

MSTips No.219

JMS-S3000 "SpiralTOF"による非イオン系界面活性剤の分析 ~Kendrick Mass Defect プロット法の適用~

関連製品:質量分析計(MS)

お問合せ先: 日本電子株式会社 グローバル営業本部 TEL:03-6262-3568

はじめに

最近、界面活性剤や合成高分子など、同族体の多数のピークが検出されるため複雑なマススペクトルが得られる試料を分析する手法の一つとして、MALDI-TOFMS JMS-S3000 (SpiralTOF)による高分解能質量測定とKendrick mass defect (KMD)プロット解析法の組み合わせた方法が注目されている。^{1,2)} 従来のリフレクトロン型のMALDI-TOFMSでは分解能不足のため詳細な構造解析はできなかった非イオン系界面活性剤エチレンオキサイド -プロピレンオキサイド(EO-PO: Poly(ethylene glycol)-poly(propylene glycol))ブロック共重合体でもJMS-S3000により詳細な構造解析ができることが既に報告されている。³⁾ ここでは、同試料のマススペクトル解析にKMD プロット法を適用した。

実験

EO-POブロック共重合体の試料には、Poly(ethylene glycol)-block-poly(propylene glycol)-block-poly(ethylene glycol) (Mn~1100)を用いた。 マトリックスには、trans-2-[3-(4-tert-Butylphenyl)- 2-methyl-2-propenylidene]malononitrile (DCTB) を、カチオン化剤には、Sodium lodideを 用いた。JMS-S3000を用いて取得したマススペクトルをmsRepeatFinderで処理した。

結果と考察



Fig. 1に、EO-POブロック共重合体のMALDIマススペクトルを示す。m/z 600-1800では、m/z 1000付近に極大をもつピーク群が観測され、m/z 900-1040の範囲では、プロピレンオキサイドのモノマー構造を反映した58 Da間隔で多数のピークのシリーズが観測された。さらに拡大すると、 m/z 1029.7付近に質量差がわずか0.027Daの非常に近接した (EO, PO)=(4, 14)のモノアイソトープピークと(EO, PO)=(0, 17)の同位体のピークが 明瞭に分離されていることが確認された。このように、超高分解能JMS-S3000ではマイナー成分を含めて詳細な解析が可能になる。しかし、実 試料の分析では、精密質量分析を行ったとしても必ずしもピークを容易に帰属できるとは限らず、膨大な数のピークを帰属するには時間を要 する。そこで、Fig. 1のマススペクトルから、得られたピークの観測質量とピーク強度を抽出して、"msRepeatFinder"を用いてPO単位を基本単位 として選択してKMDプロット(Fig. 2a)およびKMRプロット(Fig. 2b)を作成した。なお、KM値とKMD値は以下の計算式1および2に基づき求められる。 ここではPO単位のIUPAC質量58.042が58.000になるように観測質量を変換してKM値を求めた(式1)。このKM値を四捨五入して得られた Nominal KM (NKM)値とKM値の差がKMD値となる(式2)。このように求められたNKM値を求軸に、KMD値をy軸にとることでKMDプロット(Fig. 2a) が得られる。Fig. 2aのKMDプロットでは、EO-POの共重合組成分が示される。ここでは便宜的にピークの帰属結果に基づき、EO単位数とPO単 位数を示す補助線を示した。さらに、Fig. 2aにおいてEO単位数は0から増加していることから、本EO-POブロック共重合体は重合度が11-24程 度のPPOブロック鎖から重合が開始していることも見てとれる。また、ここでは中O単位を基本単位としてKM値を計算しているため、NKM値をPO 単位の整数値58で割って得られた剰余(KMR)は、EO単位の数が同じシリーズでは一定の値をとる。すなわち、Fig. 2bのKMRプロットでは本試 料のEO単位の分布が明瞭に示されることとなる。



Fig. 2. KMD plot of the EO-PO copolymer using a mass scale based on PO unit (a) and KMR plot (b).

さらにmsRepeatFinderでは、"Grouping mode"の状態でKMDプロットあるいはKMRプロット上のドットをマウスを使って選択すると、それに対応するもう 一方のプロット上のドットおよびマススペクトル上のピークとが連動して同じ色に変換される。そのため、プロット上のドットとマススペクトルとを容易に関 連付けることができる (Fig. 3)。



Fig. 3. MALDI mass spectrum of EO-PO copolymer (a), KMD plot (b), and KMR plot (c).

まとめ

ここではEO-POブロック共重合体を分析した。本試料の界面活性剤としての機能性は、親水性のEOと疎水性のPOの組成比や分子量分布などによっ て変化するため、合成物の確認には精密な組成解析、構造解析とともに分子量分布測定を必要とする。この試料の構造解析には、質量差がわずか 0.027 Da程度のピークを分離する必要があり、従来のリフレクトロン型のMALDI-TOFMSでは分解能不足であるため、フーリエ変換イオンサイクロトロン 共鳴質量分析装置(FTICR-MS)を用いた検討が行われた。しかし、FTICR-MSでは分子量が大きく分子量分布が広い試料を超高分解能測定して分子量 分布を求めることが容易ではない。4¹ 一方、JMS-S3000では、分子量が大きく分子量分布が広い試料でも高分解能測定を行い分子量分布測定が行え る。³¹ さらに、msRepeatFinderを用いてKMDプロット解析を行うことで、ピークの帰属を行わずに視覚的に試料の特徴を俯瞰することができる。

JMS-S3000およびmsRepeatFinderを用いた分析法は、合成試作品のキャラクタリゼーション、品質管理、および他社製品との比較など、合成高分子 分析分野において様々な用途で利用できると考えられる。

文献

1) Sato, H. et al., J. Am. Soc. Mass Spectrom., 25, 1346 (2014).

