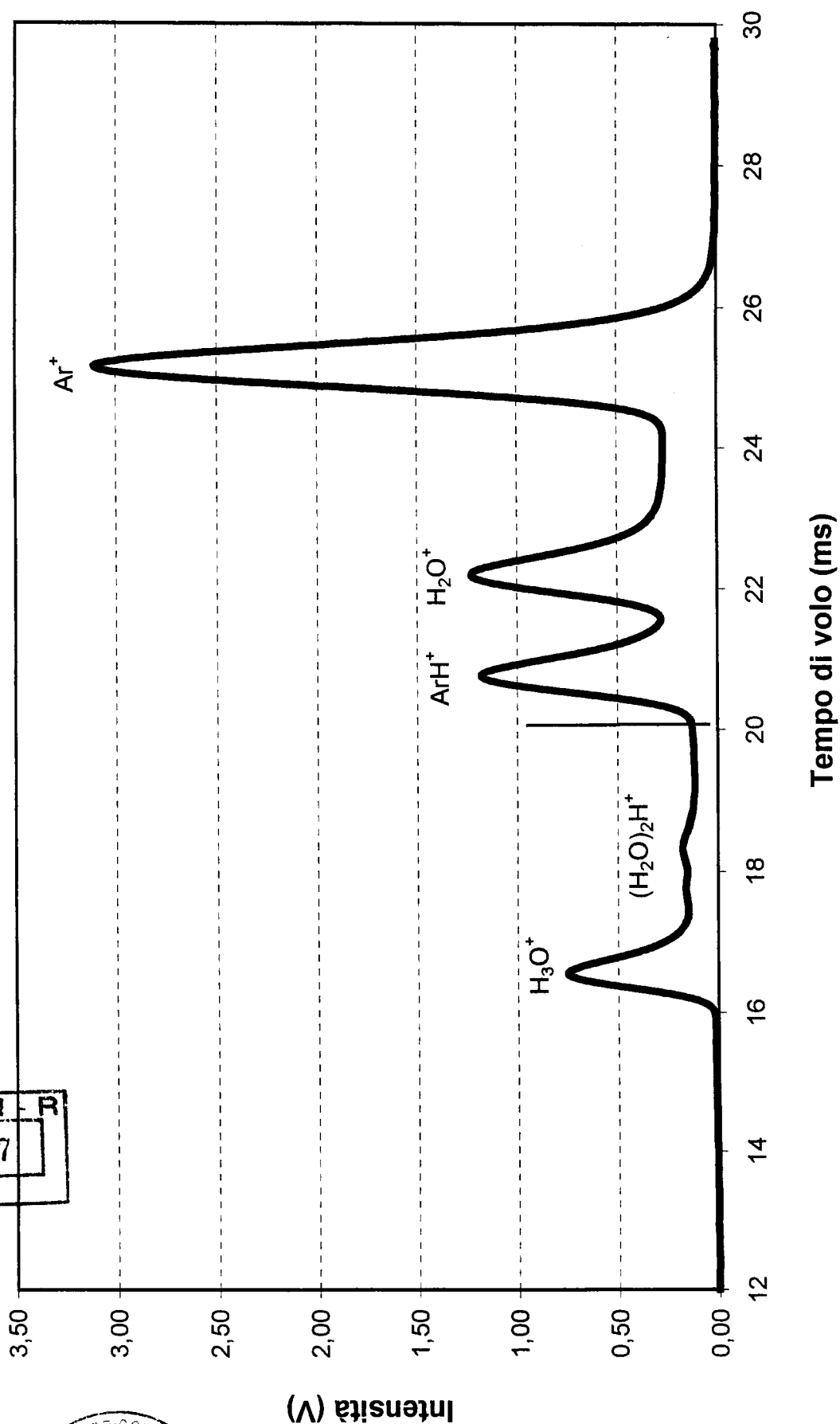


Fig. 4.a



BREV. MI. R.
004617

