

1. 高分子の燃焼ガス分析装置の開発とその応用について
2. オンライン熱分解-水素還元法による高分子分析
3. キューリーポイント直接導入装置を用いる TLC - MS 法による生薬成分の迅速分析と高分子分析

日本分析工業株式会社 大栗直毅, 大西 彰, 内野滋己

1. 高分子の燃焼ガス分析装置の開発とその応用について

### 1.1 燃焼ガスとその分析について

燃焼とは、光と熱の発生をともなう化学反応で、ふつうは物質と酸素との結合から生じる反応である。一般に燃焼の主反応は気相中で起こるが、固体表面が触媒作用をもつ場合に主反応が固体表面で起こることもある。また、燃焼は爆発反応であって、燃焼ガスの組成は、同じ可燃性物質を燃焼させても、支燃性物質（酸素など）の濃度、線速度及び燃焼室での対流などによって、大きく左右される。

低分子の可燃性物質を完全に燃焼させるには、元素分析装置のように長い燃焼管を使用するか、もしくは、FID の炎中にそれを導入すれば完全燃焼させることができるが、これでは燃焼ガス分析にはならない。

一方、プラスチックの燃焼ガスを測定するには、すでに JIS で定められたプラスチック燃焼試験機が市販されている。この試験機での燃焼ガス捕集法は、塩化水素、シアン化水素、アンモニアなどの水溶性ガスは、それぞれに適した吸収液中に捕集して、比色法など規定の方法で分析を行なっている。タール状物質、粒状物質などは、規定のフィルターを燃焼ガス出口に設けておきそれらを捕集している。

なお、有機ガスの捕集には、ナイロン系ラミネートフィルムでできたバッグに常温下で捕集を行なっている。分析に際しては、このバッグよりとりだして、次の分析系へ供給しているが、分子量の大きな有機ガスはバッグ内に吸収・吸着してしまい、次の分析系へ供給することができないのが現状である。

ここでポリマーの燃焼について考えてみたい、著者が就学まもない頃、すなわち第二次大戦後まもない頃であるが、停電は日常茶飯事、常にローソクを手放せない毎日であった。マッチでローソクの芯（木綿）に点火すると、ほんの短い間だけ木綿は燃え、その後は炎が大きくなり明るくなり過ぎたためか、木綿の燃焼を確認できず、子供心で何故ローソクの中にある木綿は燃えないのだろうか？と不審に思ったものである。

さて、木綿の燃焼はさておき、著者は燃焼ガス-GC 分析法の研究を進めるうえで、ポリマーの燃焼はローソクの口と炎の関係で考えてみたい。すなわち、炎の熱によって口が融解または一部熱分解されて液化したものが、芯を伝わり、気化した後燃焼する。

この現象にならって、第一段階でまずポリマーを熱分解、すなわち、ポリマー主鎖（場合によっては側鎖も含めて）の切断をして低分子化されたガス及びゾルなどを発生させる。この低分子化されたものが、第二段階目の反応として激しく支燃性物質と反応

させる方法である。

このように燃焼を二段階で考えると、再現性のある燃焼ガス分析が可能であると考えている。第一段階目の熱分解反応は、熱分解温度に再現性があるキューリーポイント型の熱分解装置を使用し、第二段階目の燃焼反応は、約 1,000 に加熱したフィラメント表面で燃焼を開始させる装置を開発した。

また一方、高分子化合物を燃焼ガスを直接 GC で分析（オンライン分析）するには、次の問題点がある。

1. 高分子化合物を支燃ガス（空気，酸素）で燃焼させると多量の水が発生する。  
燃焼時に発生したガスの内水分と支燃ガスだけを除去する必要がある。
2. 燃焼室内に拡散した燃焼ガスをフォーカシングしないと、GC へ理想的な試料導入ができない。
3. 支燃ガスは、GC のキャリアガスとして使用できない。

そこで上記の諸問題を解決する方法として、ヘッドスペースサンプラー（JHS - 100 型）に使用される水除去を目的に作られた前処理装置（AQ - 200 型）と同じ考え方に基づき、水分及び支燃ガスを除去した燃焼ガスの濃縮が行なえる燃焼ガスサンプラー（CG - 77 型）を開発した。

## 1.2 燃焼ガスサンプラー

図 1 に CG - 77 型の概略図を示した。

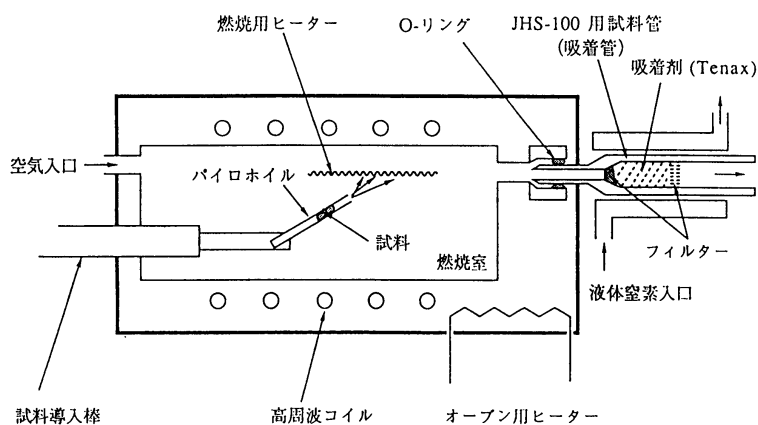


図 1 CG-77 型の概略図

支燃性物質としては、脱水した空気を、通常 200ml / min 程度の流速（完全燃焼時）で流しておく。JHS-100 型試料管に充填する吸着剤は分析目的によって選ぶ。たとえ

ば、有機ガスの捕集には TenaX を充填する。低分子有機ガスをより確実に捕集したい場合は、JHS-100 型試料管全体を液体窒素で冷却することができる。また、無機ガスの捕集には、モレキュラーシーブを使用する。

試料量約 1mg のポリマーを Py - GC 分析と同様にパイロヒールに包み込み試料導入棒にセットして図の位置まで挿入する。ただし、パイロヒールの一端はガスが噴出しないうち曲げて塞いでおいたほうがよい。

パイロヒール中の試料の熱分解を行なう 4 秒前に、燃焼用ヒーターに通電し、ヒーター温度が一定になったところで、高周波コイルにも通電して、熱分解生成物を燃焼用ヒーターに向けて噴出させ、燃焼させる。燃焼終了後、空気入口よりヘリウムを 100 ml / min の流速で 1 分間流す。燃焼室の内容積は、約 10ml であるにもかかわらず、ヘリウムを 1 分間も流すのは、燃焼ガス中の分子量の大きい化合物を可能な限り JHS - 100 型試料管へ導くことと、JHS - 100 型試料管内で燃焼生成物どうしの反応を防止すること、燃焼時に発生した水、無機ガス及び支燃ガスを除去するためである。

燃焼生成物を捕集した HIS-100 型試料管を取り外して、ヘッドスペースサンプラーに取付けて、サンプルヒーターで加熱し、吸着している燃焼生成物を再度ガス化させ吸着剤より脱着させる。ガス化させた成分を、もう一度微量の吸着剤にトラップ、すなわち、フオーカシングを行ない、それをキューリーポイント加熱法によって加熱脱着させ、GC へ導き分析を行なう。

