REGULAR PAPER

大気圧化学イオン化法によるポリジメチルシロキサン の質量分析

Mass Spectrometry of Polydimethylsiloxanes with Atmospheric Pressure Chemical Ionization

久高一郎^{*a)}・勝野保夫^{a)}・古川洋一郎^{a)}・岡本彰夫^{a)}・平岡賢三^{b)}Ichiro KUDAKA,^{*a)} Yasuo KATUNO,^{a)} Youichiro FURUKAWA,^{a)}Akio OKAMOTO,^{a)} and Kenzo HIRAOKA^{b)}

(Received May 30, 1997)

Straight chain polydimethylsiloxanes of various molecular weight were characterized with LC/MS (liquid chromatograph/mass spectrometer) by atmospheric pressure chemical ionization (APCI) technique. The m/z 237 ion was observed as a base peak only when solvents containing methanol were used. The mass spectrum was different from those of EI and CI and was found characteristic in the APCI technique. The structure of m/z 237 ion was considered to ion-molecule complex of CH_3^+ and hexamethylcyclotrisiloxane. APCI mass spectra for cyclic siloxanes were measured to confirm the structure of m/z 237 ion. A detailed structure of m/z 237 ion was optimized by *ab initio* MO study. Diluted polydimethylsiloxane (10,000 cSt) solutions were directly introduced into APCI/MS and were detected as m/z 237 ion. The detection limit was $0.1 \mu\text{g/ml}$. Correlation coefficient of 0.999 was obtained between concentration and intensity of m/z 237 ion.

1. 緒 言

ポリジメチルシロキサン (PDMS) は代表的なシリコンオイルである。PDMS は耐熱性、耐寒性、電気絶縁性など多くの優れた物性をもつことからあらゆる産業で用いられている。このため、不純物としての PDMS の定性及び定量分析手法の開発が望まれている。これまでの PDMS の分析方法としては、原子吸光光度法^{1), 2)}、赤外分光 (IR) 法^{3), 4)}、ガスクロマトグラフ (GC) 法^{5), 6)}、および質量分析 (MS) 法^{7)~16)}などが挙げられるが、以下に述べる問題点がある。原子吸光光度法では PDMS のケイ素と無機ケイ素が検出できるが、PDMS の分析法としては選択性に乏しい。IR では低分子量から高分子量 [粘度 100 cSt (センチストークス, 25°C) 以上] にいたるまで幅広く測定可能であるが、感度が低く ppm オーダーの定量は困難である。GC では低分子量の PDMS が高感度に測定可能であるが、高分子量かつ高沸点の PDMS となると難揮発性が増加するため分析困難となる。また、誘導体化などの前処理を用いた GC による測定においては操作が煩雑である。

現在報告されている PDMS の質量分析に関しては、電子衝撃 (EI) 法^{7)~10)}、化学イオン化 (CI) 法^{10)~13)}、高速原子衝撃 (FAB) 法¹⁴⁾、レーザーマイクロプローブ法¹⁵⁾、およびサーモスプレー (TSP) イ

^{*a)} 電気化学工業 (株) 総合研究所 (〒194 東京都町田市旭町 3-5-1)

Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha, Research Center (3-5-1 Asahi-machi, Machida-shi, Tokyo 194, Japan)

^{b)} 山梨大学工学部化学生物工学科 (〒400 山梨県甲府市武田 4-3-11)

Faculty of Engineering, Yamanashi University (4-3-11 Takeda, Kofu-shi, Yamanashi 400, Japan)

Fig. 1. APCI mass spectrum of 100 ppm polydimethylsiloxane (30 cSt) in toluene solution with toluene/methanol=80/20 (v/v, %) as a mobile phase.