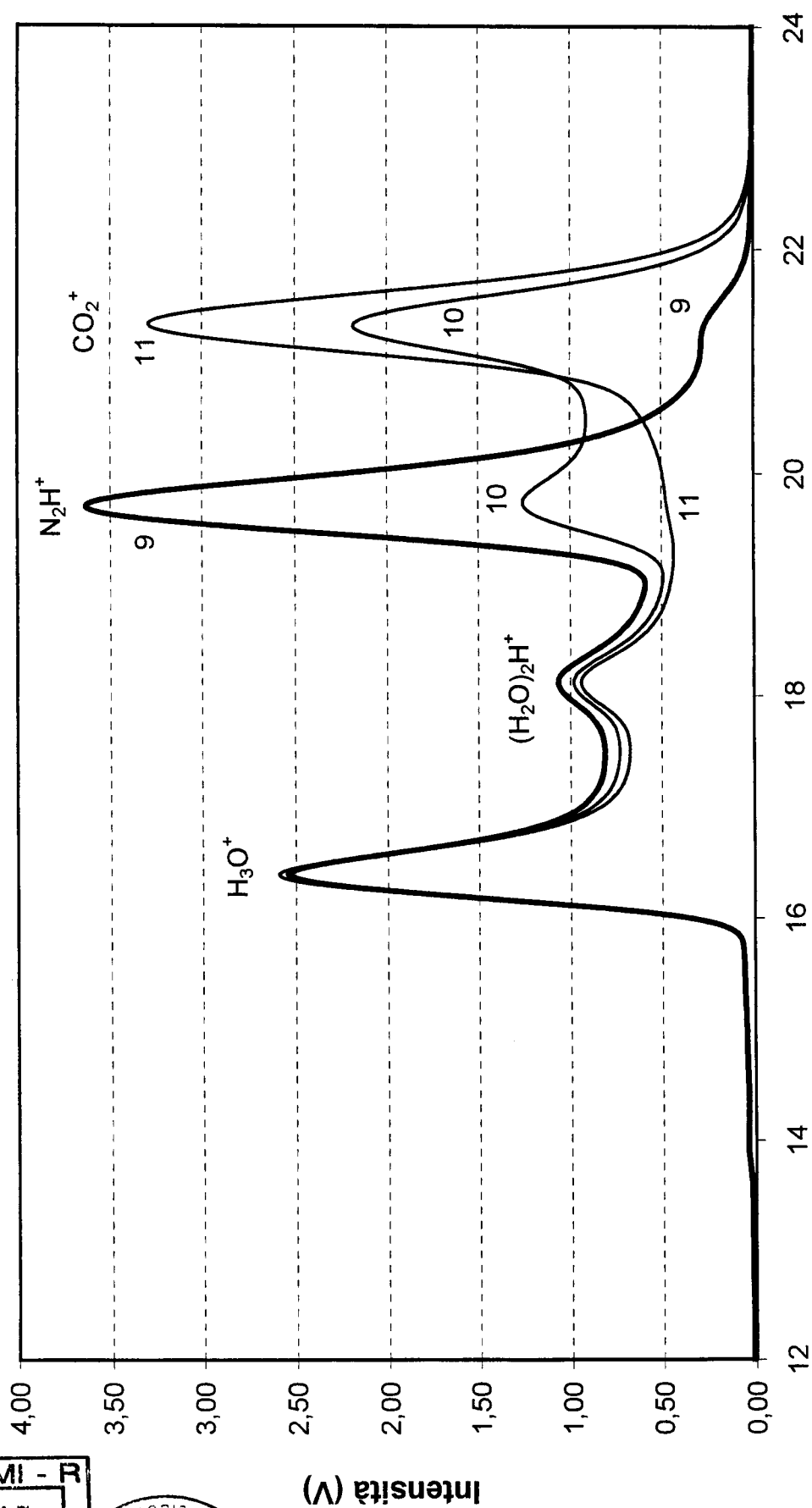


Tempo di volo (ms)

Fig. 5



BREV. MI - R
004617



Tempo di volo (ms)

