

ノ ー ト

***N,O*-ビス(トリメチルシリル)トリフルオロアセトアミド-トリメチルクロロシラン混合液を添加する熱分解ガスクロマトグラフィー/質量分析法によるポリアクリル酸の分析**雲 岡 義 雄^①Pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry of poly(acrylic acid) in the presence of mixture of *N,O*-bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide and trimethylchlorosilaneYoshio KUMOOKA¹¹ National Research Institute of Police Science, 6-3-1, Kashiwanoha, Kashiwa-shi, Chiba 277-0882

(Received 24 March 2004, Accepted 1 June 2004)

A mixture of *N,O*-bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide (BSTFA) and trimethylchlorosilane (TMCS) (99 : 1) is a highly sensitive derivatization reagent for carboxylic acid by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS), and Pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry (Py-GC/MS) of poly(acrylic acid) (PAA) at 500°C in the presence of the above silyl reagent was conducted. It was found that the peak height of the trimethylsilyl derivative of acrylic acid (AA-TMS) was about ninety-five times that of the peak height of acrylic acid, which is one of the pyrolysates of PAA, without any derivatization reagent. The mechanism for the formation of AA-TMS was considered to be as follows. The carboxyl group of PAA and the mixture of BSTFA and TMCS reacted rapidly at room temperature. The reaction product was then pyrolyzed and AA-TMS was liberated.

Keywords : pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry; poly(acrylic acid); *N,O*-bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide; trimethylchlorosilane.

1 緒 言

熱分解ガスクロマトグラフィー/質量分析法 (Py-GC/MS) は、合成高分子の特性解析に用いられる分析法である。例えば、ポリスチレンを Py-GC/MS で分析すると、原料であるスチレンが主な熱分解生成物として検出される¹⁾。しかし、Fig. 1 に示したように、ポリアクリル酸 (PAA) について Py-GC/MS を行うと、主要なピークは二酸化炭素であり、単量体であるアクリル酸 (AA) のピークは非常に小さい。したがって、PAA を熱分解した際に生成する AA を高感度で検出する分析法が必要である。

ガスクロマトグラフィー (GC) においては、極性化合物に揮発性を与えるため及び検出の高感度化のために誘導体化が行われている。有機酸の代表的な誘導体化がメチルエステル化とトリメチルシリル (TMS) 化である。Py-GC/MS においても、水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH) を使用したメチルエステル化法が行われている。また、エステルに TMAH を添加して Py-GC/MS を行うと、エステルが加水分解されるとともに、生成した有機酸がメチルエステル化されるので、高分子量のエステルの分析にも応用されている²⁾。Py-GC/MS における TMS 化剤の応用例については、以下の報告がある。ポリエステルについて、キューリーポイントパイロライザーを用いたバイオプロープ法、又は直接導入法により、主要なトリメチルシリル

¹ 科学警察研究所 277-0882 千葉県柏市柏の葉 6-3-1

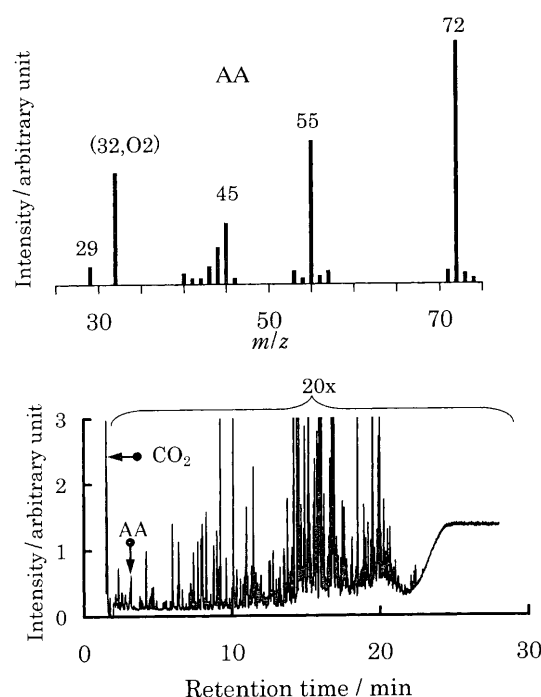


Fig. 1 Mass spectrum of AA and total ion pyrogram obtained from 110 μg of PAA at 500°C

