

前処理方法を用いたGC-MSによる分析

研究開発本部 分析解析室 尾上 崇史
 廣瀬 亜矢子

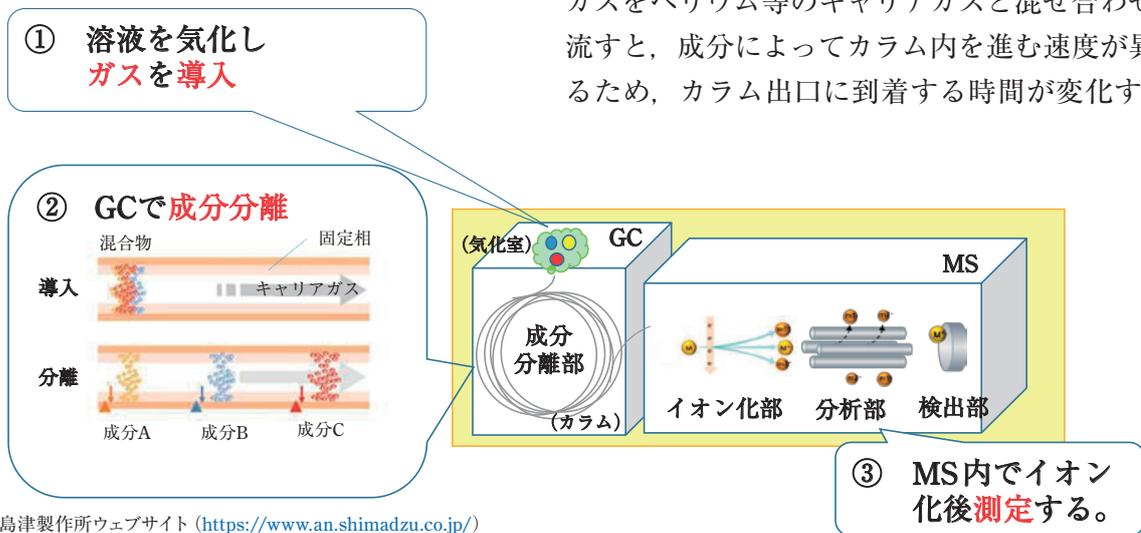
1. はじめに

当社は「断つ・保つ」®の独自技術により、半導体関連部品、一般工業用部品、自動車部品、建材などのさまざまな分野において、製品・サービスを提供している。製品に必要な特性を得るために種々の材料を使用するが、その中で、有機物は柔軟性や加工性などで優れた特性を発揮する一方、使用条件によっては変質・劣化を起し、また、加熱による揮発成分で周囲環境に影響を及ぼすことがある。これらは特にクリーン用途での使用においては問題となる場合があり、確認のために当社ではいくつかの分析手段を用意している。その一つにGC-MS（ガスクロマトグラフ-質量分析）がある。本稿では、この分析手法について、分析例を挙げて紹介する。

2. GC-MS

GC-MSはガスの定性・定量分析が可能であり、加熱して発生するガスや臭気物質あるいは水中および大気中の揮発成分の分析に使用される。無機ガスの分析も可能だが、特に有機ガスの詳細な分析が可能な装置として需要が高い。GC（ガスクロマトグラフ）とMS（質量分析計）を組み合わせた装置で、それぞれの機能・役割について説明する^{1), 2)}。

図1にGC-MSの概略図を示す。GCでは、①気体（ガス）もしくは溶液の試料を気化室からガスとして導入、②さまざまな成分からなる混合ガスを単成分に分離する。GC内にはキャピラリーカラム（長さ5～100m、内径0.1～0.53mm）という内径側に成分を吸着させる固定相が塗布された細い管が設置されている。これに気化させた混合ガスをヘリウム等のキャリアガスと混ぜ合わせて流すと、成分によってカラム内を進む速度が異なるため、カラム出口に到着する時間が変化する。



出典) 株式会社島津製作所ウェブサイト (<https://www.an.shimadzu.co.jp/>) 「GC分析の基礎」を参考に作成

図1 GC-MS概略図

その結果として混合ガスを分離できる。

カラムの出口はMSに接続されており、③MSに到達した成分は順次、検出器で電気信号に変換される。GCに成分を注入して信号が検出されるまでの時間を保持時間と呼び、信号強度との関係を図にするとクロマトグラム(図2左)を得られる。各成分の量は成分検出時にクロマトグラムに描かれるピークの強度と相関があるため、検量線を作成することで定量分析を行える。