Fig. 6

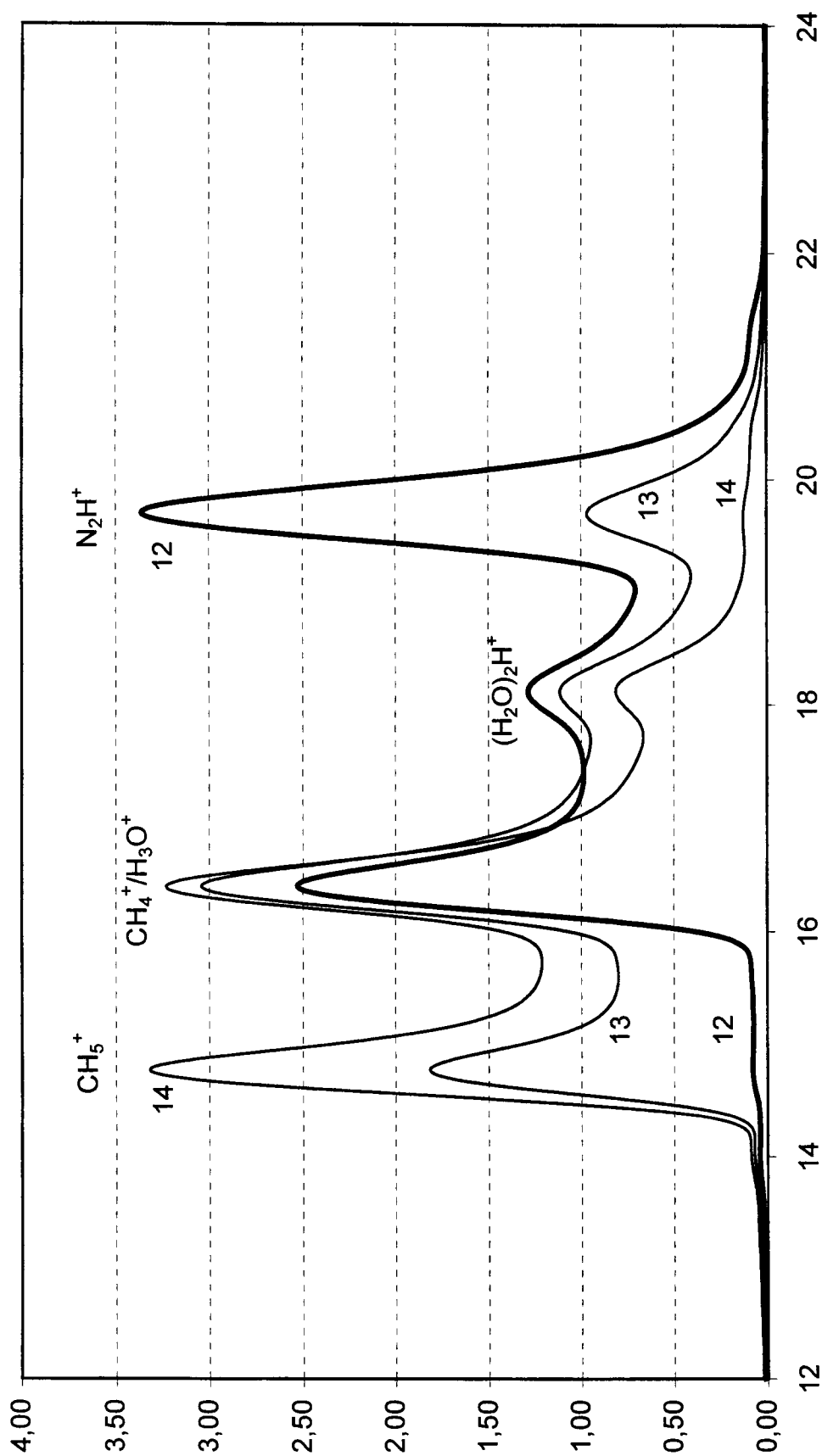


Stampa di deposito

Handwritten signature

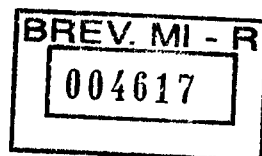


Intensità (V)



Tempo di volo (ms)