オン化法¹⁶⁾などがある。しかし、測定対象となるPDMSの多くは、揮発性の低分子量（粘度 30 cSt 以下）のものが多く、難揮発性の高分子量PDMSの分析方法は確立されていない。

本研究では高分子量PDMS（粘度 10,000 cSt）の定性及び定量方法を確立することを目的として、近年 LC/MS のインターフェイスとして普及しつつある大気圧化学イオン化 (APCI) 法¹⁷⁾を用いる方法を検討した。その結果、EI/MS や CI/MS などでは報告されていない APCI 特有な環状シロキサンアルキルカチオン付加イオンを検出した。このイオン種を検討するため低分子量シロキサンオリゴマーの APCI マススペクトルの測定や PDMS の APCI マススペクトルの移動相溶媒依存性を調べ、また分子軌道法によるイオンの最適化構造を考察した。さらに、この APCI 特有に得られるイオン種を利用することにより、本法が高分子量PDMSの定量分析に有効な手法であることを見いだしたので報告する。

2. 実 験

2.1 試料

PDMS としては信越化学工業(株)製 KF-96 の各種粘度 (30~30,000 cSt) のものを、また、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、およびデカメチルテトラシロキサンは東京化成工業(株)製のものをを用いた。試料溶媒として、トルエンおよびクロロホルムを用い、各試料を 0.1~1,000 ppm に調製した。移動相は、トルエン、トルエン/メタノール、トルエン/イソプロピルアルコール、トルエン/*n*-プロピルアルコール、クロロホルム、およびクロロホルム/エタノールの 6 種を用いた。

Fig. 2. APCI mass spectra of 100 ppm polydimethylsiloxanes in toluene solution with toluene/methanol=80/20 (v/v, %) as mobile phases. The viscosity are (a) 100 cSt, (b) 6,000 cSt, and (c) 30,000 cSt.

2.2 装置及び測定条件

試料の APCI 質量スペクトルを、四重極質量分析計 (M-1200H, (株)日立製作所製) を用いて測定した。送液ポンプ (L-6200 形, (株)日立製作所製) を用い、毎分 1.0 ml で試料を送液した。APCI/MS 測定は、フローインジェクション法を用いて行った。試料溶液を霧化器および脱溶媒器を通過させ気化させる。コロナ放電により発生したイオンと試料分子とのイオン-分子反応 (正イオンモード) により、試料がイオン化される。コロナ放電電圧: +3~4 kV, ドリフト電圧: +50 V, 霧化器温度: 170°C, 脱溶媒器温度: 400°C, 細孔温度: 120°C で測定した。質量範囲は, m/z 10~2000 でマススペクトルを測定した。

EI 質量スペクトルは、二重収束質量分析計 (JMS-DX303, 日本電子(株)製) で測定した。測定条件はイオン源温度: 180°C, 試料気化温度: 150°C, 衝撃電子流: 100 μ A, 電子加速電圧: 70 V, イオン加速電圧: 3 kV である。

3. 結果と考察

3.1 PDMS の APCI マススペクトル

PDMS は, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2]_n-\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$, で表される合成鎖状高分子化合物である。異なる重合度 n に応じてさまざまな粘度の PDMS が存在する。Fig. 1 に PDMS (粘度 30 cSt) の APCI マススペクトルを示す。試料は濃度 100 ppm のトルエン溶液, 移動相はトルエン/メタノール=80/20 (v/v, %) を用いた。PDMS 由来の m/z 237 イオンが特異的に強く検出されている。 m/z 33 イオンは CH_3OH_2^+ , m/z 15 イオンは CH_3^+ である。Fig. 2 に PDMS (粘度 100 cSt, 6,000 cSt, および 30,000 cSt) の濃度 100 ppm のトルエン溶液の APCI マススペクトルを示す。PDMS の粘度にかかわらず, m/z 237 イオンが基準ピークとして検出されている。

これまで報告された PDMS のイオン化法は以下の 2 種類に分類される。一つは PDMS のフラグメ

Fig. 3. APCI mass spectra of 10 ppm cyclic siloxanes in toluene solution with toluene/methanol = 80/20 (v/v, %) as a mobile phase. (a) octamethylcyclotetrasiloxane: $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_4$ and (b) decamethylcyclopentasiloxane: $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_5$.