なお、燃焼室はガラス管できており、1 試料分析毎に容易に交換することができる。

### 1.3 ポリスチレンの燃焼ガス分析

ポリマーの燃焼に関する報告は、環境問題に結びついたものが多い、すなわち、プラスチックの燃焼あるいは熱分解によってどのような有害化学物質が生成するのか？ということが一つの関心の的になっている。現実には、タイオキシン関連の研究が突出していて、他の部分については十分なデータが得られていないのが現状である。

ポリスチレンに関する最近の報告では、燃焼ガス分析<sup>1)</sup>及び高津らの燃焼時に発生した煤<sup>2-3)</sup>などの報告がある。前者は燃焼を VCI 燃焼装置で燃焼させたもので、後者は、火災を想定してプラスチックに炎を近づけて着火燃焼させ、その炎にガラス枚を当てて煤を採取したものを、キューリーポイント Py - GC 法で分析を行なったものである。これらの報告はいずれも、ポリマーを直接(一段階で)燃焼させている。

これに対して、著者らの二段階法で熱分解-燃焼させて得られた燃焼クロマトグラムとパイログラムを図 2 に示した。すなわち、スチレン樹脂 1mg をまず 740℃、5 秒間熱分解し、ただちに熱分解ガスを燃焼させて得られた燃焼ガスクロマトグラムを図 B に、同じ燃焼装置を使って空気を供給しながら着火させない方法(フィラメントに通電しない)でポリスチレンを熱分解して得られたパイログラム図 A に示した。着火させないで得られたパイログラム(図 A)は、通常の Py - GC 法で得られる柘植らのパイログラム<sup>4)</sup>とはほぼ同一であることが分かる。柘植らのパイログラムと異なる点は、空气中で熱分解を行なったために発生した多環式化合物(PAH)のピークが 2 個

見られる点である。

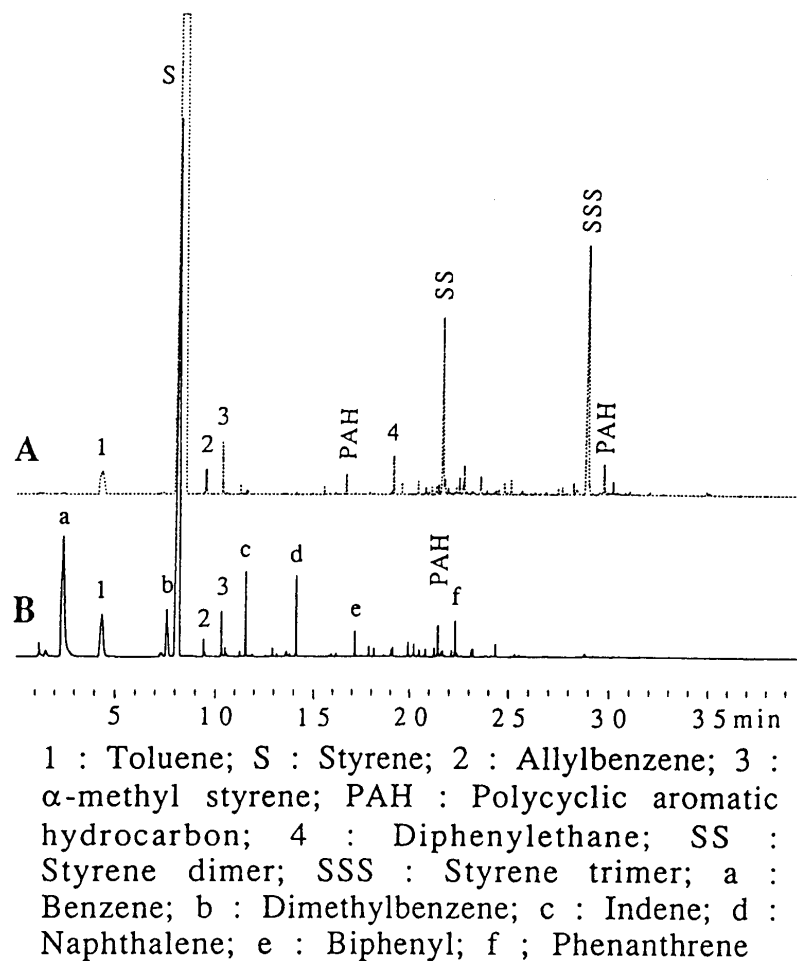


図2 スチレン樹脂のパイログラム (A) 及び燃焼ガスクロマトグラム (B)

このクロマトグラムと図Bのクロマトグラムを比較すると、スチレンのピーク面積が面積比で71%減少し、スチレン二量体及びスチレン三量体は、検出することができなかつた。また、図Bのトルエンピークについてもピーク面積比で22%の減少がみられた。ところがベンゼンのピーク面積は逆に51倍増加しており、シクロペンタジエンのほか、ナフタリン、フェナントレンなどのPAHが観察されるようになった。なお、両者のクロマトグラムの合計面積から、熱分解によって発生したパイログラム上の化合物は、60%が燃焼によって無機化合物(水、二酸化炭素、一酸化炭素、煤など)となることが分かった。すなわち、ポリスチレンの燃焼率は60%であることが判明した。

この実験は、二段階法で燃焼ガスを分析した結果であるが、前述の燃焼ガス分析<sup>3)</sup>と同様のクロマトグラムを得ることができた。なお、燃焼時に発生する煤については、発生を視認することができるが、サンプリングに困難がともない分析することができなかつた。

