

微量ガス分析法

—加熱発生ガス・燃焼ガス及び大気中の微量有機物の分析—

(株)東レリサーチセンター 小沢 勝利

1. はじめに

工業材料を加熱したときに発生するガスや燃焼ガスあるいは大気中の臭気物質、クリーンルーム中の有機物など微量有機ガスの高感度な分析の要求は近年ますます強まってきた。これまではほとんど問題にならないレベルであったものをより感度よく正確に同定・定量することが望まれるようになってきている。

我々は微量有機ガスの定量感度を上げる方法として、①試料を濃縮サンプリングする、②感度の良い検出器や選択的な検出器を使い分ける、③分析する目的に応じて前処理装置を作成・改良する、などを検討し実際の分析に適用してきた。本稿では①と②を中心に当研究部で採用している方法とその分析例について述べる。

加熱発生ガスや燃焼ガスあるいは大気中の微量有機ガス分析を行う場合、サンプリング方法・濃縮技術およびその検出方法は分析の重要なポイントとなる。

サンプリング・濃縮に関してはダイナミックヘッドスペース法（以下パージアンドトラップ法とする）^{1)~5)}とスタティックヘッドスペース法（以下ヘッドスペース法）^{6)~9)}の例を述べる。

検出方法はGC/MS、GC（検出器FPD、FTD、FID、TCD）、イオンクロマトグラフィー、FT-IR等を用いる。分析例はGC/MSおよびGC（検出器FID）を用いて行った例を中心に述べる。

一方、実際に微量ガス分析を行う時、使用する器具や実験室での汚染物質などで思わぬ誤差を生じることがある。これについては我々が経験したいくつかの例を示す。

2. 分析方法の概要

微量ガスの濃縮・捕集方法・分析方法の概要を図1、2に示す。パージアンドトラップ法による濃縮を基本にし、分析対象物質により3種類の方法を使い分けている。

2.1 サンプリング方法

サンプリングするガス量は濃度により変える。目安として有機ガス濃度が 0.01~

1ppm(v/v) の場合 50 ~ 100ℓ をサンプリングして濃縮する。同様に 1~10ppm(v/v) の場合は 1~50ℓ、10~100ppm(v/v) の場合は 0.1~1.0 ℓ サンプリングする。

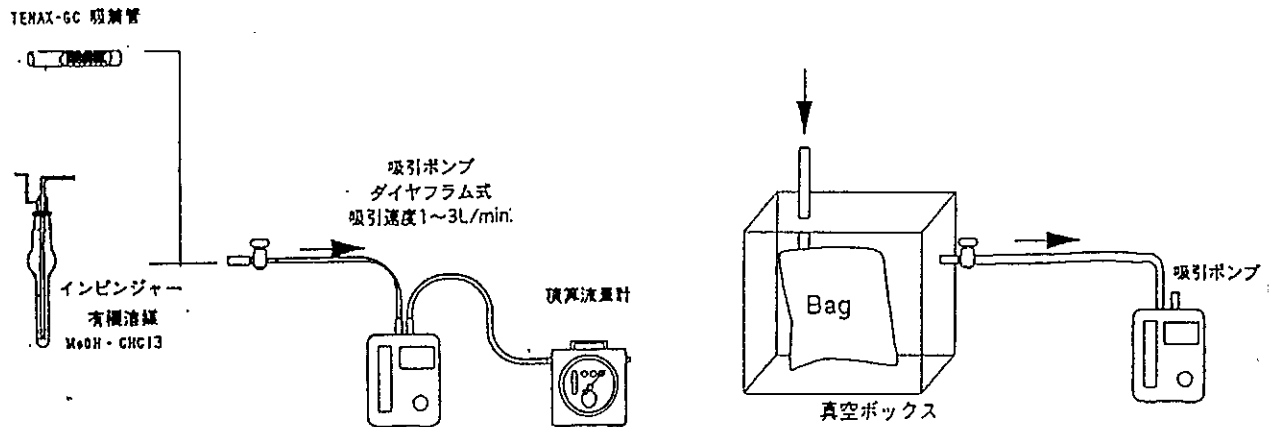


図1 濃縮・捕集方法の概要

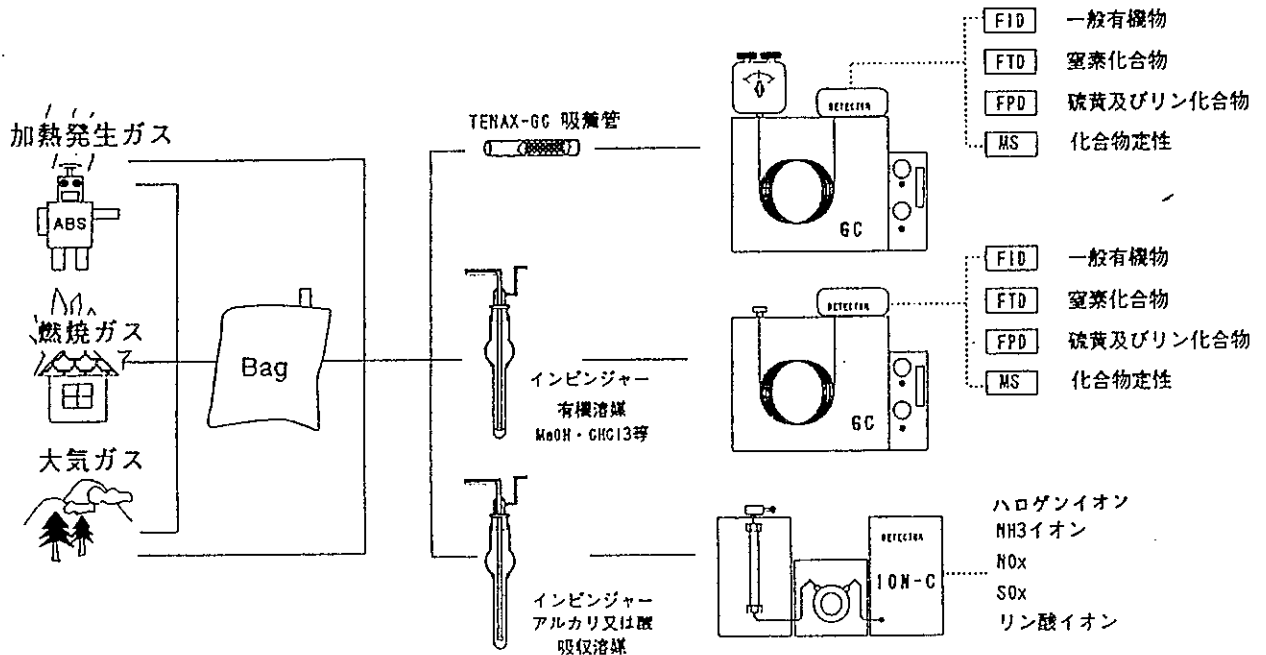


図2 分析方法の概要

低沸点有機物

捕集剤は通常-20 ~ -100℃に冷却したTENAX GCあるいはTENAX GRを用いるが、分析の対象により使い分ける。その他、低分子のハロゲン化炭化水素には活性炭を、比較的沸点の高い物質には表面処理した石英ウールを用いることもある。これらは260 ~ 290℃で24時間エイジングして使用する。サンプリングした試料は加熱脱着して分析する。アミン類にはシュウ酸をコーティングしたガラスビーズを用い、KOH溶液を加え脱着して分析することもある。

高沸点有機物

高沸点有機ミストや高級脂肪酸などの高沸点有機物には冷却した有機溶媒（例えばクロロホルム/メタノール混合液）などを使用する。脂肪酸やアルコールおよびアミンなどは必要により誘導体にした後、分析する。

イオン性無機化合物

ハロゲン (Cl^- 、 Br^- 、 F^-) や SO_x 、 NO_x などのイオン性化合物は吸収液に吸収させた後、イオンクロマトグラフィーで測定する。

2.2 検出方法

一般的な有機物の定性はGC/MS、定量はGCが最も有効な手法である。窒素化合物はGC-FID、有機リンおよび硫黄化合物はGC-FPD、有機ハロゲン化合物はGC-ECDが選択性があり、かつ感度も高い。GC/MSとこれらの選択検出器を組み合わせるにより、極微量の窒素化合物、有機リン、硫黄化合物および有機ハロゲン化合物の同定・定量が可能となる。

定量すべき物質が決まっている場合、高感度分析手法の一つにGC/MS-SIM法があるが、今回はこの方法については触れない。GC分析のできないハロゲンイオンおよび SO_x 、 NO_x はイオンクロマトグラフィーを用い、GCカラムを通過しない物質は赤外線吸収スペクトル法を用いることもある。

3. 分析例

ここでは微量ガスを分析する時のサンプリング方法の特徴と、具体的な分析例を加熱発生ガス、燃焼ガスおよび大気中の微量有機ガスについて述べる。また、応用例として、シリコンウェハー表面汚染物質を解析した例を示す。

3.1 加熱発生ガス

3.1.1 サンプリング方法の特徴

すでに述べたパーミアンドトラップ法に加え、ヘッドスペース法、熱分解装置を用いる方法などを使い分ける。^{10, 11)}

分析条件を設定する上で留意すべき点としては温度、雰囲気（空気中または不活性ガス中および湿度）、試料の形態などが挙げられる。この中で加熱温度、雰囲気は任意に設定できる。

加熱温度が150℃以上になると、有機酸や高沸点物質が発生する。これらの成分を感度良く測定するには誘導体化して揮発性の高い化合物にしたり、測定条件に工夫を加えたりすることが必要である。

雰囲気は発生ガスの種類や発生量に大きく影響する。空気中での加熱は不活性ガス中での加熱に対し、酸素の影響を受け発生ガス量は多くなる。

材料の形態も定量値に大きく影響する。樹脂の場合、表面積の大きいペレットは成型品に対し、ガス発生量が多い。従って、粒径・形状が同じになるように粉碎し、同じ条件で分析する必要がある。

パーミアントラップ法、ヘッドスペース法および熱分解装置を用いた微量ガス分析方法の原理と特徴および当研究部の使用装置をまとめ表1に示す。

常温で気体のC1~C2の化合物は濃縮が難しいのでヘッドスペース法が有利であるが、沸点が高い物質は感度が低くなる。

熱分解装置を用いると温度の設定が高温まで容易にできるので、高温での発生ガスの分析には優れているが、試料量は制限を受ける。

表1 加熱発生ガスのサンプリング・分析方法とその特徴

| 項目 \ 方法 | パーミアントラップ法 | ヘッドスペース法 | 熱分解装置を用いた方法 |
|------------|---|---------------------------------------|--|
| 原理 | キャリアーガスを流しながら試料を加熱し発生ガスを一旦トラップした後、分析 | 密封容器に試料を入れて加熱し、試料と気相間を平衡状態にした後気相部を分析 | 熱分解装置を用いて分析 |
| 特徴 | 1) 試料量を多くできる 2) 高感度 3) 広範囲の成分分析が可能 4) トラップした後誘導体化でき、極性物質の分析が可能 | 1) 低沸点成分の感度が良い 2) 操作が比較的簡単 | 1) 熱分解装置を用いて分析 2) 試料の量が制限される 3) 高温まで加熱できる |
| 加熱温度 | 室温~350℃ | 室温~250℃ | 室温~900℃ |
| 分析試料量 | 数mg~10g | 数mg~数10g | ~数10mg |
| 当研究部での使用装置 | 1) 日本分析工業キューリーポイントヘッドスペースインテグラ-JHS100 2) クロムパックPTI/TCT CP4010 3) 自作装置 | 1) 島津全自動ヘッドスペースシステム HSS-2A 2) 自作装置 | 1) 日本分析工業キューリーポイントパイロライザー-JHP-3S 2) CDS パイロプロフ 2000 3) 日本熱分解ピエッター-1018 |