MSでは同時に成分のマスペクトル(図2右上)の取得が行われる。マスペクトルは成分分子がある条件でさらに細かく分解(イオン化)したときに、どのようなフラグメント(破片)に分断されたかを示し、この質量電荷数(m/z =質量数を電荷数で除した数字)とそれらの信号強度の関係を示したグラフとなっている。マスペクトルは

成分の構造を反映し、特有のパターンとなるため、NISTマスペクトルライブラリー³⁾に代表されるようなデータベースと照会することで成分を特定することができる。

3. 前処理方法

GC-MSの分析対象は前述のとおり、ガスである。一般的なGCはカラムの前段に気化室を備え、液体は直接導入し、ガス化することで測定できる。ただし、製品は固体で直接導入できないこと、加熱条件を任意に変化させる必要があることなどから、以下に紹介する適切な前処理方法(装置)を組み合わせることで各種分析を行っている。一般的な前処理方法を表1に示し、次にそれらを組み合わせた分析方法を紹介する。

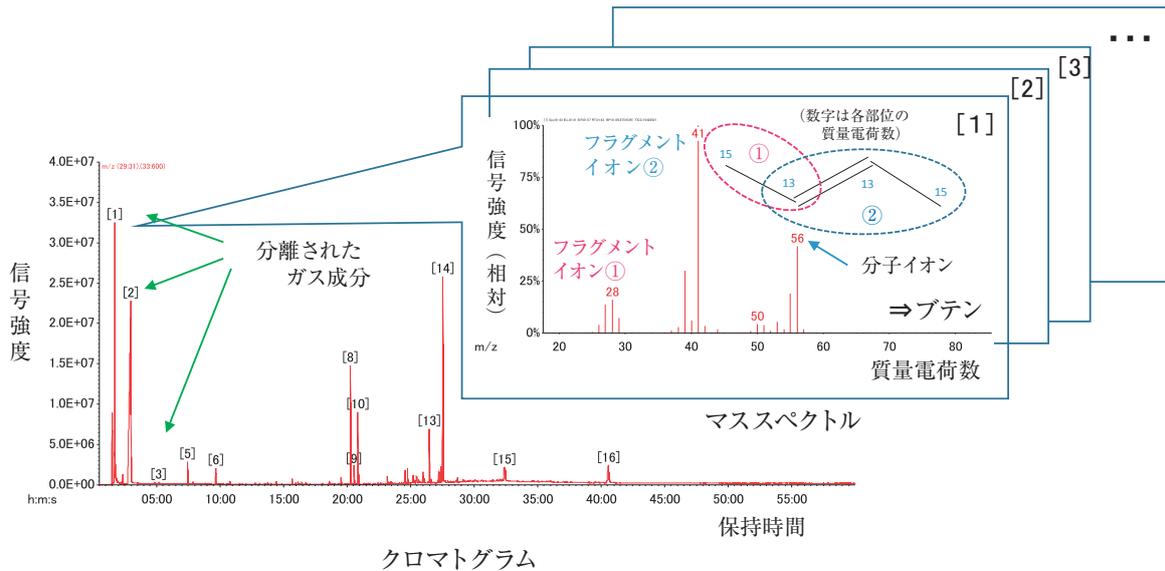
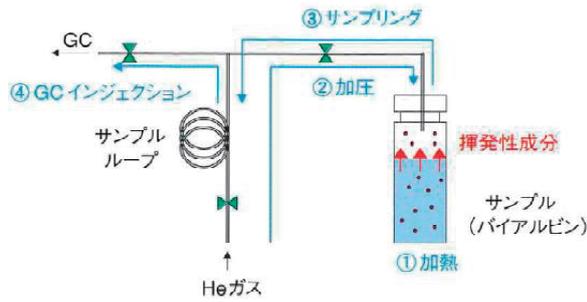


図2 GC-MS測定 アウトプットイメージ図

表1 前処理方法

前処理方法	静的ヘッドスペース法 (SHS法)	パーミアントラップ法 (P&T法)	熱分解法	発生ガス分析法 (EGA法)
装置例	Agilent : 8697 島津製作所 : HS-20 日本電子 : S-trapHS	日本分析工業 : JTD-505 III ジエールサイエンス : PT7000	フロンティア・ラボ : EGA/PY-3030D 日本分析工業 : JHP-10	フロンティア・ラボ : EGA/PY-3030D
用途例	揮発成分の定性/定量	微量揮発成分の定性/定量	樹脂の組成分析	加熱時発生ガスの挙動調査
対象物質	固体, 液体	固体, 液体, ガス	固体, 液体	固体, 液体
加熱温度	35 ~ 210℃	50 ~ 350℃	50 ~ 1050℃	50 ~ 1050℃
定量性	○	○	×	×