(Open access: http://link.springer.com/article/10.1007%2Fs13361-014-0915-y)

- 2) Zheng, Q. et al., Fuel, 159, 751 (2015).
- 3) 佐藤崇文ら, *高分子論文集*, **69**, 406 (2012).
- 4) G. J. van Rooij, Anal. Chem., 70, 843 (1998).

<T4111-T>

| 本誌の記載内容は予告なしば | こ変更することがあります。 | Copyright © 2016 JEOL Ltd | | |
|-----------------|----------------------------------|---------------------------|---------------------------|-------|
| このカタログに掲載した商品は、 | 外国為替及び外国貿易法の安全輸出管理の規制品に該当する場合があり | ますので、輸出するとき | 、または日本国外に持ち出すときは当社までお問い合わ | っせ下さい |
| | 本社・昭島製作所 | | | |

| JEOL() 日本雷子株式会社 | 〒196-8558 東京都昭島市武蔵野3-1-2 TEL:(042) 543-1111(大代表) FAX:(042) 546-3353 | | | | | | | | | |
|--|---|----------|----------------|-----------------------|----------------|-------------------|-------------------|--|--|--|
| | www.jeol.co.jp ISO 9001 · | · ISO 14 | 4001 認証! | 取得 | | | | | | |
| 東京事務所 〒100-0004 東京都千代田区大手町2丁目1番1号 大手町野村ビル13階 | 札 | 礼幌支店 | ₹060-0809 | 北海道札幌市北区北9条西3丁目19番地 | ノルテプラザ5階 | TEL: 011-726-9680 | FAX: 011-717-7305 | | | |
| 営業企画室 TEL: 03-6262-3560 FAX: 03-6262-3577 | fu | 山台支店 | ₹980-0021 | 宫城県仙台市青葉区中央2丁目2番1号 | 山台三菱ビル6階 | TEL: 022-222-3324 | FAX: 022-265-0202 | | | |
| 電子光学機器営業推進室 TEL:03-6262-3567 分析機器営業推進室 TEL:03-626 | 2-3568 \$ | 筑波支店 | ₹305-0033 | 茨城県つくば市東新井18番1号 | | TEL: 029-856-3220 | FAX: 029-856-1639 | | | |
| 産業機器営業部 TEL:03-6262-3570 医用機器ソリューション販促室 TEL:03-62 | 262-3571 名 | 名古屋支店 | ₹450-0001 | 愛知県名古屋市中村区那古野1丁目47番1号 | 名古屋国際センタービル14階 | TEL: 052-581-1406 | FAX: 052-581-2887 | | | |
| 東京支店 〒100-0004 東京都千代田区大手町2丁目1番1号 大手町野村ビル18階 TEL: | 03-6262-3580 FAX: 03-6262-3588 🕇 | 大阪支店 | ₹532-0011 | 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目14番5号 | ニッセイ新大阪南ロビル11階 | TEL: 06-6304-3941 | FAX: 06-6304-7377 | | | |
| 電子光学機器営業グループ TEL: 03-6262-3581 分析機器営業グループ TEL: 03-6262-3582 | | | 西日本ソリューションセンター | | | | | | | |
| 医用機器営業グループ TEL:03-6262-3583 | | | ₹532-0011 | 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目14番5号 | ニッセイ新大阪南口ビル1 階 | TEL: 06-6305-0121 | FAX: 06-6305-0105 | | | |
| 東京第二事務所 〒190-0012 東京都立川市潮町2丁目8番3号 新鈴春ビル9階 | 広 | 広島支店 | ₹730-0015 | 広島県広島市中区橋本町10番6号 広島 | NSビル5階 | TEL: 082-221-2500 | FAX: 082-221-3611 | | | |
| 半導体機器営業室 TEL:042-528-3491 ソリューションビジネス部 TEL:042-5 | 26-5098 高 | 高松支店 | ₹760-0023 | 香川県高松市寿町1-1-12 パシフィック | シティ高松5階 | TEL: 087-821-0053 | FAX: 087-822-0709 | | | |
| 横浜事務所 〒222-0033 神奈川県桃浜市港北区新桃浜3丁目6番4号 新桃浜千歳銀光ビル6階 TEL | :045-474-2181 FAX:045-474-2180 | 偏岡支店 | T812-0011 | 福岡市博多区博多駅前2丁目1番1号 福 | 岡朝日ビル5階 | TEL: 092-411-2381 | FAX: 092-473-1649 | | | |
| 満分事業所・営業所 Boston, Paris, London, Amsterdam, Stockholm, Sydney, Milan, Singapore, Munich, Beijing, Moscow, Sao Paulo ほか | | | | | | | | | | |