3.2.2 加熱発生ガスの分析例

(1) 電子部品用樹脂

図3～4にポリエステル製とポリプロピレン（PP）製の電子部品用樹脂を80℃で加熱した発生ガスのGC/MSトータルイオンクロマトグラムを示す。ガスのサンプリング方法はヘッドスペース法とパージアンドトラップ法の両方でおこない比較した。加熱方法の違いによる高沸点成分の検出感度が異なることが良く分かる。なお、ヘッドスペース法による総発生ガス量はPPは5.6ppm(v/v)、ポリエステルが1.5ppm(v/v)であった。

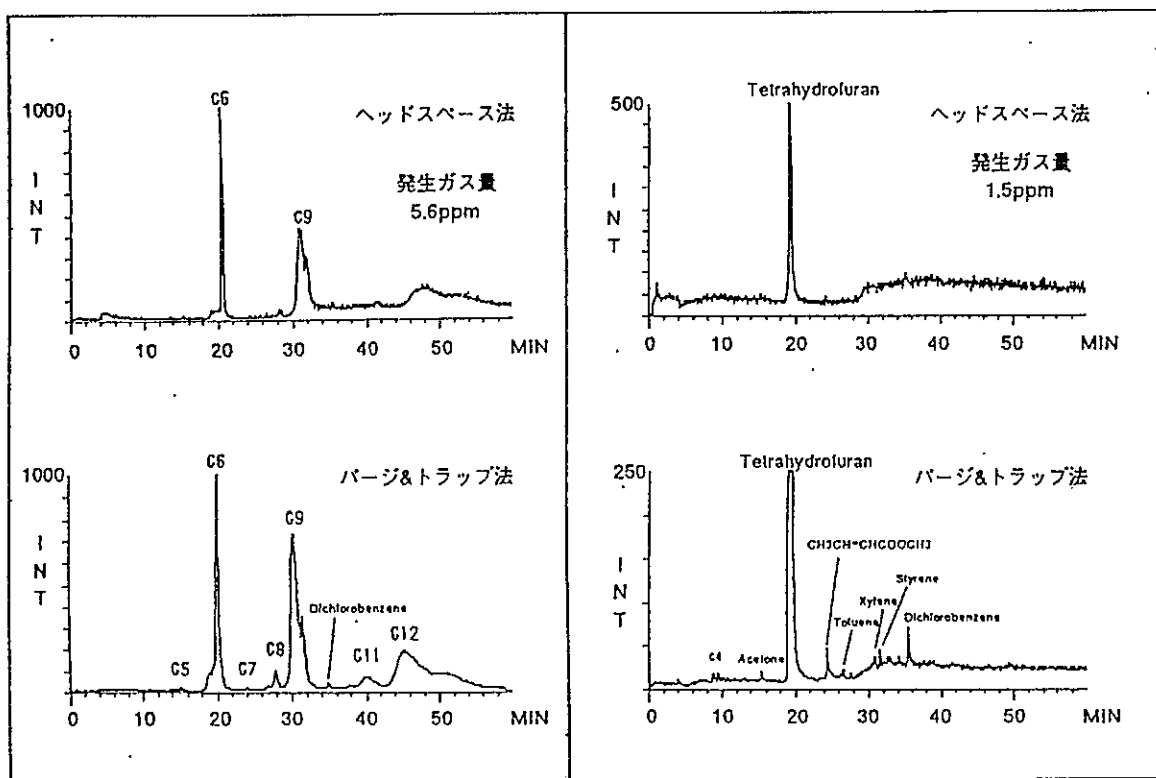


図3 ポリプロピレン製樹脂
加熱発生ガス GC/MSトータル
イオンクロマトグラム

図4 ポリエステル製樹脂
加熱発生ガス GC/MSトータル
イオンクロマトグラム

加熱温度: 80℃, 2時間 試料量: ヘッドスペース法 3g パージアンドトラップ法 0.3g 装置: 群 GC-14A
濃縮装置: 日本分析薬工業株式会社ヘッドスペースサンプラー-JHS100 カラム: GS-Q30 \times 0.53mmid
カラム温度: 50-215(6℃/min) 検出器: MS

(2) ウレタン床材の加熱発生ガス

燃焼を想定した高温での熱分解生成物を調べた。加熱温度は300℃で、空气中と窒素中で加熱し、サンプリング方法はパーミアンドトラップである。

図5にGCクロマトグラムを示す。空气中と窒素中いずれも主鎖の切断による分解物が認められる。両者を比較すると空气中ではより低分子に分解していることが分かる。

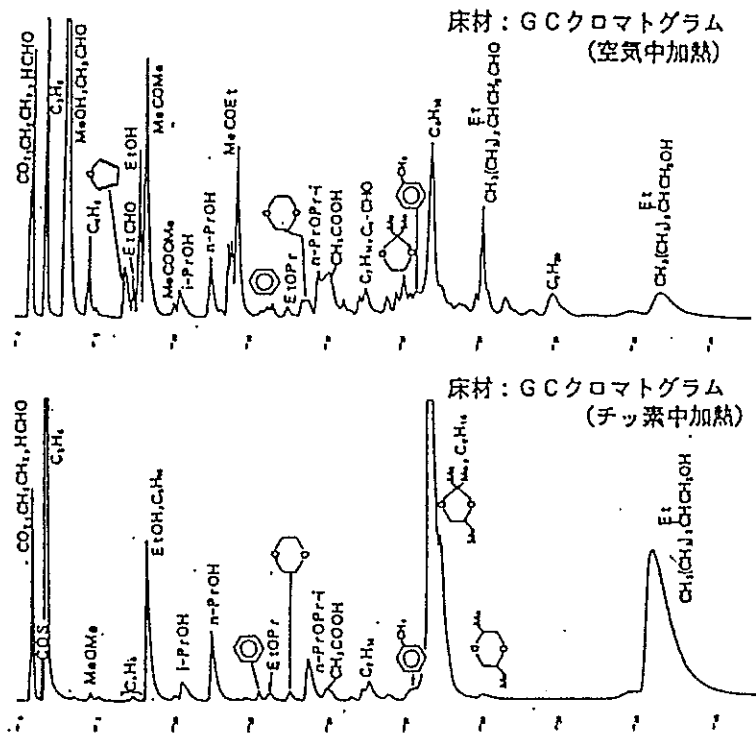


図5 ウレタン床材の加熱発生ガス GCクロマトグラム
 加熱温度300℃, 30分 装置 聯 GC-14A 濃縮装置: 自家製
 試料量 20mg カラム GS-Q 30m x 0.53mmid カラム温度 60-200℃ (5℃/min) 検出器 FID

ウレタン床材を窒素中で加熱し発生ガスを吸収液にトラップし、発生したハロゲンイオンをイオンクロマトグラフィーにより定量した。

図6にイオンクロマトグラムを示す。Cl⁻ 50ppm、NO₂⁻ 5ppm、SO₄²⁻ 9ppm生成していることが分かる。

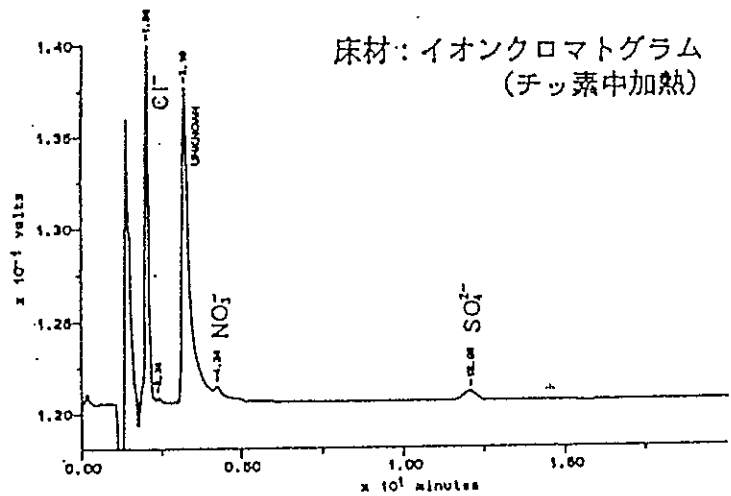


図6 ウレタン床材の加熱発生ガス イオンクロマトグラム
 加熱温度 300℃, 30分 試料量 3g カラム DIONEX AS4A 250mm x 6mmid Primary solv 1mM NaHCO₃ Regeneration solv 0.025N H₂SO₄

(3) ナイロン系樹脂の加熱発生アンモニア

ナイロンを加熱するとアンモニアが生成することが知られている。温度を変えて加熱し、発生量をヘッドスペース法により定量した。装置はGC、検出器はFTD、キャリアガスはメタン入りのヘリウムを用いた。

図7に加熱温度と発生量の関係を示す。温度が高くなるにしたがって発生量は増加している。アミド結合が切断しアンモニアが生成してくることが分かる。

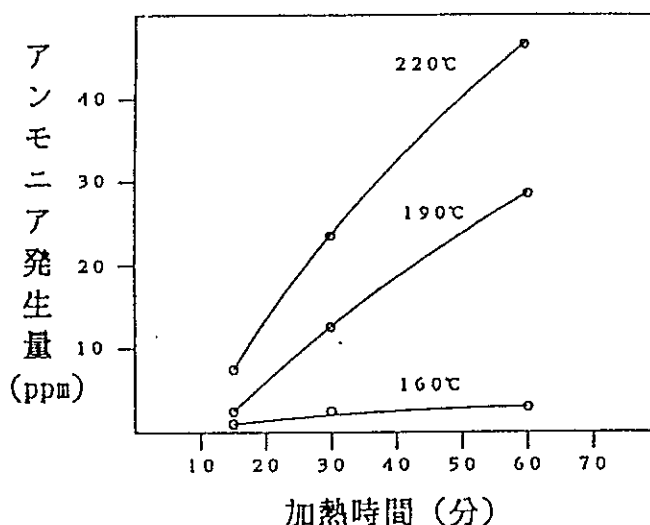


図7 ナイロン系樹脂の加熱発生アンモニア

(4) 難燃ナイロン樹脂の加熱発生ラクタム

ナイロン6 100%樹脂とナイロン6にMC塩(10%)を加えた難燃ナイロン樹脂を加熱した時に生成するカプロラクタムを定量した。加熱装置としてはTDSパイロプローブを、検出器にFIDを用い、GC法により測定した。

図8に加熱温度を変えた時の発生量を示す。上述のナイロン系樹脂の加熱発生アンモニアと同様に、温度が高くなるにしたがって、生成量は増加する。特にMC塩を添加したナイロンではその増加が著しくなる。