#### 1.4 エポキシ樹脂の燃焼ガス分析及び再現性

図3 にビスフェノール A 型エポキシ樹脂 EP - 1001, 1mg のパイログラムを図 A

に 燃焼ガスクロマトグラムを図 B にそれぞれ示した。

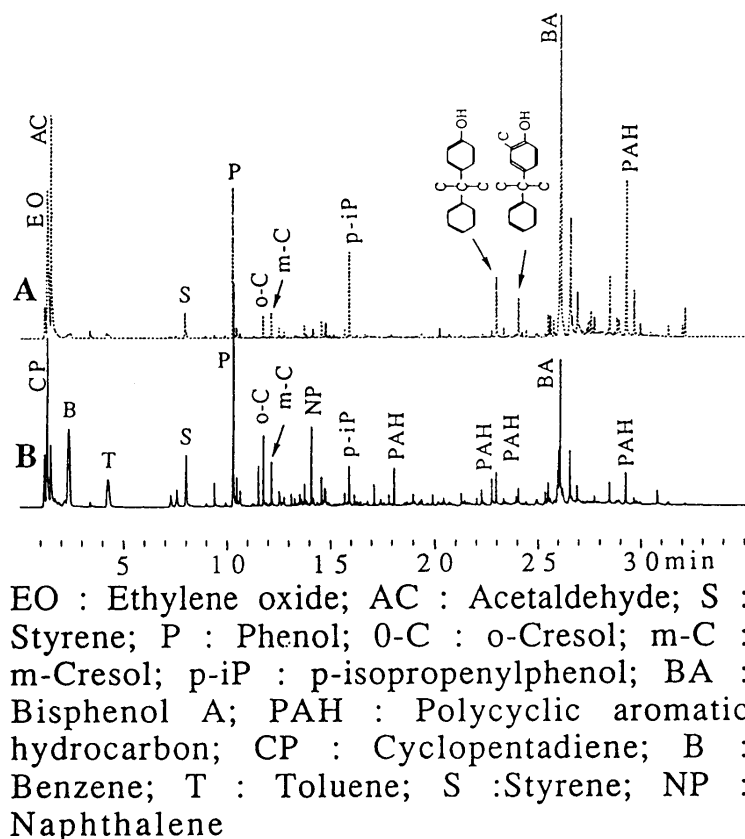
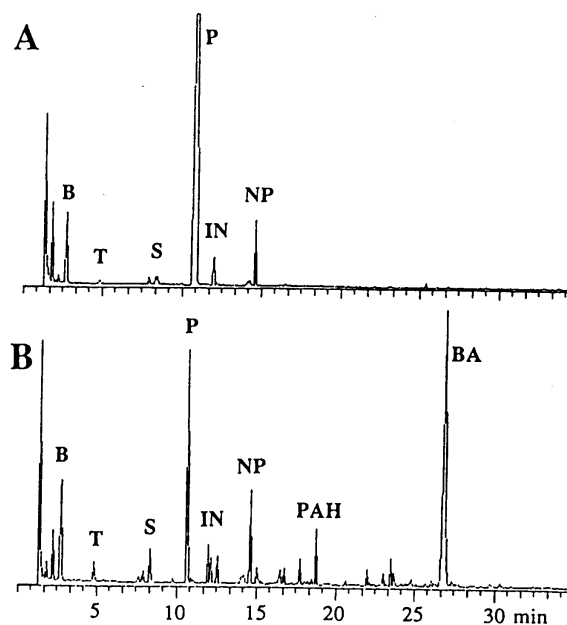


図3 ビスフェノール A 型エポキシ樹脂のパイログラム (A) 及び燃焼ガスクロマトグラム (B)

このパイログラムも空気中で熱分解したもので、柘植らのパイログラムとほぼ同様なクロマトグラムを示した。図 A と図 B を比較すると、燃焼によってビスフェノール A 及びそれに似通った化合物及びエチレンオキシド、アセトアルデヒドなどのピークが極端に低くなり、これに反して、ベンゼンのピーク面積は 22 倍増加した。また、ビスフェノール A は燃焼によって、96% 減少することが分かった。ポリスチレンの場合と同様に、PAH が多数観察される。なお、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂の燃焼率をポリスチレンの燃焼率を求めた方法で求めると、25% であることが判明した。検出器を FID に替えて、5 回の繰り返し分析を行い、主要ピークの面積について変動係数を求めたところ、ベンゼン (9.3%)、トルエン (1.9%)、スチレン (4.9%)、フェノール (16.7%)、ナフタリン (7.0%)、PAH (TR : 18.2 分) (8.3%)、ビスフェノール A (27.4%) であった。

フェノール及びビスフェノール A などの極性の高い化合物については、再現性が得られなかったが、その他の化合物については、変動係数 10 以下の値が得られ、分析が可能であることが判明した。一方、ビスフェノール A モノマーが燃焼時にどのような化合物に変化するかもと

めたパイログラムを図 4A に，燃焼ガスクロマトグラムを図 4 B にそれぞれ示した．このパイログラム及び燃焼ガスクロマトグラムは，ビスフェノール A ポリマーのそれらのクロマトグラム（図 4）と基本的には類似したものであることが判明した．



B : Benzene; T : Toluene; S : Styrene; P Phenol; IN : Indene; NP : Naphthalene; PAH Polycyclic Aromatic Hydrocarbon; BA Bisphenol A

図 4 ビスフェノール A モノマーのパイログラム(A)及び燃焼ガスクロマトグラム(B)

### 1.5 フェノール樹脂の燃焼ガス分析

図 S にフェノール樹脂のパイログラムを図 A に，燃焼ガスクロマトグラムを図 8 にそれぞれ示した．

この樹脂は，ランダムノボラック樹脂で，GPC による分子量分布測定では，数平均分子量で 880，重量平均分子量で 11,000 であり，NMR 測定によるオルト率は，53% のものである。図 A のパイログラムは，空气中でこの樹脂を熱分解して得られたものであるが，通常のヘリウムガス気流中でのパイログラムとはは同様なクロマトグラムを

示している。

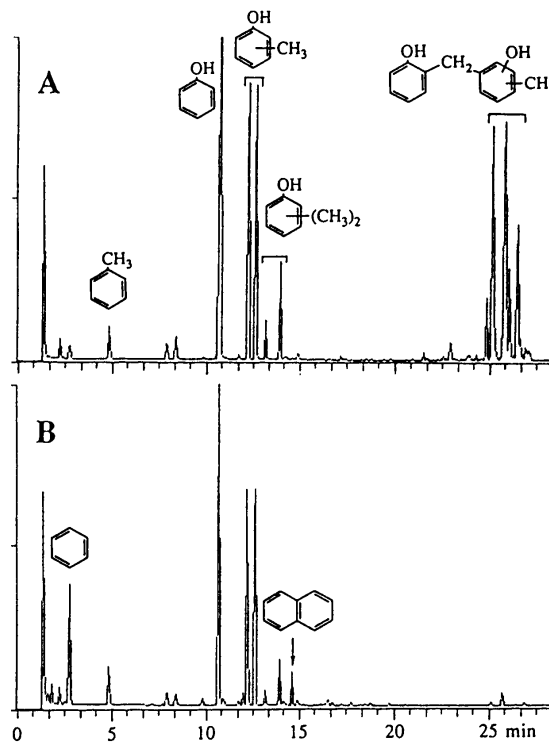


図4 フェノール樹脂のパイログラム (A) 及び燃焼ガスクロマトグラム (B)  
 これに対して図Bの燃焼クロマトグラムでは、フェノール2核体のピークはほぼ完全に消滅しており、図Aでは見られなかったベンゼン、ナフタリンなどが見られる。また、両者のクロマトグラムのピーク面積比から、フェノール、0-クレゾール、P-クレゾールは燃焼によって、それぞれ47%、49%、50%減少することが分かった。なお、フェノール樹脂の67%が燃焼し、33%が未燃ガスとして大気中に放出されることが判明した。

### 1.6 ポリエチレンの燃焼ガス分析

図6にポリエチレンのパイログラム (A) 及び燃焼ガスクロマトグラム (B) を示した。図7は図6の低分子領域をそれぞれ拡大したクロマトグラムである。ポリエチレンは、70%が燃焼することが分かったが、ポリスチレン、エポキシ樹脂・フェノール樹脂のように二量体及び三量体領域が特異的に燃焼されるという現象はなく、熱分解によって生成した化合物全てがほぼ均一に燃焼することが分かった。

