

### (3) 気中塩基性成分のキャピラリー電気泳動装置による定量

(株)住化分析センター 千葉事業所  
微量科学グループ  
嶋田いつか

#### 1. 研究背景および概要

アンモニアやアミン類などの塩基性成分は、工業製品として洗浄剤や剥離剤、また樹脂材料の添加剤など用途が広く、その種類によっては気中に放散する。気中に存在するこのような成分は、作業環境、住環境では臭気原因物質となり、また半導体製造プロセスの環境においては塩基性物質(Base)としてトラブルの原因となるため、気中に放散した微量な濃度を把握することが求められている。しかし、このような塩基性物質はイオンクロマト法での一斉分析は困難であり、GC-MSにおいても塩基性成分のみを選択して分析することは困難であるため、様々な方法を組み合わせ分析することが必要であった。

そこで本研究では、気中塩基性成分を定量的に捕集する方法と、塩基性成分を網羅的に分離検出できるキャピラリー電気泳動-質量分析計(CE-MS)を用いた測定法について検討した。

#### 2. 気中塩基成分のサンプリング方法と測定法

##### 2.1 サンプラーの作成

サンプラーのカートリッジおよびフィルターの仕様を図1に示す。フィルターは不織布で、塩基性成分の捕捉材として不揮発性の酸を添着したものを使用した。さらに、このフィルターをカートリッジの上段下段に1枚ずつ装填することにより、2段階捕集可能なサンプラーを完成させた。



図1 フィルターおよびカートリッジの仕様

##### 2.2 サンプリングおよび前処理方法

サンプリング概要および前処理のフローを図2に示す。2.1にて作成したサンプラーをダイヤフラム式ミニポンプに接続し、吸引流量 1L/min でフィルターに捕集した。フィルターに捕集した塩基性成分は、溶媒にて抽出し溶媒を乾燥除去したのち、純水に溶解させ、試料溶液とした。

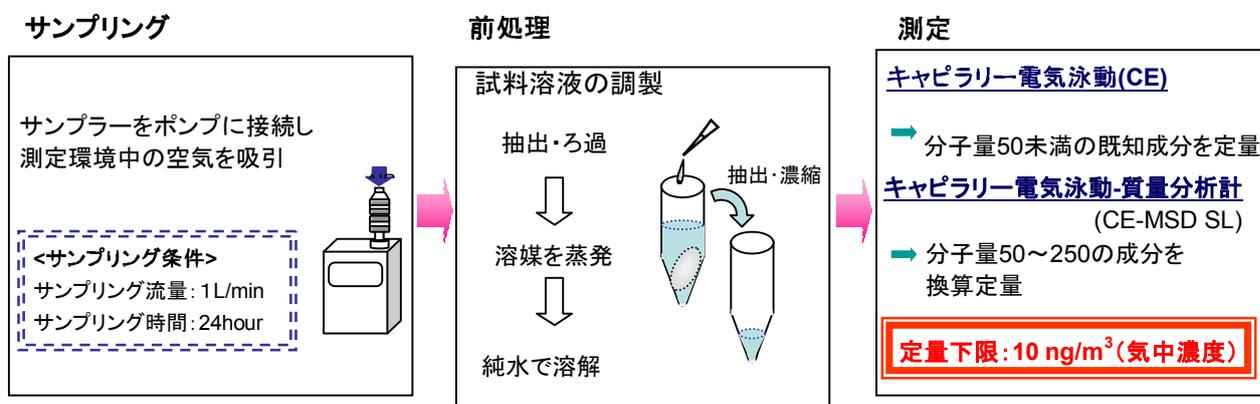


図2 サンプルング概要及び前処理フローチャート

### 2.3 測定方法

試料溶液はキャピラリー電気泳動(CE)およびキャピラリー電気泳動-質量分析計(CE-MS)で測定し、TMAH(水酸化テトラメチルアンモニウム)を標準物質として換算定量を行った。なお、CEでは分子量50未満の既知成分、CE-MSでは分子量50~250の未知成分を評価対象とした。