MC塩を添加したナイロンはドリップ型の難燃性樹脂として知られ、樹脂が加熱により液状になり、ドリップするため、炎にさらされにくく、着火しにくくなると言われている。ラクタムの生成はこれを裏付けている。

注) MC塩: マミンとシアノホルム塩

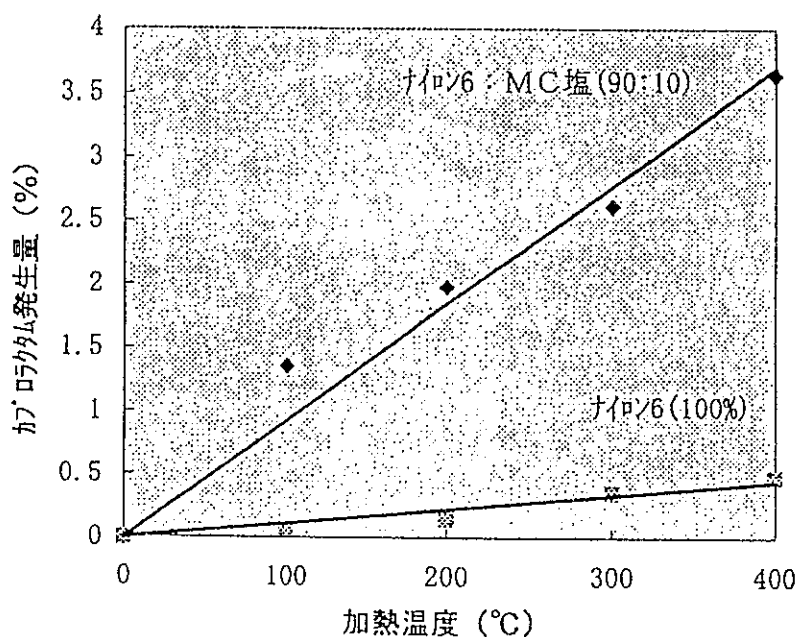


図8 ナイロン6樹脂およびナイロン6にMC塩(10%)を加えた難燃ナイロン樹脂の加熱生成カプロラクタム

3.2 燃焼ガス

3.2.1 燃焼方法

燃焼ガスを分析する場合、試料を燃焼させる必要がある。JIS K 7217 にプラスチックの燃焼装置が規定されており、試料量、支燃空気量は決まっている。通常この条件で燃焼させてガスをサンプリングして分析する。サンプリング法には①水溶性ガス捕集法、②ガス捕集用袋法、③フィルター捕集法、がある。濃度の高いCO, CO₂等は直接分析できるが、微量の有害物質を含む有機物は濃縮した後、分析する。

当研究部での燃焼装置を表2に、測定可能な物質と分析方法を表3に示す。セラミック製の燃焼管を用いると高温(1300℃)での燃焼実験が可能である。最近、日本分析工業(株)より発売された燃焼ガス分析装置¹²⁾は燃焼と濃縮をオンラインで同時に行えるので、微量有機物の高感度分析、熱分解(Py)-GCとの比較など燃焼生成物の解析に役立つものと期待される。

表2 燃焼装置

| 装置 | プラスチック燃焼装置 JIS K7217 | 燃焼装置(1) M社製 | 燃焼装置(2) 自家製 |
|------|-------------------------|----------------|----------------|
| 燃焼温度 | ~750℃ | ~1000℃ | ~1300℃ |
| 試料量 | 100mg | 1~500mg | 1~500mg |
| 雰囲気 | 支燃ガス可変 | 支燃ガス可変 | 支燃ガス可変 |
| 対象物質 | 樹脂 | 樹脂 紙 オイル | 樹脂 紙 オイル |

表3 測定可能な物質と分析方法

| 測定可能な物質 | 分析方法 |
|--|--|
| HCN, NH ₃ , アミン系化合物, CO, CO ₂ , NO, NO ₂ , N ₂ O, ハロゲン系化合物 H ₂ S, PH ₃ , 硫黄系化合物, Cl ⁻ , F ⁻ , Br ⁻ , SO ₄ ⁻² , PO ₄ ⁻³ アルデヒド類, 低級脂肪酸, 一般有機物 | GC-FTD GC-フタライザ-, GC-TCD, IR GC-FPD イオンクロマトグラム GC/MS, GC-FID |

3.2.2 燃焼ガスの分析例

JIS K 7217 プラスチックの燃焼装置を用いて燃焼ガスを分析した。

(1) 難燃性と非難燃性ナイロン樹脂

市販されている難燃性と非難燃性のナイロン樹脂を分析・比較した。低沸点から高沸点までの物質を見るためGC条件を変えて測定した。低沸点成分は直接分析し、中沸点成分はパーミアンドトラップ法により濃縮して分析し、高沸点成分はフィルター捕集法によりサンプリングして分析した。非難燃性ナイロン樹脂はC1~C2成分やベンゼン、多環芳香族の生成量が多く、より分解・燃焼が進んでいることが分かる。逆に、難燃性樹脂は燃えにくいいため、分解・燃焼が抑さえられ、炭化物や残渣が多く残るものと考えられる。

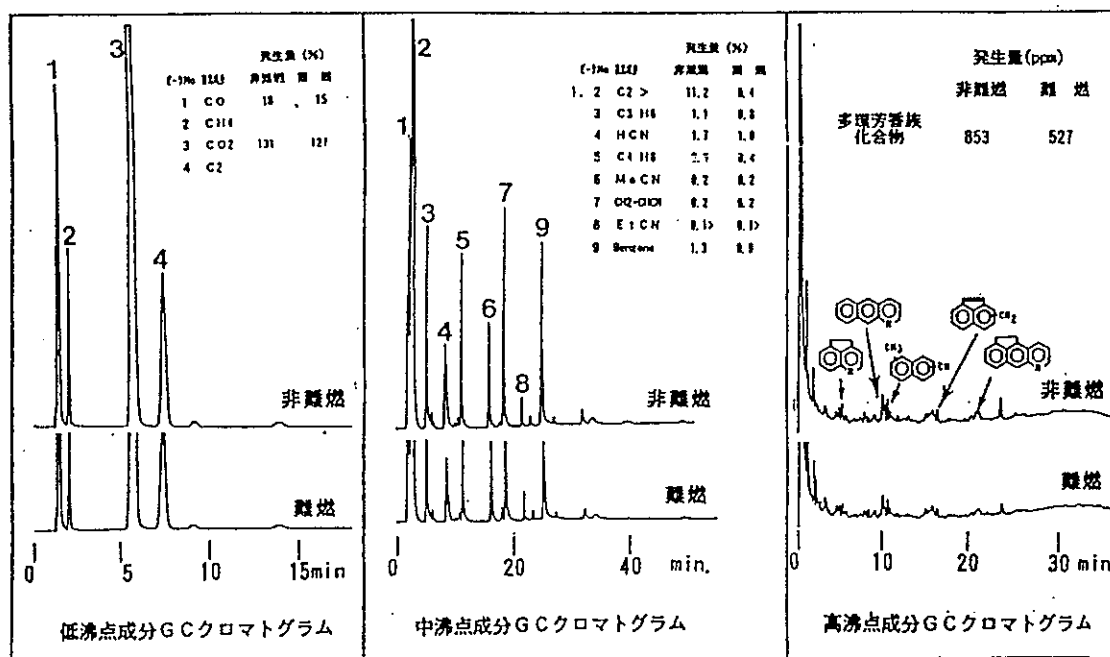


図9 難燃性と非難燃性ナイロン樹脂の燃焼ガス GCクロマトグラム

低沸点成分測定条件: 装置 島津GC-7A カラム Porapak Q 2.1m×3.2mmid カラム温度 50℃ 検出器メタンイザイ FID

中沸点成分測定条件: 装置 島津GC14-A カラム GS-Q 30m×0.53mmid カラム温度 70-210℃(6℃/min) 検出器 FID

高沸点成分測定条件: 装置 島津GC14-A カラム NB-1 15m×0.53mmid カラム温度 70-270℃(5℃/min) 検出器 FID

(2) 難燃性と非難燃性ポリエステル樹脂

ナイロン樹脂と同様に分析・比較した。難燃性と非難燃性のポリエステル樹脂を比較すると非難燃性樹脂はCO₂、C1~C5成分やベンゼン、多環芳香族の生成量が多く、分解・燃焼が進んでいることがナイロン樹脂よりさらにはっきりと分かる。

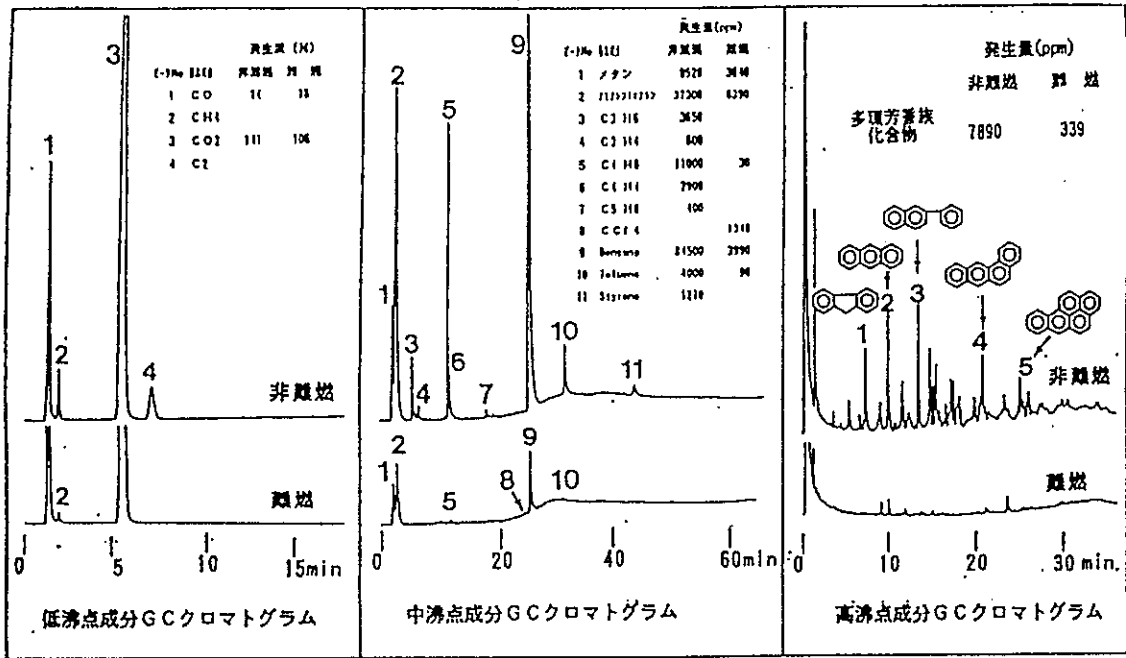


図10 難燃性と非難燃性ポリエステル樹脂の燃焼ガス GCクロマトグラム
燃焼装置と測定条件は図9と同じ

赤外線吸収スペクトル法により、難燃性ポリエステル樹脂の燃焼ガスの定性分析をした。赤外線吸収スペクトルを図11に示す。COCl₂、CCl₄、C₂H₄、CH₄、HClが検出されている。GCでは測定が難しいCOCl₂やHClの測定が可能である。赤外線吸収スペクトル法による特殊なガスの検出下限¹³⁾を表4に示す。