化剤の誘導体化率を測定したところ、*N,O*-ビス(トリメチルシリル)アセトアミド (BSA), *N*-メチル-*N*-トリメチルシリル-トリフルオロアセトアミド (MSTFA), *N*-トリメチルシリルジメチルアミン (TMSDMA), *N*-トリメチルシリルジエチルアミン (TMSDEA), *N*-メチル-*N*-トリメチルシリル-アセトアミド (MTMSA) が高い誘導体化率を示した³⁾。また、同じくキューリーポイントパイロライザーを用いたパイオプローブ法により *N,O*-ビス(トリメチルシリル)トリフルオロアセトアミド (BSTFA) を用いてリグニンを分析した例が報告されている⁴⁾。更に、ヘキサメチルジシラザン (HMDS) を使用した Py-GC により、セルロース⁵⁾、ラミナラン⁵⁾、寒天⁵⁾、トリパルミチン⁶⁾、 α アミノ酸⁷⁾、グルコース⁸⁾及びセルロース⁸⁾を分析した例なども報告されている。

PAA の熱分解生成物である AA についても、メチル化又は TMS 誘導体化することにより高感度で分析できる。しかし、AA をメチル化するとアクリル酸メチル (MA) が生成するので、AA と MA の共重合体や各重合体の混合物を熱分解すると、AA から生成した MA とポリアクリル酸メチル (PMA) が解重合して生成した MA を区別できない。TMS 誘導体化を行うと、AA は TMS 誘導体 (AA-TMS) として検出されるので、PMA の解重合生成物である MA と識別できる。本報告では、PMA が混入した分析試料などにも適用できる TMS 誘導体化を研究した。有機酸の分析によく用いられる BSTFA-トリメチルクロロシ

ラン (TMCS) 混合液を TMS 化剤として選び⁹⁾、PAA の Py-GC/MS を 500°C で行ったところ、AA-TMS が感度良く検出されたので、報告する。

2 実 験

2.1 試 薬

PAA は、和光純薬製試薬 1 級 (平均分子量約 5000) を和光純薬製試薬特級メタノールに溶解し、濃度 22 $\mu\text{g}/\mu\text{l}$ に調製して用いた。BSTFA-TMCS 混合液は、スベルコ製 Sylon BFT (BSTFA + TMCS, 99 : 1) を使用した。

2.2 熱分解ガスクロマトグラフ質量分析装置

オートショット・サンプリング付き縦型加熱炉型熱分解装置 (フロンティア・ラボ製 PY-2020Di, SS-1010E) をアジレント製質量選択型検出器付きガスクロマトグラフ (6890 plus, 5973N) の注入口に接続して、Py-GC/MS を行った。Py-GC/MS の分析条件は以下のとおりである。

(1) 熱分解装置

熱分解用試料容器: ステンレススチール製、外径 4 mm、高さ 5 mm、容量 50 μl 、熱分解炉温度: 500°C、熱分解発生ガスサンプリング時間: 試料投入から 6 秒間、トランスファーライン温度: 320°C。

(2) ガスクロマトグラフ

キャリアガス及び流量: ヘリウム, 1.0 ml/min, 注入口温度: 300°C, 試料注入: スプリット法 (50 : 1), カラム: ウルトラアロイ-5⁺ (フロンティア・ラボ製, 長さ 30 m, 内径 0.25 mm, 膜厚 0.25 μm , 5% ジフェニルジメチルポリシロキサン), カラム温度: 40°C で 2 分間保持, 10°C/min で 200°C まで昇温, その後 20°C/min で 300°C まで昇温, 5 分間保持, トランスファーライン温度: 280°C。

(3) 質量選択型検出器

イオン化法: 電子衝撃イオン化法 (EI), イオン化電圧: 70 eV, 測定質量範囲: m/z 29-500 (スキャン法), イオン源温度: 230°C。

2.3 実験方法

PAA のメタノール溶液 5 μl (PAA の質量として 110 μg) を熱分解用試料容器に滴下後、直ちに Sylon BFT を 1 μl 滴下した。メタノールは速やかに蒸発した。室温下で一定時間放置した後に、Py-GC/MS を行った。NIST02 質量スペクトルライブラリー中の各質量スペクトルとの一致から、AA, BSTFA と AA-TMS を確認した。