- ① 分析対象を加熱し、平衡状態にする。
- ② バイアル内を加圧
- ③ 揮発性成分の混合ガスをサンプルループへ導入
- ④ GCへ導入

出典) 日本電子(株) S-trapHSカタログより

図3 SHS法 装置概略図

3.1 静的ヘッドスペース法 (SHS法)

液体や固体中の揮発成分を分析する方法で、一定温度にしたバイアル内で気化を行う。バイアル内空間（ヘッドスペース）に分析対象から揮発した成分を測定する。適切な時間が経過すると、揮発した成分量は気液（気固）平衡に達して安定するため、静的ヘッドスペース法と呼ばれる（図3）。

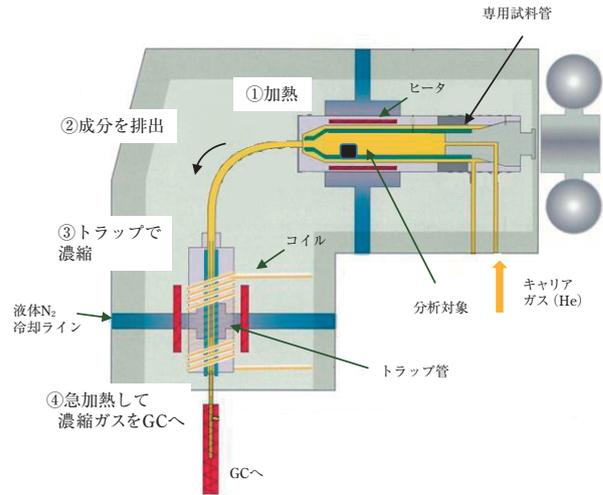
後述のP&T法よりも測定感度は劣るが、気相中の混合ガスの存在比はより実際に近い状態であるといえることから、環境水のVOCやにおい分析に用いられている。

3.2 パージアンドトラップ法 (P&T法)

液体や固体中の微量な揮発成分を分析する方法である。気液（気個）平衡状態に達しないまま、加熱およびパージガスを通気し、強制的に揮発成分を分析対象から脱離させて測定する動的ヘッドスペース法（DHS法）の一種である。固体から揮発成分を脱離させる場合は、サーマルディソープション法（TD法）とも呼ばれる（図4）。

分析対象から一定温度で成分を強制的に回収し、冷却されたトラップで濃縮した後に測定するため、高感度な分析が可能である。

当社では、製品から使用中（加熱中）に発散する極わずかな付着物・残存成分の測定や、作業環境などの空気を捕集したガスの測定に多用している。過去に技術時報で紹介した「におい分析」⁴⁾も、この測定方法を応用したものである。



- ① 加熱して成分をガス化
- ② キャリアガスで試料周辺の成分を試料管から排出
- ③ あらかじめ冷却されたトラップ管で成分を濃縮
- ④ 加熱終了後、トラップ管を急加熱して濃縮ガスをGCへ導入

出典) 日本分析工業(株) JTD-505Ⅲカタログより一部加筆

図4 P&T法 装置概略図

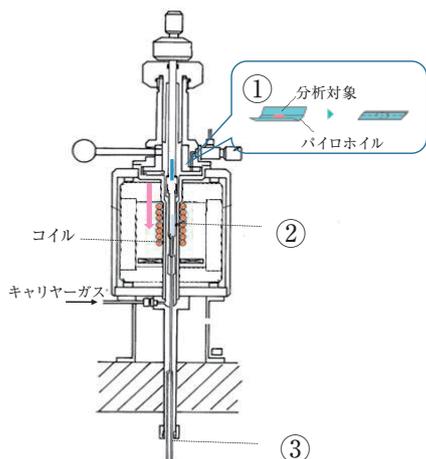
3.3 熱分解法

高分子（樹脂）を加熱により分解して気化させる方法で組成分析が可能となる。加熱方式の異なる装置が販売されており、誘導加熱型と加熱炉型などがある。誘導加熱型は、分析対象を強磁性のパイロヒールとよばれるヒールに包んで、誘導加熱することで瞬時に加熱することができ、再現性に優れている⁵⁾（図5）。加熱炉型は、あらかじめ所定温度に加熱された炉内に分析対象を入れた耐熱性のカップを自由落下で投入するため、温度を自由に設定でき、後述のEGA法にも活用できるなど汎用性が高い⁶⁾（図6）。