また、ポリエチレンでも燃焼時にベンゼン、トルエン、スチレンなどの芳香換化合物が生成することが分かった (図7)。

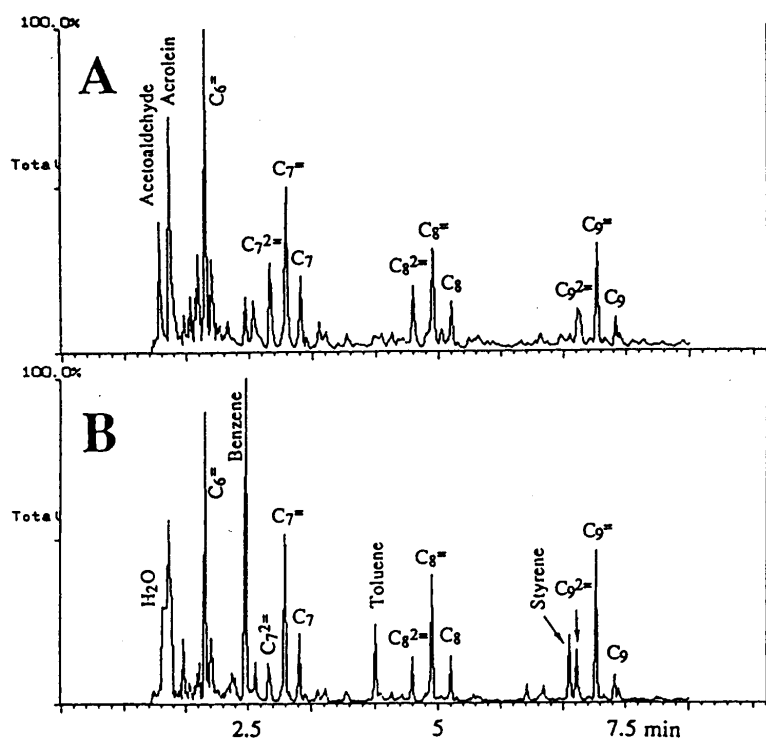


図6 ポリエチレンのパイログラム (A) 及び燃焼ガスクロマトグラム (B)

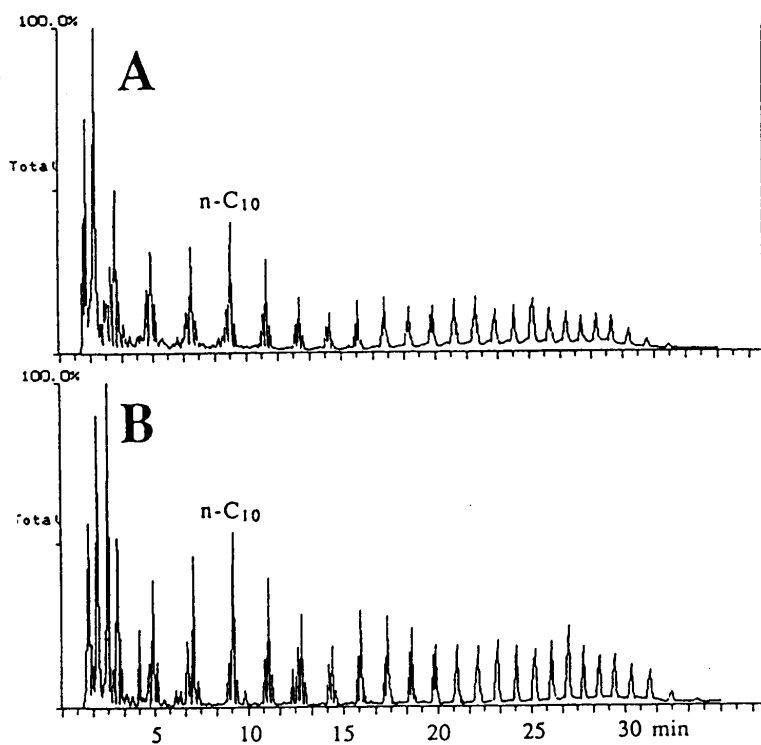


図7 図6の低分子領域の拡大パイログラム (A) 及び燃焼ガスクロマトグラム (B)

### 1.7 燃焼ガスのスペクトル分析



CG - 77 型にオプティカルファイバーを介してマルチチャンネル分光計を接続すると、可視（350nm）から近赤外（1,050nm）の波長範囲で燃焼ガスの発光スペクトルを測定することができる。

図 8A にエポキシ樹脂の燃焼ガススペクトルと図 8B にフェノール樹脂の燃焼ガススペクトルを示した。フェノール樹脂とエポキシ樹脂のスペクトルを比較すると、フェノール樹脂は可視部及び近赤外部により広範囲なスペクトルが存在することが分かった。