ントイオンを検出する方法である。具体的には、EI 法^{7)~10)}やメタンやイソブタンを試薬ガスに用いた CI 法^{10), 11)}では、トリメチルシリルイオン (m/z 73) から 74 マスユニット ($[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]$) の連鎖イオンおよび PDMS の熱分解生成物である一連の環状シロキサンオリゴマーのメチル脱離イオンが検出される。もう一つは、PDMS の分子量分布を反映したマススペクトルを得るイオン化法である。アンモニアを試薬ガスに用いた CI 法^{12), 13)}では、PDMS のアンモニウム付加イオンを、レーザーマイクロプローブ法¹⁵⁾では PDMS のナトリウム付加イオンを、また、酢酸アンモニウムを用いた TSP 法¹⁶⁾では PDMS のプロトン化イオンやアンモニウム付加イオンなどの分子イオンが検出される。後者のイオン化法は PDMS の分子量の測定に対し有効なイオン化法である。一方、Fig. 1, 2 のマススペクトルは、これまで報告されたいずれの PDMS のマススペクトルとも異なっている。

PDMS は熱分解により環状シロキサンオリゴマーを生成することが知られている^{18)~20)}。PDMS の熱分解生成物である一連の環状シロキサンの中でも、ヘキサメチルシクロトリシロキサン (trimer) の生成量が最も多くなることが質量分析^{7)~10)}および熱分析^{18), 19)}により報告されていることから、APCI により以下の反応が起きていると推測される。PDMS は霧化器から溶出した際、熱分解により環状シロキサンオリゴマーを生成し、メタノールのプロトン化イオンとのイオン-分子反応により m/z 237 イオンを生成する。このイオンは、ヘキサメチルシクロトリシロキサン (trimer, M_w 222) のメチル付加イオン (m/z 237) と推測した。また、Fig. 1, 2 で検出された m/z 311 イオンは、オクタメチルシクロテトラシロキサン (tetramer, M_w 296) のメチル付加イオンと推測した。この特異的に検出される m/z 237 イオンの構造の詳細を検討するため、環状シロキサンオリゴマーの APCI マススペクトル、鎖状シロキサンオリゴマーの APCI および EI マススペクトルの比較、さらに PDMS の APCI マススペクトルの移動相溶媒依存性について検討した。

3.2 環状シロキサンオリゴマーの APCI マススペクトル

環状シロキサンオリゴマーの EI/MS では、より低重合度の環状シロキサンを生成することが知られ

Fig. 4. Mass spectra of 10 ppm decamethyltetrasiloxane ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{O}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) in toluene solution (a) EI and (b) APCI: mobile phase is toluene/methanol=80/20 (v/v, %).

ている²¹⁾. m/z 237 イオンがヘキサメチルシクロトリシロキサン (trimer) を含む構造であれば、環状シロキサンオリゴマーにおいても検出されるはずである。Fig. 3 に (a) オクタメチルシクロテトラシロキサン (tetramer, M_w 296) および (b) デカメチルシクロペンタシロキサン (pentamer, M_w 370) の APCI マススペクトルを示す。各試料は濃度 100 ppm のトルエン溶液である。移動相としてトルエン/メタノール=80/20 (v/v, %) を用いた。各マススペクトルにおいて m/z 237 イオンが基準ピークであり、また、 $(M-15)^+$ イオン、プロトン化分子イオンが観測されている。Orlov らは環状シロキサンオリゴマーの EI/MS において、 $(M-15)^+$ イオンを基準ピークとして検出し、このイオンが環状オリゴマー分子からのメチル脱離イオンであると報告している²¹⁾。したがって、Fig. 3 の $(M-15)^+$ イオンは各々の環状シロキサンからのメチル脱離イオンであると考えられる。一方、我々の測定した APCI マススペクトルでは、プロトン化分子イオンおよび m/z 237 イオンが基準ピークとして検出されている。移動相にトルエンを用い同様の測定を行ったところ、 $(M-15)^+$ イオンが基準ピークとして検出され、 m/z 237 イオンは検出されなかった。これらの結果から、 m/z 237 イオンは環状シロキサンオリゴマーの熱分解生成物であるヘキサメチルシクロトリシロキサン (trimer) のメチル付加イオンと考えられる。

3.3 鎖状シロキサンオリゴマーの EI および APCI マススペクトル

鎖状シロキサンとして主鎖の重合度が明らかなデカメチルテトラシロキサン (M_w 310, 純度 96%) を用いて m/z 237 イオンを検討した。Fig. 4(a) に EI マススペクトルおよび Fig. 4(b) に APCI マススペクトルを示す。試料はいずれも濃度 100 ppm のトルエン溶液である。APCI では移動相としてトル

Fig. 5. APCI mass spectrum of 100 ppm polydimethylsiloxane (30 cSt) in CHCl_3 solution with $\text{CHCl}_3/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=80/20$ (v/v, %) as a mobile phase.