## 3. アミン類のフィルター添加回収試験

### 3.1 試験方法

図1のサンプラーにおいて、既知量の混合アミン溶液を添加したフィルターを1段目に装填し、既定時間通気を行ったのち、フィルター1段目、2段目について各成分の絶対量を各々の標品を用いて定量し、回収率を求めることによりフィルターからのアミン類の再脱離の有無を確認した。なお、各アミン類の回収率は式(1)より求めた。

$$\text{回収率} = \frac{\text{通気後のフィルターからの回収量}}{\text{フィルターへの標準試料添加量}} \quad (1)$$

### 3.2 試験結果

各アミン類における添加回収試験結果を表1に示す。この結果から今回試験を行ったアミン類については、ほぼ完全に捕捉され、定量的に回収できることから、本手法の妥当性が確認できた。

表1 フィルターでのアミン類回収率(添加量：1.0µg/Filter)

項目/成分		Methyl amine	Dimethyl amine	Trimethyl amine	Ethyl amine	Diethyl amine	Triethyl amine	Hydroxyl amine	TMAH
通気後 [µg]	1 段目	0.95	0.94	1.00	0.95	1.01	1.33	0.96	0.96
	2 段目	0	0	0.18	0	0	0	0	0
回収率	合計	0.95	0.94	1.18	0.95	1.01	1.33	0.96	0.96

## 4. 実環境中の塩基性成分一斉分析の事例

### 4.1 分析試験方法

2.1のように作成したサンプラーにて、工業用クリーンルーム内雰囲気(1L/min)で24時間吸引(総採気量：1,440L)したのち、前処理工程を経て試料溶液を調製した。試料溶液はCE-MSにてSCANモードで測定した。なお、測定は質量電荷比(m/z)50~250について行った。

また、気中塩基性成分濃度を定量的に評価するため以下(1)、(2)について検討した。

#### (1) 質量電荷比(m/z)別の気中濃度

設定した質量範囲内で測定し得られたピークのマススペクトルから、各々の成分につきマスエレクトロフェログラムを抽出し、TMAHを用いて換算定量した。気中濃度は式(2)より求めた。

$$\text{気中濃度 (ng / m}^3\text{)} = \frac{\text{フィルターへの捕集量}^{\ast} \text{ (ng)}}{\text{採気量 (m}^3\text{)}} \quad (2)$$

※捕集量は、TMAHによる換算定量値である。

なお、採用するマスエレクトロフェログラムはTMAHによる検出感度0.1µg/mL(液中濃度)以

上の成分とし、24 時間採取において気中濃度で  $10\text{ng}/\text{m}^3$  の定量下限を達成した。

## (2) $m/z$ 50~250 の総塩基性成分(トータルアミン)

上記の方法で求めた、設定した質量範囲の各成分の TMAH 換算による気中濃度の総和(総量)を気中総塩基性成分濃度(トータルアミン)とする。(式(3))

$$\text{トータルアミン} = \sum (\text{設定した質量範囲における各成分の気中濃度}) \quad (3)$$

## 4.2 評価結果

CE-MS で測定したトータルイオンエレクトロフェログラムを図 3 に、図 3 における各ピークのマススペクトルから得られる主要な  $m/z$  のマスエレクトロフェログラムを図 4 に示した。また、採取した試料における定量結果を表 2 に示した。

結果より、この環境からはピーク No.6 ( $m/z$ 130)の成分とピーク No.4 ( $m/z$ 74)の成分が主に検出され、トータルアミン量は  $500\text{ng}/\text{m}^3$ (TMAH 換算)となった。さらに、今回主として検出された  $m/z$ 74 及び 130 をアミンと判別することで、表 3 に示す分子式を推定することができる。