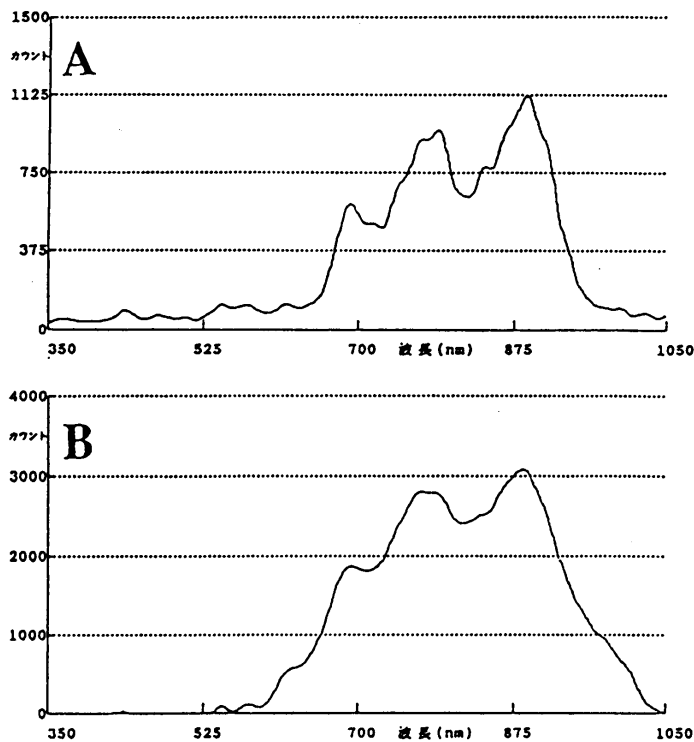


図 8 ポリマーの燃焼ガススペクトル  
A：エポキシ樹脂；B：フェノール樹脂

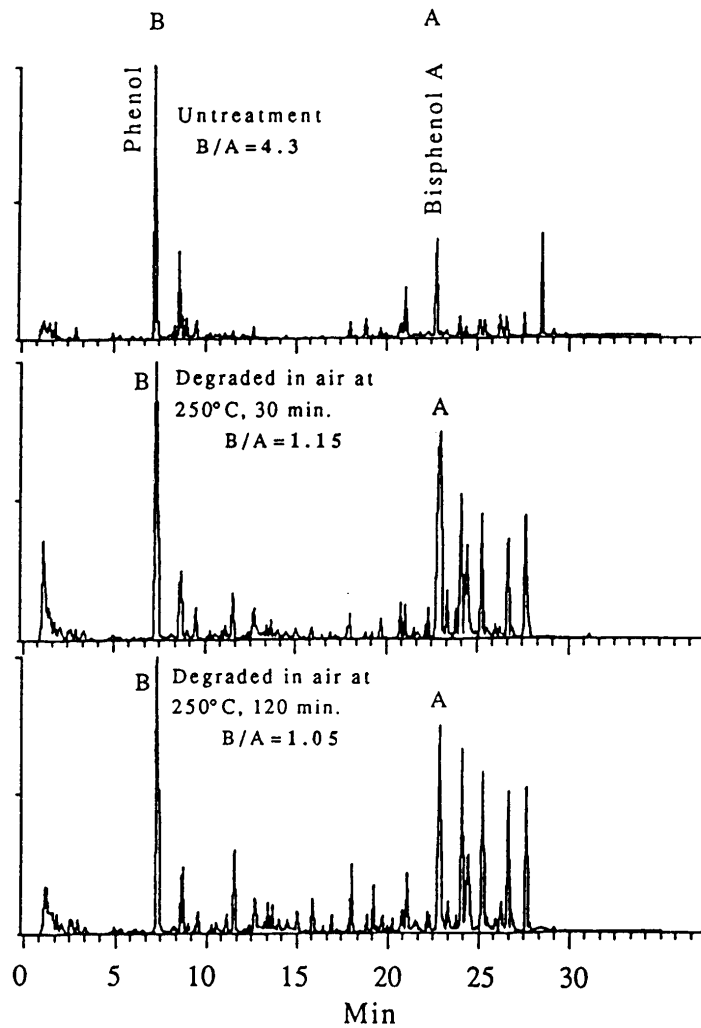
#### 1.8 燃焼ガス分析法によるエポキシプリント基板の劣化度の推定

高分子の劣化は本質的には個々の高分子鎖の化学反応によって起こる。光、熱などの劣化要因によって高分子鎖上に活性なラジカルが生成すると酸素を介して化学反応が連鎖的に進む。このような反応を自動酸化反応と呼ばれている<sup>5)</sup>。

演者らは、高分子の劣化によって発生したラジカルが、燃焼時に過剰に存在する酸素と特異的に反応を起こし、ラジカルの有無及び量の違いによって燃焼生成物が定性・定量的に異なってくるものと考え、燃焼生成物を分析することによって高分子の劣化度の

推定を行ってみた。

試料としてプリン配線に使用される基板（ビスフェノール A エポキシ樹脂を芳香族アミンで硬化したもの，ガラス繊維入り）を 250 の空気乾燥器に入れ 30 分間，2 時間劣化させたものを 740 で 5 秒間熱分解して得られたパイログラムを図 9 に，熱分解と同時に燃焼させ得られたクロマトグラムを図 10 に示した。



、 図 9 熱劣化させたプリント基板のパイログラム  
試料量：約 2mg；カラム：DB - 1，40（hold 3min） - 300（hold 10min）  
G C：HP5890

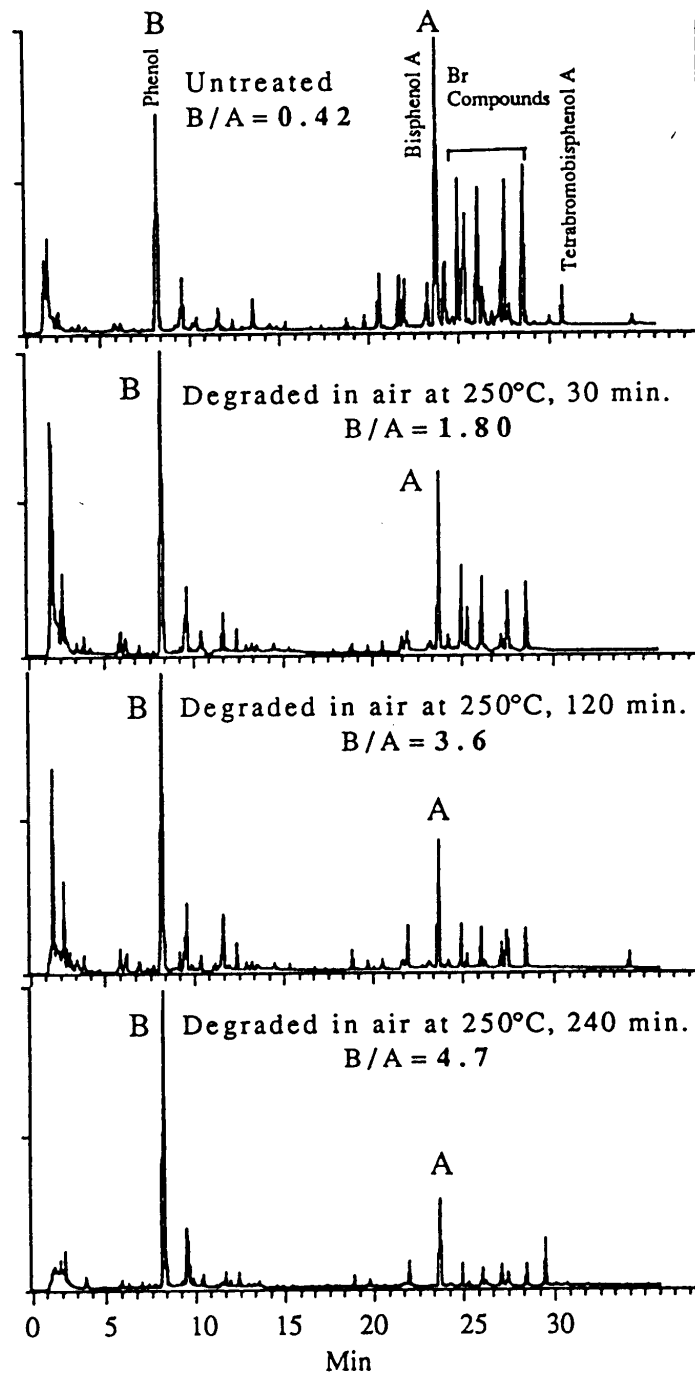


図 10 熱劣化させたプリント基板の燃焼クロマトグラム

試料量：約 2mg；カラム：DB - 1, 40 (bold 3min) - 300 (bold 10min)

GC/MS：島津 QP - 2000

図 9 のパイログラムでは、熱劣化の度合いが進行しても、得られたパイログラムにそ

れほど変化は認められなかったのに対して、図 10 の燃焼クロマトグラムでは、熱劣化の度合いの進行に伴いフェノールのピーク面積 (B) が増加していることが分かる。

ビスフェノール A のピーク面積を (A) とし、B/A の比率を求めた。

表 1 熱劣化時間に対するフェノール/ビスフェノール A (B/A) の値

	熱劣化時間 0 分	熱劣化時間 30 分	熱劣化時間 120 分
Py-GC 分析(パイログラム)	1.17	1.47	1.33
燃焼ガスクロマトグラム	0.42	1.80	3.6(240分では 4.7)

通常の Py - GC では、B/A 値はそれほど変化していないのに対して、燃焼ガスクロマトグラムでのそれは大幅に変化している。すなわち、空气中 250 の温度下でプリント基板が時間とともにラジカルが発生し、よりフェノールの生成が容易となる酸化反応によって多量のフェノールが発生したものと推定される。

また、未処理 (熱劣化時間 0 分) の燃焼クロマトグラムでは、通常の Py - GC では微量しか検出できなかったテトラプロモビスフェノール A 及び Br 化合物がよりはっきりと検出されている。ところが、熱劣化が進行するに連れそれらのピーク高さが低くなっているのは、250 の温度下で脱ハロゲン化が起こったためと推定される。

#### 参考文献

- 1) A. Hauk, M. Sklorz, G. Bergmann, and O Hutzinger : *J. Anal. and Appl. Pyrol.*, **28**, 1 (1994).
- 2) 高津正久, 山本忠弘 : *日化誌*, **1**, 188 (1993).
- 3) 高津正久, 山本忠弘 : *分析化学*, **42**, 543 (1993).
- 4) 柘植 新, 大谷 肇 : 「高分子の熱分解ガスクロマトグラフィー基礎及びデータ集」テクノシステム (1989) P 98.
- 5) 大沢善次郎 : 「高分子の劣化と安定化」武蔵野クリエイト (1992) P 7.