エン/メタノール=80/20 (v/v, %) を用いた。EI マススペクトルでは、 m/z 207 イオンが基準ピークとなる。このイオンは、ヘキサメチルシクロトリシロキサン (trimer) からのメチル脱離イオンである。このイオンの存在は鎖状シロキサンが熱分解して環状シロキサンを生成したことを示唆している。

一方、Fig. 4(b) では、PDMS のフラグメントイオンである m/z 221 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2^+$) や m/z 163 ($[\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{OSi}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{H}^+]$) イオンが検出された。また、 m/z 207 イオンが検出されたことから、鎖状シロキサンの熱分解により環状シロキサンが生成したことが分かる。ここで、 m/z 237 イオンの構造としては二つの可能性が考えられる。一つは、デカメチルテトラシロキサン中に不純物として含まれると考えられるオクタメチルトリシロキサン (M_w 236) のプロトン化イオン、もう一つはヘキサメチルシクロトリシロキサン (trimer, M_w 222) のメチル付加イオンである。この二つの可能性を検討するため、同試料に対し試料溶媒および移動相にトルエンを用い同様の測定を行ったところ、 m/z 237 イオンが検出されなかった。このため、Fig. 4(b) の m/z 237 イオンは後者であると結論した。

3.4 PDMS の APCI マススペクトルにおける移動相溶媒依存性

APCI における移動相溶媒は CI 反応における試薬ガスとなるので、PDMS の APCI 反応を解明する上で溶媒種の選択は重要な要因となる。APCI における PDMS の熱分解生成物である環状シロキサンオリゴマーと移動相溶媒より生成するカチオンの相互作用について検討した。Fig. 5 に PDMS (粘度 30 cSt) の APCI マススペクトルを示す。試料は濃度 100 ppm のクロロホルム溶液である。移動相としてクロロホルム/エタノール=80/20 (v/v, %) を用いた。 m/z 251 イオンが基準ピークとして検出された。また、 m/z 46 はエタノールのプロトン化イオンである。ここで、メタノールを移動相に用いたときに検出される m/z 237 イオンが Fig. 5 では検出されないことから、 m/z 251 イオンはヘキサメチルシクロトリシロキサン (trimer) のエチル付加イオンと考えられる。また、 m/z 251 イオンから 74 マスユニットの一連のイオンとして m/z 325, 399 イオンを検出した。74 マスユニットは OSi

Fig. 6. APCI mass spectrum of 100 ppm polydimethylsiloxane (30 cSt) in toluene solution with toluene as a mobile phase.

Table 1. Ion Sequences in the APCI(+) Spectrum of Polydimethylsiloxanes

S1 $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2]_n$	m/z : 73 ($n=0$), 147 ($n=1$)
S2 $[(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_n-\text{CH}_3]^+$	m/z : 281 ($n=4$), 355 ($n=5$), 429 ($n=6$), 503 ($n=7$), 577 ($n=8$)
S3 $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n \cdot \text{H}^+$	m/z : 223 ($n=3$), 297 ($n=4$), 371 ($n=5$), 445 ($n=6$), 519 ($n=7$), 593 ($n=8$)

$(\text{CH}_3)_2$ と考えられることから、これらのイオンは PDMS の熱分解生成物であるオクタメチルシクロトトラシロキサン (tetramer, M_w 296) およびデカメチルシクロペンタシロキサン (pentamer, M_w 370) のエチル付加イオンと推察される。