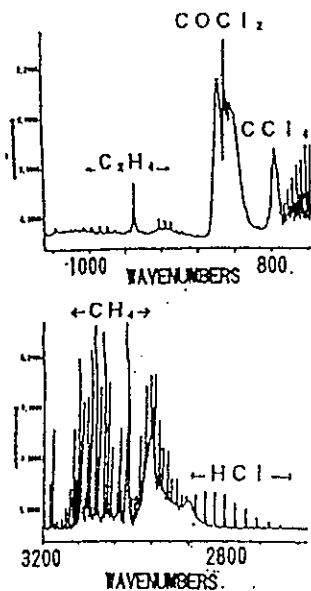


表4 赤外線吸収スペクトル法によるガスの
検出下限 (v/v ppm 検出条件 S/N=3)

| ガス | 検出下限 | ガス | 検出下限 | ガス | 検出下限 |
|------------------|------|-----------------|------|------------------|------|
| HF | 0.5 | NH ₃ | 1 | HNO ₂ | 5 |
| HCl | 1 | PH ₃ | 9 | HNO ₃ | 2 |
| HBr | 3 | ネズゲン | 9 | CO | 6 |
| HCN | 3 | SF ₆ | 0.02 | CF ₄ | 0.05 |
| O ₃ | 2 | N ₂ | 0.2 | HCHO | 2 |
| SiF ₄ | 0.1 | | | | |

図11 難燃性ポリエステル樹脂
の燃焼ガス 赤外線吸収スペクトル

燃焼ガス中のハロゲンイオンをイオンクロマトグラフィー法により定量した。図12にイオンクロマトグラムを示す。難燃性ポリエステル樹脂の燃焼ガス中には Cl^- 1.95%, Br^- 1.27% が検出された。ハロゲン系の難燃剤が使用され、これより生成したものと推定される。

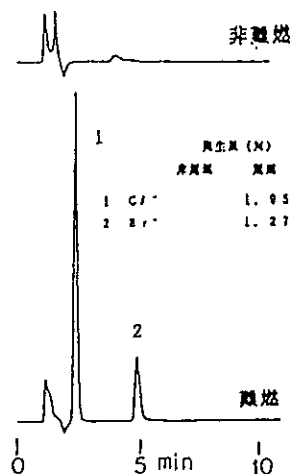


図12 難燃性および非難燃性ポリエステル樹脂のイオンクロマトグラム

3.3 大気中の微量有機物

3.3.1 サンプルング方法

大気の場合、環境、臭気、農薬など対象となる物質が多岐にわたり、その前処理法と分析方法は極めて多彩である。ここではパーミアンドトラップ法-熱脱着による方法で分析した例を述べる。

測定法の概要は2項の図1、図2で示した。捕集剤を用いてパーミアンドトラップ法で濃縮しながらサンプルングする。次いで、捕集した成分を加熱により脱着させる。これを液体窒素で冷却しながら再濃縮（クライオフォーカス）した後、再度脱着させてGC/MSおよびGC分析する。この方法は、①目的とする成分に合せた捕集剤の使用、②再濃縮するときの条件（冷却温度、捕集剤の材質）、③再濃縮した後の熱脱着の再現性、などがポイントとなる。

一方、沸点の高い物質やミスト類の場合は冷却しながら溶媒（例えばクロロホルム/メタノール）でトラップして、この溶液を濃縮した後、分析する。

3.3.2 大気中の微量有機物の分析例

(1) 新車の臭気分析

乗用車（新車）の車内の空気を分析した。測定は低沸点成分用、高沸点成分用および窒素化合物用の3条件で行った。測定結果を図13に示す。臭気物質であるアセトアルデヒド、トルエン、キシレン、トリメチルベンゼン、オクチルアルコール、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドが検出されている。新車の臭気はこれらの物質の複雑な配合比に起因するものと考えられる。

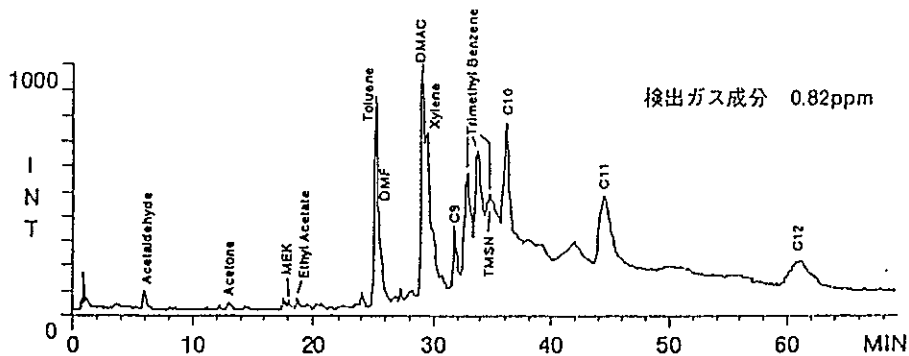


図13-A 乗用車（新車）車内空気中の微量有機物（低沸点成分）のGC/MSトータルイオンクロマトグラム

試料量：大気1ℓ 濃縮装置：日本分析工業キューリーポイントヘッドスペースサンプラー-JHS100 装置：GC/MS 日本電子D-300 カラム：GS-Q 30m×0.53mmid(J&W) カラム温度：50-210℃(5℃/min)

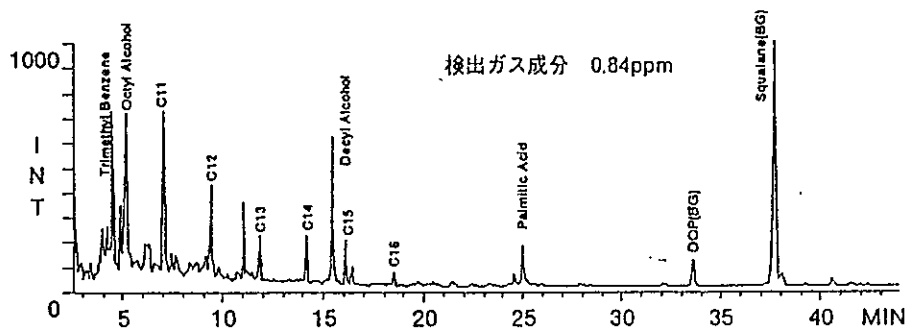


図13-B 乗用車（新車）車内空気中の微量有機物（高沸点成分）のGC/MSトータルイオンクロマトグラム

試料量：大気1ℓ 濃縮装置：日本分析工業キューリーポイントヘッドスペースサンプラー-JHS100 装置：GC/MS 日本電子D-300 カラム：NB-1 15m×0.53mmid(J&W) カラム温度：60-260℃(6℃/min)

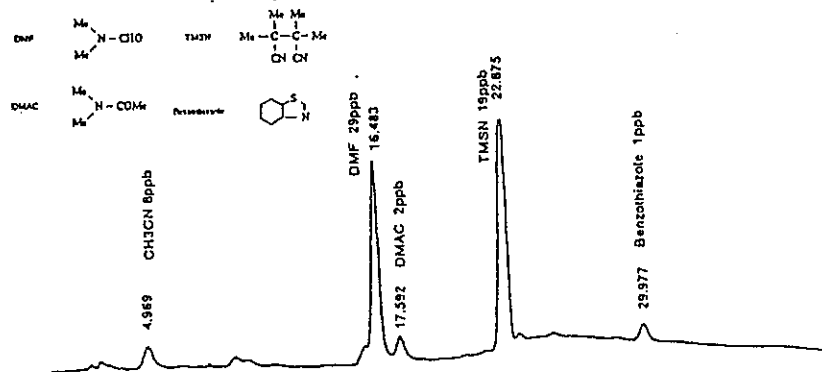


図13-C 乗用車（新車）車内空気中の微量窒素化合物のGCクロマトグラム

試料量：大気1ℓ 濃縮装置：日本分析工業キューリーポイントヘッドスペースサンプラー-JHS100

装置：島津GC-7AG カラム：NB-1 15m x 0.53mmid(GLサイエンス)

カラム温度：60(4min)-260(5℃/min) 検出器：FTD

(2) クリーンルームの微量有機物の分析

クリーンルームの大気と外気(クリーンルーム取り入れ口)の微量有機物を濃縮して、GC分析した。検出器はFIDと窒素化合物に選択的に感度の高いFTDを用いた。GCクロマトグラムを図14に示す。クリーンルーム内では約50成分の有機物が検出され、これらの総量は100ng/l ~ 300ng/lであった。クリーンルーム内の大気と外気を比較すると、検出された物質は共通するものが多く、外気の影響を受けていることが分かる。この条件での検出限界(S/N=3)はFID検出器では0.03ng/l、FPD検出器による窒素化合物では0.01ng/l程度である。