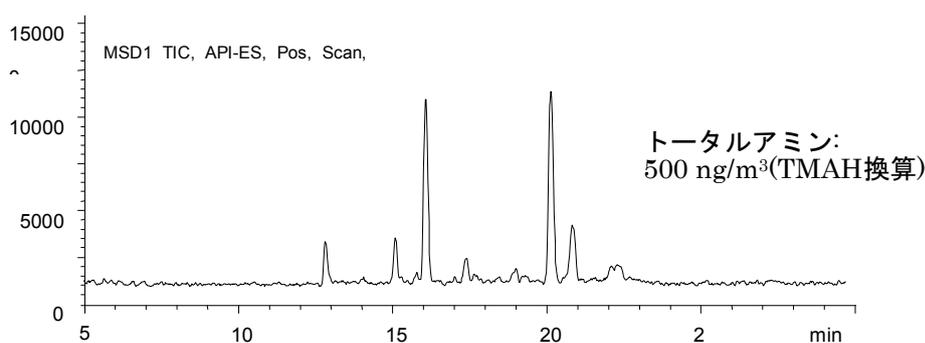


図 3 トータルイオンエレクトロフェログラム(CE-MS)

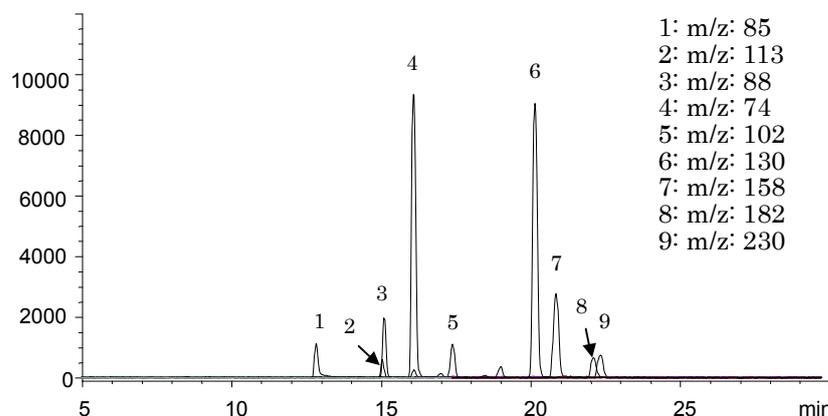


図 4 マスエレクトロフェログラム(CE-MS)

表2 各成分の定量結果

ピーク No.	m/z 値	気中濃度 (TMAH 換算) ng/m <sup>3</sup>
1	85	10
2	113	-
3	88	20
4	74	160
5	102	20
6	130	180
7	158	80
8	182	10
9	230	20
トータルアミン		500
定量下限値		10

表3 m/z74および130として推定されるアミン類

m/z	分子量	分子式
74	74	C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> N
	73	C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> N
		C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO
130	129	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>
		C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>3</sub>
		C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>
		C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> NO
		C <sub>8</sub> H <sub>19</sub> N
		C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> N
	130	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O
		C <sub>7</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub>
		C <sub>8</sub> H <sub>20</sub> N

## 5. まとめ

気中に存在する成分の化学的な性質を利用した採取および分離定量技術で、塩基性物質として作用する成分の網羅的な評価を可能とし、本手法により、24時間の採取で10ng/m<sup>3</sup>の定量下限を満たすことができた。成分が特定されない塩基性成分の情報は、質量電荷比(m/z)毎のマスエレクトロフェログラムについて、基準物質(TMAH)を用いて換算定量することにより定量的な比較が可能で、このため各々の質量電荷比から塩基性成分をアミン類とした場合の分子式を推定することもできる。

さらに、成分が特定されたアミン(分子量50以上)においては、選択イオンモニタリング(SIM)測定を行うことにより、定量下限0.5ng/m<sup>3</sup>で気中濃度の定量が可能となるため、嗅覚閾値が低いアミンについても、その閾値を下回る定量感度を満たすことができる。