次に、試薬ガスとなるアルコールの類の鎖長と生成するイオン種の相関について調べた。移動相としてトルエン/ $X=80/20$ (v/v, %) (X : メタノール, エタノール, イソプロピルアルコール, および n -プロピルアルコール) を用い、同条件下で PDMS (粘度 30 cSt) を測定した。その結果, m/z 237 イオン (シロキサン trimer の CH_3^+ 付加イオン) の絶対イオン強度が, m/z 251 イオン (シロキサン trimer の C_2H_5^+ 付加イオン) よりも大きく, また m/z 265 イオン (シロキサン trimer の $\text{sec-C}_3\text{H}_7^+$ および $n\text{-C}_3\text{H}_7^+$ 付加イオン) は検出されなかった。この理由はメチル, エチルおよびプロピルカチオンとアルキル鎖長の増加に伴いカチオンの電荷が非局在化し, カチオンとヘキサメチルシクロトリシロキサン (trimer) との結合力が減少し, 気相におけるイオンコンプレックスとしての安定性が低下したためと考えられる。

APCI におけるイオンの生成機構を調べるため, さらに, アルコールを移動相に含めない系で PDMS

Fig. 7. Optimized geometry of m/z 237 ($\text{CH}_3^+[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_3$) ion.

を測定した。Fig. 6 に PDMS 粘度 (30 cSt) の APCI マススペクトルを示す。試料に濃度 100 ppm のトルエン溶液、移動相にトルエンを用いた。移動相としてメタノールおよびエタノールを用いたときに検出された m/z 237, 251 イオンは検出されず、74 マスユニットの一連のイオンが検出された。Table 1 に Fig. 6 上の一連のピークの帰属を示した。 m/z 73, 147 イオンは PDMS の鎖状シロキサンイオン、S2 および S3 イオンは環状シロキサンオリゴマーのメチル脱離イオンおよびプロトン化イオンであると考えられる。前述の試料に対して移動相にイソプロピルアルコールや、*n*-プロピルアルコールを用いたときにも Fig. 6 と同様のマススペクトルパターンが得られた。したがって、メタノールやエタノールが存在しない APCI 条件下では、PDMS の熱分解生成物である環状オリゴマーのアルキルカチオンの付加イオンが生成しないことが分かる。

以上の実験から PDMS の APCI/MS において、PDMS は熱分解により一連の環状および鎖状シロキサンオリゴマーを生成するため、PDMS の分子イオンは検出されず、試薬ガスとしてメタノールまたはエタノールを用いたときにのみ、ヘキサメチルシクロトリシロキサン (trimer) のメチルあるいはエチル付加イオンが特異的に強く検出されることが分かった。

一方、PDMS のイオン化法に用いた APCI 法を他のイオン化法と比較して考察した。前述の Fig. 3 および 6 では環状シロキサンのプロトン化イオンが検出された。これまで報告された EI および CI マススペクトルでは、この環状シロキサン (M) のフラグメントイオンとして $(M-\text{CH}_3)^+$ イオンが検出され、分子イオン (MH^+) が検出された例は数少ない。環状シロキサンの分子イオンが検出された報告には、PDMS およびシロキサンに 4-(ジアルキルアミノ)ピリジンを付加した共重合体の DCI (Desorption Chemical Ionization) マススペクトル²²⁾がある。したがって、APCI では DCI と同様に環状シロキサンの分子イオンが検出されたこと、また、PDMS の APCI マススペクトルが分子量分布を反映し

Table 2. Optimized Geometry and Net Charge of $\text{CH}_3^+[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_3$ Ion and Hexamethylcyclotrisiloxane Molecule ($[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_3$) Obtained by *ab initio*-STO 3G Bond Lengths in Å

$\text{CH}_3^+[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_3$		Distances (Å)		Net charge
$\text{O}_1 \cdots \text{C}(\text{H})$	1.446	$\text{C}-(\text{H}_3)$		-0.27
O_1-Si_1	1.777	$\text{O}_1 \cdots \text{C}(\text{H})$		-0.27
O_1-Si_3	1.777	Si_1		+1.28
O_2-Si_1	1.612	O_2		-0.75
O_3-Si_3	1.613	Si_2		+1.34
O_2-Si_2	1.654	O_3		-0.75
O_3-Si_2	1.654	Si_3		+1.26

$[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_3$		Distances (Å) of O-Si		Net charge
<i>Ab initio</i>	1.643~1.644	$\text{C}-(\text{H}_3)^{*(c)}$		+1.15
X-ray diffraction ^{*a)}	1.614	O_1		-0.81
Electron diffraction ^{*b)}	1.66 ± 0.04	Si_1		+1.38
		O_2		-0.81
		Si_2		+1.37
		O_3		-0.82
		Si_3		+1.38

*a) Distances calculated by method of Peyronel; see ref. 25.