当社では、樹脂の組成分析や不純物調査、劣化などの変質調査に用いており、エチレンプロピレンゴムの劣化について知見を得た事例がある⁷⁾。

3.4 発生ガス分析法 (EGA法)

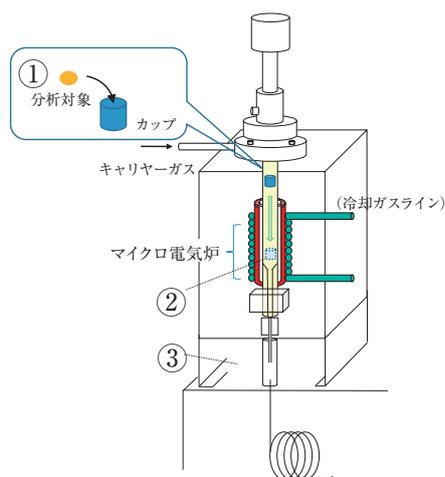
EGA法は、GCによる成分分離を行わないため、EGA-MS法ともよばれ、分析対象の温度変化に対する発生ガスを直接検出器（MS）で測定する方法である。温度を連続的に調整できる加熱炉型熱分解装置と、MSを直接接続して測定を行う（図7）。



- ① 分析対象を包んだパイロコイルをセット
- ② 落とすと同時に誘導加熱で所定温度へ
- ③ 成分ガスをGCへ導入

出典) フロンティア・ラボ(株)EGA/PY-3030Dカタログより一部加筆

図5 熱分解法 (誘導加熱型) 装置概略図



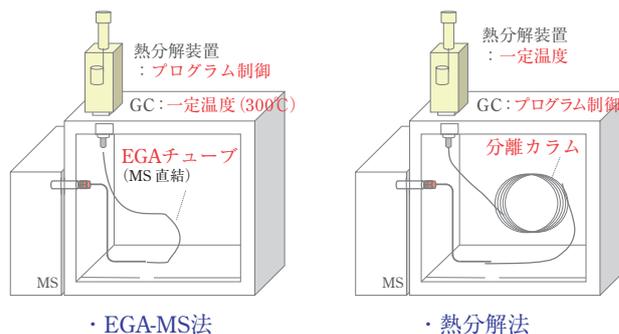
- ① 分析対象を入れたカップをセット
- ② 予め所定温度にした電気炉に落下
- ③ 成分ガスをGCへ導入

出典) 日本分析工業(株)JHP-03カタログより一部加筆

図6 熱分解法 (加熱炉型) 装置概略図

挙動を知りたい成分の特徴的な質量電荷数を定めて、その信号強度と温度の関係を示したEGAサーモグラムを得ることにより、各成分の温度変化による発生挙動を調べることができる。

本稿ではP&T法とEGA法を使用した活用事例を紹介する。



出典) フロンティア・ラボ(株)
EGA/PY-3030Dカタログより一部加筆

図7 EGA-MS法と熱分解法の装置比較

4. 測定事例

4.1 半導体関連製品のクリーン性評価

P&T GC-MSを使用した半導体関連製品のクリーン性評価について紹介する。

TOMBO™ No.2675-S2 ブレイザー® Oリング-S2 (以下ブレイザー® S2) は、当社が新たに開発した架橋剤を使用したゴム材料である。従来品と比較し、広範な薬液や高温蒸気に対して優れた耐久性を示す⁸⁾。このブレイザー® S2と従来品の測定を行い、クリーン性を評価した。

ゴムが200℃、250℃、300℃の各温度で使用されることを想定して測定を行った。使用温度で発生するガス量が少ないほどクリーン性が良好といえる。発生ガス量はデカンを標準物質に選び、換算値として算出し合算した(条件詳細は表2参照)。

表2 ブレイザー® S2クリーン性評価
P&T GC-MS測定条件

装置	P&T	日本分析工業製JTD-505Ⅲ
	GC-MS	日本電子製JMS Q1050GC
試料加熱条件	試料量	約0.2g
	加熱条件	200℃×30min, 250℃×30min, 300℃×30min
	パージガス	He 50ml/min
	吸着剤	Tenax TA
	トラップ温度	-60℃
	熱脱着条件	280℃×3min (キューリーポイント加熱)
GC測定条件	カラム	Ultra ALLOY-1
	昇温条件	40℃ (5min) - 300℃ (10min) 10℃/min

