

## JMS-S3000 Application Data

# コンベンショナル HPLC と MALDI-SpiralTOFMS を用いた EO-PO ランダムコポリマーの分析

## 【はじめに】

Ethylene oxide (EO) - propylene oxide (PO) コポリマーは、様々な機能性材料に用いられているが、その詳細な分析をすることは簡単ではない。クロマトグラフィーを用いることなく、質量分析だけを用いたコポリマー分析では、イオンサプレッション効果により、すべての成分を検出することは極めて難しいと考えられる。ここでは、イオンサプレッション効果を軽減し、より多くの成分が検出されることを期待して、LC-MALDI-SpiralTOF MS システムを用いて、EO-PO ランダムコポリマーの分析を行った。

## 【分析試料: EO-PO ランダムコポリマー】

Fig. 1 に示す市販の EO-PO ランダムコポリマー ( $M_n \sim 2500$ ) を水溶液として調整して測定に用いた。

HPLC で分離することなく MALDI-SpiralTOFMS で測定すると Fig. 2 のマススペクトルが得られた。

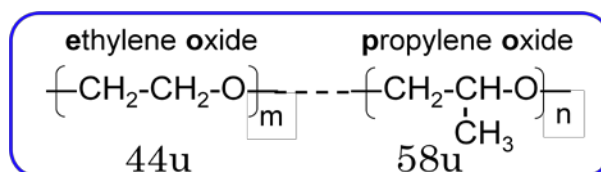


Fig.1 EO-PO コポリマー

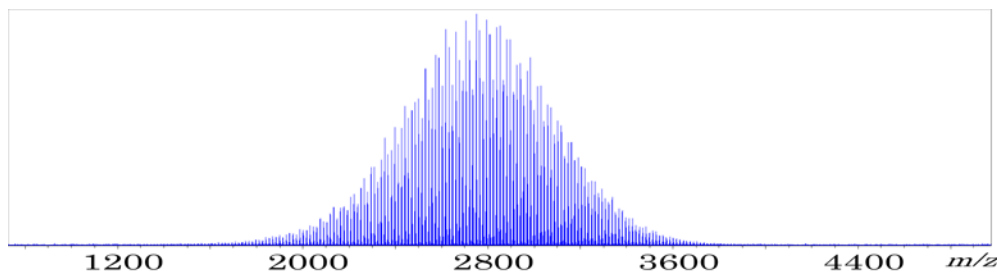


Fig.2 EO-PO コポリマーのマススペクトル

## 【実験条件】

- ・HPLC システム: Agilent 1200SL
- ・移動相 A/B: H<sub>2</sub>O/MeOH
- ・流速: 0.2 mL/min
- ・LC 試料導入量: 20  $\mu$ L
- ・分析カラム: Imtakt Cadenza CD-C18 (150 x 2.0 mm)
- ・フラクション: 15 秒ごと (50  $\mu$ L/フラクション)
- ・質量分析計: JMS-S3000 "SpiralTOF" (Spiral Positive mode で自動測定)
- ・MS 分析試料量: 各フラクションから 1  $\mu$ L (濃縮なし)
- ・マトリックス/カチオン化剤: CHCA/NaI(メタノール溶液)
- ・プレート: HST  $\mu$ Focus 900  $\mu$ m