*b) Distances calculated by method of Aggarwal and Bauer; see ref. 26.

*c) Isolated CH_3^+ ion.

ないことから、PDMS のよりソフトなイオン化の序列を考察するに、 $\text{EI} < \text{CI}$ (反応ガス: メタン, イソブタン) $< \text{APCI}$, $\text{DCI} < \text{CI}$ (反応ガス: アンモニア), レーザーマイクロプローブ, TSP であると推測される。

4. 分子軌道法による m/z 237 イオンの構造最適化

m/z 237 イオンの構造を検討するため、半経験的分子軌道計算法プログラム MOPAC²³⁾ および *ab initio* MO 法²⁴⁾ を用いて構造最適化を行った。半経験的分子軌道計算法は PM3 法, *ab initio* MO 法では計算に GAUSSIAN 94, 基底関数に STO-3G を用いた。初期構造としては、メチルカチオンが 1) シクロ環の真上および 2) シクロ環と同一平面内の充分遠方にあるものを考えた。1) に設定した理由は、シロキサンの三つの酸素原子とメチルカチオンの三つの水素原子が相互作用する構造を予測したためである。PM3 法および *ab initio* MO 法による計算結果において、1), 2) の初期構造の違いにかかわらず Fig. 7 に示す最適化構造に収束した。Table 2 に *ab initio* MO 法によるヘキサメチルシクロトリシロキサン (trimer) の構造解析結果を示す。また、ヘキサメチルシクロトリシロキサン (trimer) の構造解析について、これまで報告された X 線結晶解析²⁵⁾ および気体電子線回折²⁶⁾ の結果とともに示す。

最適化構造から、メチルカチオンはシクロ環と同一平面上に配位する。ヘキサメチルシクロトリシロキサン (trimer) は平面構造からわずかにずれた椅子形構造をとり、ケイ素原子は正に酸素原子は負に分極している。三つの酸素原子のうち一つの酸素原子とメチルカチオンの炭素原子の間で結合が生じる。酸素原子と炭素原子のネットチャージ ($\text{O}: -0.27$, $\text{C}: -0.27$) と原子間距離 (Table 2) から、酸素

Table 3. The Bond Energies ($-\Delta H$) for Alkyl Cation Adduct Ions of Hexamethylcyclotrisiloxane Calculated by MNDO-PM3, and the $-\Delta H$ Values for Alkyl Cation between H_2O

	$-\Delta H$ (kcal/mol)		$-\Delta H$ (kcal/mol)*a)
$CH_3^+ \cdots [Si(CH_3)_2O]_3$	114.4	$CH_3^+ \cdots OH_2$	67.4
$C_2H_5^+ \cdots [Si(CH_3)_2O]_3$	88.7	$C_2H_5^+ \cdots OH_2$	36.4
$sec-C_3H_7^+ \cdots [Si(CH_3)_2O]_3$	33.4	$sec-C_3H_7^+ \cdots OH_2$	23.6

*a) ΔH_f of CH_3^+ , $C_2H_5^+$, and $sec-C_3H_7^+$ are 261, 215.6 and 190.9 kcal/mol: see ref. 28.

Proton affinity of CH_3OH , C_2H_5OH and $sec-C_3H_7OH$ are -181.9 , -188.3 , and -191.2 kcal/mol: see ref. 29.

ΔH_f of CH_3OH , C_2H_5OH , and $sec-C_3H_7OH$ are -48 , -56.2 , and -65.2 kcal/mol: see ref. 30.

ΔH_f of H_2O , and H^- are -57.8 , and 365.9 kcal/mol calculated by *ab initio*-STO 3G.

Fig. 8 Correlation between concentration of polydimethylsiloxane (10,000 cSt) in toluene solution and intensity of m/z 237 ion. (a) Coefficient of linear regression, 0.9993 (b) Expansion of low concentration region.