結果を図8に示す。従来品と比較してブレイザー® S2の発生ガス量は一桁以上少ない量となり、従来品よりクリーン性が高い製品であることがわかる。

当社ではこの他の半導体関連製品のクリーン性評価をはじめ、原料変更時の影響確認、不具合品の原因調査等々の多岐にわたる分析に活用している。

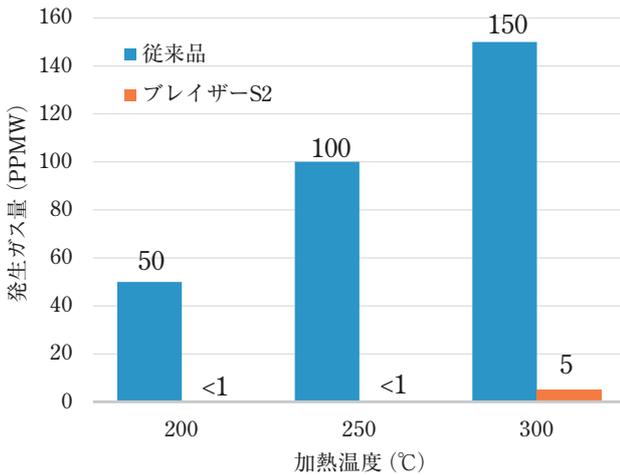


図8 ブレイザー® S2クリーン性評価結果

4.2 環境関連製品の性能評価

同じくP&T GC-MSを用いた環境関連製品のVOC（揮発性有機化合物）除去性能評価について紹介する。

当社では、オゾンと同時にVOCを効率よく除去できるフィルタ製品 TOMBO™ No.8803-ZV ハニクル® -ZV（以下ハニクル® -ZV）を取り扱っている。ハニクル® -ZVのVOC除去性能試験は、所定濃度のスチレンガスを、所定面速でハニクル® -ZVを通過させた際のスチレン濃度変化を測定している。ポンプを用いてハニクル® -ZV入口側と出口側の空気を専用の吸着剤が封入された捕集管に吸収する。捕集管をP&T装置で加熱し、脱離したガスを測定する。測定により得られた濃度を次式に当てはめ、除去性能を除去率として算出している（図9）。

$$S_s = (1 - C_2/C_1) \times 100\%$$

C₁: 入口側スチレン濃度 (ppm)

C₂: 出口側スチレン濃度 (ppm)

S_s: スチレン除去性能 (%)

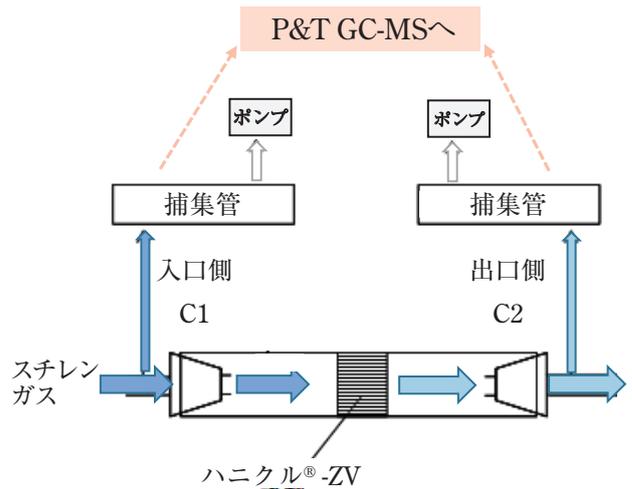


図9 ハニクル® -ZV性能評価 測定方法概略図

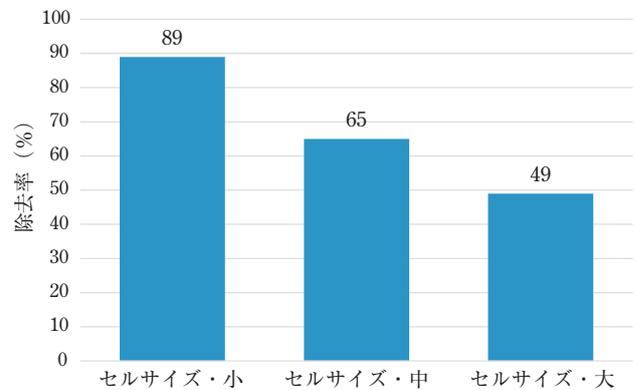


図10 ハニクル® -ZV VOC除去性能測定結果

ハニクル® -ZVのセルサイズ違いにおける測定結果を図10に示す。このように、P&T GC-MSを活用してフィルタ関連の性能試験を行うことができる。この他にも、クリーンルーム関連製品であるケミカルガード®などの性能評価も行っている。