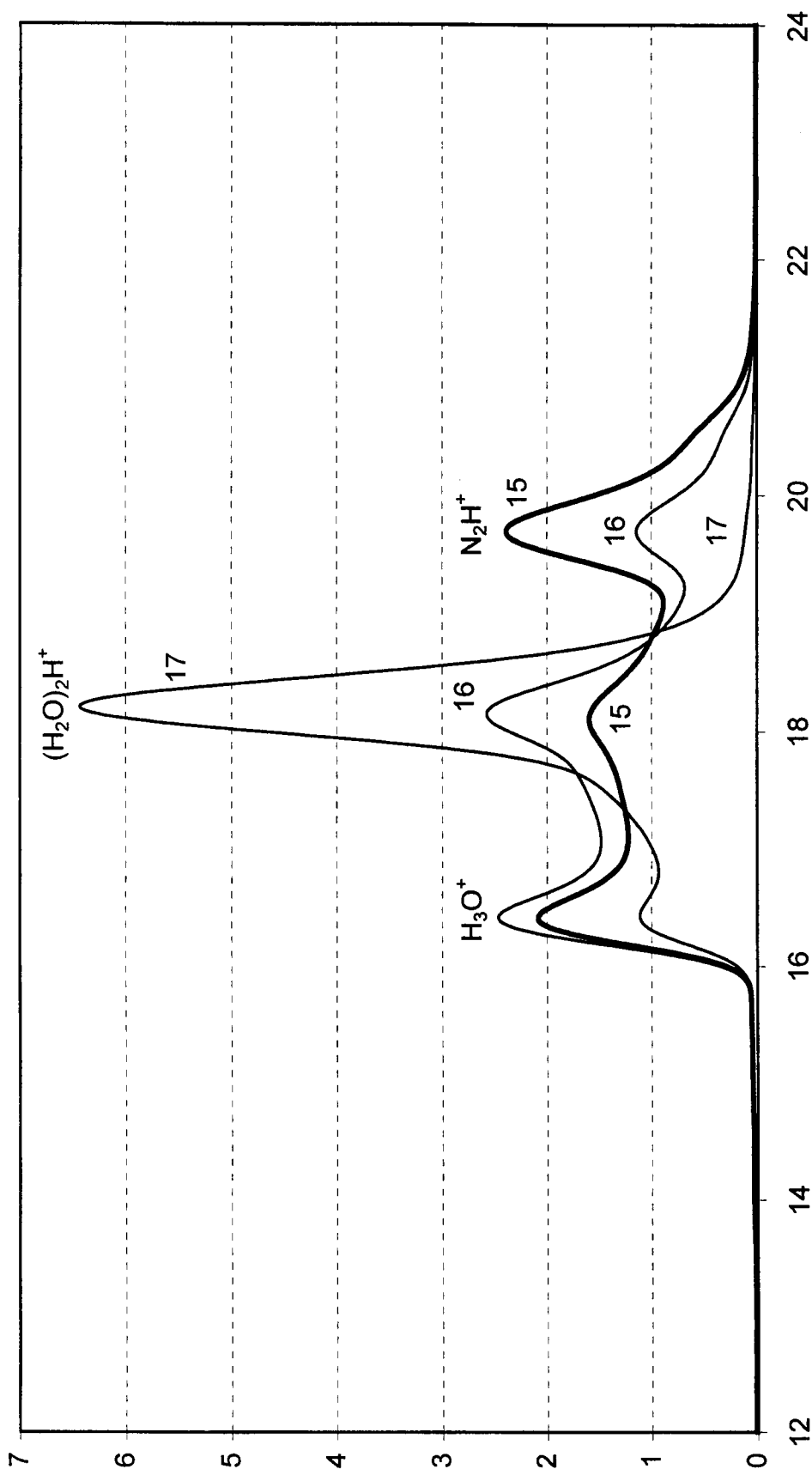
Fig. 7



SOCIETÀ ITALIANA BREVETTI S.p.A.

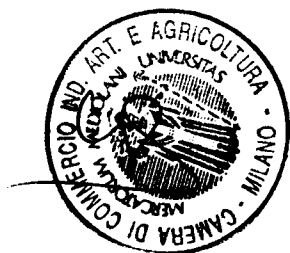
Il Mandatario:

Ing. Silvano ADORNO
N° iscr. Albo 178 BM

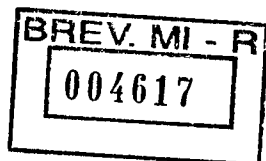


Tempo di volo (ms)

Fig. 8



Intensità (V)



Il Mandatario: *[Signature]*
Ing. GIUSEPPE ADORNO
N. 1000 - 10000 RM

SOCIETÀ ITALIANA BREVETTI S.p.A.