原子の負電荷が炭素原子へ流れ込み、共有性結合が生じていることが明らかである。また、*ab initio* MO 法によるシロキサン中性分子の最適化構造において各原子間距離は過去の報告^{25), 26)}と良い一致を示している。シロキサン分子とカチオン付加イオン (m/z 237) のケイ素-酸素の原子間距離を各々比べると、シロキサンとメチルカチオンの相互作用により、シロキサンの六角形が若干変形することが分かる。

ヘキサメチルシクロトリシロキサン (trimer) のアルキルカチオン付加イオンの熱力学的安定性を評価するため PM3 法を適用し、生成熱の差より各カチオンとシロキサンの結合エネルギーを求めた。Table 3 にメチル、エチル、および *sec*-プロピルカチオン-シロキサン間の結合エネルギーをカチオン- H_2O 間の結合エネルギーと比較して示す。メチルカチオンとシロキサンの結合エネルギーが最も大きく、アルキル鎖長の増加に伴い減少している。また、いずれのカチオン- H_2O 間の結合エネルギーよりもカチオン-シロキサン間の結合エネルギーの方が大きく、その差はカチオン鎖長の増加とともに減少する傾向にある。マススペクトル上で *sec*-プロピルおよび *n*-プロピルカチオンの付加イオンが検出されなかったのは、これらのカチオンとシロキサンとの結合エネルギーが小さいことに起因すると考えられる。

以上の実験および理論計算の結果から、 m/z 237 イオンの生成機構は次のように推定される。PDMS のトルエン溶液は霧化器および脱溶媒器を経て熱分解により一連の環状シロキサンオリゴ

マーを生成する。この中性分子がドリフト領域にて CH_3OH_2^+ イオンと反応し、水分子が脱離する。生成した環状シロキサン分子とアルキルカチオンの相互作用したイオンは、イオン-分子錯体²⁷⁾の一種と考えられる。

5. 定量分析への応用

PDMS の APCI/MS では熱分解の影響により分子量分布を反映したマススペクトルでないため、PDMS の分子量測定は困難である。APCI/MS において試薬ガスとしてメタノールあるいはエタノールを用いたときにのみ PDMS を m/z 237 あるいは 251 イオンとして選択的に検出可能であることを利用して、本法が溶液中の PDMS の微量定量分析に適用可能と考えた。これは、1) 誘導体化など複雑な前処理を必要とせず直接 PDMS が検出可能である、2) ng オーダーの試料が検出可能である、3) 液体クロマトグラフィーとの併用によりリテンションタイムおよび m/z 237 あるいは 251 イオンの検出から PDMS が同定可能である、からである。PDMS (粘度 10,000 cSt) のトルエン溶液について、 m/z 237 イオンを選択イオン検出 (SIM) 法により測定した。粘性の高い PDMS が配管やプローブに付着することにより定量精度を低下させることが予測されたため、試料溶媒はトルエン溶液、移動相にはトルエン/メタノール=90/10 (v/v, %) を用いた。得られたピーク面積をイオン強度とした。検量線を Fig. 8(a) に示す。また、Fig. 8(b) に低濃度領域を拡大して示した。0.1~100 $\mu\text{g/ml}$ の濃度範囲で m/z 237 イオンのピーク面積と濃度間に良好な直線関係 (相関係数 0.9993) が得られた。このように、メタノールあるいはエタノールを試薬ガスとして用いる APCI/MS は、高分子量 PDMS の定量分析に対し有効な分析手法になりうると考えられる。

6. ま と め

PDMS の APCI/MS により、試薬ガスとしてメタノールを用いたときに限り、 m/z 237 イオンが特異的に強く検出された。このイオンの構造を検討するため、環状および鎖状シロキサンオリゴマーの APCI/MS 測定、および分子軌道法による構造最適化計算を行った。その結果、 m/z 237 イオンは PDMS の熱分解生成物であるヘキサメチルシクロトリシロキサン (trimer) のメチルカチオン付加イオンであり、メチルカチオンの炭素原子がシロキサンの酸素原子と相互作用する構造をもつと結論した。また、本法が PDMS の微量定量分析に有効な手法となりうることを確認した。