4.3 ガス発生挙動の分析

EGA法により、使用済みフィルタ製品から採取した付着物について、発生ガスの温度による変化を調査した事例を紹介する。

事前に別途分析によって特定された4つの成分（アンモニア、水、塩化水素、二酸化硫黄）について、それぞれに特徴的な質量電荷数により挙動を確認した。測定の詳細条件は表3に示す。

図11にEGAサーモグラムを示す。発生ガスは、250℃までは水とアンモニアを主体としており、

表3 フィルタ付着物EGA-MS測定条件

装置	EGA装置	フロンティア・ラボ製 EGA/PY-3030D
	GC-MS	島津製作所製 GCMS-QP2010
試料 加熱条件	試料量	約0.2mg
	加熱条件	50℃～600℃ (10℃/min)
	パージガス	He 50ml/min
GC条件	カラム	Ultra ALLOY-1
	加熱条件	300℃ (固定)
MS条件	検出範囲 (m/z)	15～600
	抽出イオン (m/z)	17 (アンモニア) 18 (水) 64 (二酸化硫黄) 36 (塩化水素)

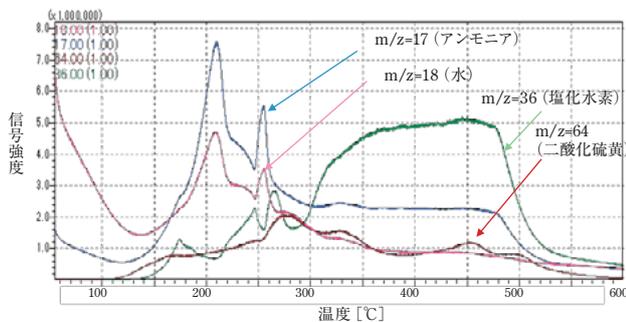


図11 フィルタ付着物 EGAサーモグラム

300℃より高い温度では塩化水素が主体であることがわかる。

このようにEGA法を用いることで、例えば有害ガスや臭気の原因となるガスの発生挙動を把握することや、機能性成分の消失温度を把握するといった測定が可能である。

5. おわりに

本稿では前処理方法を用いたGC-MS分析について事例を交えて紹介した。当分析解析室では、分析の目的、対象物質の形態などにあわせて前処理方法、分析手法を選択し、信頼性の高い結果を提供している。今後も応用範囲を拡大するとともに、総合的な分析技術をさらに向上させていく所存である。

参考文献

- 1) 「GC分析の基礎」「GC/MS分析の基礎」(株)島津製作所HP (<https://www.an.shimadzu.co.jp/>)
- 2) 「ガスクロマトグラフィー (GC) の基礎」ジーエルサイエンス(株)HP (<https://www.gls.co.jp/technique/>)
- 3) 「NIST20 (質量スペクトルデータベース)」米国国立標準技術研究所 (NIST) 他
- 4) 「におい分析～機器分析と官能評価～」ニチアス技術時報 No.391, p12-16 (2020)
- 5) 「熱分解クロマトグラフィーとは」日本分析工業(株)HP (<https://www.jai.co.jp/>)
- 6) 「熱分解GC/MS分析の基礎」フロンティア・ラボ(株)HP (<https://www.frontier-lab.com/jp/technical-information/>)
- 7) 「熱分解GC/MSによるEPDMの劣化解析」ニチアス技術時報No.374, p16-19 (2016)
- 8) 「耐高温蒸気性パーフロエラストマーTOMBO™ No.2675-S2「プレイヤー®Oリング-S2」」ニチアス技術時報No.376, p2-5 (2017)

*本稿の測定値は参考値であり、保証値ではありません。
*「TOMBO」はニチアス(株)の登録商標または商標です。
*®が付されている名称はニチアス(株)の登録商標です。

筆者紹介



尾上 崇史

(執筆時) 研究開発本部 分析解析室
(現所属) 建材事業本部 品質保証部



廣瀬 亜矢子

研究開発本部 分析解析室