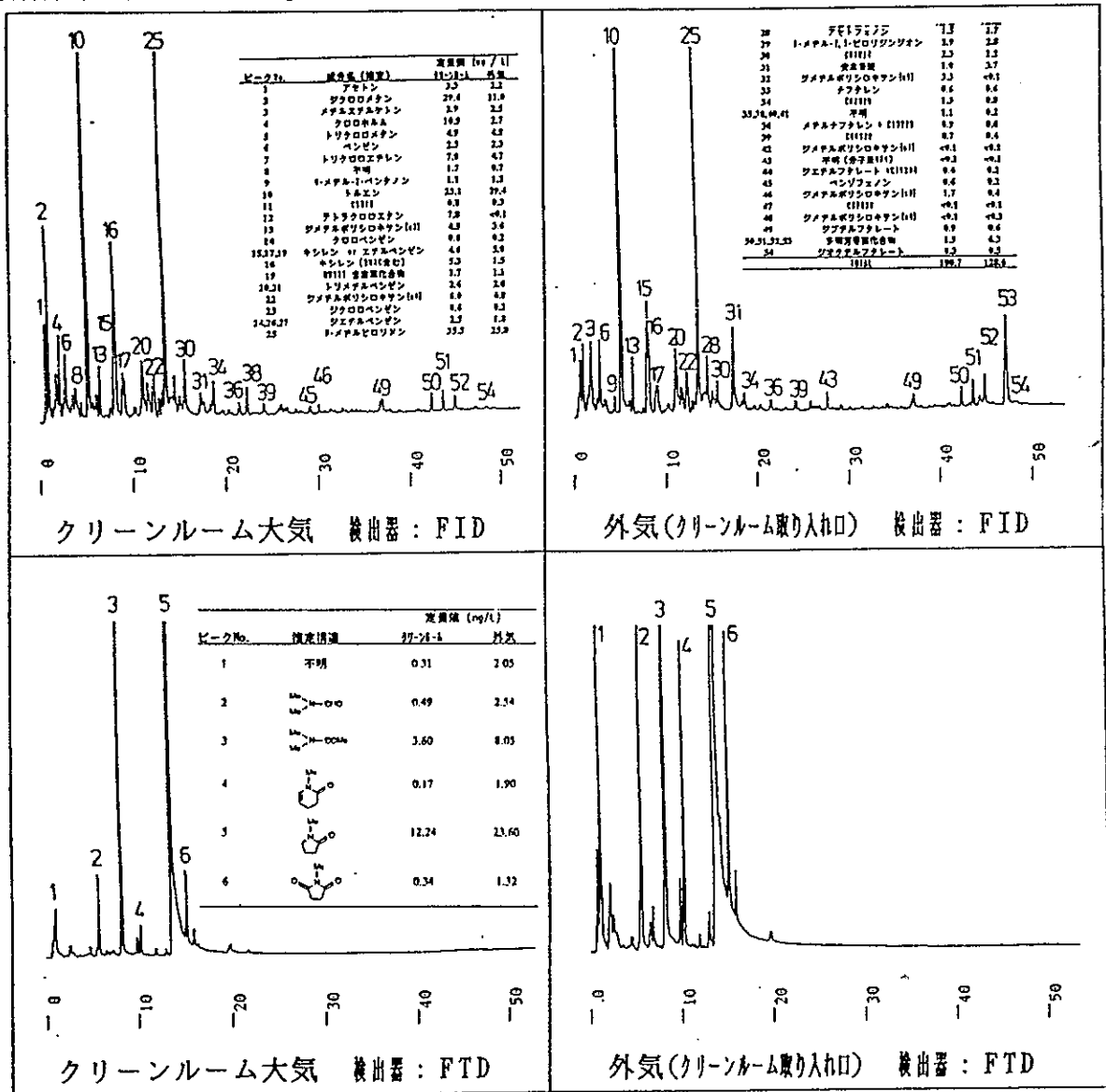


図14 クリーンルーム (クラス1000)大気と外気(クリーンルーム取り入れ口)の微量有機物 GCクロマトグラム

試料量：大気60ℓを濃縮サンプリング 濃縮装置：日本分析工業キョーリ-ポイントヘッドスペースサン
 プラ-JHS100 装置：島津 GC-14A カラム：DB-5 30m x 0.53mmid(J&W)
 カラム温度：50(5min)-260(5℃/min) 検出器：FIDおよびFTD(窒素化合物選択検出器)

(3) 町と山の大気と比較

捕集剤としてTENAX GRを用い、大気約50ℓを常温で濃縮サンプリングし、これを熱脱着してGC/MSにより定性分析した。図15～16にトータルイオンクロマトグラムと推定構造を示す。

町の大気は有機溶媒類、芳香族のトルエン、キシレン、スチレンやC₁₁～C₁₇の炭化水素類が検出されている。これに対し、高原の大気はテルペン類が多くなり、有機溶媒類は少なくなっている。芳香族のトルエン、キシレンは高原でも検出されている。量は多くはないが、ベンズアルデヒド、フェノール、シアノベンゼンが検出されているのは興味深い。

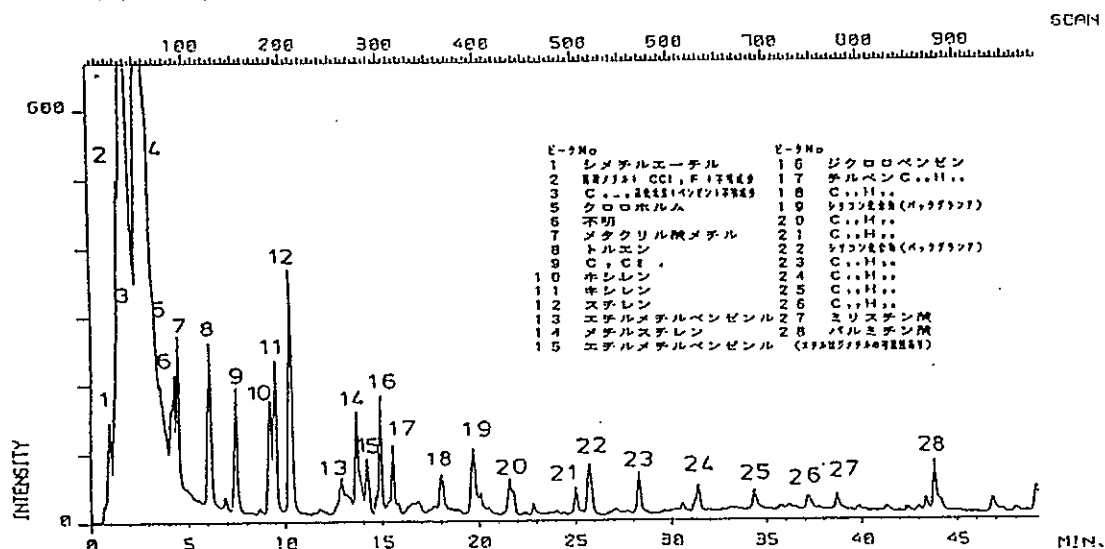


図15 町中 大気 GC/MSトータルイオンクロマトグラム サンプリング 95.8.10

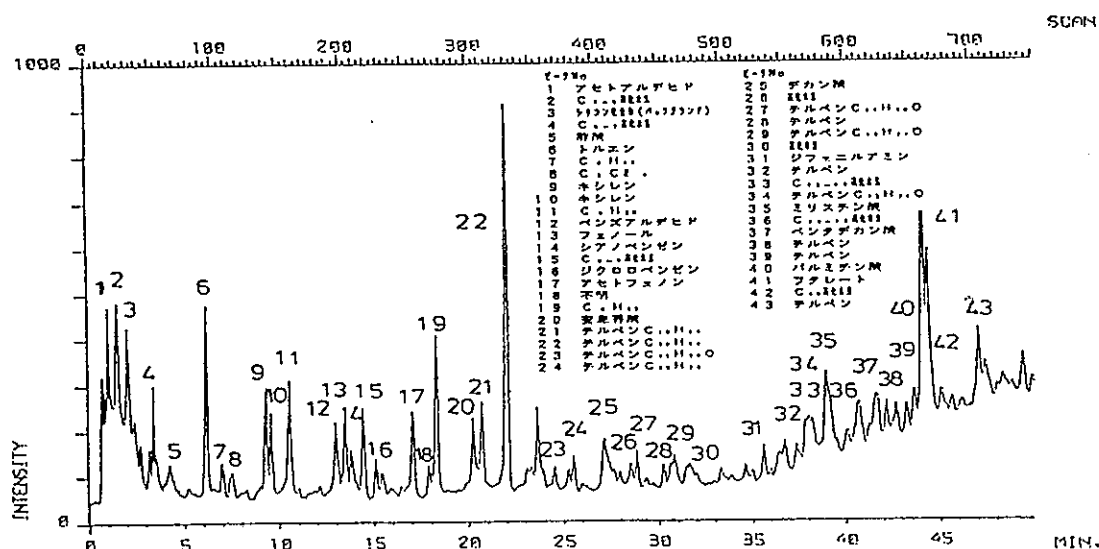


図16 ひるが野高原(1000m)大気 GC/MSトータルイオンクロマトグラム サンプリング 95.9.9

(4) 室内有機物の分析

捕集剤として活性炭、ユニカーボンA100(グラファイトカーボン)、TENAX GR、TENAX GCを用い、室内の空気60ℓを常温で濃縮サンプリングし、これを熱脱着してGC分析した。GCクロマトグラムと推定構造を図17に示す。

捕集剤の違いにより濃縮される物質が違ってくることが分かる。なお、TENAX GRとTENAX GCを比較するとクロマトグラムのパターンはほぼ同じであるが、TENAX GRがやや低沸点成分の捕集効率が良い。

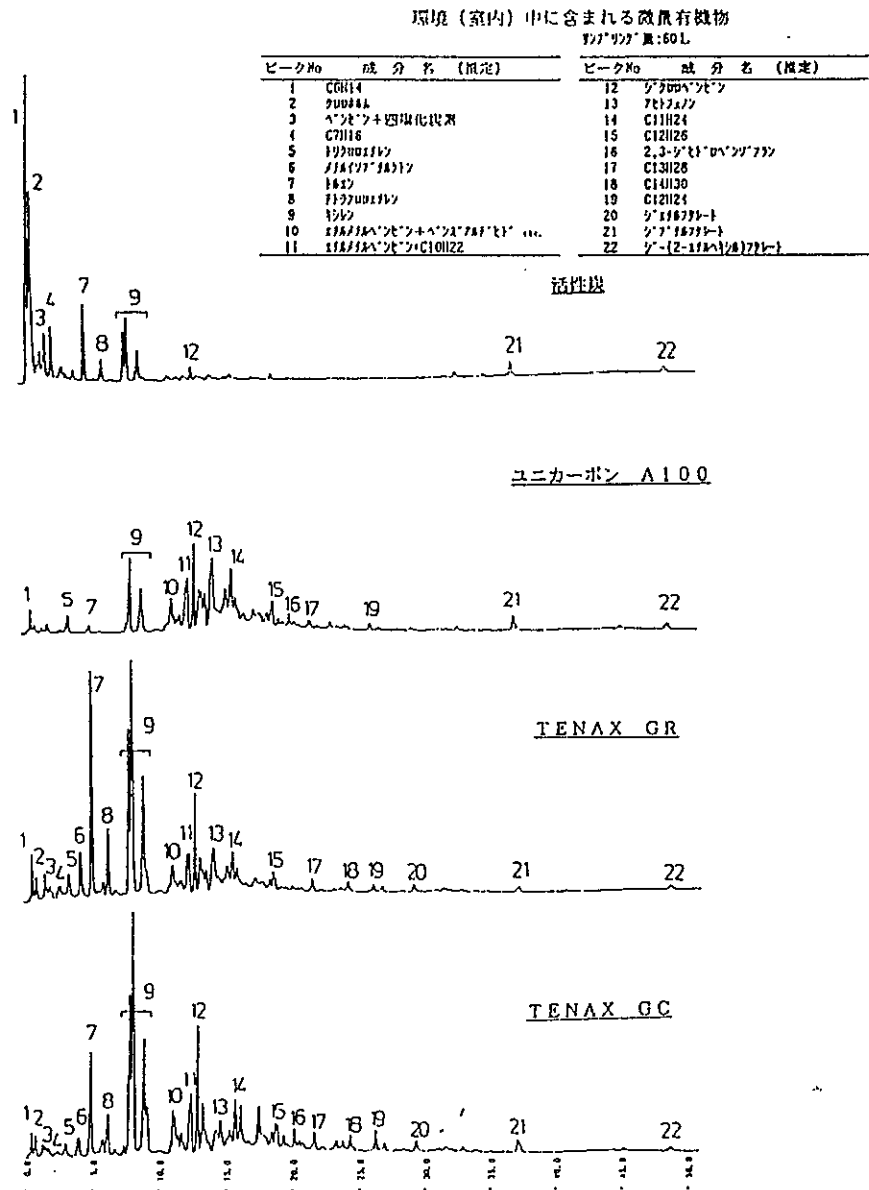


図17 捕集剤に活性炭、ユニカーボンA100(グラファイトカーボン)、TENAX GR、TENAX GCを用いてサンプリングした室内の空気のGCクロマトグラム

試料量: 大気60ℓを濃縮サンプリング 濃縮装置: 日本分析工業株式会社ヘッドスペースサンプラー-JHS100 装置: 島津 GC-7AG カラム: DB-5 30m x 0.53mmid(J&W)
カラム温度: 50-250℃(5℃/min) 検出器: FID

