

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」, 「ポタンピ」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 (*Nigella sativa*), 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.

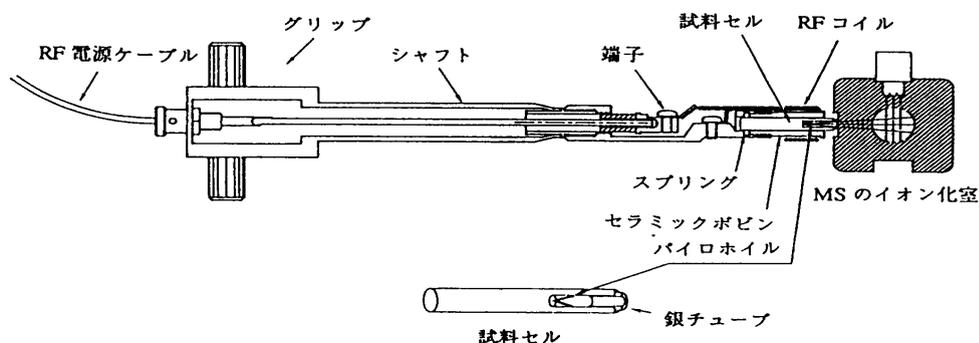


図 1 キューリーポイント直接導入プローブ

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

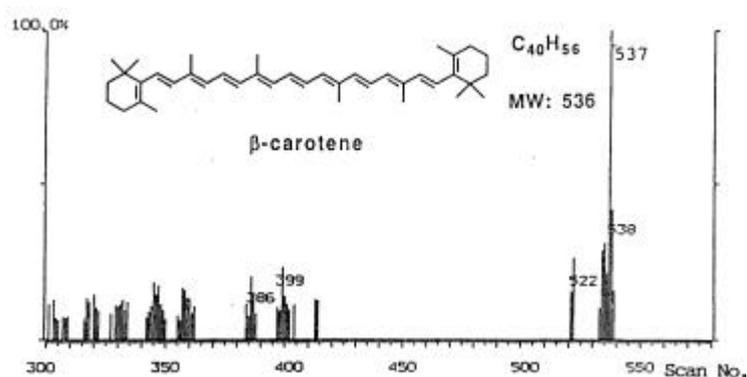


図2 「トウガラシ」のTLC-MS (β -Carotene)

「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。

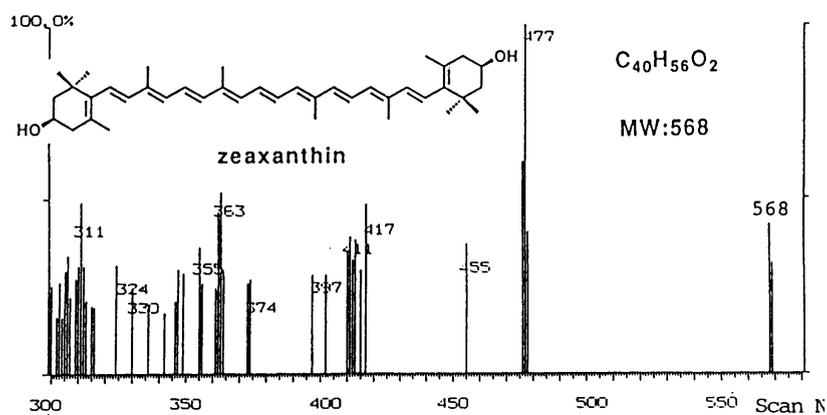
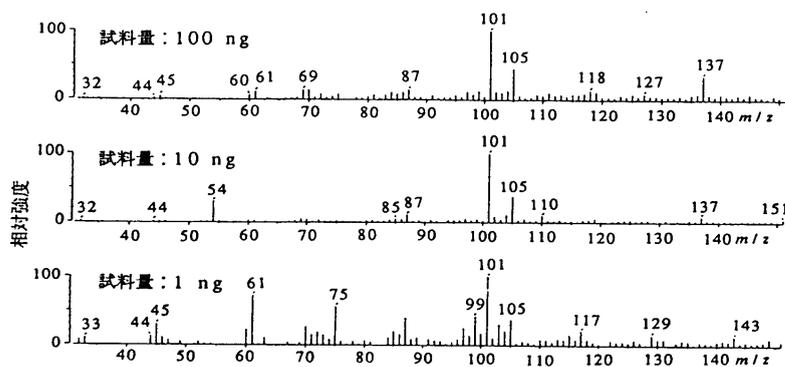


図3 「トウガラシ」のTLC-MS (zeaxanthin)

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