3 結果と考察

110 μg の PAA と 1 μl の Sylon BFT を熱分解用試料容器に滴下して 2 分後に、Py-GC/MS を行って得られた全イオ

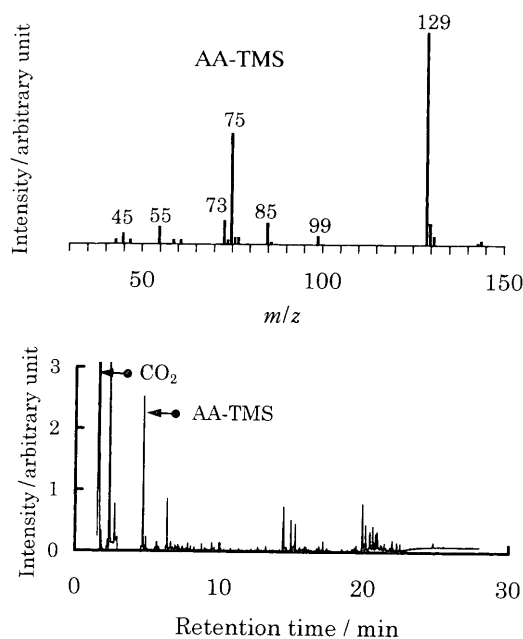


Fig. 2 Mass spectrum of AA-TMS and total ion pyrogram obtained from 110 μ g of PAA at 500°C in the presence of 1 μ l of Sylon BFT

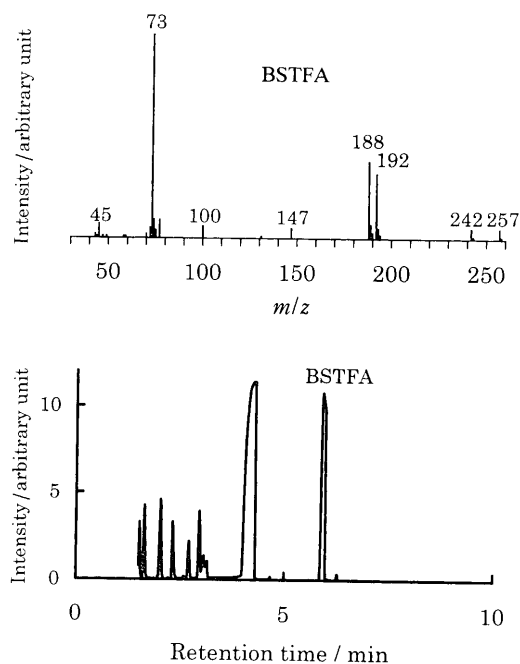


Fig. 3 Mass spectrum of BSTFA and total ion pyrogram obtained from 1 μ l of Sylon BFT at 500°C

ンパイログラムと AA-TMS の質量スペクトルを Fig. 2 に示した。110 μ g の PAA について同じ分析条件で Py-GC/MS して得られた Fig. 1 のパイログラム中の AA のピーク高と Fig. 2 のパイログラム中の AA-TMS のピーク高とを比較すると、後者は前者の約 95 倍であった。

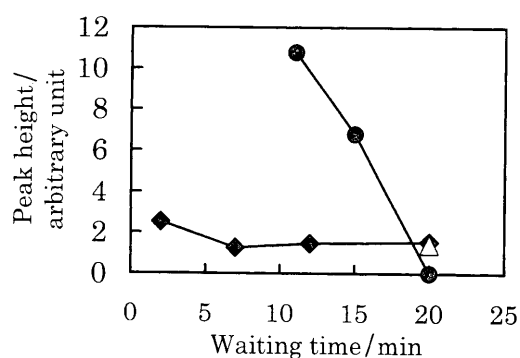


Fig. 4 Effect of waiting time after adding 1 μ l of Sylon BFT to the sample cup on Peak heights of BSTFA and AA-TMS

Peak height of BSTFA in the total ion pyrogram obtained from 1 μ l of Sylon BFT at 500°C, ●; Peak height of AA-TMS in the total ion pyrogram obtained from PAA at 500°C in the presence of 1 μ l of Sylon BFT, ◆; Peak height of AA-TMS in the total ion pyrogram obtained from PAA at 500°C in the presence of 1 μ l of Sylon BFT after heating for eighteen minutes at 150°C and waiting for two minutes at room temperature, △