3.4 シリコンウェハー表面の有機汚染物質の解析

有機汚染物質の分析を熱脱着法と溶媒洗浄法を比較して分析した。概要を図18に示す。

熱脱着法は表面の有機汚染物質を熱脱着して気化させた後、これを濃縮して分析する。この方法は熱脱着成分を一度に全量分析できるので、溶媒洗浄よりも高感度な分析が可能となる。すなわち、溶媒洗浄による分析では、信号が弱くバックグラウンドとの区別が難しい場合でも、熱脱着法ではウェハー表面の有機汚染物質を同定することができる。分析例を図19、20に示す。

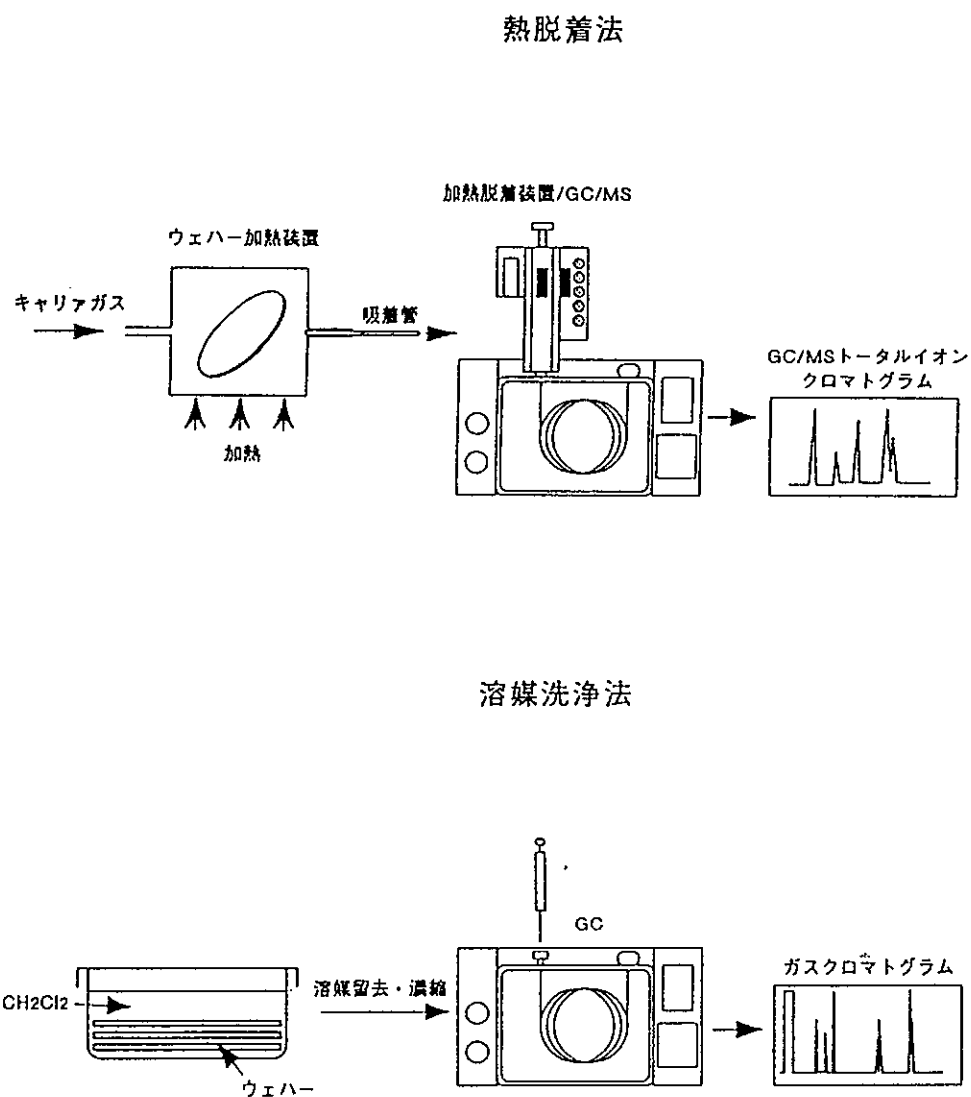


図18 シリコンウェハー表面有機汚染物質の分析方法

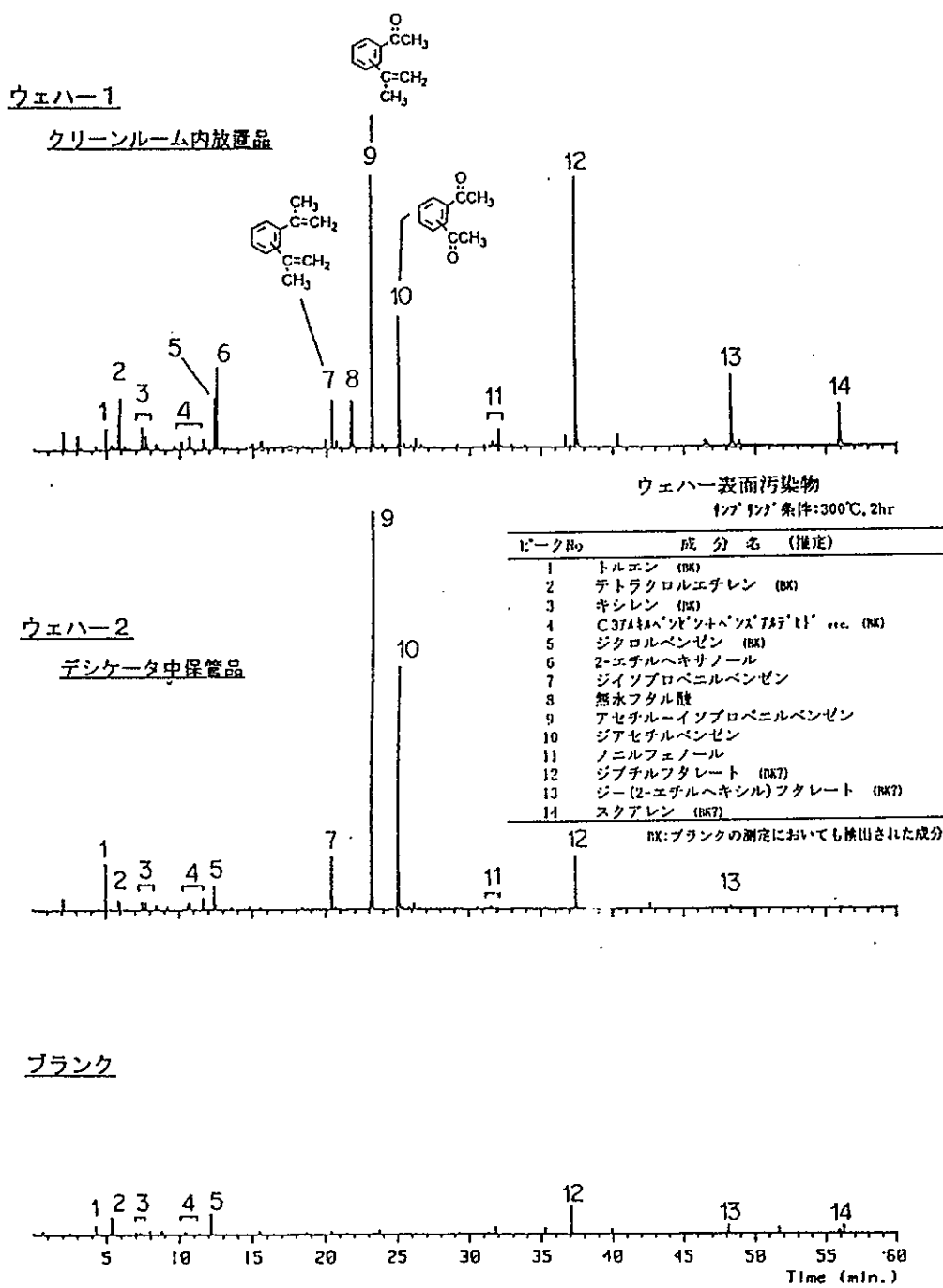


図19 シリコンウェハー表面の有機汚染物質 (熱脱着法)

GC/MS トータルイオンクロマトグラム

加熱温度: 300°C, 120分

試料量: 6インチ シリコンウェハー1枚 脱着装置: クロムパックTCT CP-4010

GC/MS: 日本電子SX102A質量分析計 カラム: DB-5 30m×0.53mmid カラム温度: 50-260(5°C/min)

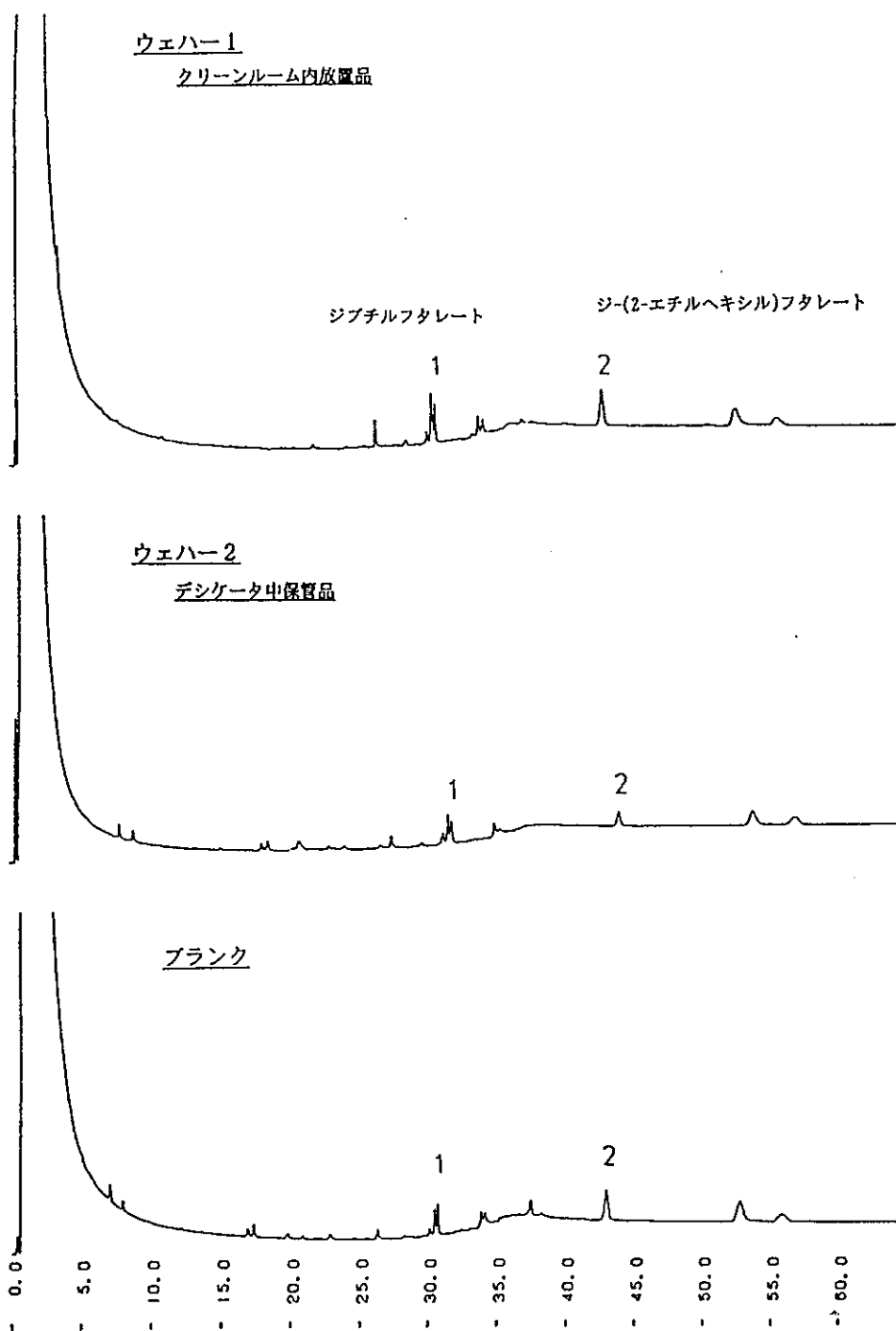


図20 シリコンウェハー表面の有機汚染物質（溶媒抽出法）GCクロマトグラム
 試料量：6インチ シリコンウェハー1枚 GC：島津GC-14A カラム：DB-5 30m×0.53mmid
 カラム温度：80-260(5℃/min) 検出器：FID