謝 辞 本研究において、構造最適化計算に努力を頂いた幣所有機系基礎研究部の鈴木 茂氏と御助言を頂きました日本電子株式会社の藤巻 奨氏に感謝の意を表します。

文 献

- 1) C. M. Paralusz, *Applied Spectroscopy*, 22(5), 520 (1968).
- 2) 植谷祐一, 原田勝弘, 齊藤恵子, 村松伸紀, 植松喜稔, 分析化学, 27, 343 (1978).
- 3) H. J. Horner, J. E. Weiler, and N. C. Angelotti, *Anal. Chem.*, 32, 858 (1960).
- 4) J. C. B. Smith, *Analyst*, 465, 85 (1960).
- 5) 金子彰治, 対馬勇禧, 吉田 豊, 栢野正則, 分析化学, 35, 189 (1985).
- 6) 荒又幹夫, 川手靖俊, 野口直也, 分析化学, 40, T37 (1991).
- 7) J. C. Kleinert and C. J. Weschler, *Anal. Chem.*, 52, 1245 (1980).
- 8) A. Ballistreri, D. Garozzo, and G. Montaudo, *Macromolecules*, 17, 1312 (1984).
- 9) C. J. Weschler, *Sci. Total Environ.*, 73, 53 (1988).
- 10) S. Fujimoto, H. Otani, and S. Tuge, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 331, 342 (1988).
- 11) M. J. Bertrand, L. Maltais, and M. J. Evans, *Anal. Chem.*, 59, 194 (1987).
- 12) J. D. Pinkston, G. D. Owens, L. J. Burkes, T. E. Delaney, D. S. Millington, and D. A. Maltby, *Anal. Chem.*,

- 60, 962 (1988).
- 13) J. D. Pinkston, T. E. Delaney, K. L. Morand, and R. G. Cooks, *Anal. Chem.*, **64**, 1571 (1992).
- 14) 大西 淳, 橋本齊和, 井石忠彦, 青木聖脩, 分析化学, **40**, 705 (1991).
- 15) R. Holm, M. Karas, and H. Vogt, *Anal. Chem.*, **59**, 371 (1987).
- 16) T. Nishimura, Y. Aoki, Y. Hiyama, and A. Sonoda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64**, 3722 (1991).
- 17) M. Sakairi and H. Kanbara, *Anal. Chem.*, **55**, 750 (1983).
- 18) T. H. Thomas and T. C. Kendrick, *J. Polym. Sci. A-2*, **7**, 537 (1969).
- 19) N. Grassie and I. G. Macfarlane, *Eur. Polym. J.*, **14**, 875 (1978).
- 20) N. Grassie, K. F. Francey, and I. G. MacFarlane, *Polym. Degrad. Stab.*, **2**, 67 (1980).
- 21) V. Yu. Orlov, N. S. Nametkin, L. E. Gusel'nikov, and T. H. Islamov, *Org. Mass Spectrom.*, **4**, 195 (1970).
- 22) A. Ranasinghe, L. Lu, T. K. Majumdar, and R. G. Cooks, *Talanta*, **40**(8), 1233 (1993).
- 23) J. J. P. Stewart, MOPAC Ver. 6, *QCPE Bull.*, **9**, 10 (1989).
- 24) Gaussian 94, Revision B. 1, M. J. Frisch *et al.*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1995.
- 25) G. Peyronel, *Atti accad. nazl. Lincei. Rend., classe. Sc. fis., mat. e nat.*, **16**, 231 (1954).
- 26) E. H. Aggarwal and S. H. Bauer, *J. Chem. Phys.*, **18**, 42 (1950).
- 27) 田島 進, 関口 治, 質量分析, **44**, 2, 133 (1996).
- 28) S. G. Lias, J. E. Bartmess, J. F. Liebman, J. L. Holmes, R. D. Levin, and W. G. Mallard, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **17**, Suppl. No. 1 (1988).
- 29) S. G. Lias, J. F. Liebman, and R. D. Levin, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **13**(3), 695 (1984).
- 30) H. M. Rosenstock, K. D. Raxl B. W. Steiner, and J. T. Herron, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **17**, Suppl. No. 1 (1977).

Keywords: Polydimethylsiloxane, APCI-MS, Hexamethylcyclotetrasiloxane-CH₃⁺ ion-neutral complex