AA-TMS の生成については、次の二つの可能性が考えられる。① TMS 化剤を添加した Py-GC/MS においては、TMS 化剤の沸点が低いので、熱分解用試料容器が加熱炉に移動した瞬間に TMS 化剤が蒸発するが、PAA は高温度に加熱された後に解重合し、AA が生成すると考えられる。TMS 化剤が気化した後に AA が生成するので、AA と気化した TMS 化剤との接触時間が短いと考えられるが、2 分間経過した後でも、AA を TMS 誘導体化する十分な量のシリル化剤が残存していた。② 室温下で速やかに Sylon BFT と PAA のカルボキシル基が反応した。② で生成する化合物は高分子量で不揮発性であると考えられるので、不揮発性の反応生成物を Py-GC/MS し、AA-TMS が検出した。

そこで、1 μ l の Sylon BFT を熱分解用試料容器に滴下して、室温下で一定時間放置した後に Py-GC/MS を行った。その全イオンパイログラムと BSTFA の質量スペクトルを Fig. 3 に示した。BSTFA のピーク高と放置時間の関係を Fig. 4 に示した。同様に、熱分解用試料容器に 5 μ l の PAA メタノール溶液と 1 μ l の Sylon BFT を滴下して、室温下で一定時間放置後に Py-GC/MS を行って得られた AA-TMS のピーク高と放置時間の関係も Fig. 4 に示した。また、5 μ l の PAA 溶液に 5 μ l の Sylon BFT を滴下して、150°C に加熱したガラス製バイアル内に密封して 18 分間放置後、熱分解用試料容器を取り出して室温下で 2 分間放置して、Py-GC/MS を行って得られた AA-TMS のピーク高も Fig. 4 に示した。Fig. 4 から分かるように、

BSTFA のピーク高は時間とともに急速に減少した。しかし、AA-TMS のピーク高は、最初は減少したが、7 分以降はほぼ一定であった。また、総放置時間が同じで、150℃ で 18 分間加熱した試料と加熱しなかった試料のピーク高がほぼ同じであった。以上の実験結果は、② を支持していると考えられる。すなわち、PAA に Sylon BTF を加えると、直ちに PAA のカルボキシル基の TMS 誘導体が生成したと考えられる。また、ピリジン中においてサリチル酸と BSA を、30℃ で 10 分間反応させると、ジトリメチルシリル誘導体が 98.2% の変換率で得られている¹⁰⁾という過去の報告例もこの結論を支持していると考えられる。

4 結 語

PAA に Sylon BTF を加えて、Py-GC/MS を行くと、AA-TMS がかなり強いピーク強度で検出された。PAA と Sylon BTF が室温下で反応して、PAA のカルボキシル基が TMS 誘導体化された化合物が生成し、それを熱分解して AA-TMS を検出したと考えられた。BSTFA-TMCS を用いた誘導体化法は、室温で迅速に TMS 化が進行し、アクリル酸モノマーの検出感度を増加させることのできる、Py-GC/MS による合成高分子の構造解析に適した技術である

ことが分かった。

文 献

- 1) 柘植 新, 大谷 肇: “高分子の熱分解ガスクロマトグラフィー 基礎およびデータ集”, 改訂第 3 版, p. 98 (1995), (テクノシステム).
- 2) 石田康行, 大谷 肇, 柘植 新: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **47**, 673 (1998).
- 3) 佐藤 貞幸: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **41**, 381 (1992).
- 4) K. Kuroda: *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **56**, 79 (2000).
- 5) D. Fabbri, G. Chiavari: *Anal. Chim. Acta*, **449**, 271 (2001).
- 6) G. Chiavari, D. Fabbri, S. Prati: *Chromatographia*, **53**, 311 (2001).
- 7) G. Chiavari, D. Fabbri, S. Prati: *J. Chromatogr., A*, **922**, 235 (2001).
- 8) D. Fabbri, G. Chiavari, S. Prati, I. Vassura, M. Vangelista: *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **16**, 2349 (2002).
- 9) 中村 洋監訳: “分離分析のための誘導体化ハンドブック”, p. 53 (1996), (丸善); K. Brau, J. M. Halket (Ed.): “*Handbook of Derivatives for Chromatography*”, Second edition, (1993), (John Wiley & Sons, Chichester).
- 10) R. Piekos, K. Osmialowski, K. Kobylczyk, J. Grzybowski: *J. Chromatogr.*, **116**, 315 (1976).