この様にシリコンウェハー表面の有機汚染物を熱脱着し、濃縮して分析すると、感度良く定性できることが分かる。

有機汚染物の発生源を調べるため、このシリコンウェハーを格納しているケースの発生ガスをGC/MS分析した。発生する低分子のオリゴマー類や添加剤に注目し、MSクロマトグラムを測定して汚染物と比較した。

シリコンウェハー表面の有機汚染物のMSクロマトグラムを図21に、ウェハーケース発生ガスの主な物質のMSクロマトグラムを図22に示す。

汚染物の一つとして、ノニルフェノールが検出され、これはウェハーケースから発生することが確認された。

ノニルフェノールの汚染源はウェハーケースであることが特定できた。その他、フタレート類は汚染物の一つと考えられるが、ブランクにも認められるので、さらに検討が必要である。その他の汚染物は発生由来は不明である。

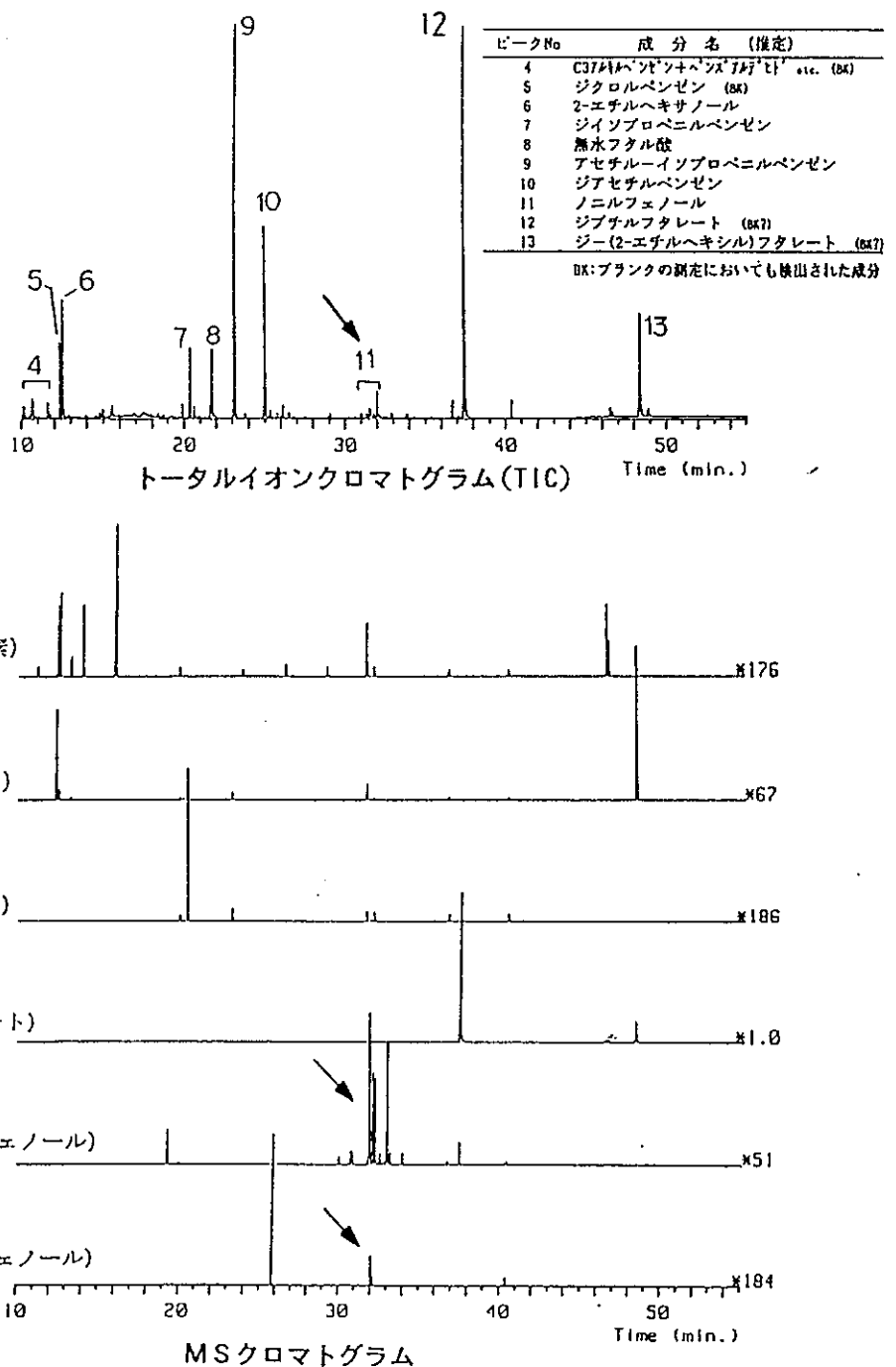


図21 シリコンウェハー表面の有機汚染物のTICとMSクロマトグラム

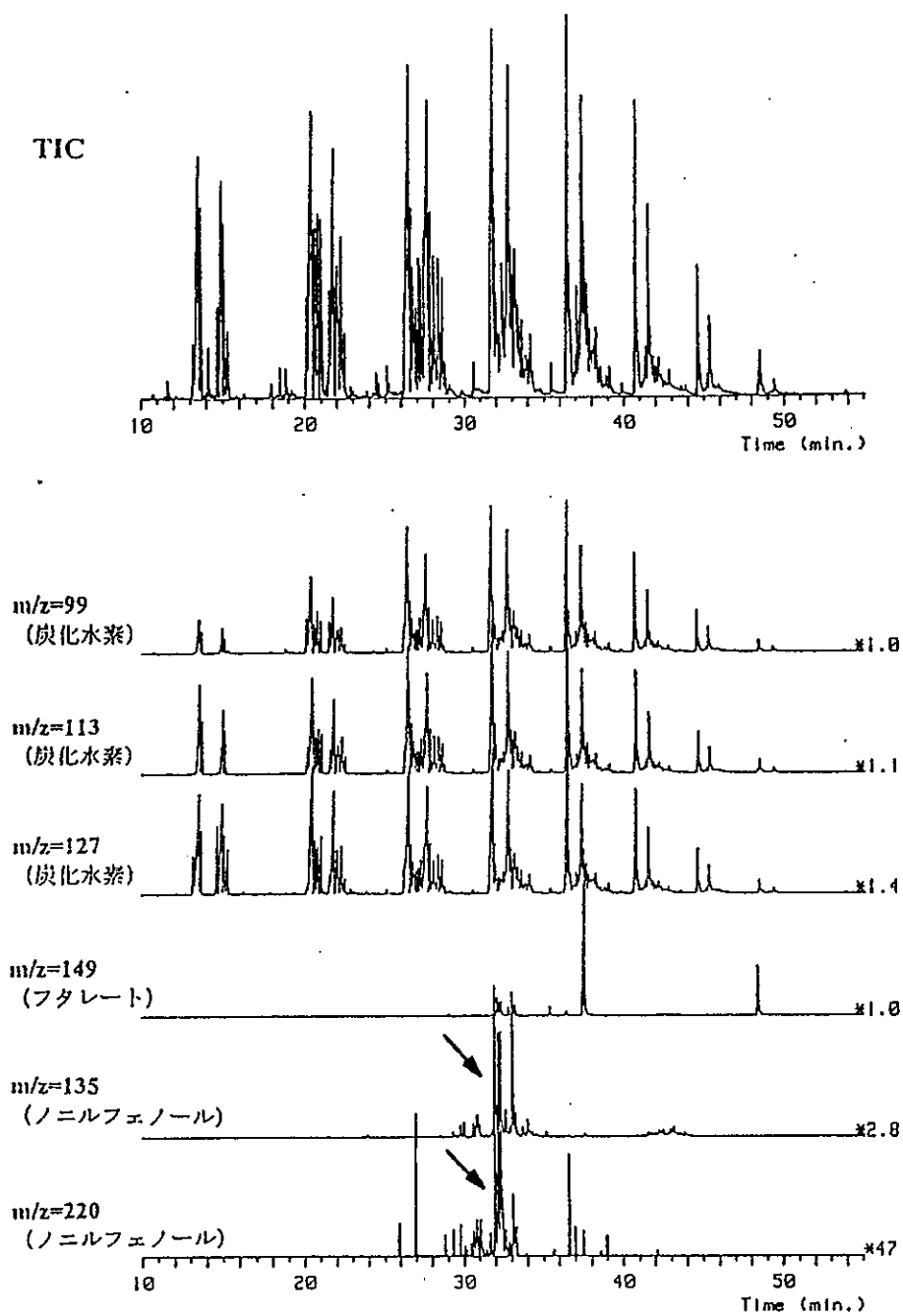


図 2 2 ウェハーケース発生ガスのTICとMSクロマトグラム

加熱温度: 100℃, 30分 試料量: 0.3g 脱酸装置: クロムパックTCT CP-4010
 GC/MS: 日本電子SX102A質量分析計 カラム: DB-5 30m×0.32mmid
 カラム温度: 50-260(5℃/min)

4. 分析時の留意点

4.1 検量線の作成

低濃度の標準ガスを作り、実際の試料と同じように分析してこれを検量線にして定量することが望ましい。しかし、10ppb~10ppmの低濃度の標準ガスを調製することは困難な場合が多いので、水溶液もしくは濃度の高いガスを用いて検量線を作成する。

4.2 有機物の回収率

パージアンドトラップでサンプリングし、熱脱着して分析する場合、吸着管に使用する吸着剤の材質が重要となる。捕集剤にTENAX GCを用いた場合、沸点の高い物質や極性が強い物質は熱脱着しにくくなり、回収率は低下する。沸点が約100℃以上の物質や酸、アルデヒドあるいはアミン類の定量では注意が必要である。また、C1~C2の化合物は沸点が低いため捕集されにくく、回収率が悪くなる。物質が同定できた場合、検出した物質で回収率を確認することが必要である。