## 2. オンライン熱分解-水素還元法による高分子分析

### 2.1 ポリエチレンの分析

熱分解生成物をオンライン下で化学反応が行えることを目的に、反応炉を試作した。その概略図を図1に熱分解装置と共に示した。この炉は、内径6.5mm、長さ25mmで図のようにJHP-3型のニードルヒーターの下部（ニードルヒーターとGC注入口の間）に設置することができる。

この炉に水素還元触媒を充填し、熱分解生成物をはじめヘッドスペースサンプラーなどからGCへ導かれるAnalytes（分析対象物）を水素還元することができる。

この炉を水素還元炉として使用すると危険性が伴うことから、日本分析工業株式会社としては、この炉を水素還元炉として使用することを一切禁止する。以下の報告は、日本分析工業の営業活動に関係するものではなく、純粋な学術研究報告として理解願いたい。

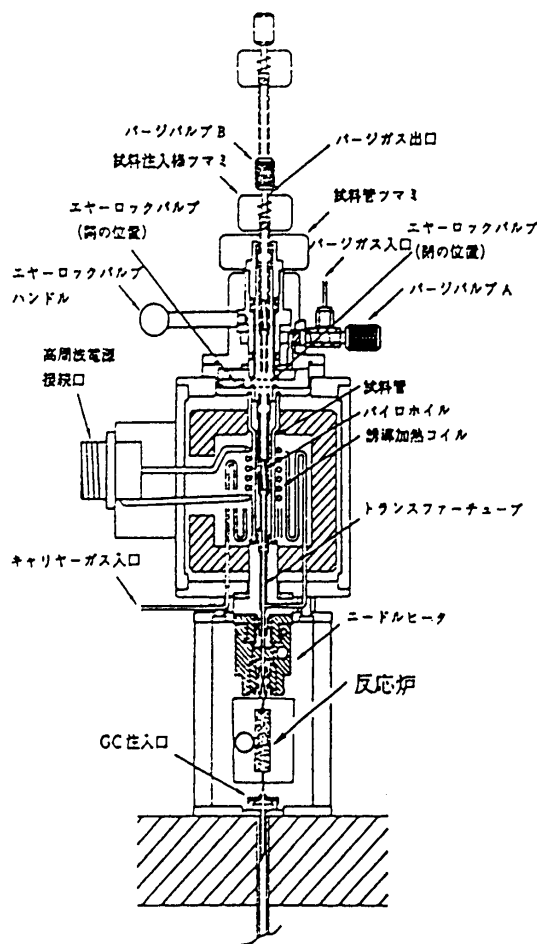


図1 反応炉を装備した熱分解装置

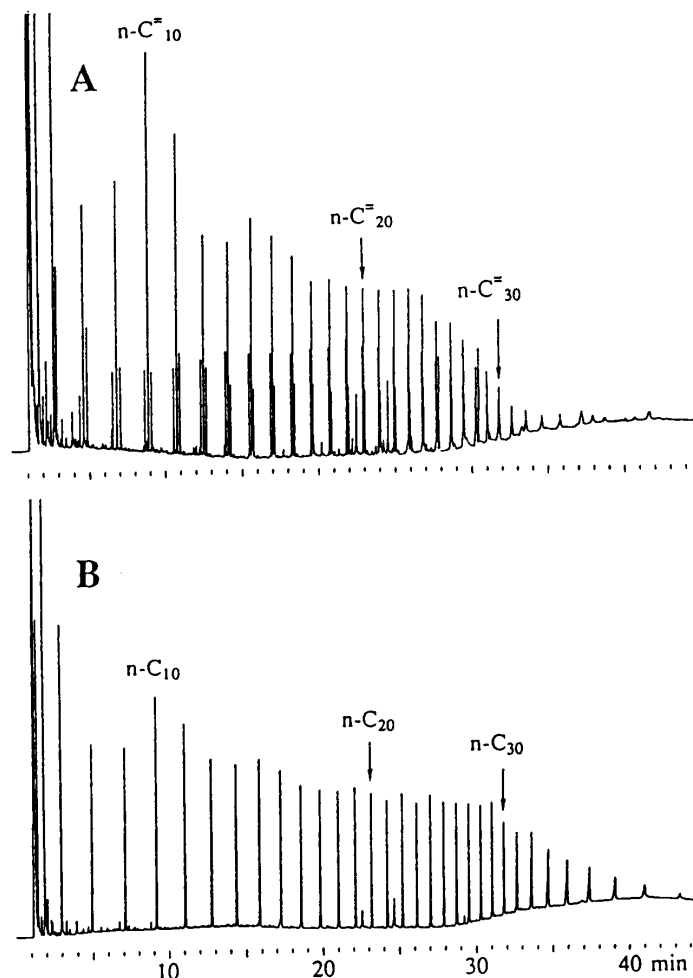
水素還元触媒としては、2%パラ  
ユームをGC充填剤（60-80メッシュ）  
に塗布したものを使用した。

熱分解生成物をオンライン下で水素還元した後、GCで分析する方法（py-Hy-GC）は、古くからある手法で Michajlov<sup>1,2)</sup>ら及び Tsuge ら<sup>3-10)</sup>によって報告されている。

図2に高密度ポリエチレンの通常のPy-GC法によるパイログラム(A)とPy-Hy-GC法によるパイログラム(B)を示した。

パイログラム(A)では、ジオレフィン、モノオレフィン及びパラフィンの三重線の繰り返しであるが、(B)ではジオレフィン及びモノオレフィンが全て還元され一本のn-アルカンピークとして検出されている。

アルカンの微小ピーク群の相対強度から、ポリエチレンの短鎖分岐構造を論ずることができるようになる。



熱分解：764°C, 5 秒間； 還元炉温度：230°C； カラム：NB-1, 0.25 mm x 30 m, 40°C (3 min) ~ 320°C (14 min), 10°C/min； 検出器：FID

図2 高密度ポリエチレンのPy-GC法によるパイログラム (A) とPy-Hy-GC法によるパイログラム (B)

## 2.2 エチレン-プロピレン共重合体の分析

山田らは、エチレン-プロピレン共重合体 (EPM), エチレン-プロピレン-ジエンゴム (EPDM) 及びそれらの加硫ゴムのPy-GC法によるキャラクタリゼーションについて報告<sup>11-13)</sup>している。

Py-GC法によるEPM及びEPDMのパイログラムは前述のポリエチレンのパイログラムよりも更に複雑になる。

著者らもこのポリマーのPy-Hy-GC法による分析を試みた。この方法によるパイログラムはPy-GC法によるパイログラムよりもより単純なものが得られることから、エチレン及びプロピレンの連鎖分布測定ならびにジエン化合物の定量分析が可能であると考へ試行的な実験を行った。