エタノール、酢酸エチル、キシレン0.2~6.0μgを捕集剤に吸着させた後、加熱・脱着・定量して、その定量値より回収率を求めた。結果を表5に示す。

これらの物質は、捕集剤にTENAX GCを用いた時の回収率は70~90%である。当然ながら回収率は化合物の極性や沸点により異なってくる。

表5 回収率

| 成分 | 回収率 | 測定条件 |
|-------|--------------|---|
| エタノール | 88% (水溶液で捕集) | 捕集温度 室温(25℃) 脱着温度 280℃ 捕集剤 TENAX GC |
| 酢酸エチル | 70% " | |
| キシレン | 81% (ガスで捕集) | |

4.3 サンプリング容器から生成する汚染物質

ガスをサンプリングする場合、種々のサンプリングバッグを用いる。例えばテトラバッグ、フッ素樹脂バッグ、ポリプロピレンバッグ、アルミバッグなどである。試料ガスを直接入れるので、これらの材料から発生するガスは場合によっては無視できなくなる。

バッグに高純度窒素を入れ、60℃に加熱した後、バッグ中の窒素1ℓを濃縮サン

プリングして分析した。バッグから生成する成分（バックグラウンド）のGCクロマトグラムを図23に示す。

ポリプロピレンバッグとテドラーバッグから発生する有機物の量が多いことが分かる。微量成分を分析する時はバックグラウンドの少ないフッ素樹脂バッグが望ましい。ただし、フッ素樹脂バッグは高価であるのが欠点である。なお、アルミバッグは水素、酸素、窒素等の試料に適している。これらの分析に使用するGCカラムは有機物を通さないで、バックグラウンドの影響はほとんどない。

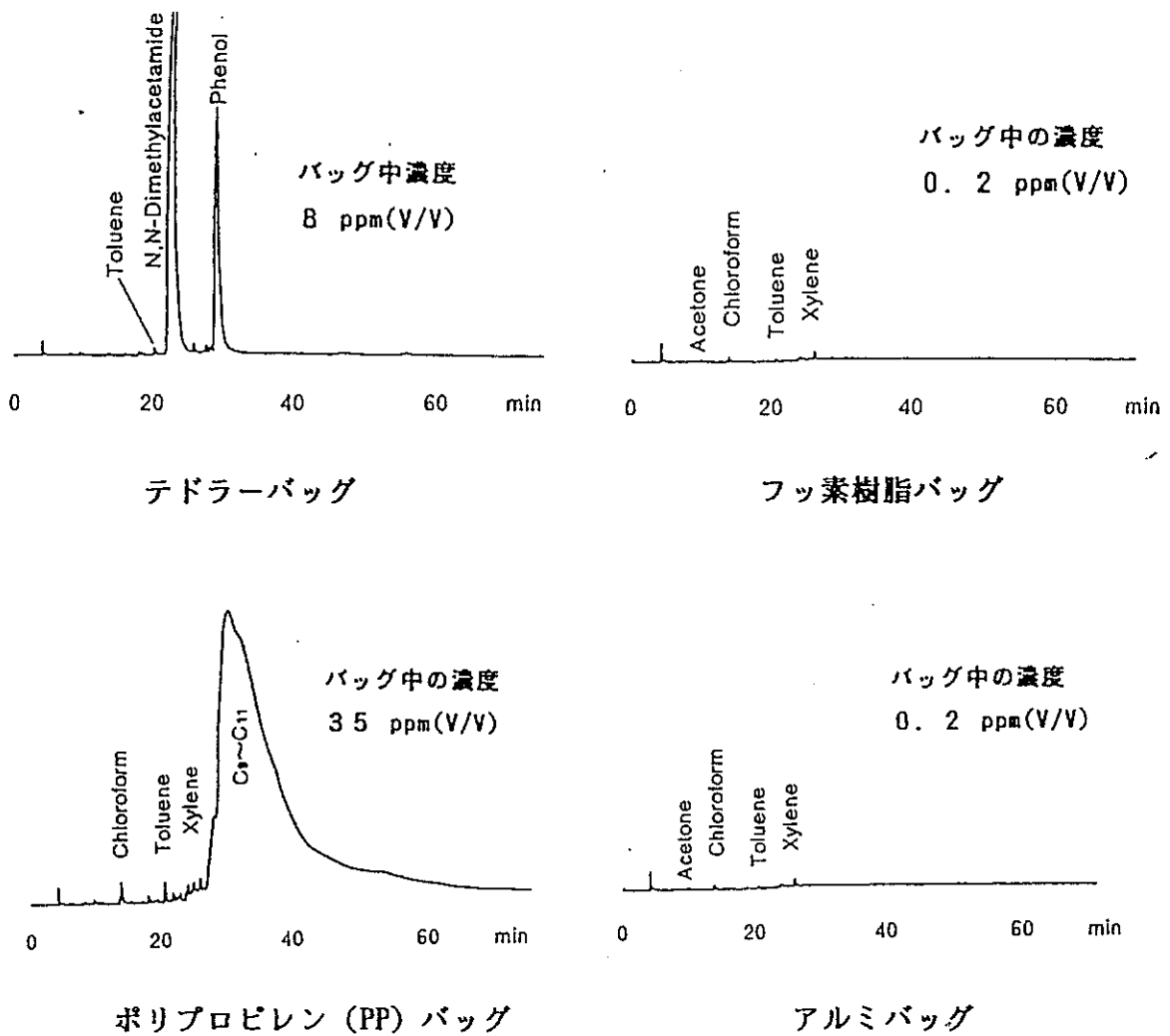


図23 各種サンプリングバッグから生成する汚染物質のGCクロマトグラム
 測定条件 試料：各バッグに窒素を入れ、60℃で1時間加熱した後、ガス1ℓを濃縮サンプリング。濃縮装置：日本新工業（株）ヘッドスペースサンプラー-JHS100
 装置：日立GC-14A カラム：GS-Q30 \times 0.53mmid カラム温度：60-210(6℃/min)
 検出器：FID

固体試料を保管あるいは加熱などの前処理に透明アクリル製のデシケータを用いることがある。この容器は室温でも図24に示したようなガスが発生するので注意が必要である。

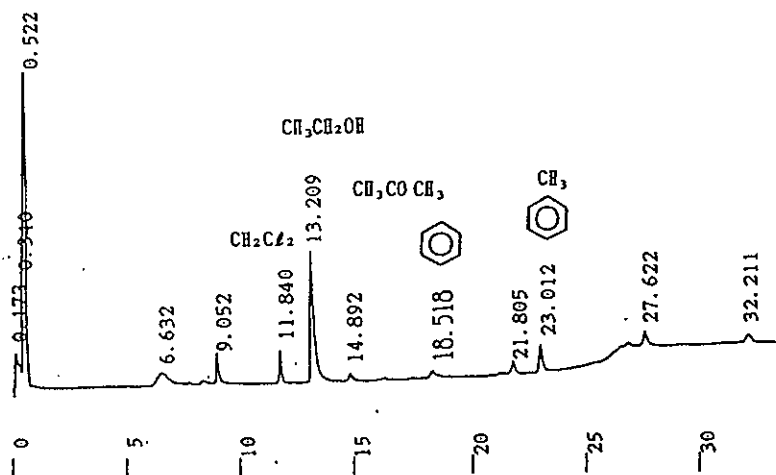


図24 透明アクリル製のデシケータから生成する汚染物質
測定条件 装置：島津 GC-14A 試料量：1ml カラム：GS-Q
30m×0.53mmid カラム温度：50-215(6℃/min) 検出器：FID

4.4 実験室での汚染物質

実験室ではGC/MSのロータリーポンプやエアークンプレッサーが動いているため、ポンプのオイルによる汚染がある。分析の感度を上げてゆくと炭化水素（スクワレン）がバックグラウンドとして検出される。実験室の大気を濃縮して測定した時のバックグラウンドの例を図25に示す。また、器具類を手でさわると人体由来と推定されるステロイド類が検出されることもある。

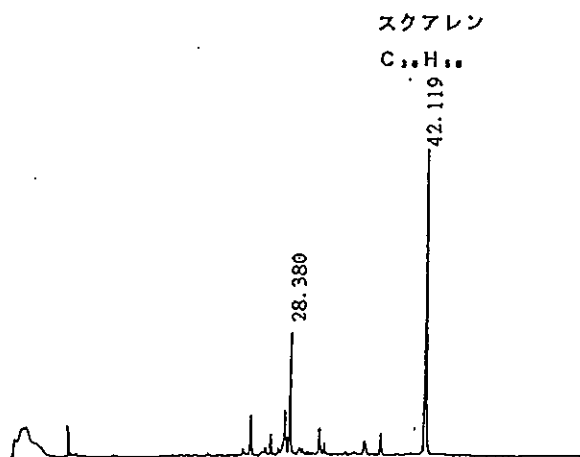


図25 実験室での汚染物質

測定条件 実験室大気 1ℓ を濃縮サンプリング。濃縮装置：日本分析工業株式有限
会社ヘッドスペースサンプラ-JHS100 装置：島津GC-14A カラム：GS-Q 30m×0.53mmid
カラム温度：50-215(6℃/min) 検出器：FID

5. まとめ

微量ガス分析に関し、当研究部で採用している方法と分析例について概要を紹介した。

加熱発生ガス、燃焼ガスおよび大気中の微量有機物の分析方法についてはスタンダードと言えるものは今のところなく、これらの分析を行う場合には、分析目的を充分理解して適切な方法を選択することが重要である。

一方、ますます微量の分析への要求が強まる中で、検出感度を上げることが重要なテーマになっている。このためには装置の感度を上げるとともに、分析時のバックグラウンドを少なくすることが必要である。ところが、本報の分析時の汚染例で述べたように、微量ガス分析を行う時、濃縮に用いる吸着管や捕集バッグのバックグラウンドが大きいことや分析装置のGCやGC/MSそのものが汚染源になることがある。従って、クリーンな部屋で試料の処理や測定を行うことが必要となって来ている。このような実験材料、装置由来の汚染をいかに減らしてゆくかが、今後の課題の一つと考えられる。

6. 参考文献

- 1) A. P. Altshuller, I. R. Cohen., *Anal. Chem.*, 32, 802(1960)
- 2) P. P. K. Kuo., E. S. KChian., J. H. Kim., *Anal. Chem.*, 49, 1023(1977)
- 3) 加藤龍夫, 荒木峻, *分析化学*, 12, 1027(1963)
- 4) W. Bertsch., R. C. Chang., A. Zlatkis., *J. Chromatogr., Sci.*, 12, 175(1974)
- 5) 加藤ら, “悪臭の機器測定” 講談社 (1984)
- 6) B. Kolb., *J. Chromatography*, 122, 553~568(1976)
- 7) B. Kolb., P. Pospisil., *Chromatographia* 10, 705(1977)
- 8) B. Kolb., P. Pospisil., M. Auer., *J. Chromatography*, 204, 372-376(1981)
- 9) R. J. Steichen., *Anal. Chemistry*, 48, (9)1398~1402(1976)
- 10) The TRCニース No. 37 (1991 Vol. 10-4)
- 11) The TRCニース No. 49 (1994 Vol. 13-4)
- 12) 寒川喜三郎, 大栗直毅, “高分解ガスクロマトグラフィー入門” P. 252 技報堂 (1994)
- 13) P. L. Hanst., S. T. Hanst., “Quantitative Reference Spectra” (1990)
Infrared Analysis, Inc.