図3はEPM及びEPDMのPy-Hy-GC法によるパイログラムである。

図Aはエチレン41%、プロピレン49%からなるEPMのパイログラムである。プロピレン連鎖からは、n-アルカンピークから、同様に連鎖分布及び短鎖分岐構造を求めることができる。

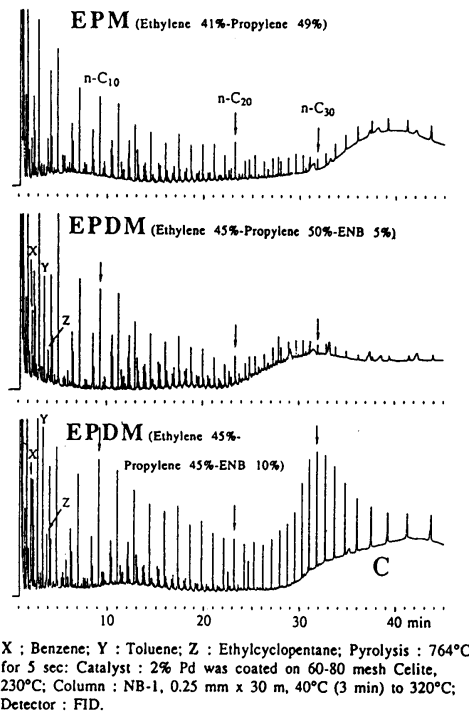
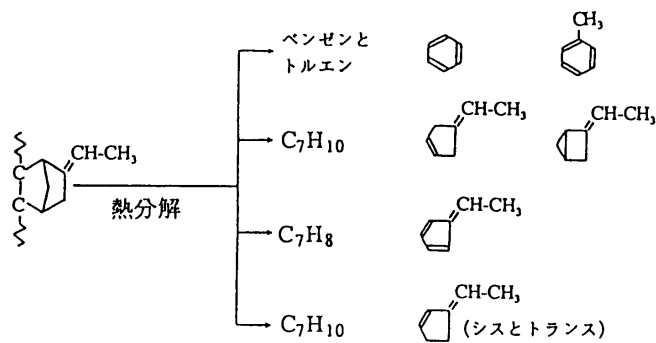


図3 EPM及びEPDMのPy-Hy-GC法によるパイログラム

図B及び図CはEPDMのPy-Hy-GC法によるパイログラムである。EPDMの化学組成は、パイログラム上に示した。なお、ENBはエチリデンノルボルネンである。

EPDM中のENBは次のような熱分解反応が起こる<sup>13)</sup>。



図B及び図C上のX, Y, Zピークは、上記の特徴的な熱分解成分に相当するピークである。すなわち、ベンゼン及びトルエンは還元されることなくベンゼンはピーク、トルエンはYピークとして明確に検出することができた。C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>, C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>の化学式を示す化合物はすべて還元されエチルシクロペンタン(ピーク番号Z)として検出されるこ

とが判明した。

図 B と図 C を比較すると、ENB の含有量は X, Y, Z のピーク高さより、その含有量を反映したものであることが分かる。また、n - アルカンピーク高さの変化から、エチレン連鎖の全く異なるものであることが分かる。例えば、図 C の EPDM では、図 B に比べ、n - C<sub>30</sub> のピークを中心にして n - アルカンの分布が見られる。すなわち、この EPDM は図 B のエチレン連鎖と同様な連鎖のはかに、エチレンの 15 量体を中心としたものでできていることが分かる。

#### 参考文献

- 1) L. Michajlov, P. Zugenmaier, and H.-J. Cantow: *Polymer*, **9**, 325 (1971).
- 2) L. Michajlov, P. Zugenmaier, and H.-J. Cantow: *Polymer*, **12**, 70 (1971)
- 3) Y. Sugimura, and S. Tsuge, : *Macromolecules*, **12**, 512 (1979).
- 4) Y. Sugimura, T. Nagaya, S. Tsuge, T. Murata, and T. Takeda : *Macromolecules*, **13**, 928 (1980).
- 5) S. Tsuge, Y. Sugimura, and T. Nagaya, : *J. Anal. and Appl. Pyrolysis*, **1**, 221 (1980).
- 6) Y. Sugimura, T. Nagaya, S. Tsuge, T. Murata, and T. Takeda : *Macromolecules*, **14**, 1787 (1981).
- 7) H. Ohtani, S. Tsuge, T. Ogawa and H-G. Elias, : *Macromolecules*, **13**, 928 (1980).
- 8) H. Ohtani, S. Tsuge, and T. Usami, : *Macromolecules*, **17**, 2557 (1984).
- 9) T. Usami, Y. Gotoh, S. Takayama, H. Ohtani, and S. Tsuge, : *Macromolecules*, **20**, 1557 (1987).
- 10) 柘植 新 : *分析化学*, **35**, 417 (1986).
- 11) 山田隆男 : 第一回熱分解ガスクロマトグラフィー研究会, (1992) p. 35.
- 12) T. Yamada, T. Okumoto, H. Ohtani, and S. Tsuge, : *Rubber Chem. Technol.*, **63**, 191 (1990).
- 13) T. Yamada, T. Okumoto, H. Ohtani, and S. Tsuge, : *Rubber Chem. Technol.*, **64**, 708 (1991).



### 3. キューリーポイント直接導入装置を用いる

#### TLC - MS 法による生薬成分の迅速分析と高分子分析

日本分析工業(株) 大栗直教, 内野滋己  
京都薬科大学 眞岡孝至, 橋本圭二, 小塚睦夫

#### 1. はじめに

従来型の加熱炉型の MS 用直接導入プローブは, 最高加熱温度が 300 内外と低く, 熱分解目的のプローブとしては不十分である. また, 熱分解セルと加熱源との距離が離れていたり, その間に熱伝導性の悪い材料が使われているため, 加熱時, 平衡温度に到達する時間 (TRT) が遅いなどの問題点があった.

キューリーポイント直接導入装置 (JDI800) は, イオン化室と熱分解セルが密着するように設計されているため, 熱分解時に発生する高沸点の熱分解生成物を凝縮させることなくそれらをイオン化室に導くことができる.

そこで, この JDI-800 を用いて, 生薬の TLC スポットから直接, その成分を熱脱離させ, マススペクトルを測定 (TLC - MS 法) することにより, 生薬成分の迅速確認 (同定) を行なうことを試みた.

今回, 日本薬局方で TLC による確認試験法が規定されている生薬のうち, 「ウワウルシ」, 「オウバク」, 「ケイヒ」, 「タイオウ」, 「トウヒ」, 「ボタンピ」について, また, 地中海沿岸で民間薬, スパイスとして使われているニゲラ (*Nigellasativa*), クロタネソウ (*N.damascena*) 種子のアルカロイドおよび 「トウガラシ」, ドナリエラ (*Dounaliella bardawil*) に含まれるカロテノイドについて, TLC - MS 法による成分の迅速分析を行なった結果について報告する.

#### 2. 実験

実験に使用した JDI-800 の構成を図 1 に示した.

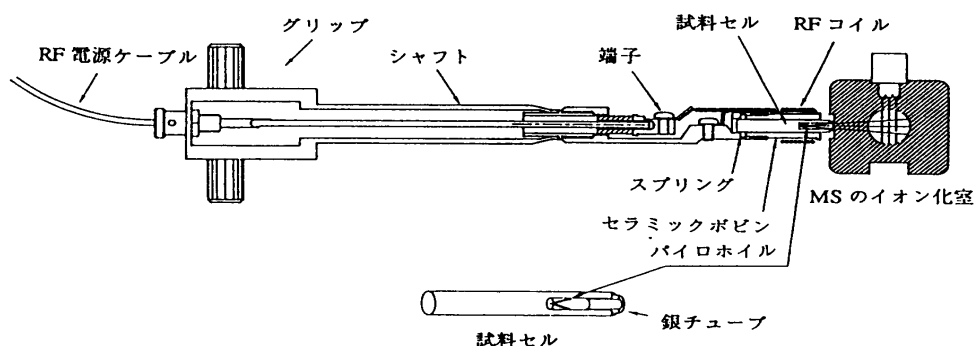


図 1 キューリーポイント直接導入プローブ

生薬成分を分離した TLC スポットをかきとり, それをそのままパイロコイル (3x5 mmx50 $\mu$ ) で包み込み, MS のイオン化室の直前でキューリーポイント加熱を行ない, スポット成分を気化させ, マススペクトルを測定した.

### 3. 結果と考察

図2に「トウガラシ」の抽出液をTLCで分離して、そのスポットをこの分析法によって得られたマススペクトルを示した。このスペクトルは、 $\beta$ -Caroteneのスペクトルであり、標品のスペクトルとよく一致した。

このほか、「ボタンビ」から得られた paeonol、「ケイヒ」から得られた cinnamic aldehyde、「クロタネソウ」で得られた methyl 3-methoxyanthranilate, damascenine, methyl 3-hydroxyanthranilate 及び methyl 2-aminomethyl-3-hydroxybenzoate なども標品のスペクトルとよく一致した。

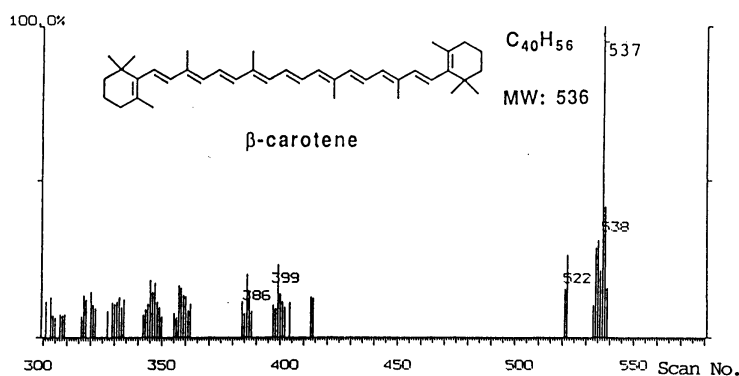


図2 「トウガラシ」のTLC-MS ( $\beta$ -Carotene)

「トウガラシ」から得られた zeaxanthin 及び capsanthin のスポットを加熱するだけで、 $M - 2H_2O$  に相当する化合物のマススペクトルが得られた。そこで、TLCのシリカゲルからの熱脱離を容易にするために、アセトンまたはメタノールを添加したものを加熱すると、親イオンを示すマススペクトルが得られるようになった。図3に zeaxanthin のスポットより得られたマススペクトルを示した。

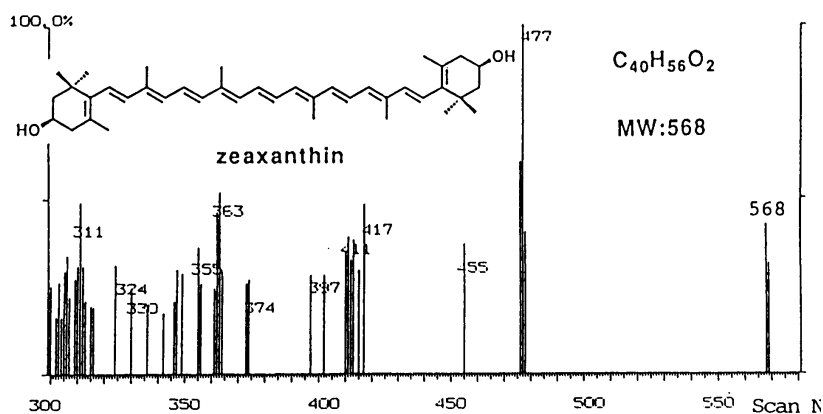
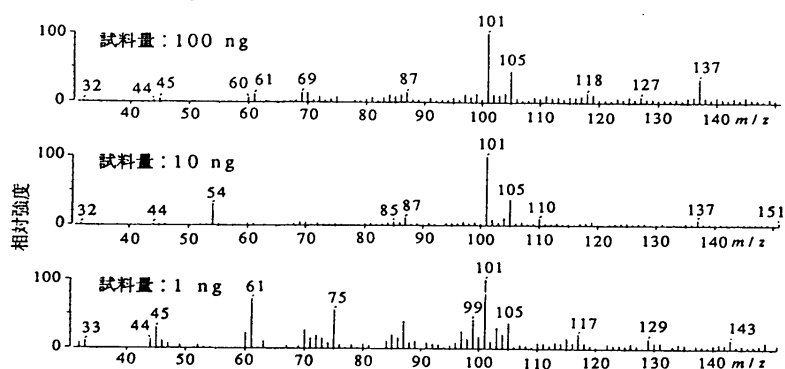


図3 「トウガラシ」のTLC-MS (zeaxanthin)

### 3. 日本電子 JMS - AX - 50S シリーズ MS と接続しての高分子分析

JDI-800 を二重収束型 MS (日本電子 JMS - SX102A, CI) に接続して, PSMMA を 590 , 3 秒間熱分解して得られた MS パイログラムを図 4 に示した .

Py - MS 分析法は Py - GC 分析法に比べてより高感度の分析が期待されることから , 試料を順次希釈して 100ng , 10ng 及び 1ng の試料量のものを熱分解して得られたものである . CI による検出方式のため , MMA モノマーが  $m/z$  101 に , スチレンモノマーが  $m/z$  105 に親イオンとして検出されている . 試料量が微量になるにつれ ,  $m/z$  54 ,  $m/z$  61 及び  $m/z$  75 などのノイズが検出されてはいるものの ,  $m/z$  101 及び  $m/z$  105 のシグナル強度の比率は変化していないことが分かる . この試料を使って 1ng 以下の試料量にして検出を試みたが , ノイズが多くなり再現性に乏しいものしか得られなかったが , この分析法によって 1ng の試料量でも組成分析ができることが判明した .



熱分解温度 : 590 . 3 秒間

図 4 ポリ ( スチレン-MMA ) の MS パイログラム

この分析法は試料量が極微量になっても再現性のあるスペクトルが得られることから , ポリマーの局所分析に有効な手段であるといえる . すなわち , Py - GC 法では検出限界以下の試料であっても , この分析法では十分検出可能となる . 有機微量分析に優れた分析結果をもたらす顕微赤外分析法とこの Py - MS 分析法の併用によって , ポリマーフィルムなどの局所組成分析がより発展するものと期待される .

JDI-800 型の現在接続可能な MS の機種は次の通りです .

島津製作所	: QP - 1000 型
島津製作所	: QP - 2000 型
島津製作所	: QP - 5000 型
日本電子	: DX - 300
日本電子	: AX シリーズ
日本電子	: SX シリーズ