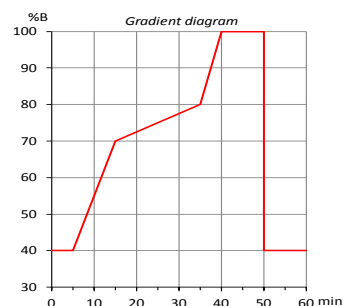


Fig.3 グラジエント条件

## 【HPLC フラクシオンの MALDI 測定結果】

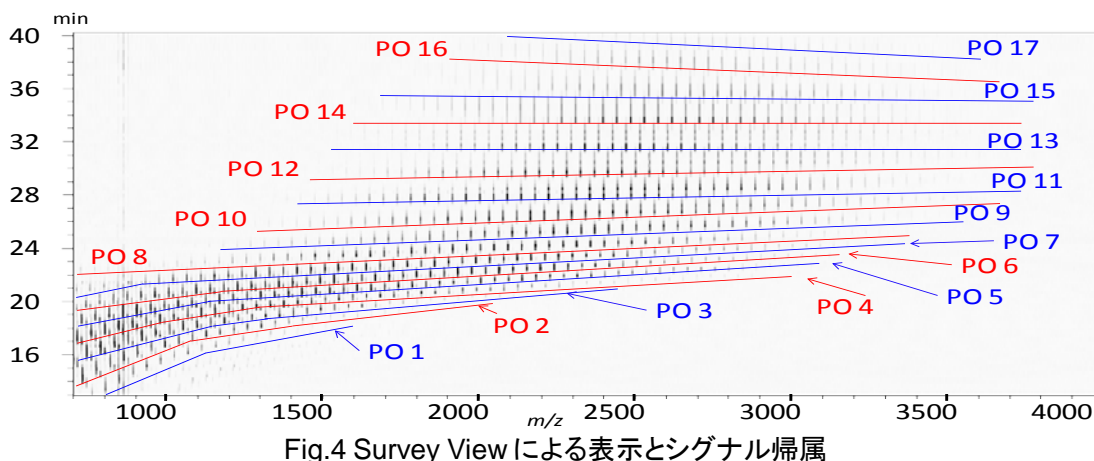


Fig.4 Survey View による表示とシグナル帰属

Fig. 4 は msTornado Analysis が標準装備する“Survey View”を用いて自動測定の結果を表示したものである。シグナルを帰属すると、より脂溶性の高い PO ユニットの数が多き成分ほど、溶出時間が長くなる傾向が顕著に見られ、期待通り PO ユニットの数による分離に成功した。PO ユニットの数が異なる成分は溶出時間で分離され、EO ユニットの数が異なる成分は、各溶出時間のマススペクトル上でEO ユニットに対応する44u 間隔のシグナル群として分離検出することができた。また、溶出時間が22分程度のフラクションまでの早い溶出時間では、EO ユニットが多くPO ユニットが少ない水溶性の高い成分が、 $m/z$  1600 未満の領域に観測された。その水溶性の高い成分は Fig.2 では観測されていないシグナル群なので、HPLC による分離なくして観測できなかった成分である。実験前に検出される事を想定した実験ではないため、Fig. 3 に示す HPLC のグラジエント条件では PO の数ごとの分離が不完全である。

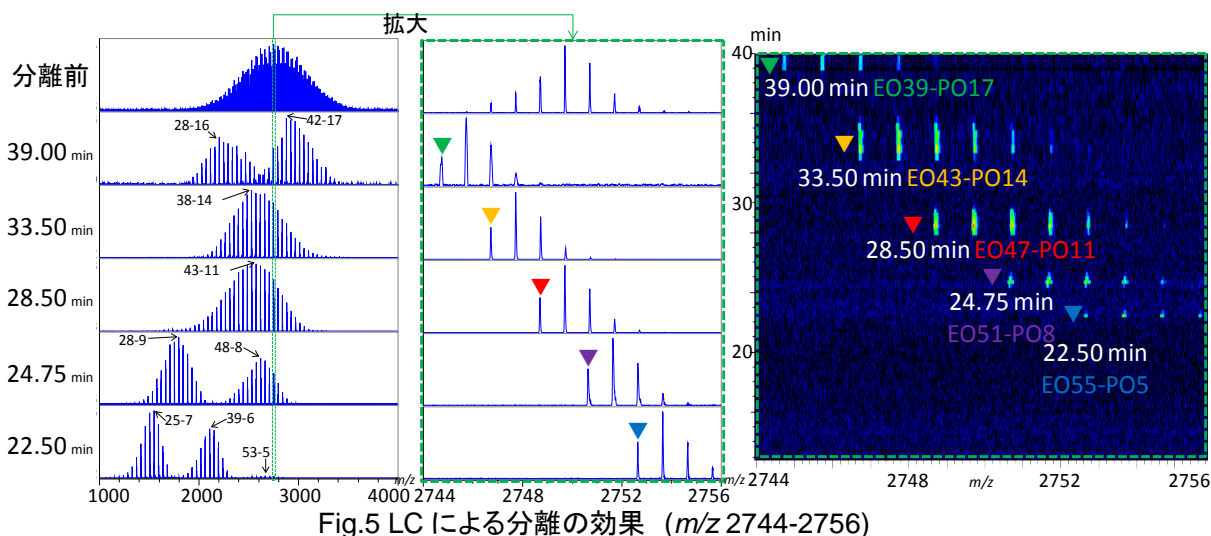


Fig.5 LC による分離の効果 ( $m/z$  2744-2756)

HPLC による分離の前後を比較したデータを Fig. 5 に示す。分離前のマススペクトルが示す同位体の分布からは、最も強度の高いEO47-PO11(赤)の成分と、その2u低質量側のEO43-PO14(橙)の成分が重なって観測されている事は容易に推察できるが、EO39-PO17(緑)の成分は拡大して確認してやっとシグナルの存在がわかる程度であったのに対し、HPLC 分離した各フラクションでは分離前では存在の確認が困難であったEO51-PO8(紫)とEO55-PO5(青)の成分も高いS/Nのシグナルとして明瞭に観測できた。

## 【まとめ】

コンベンショナル HPLC と、MALDI-SpiralTOFMS の組み合わせは、複雑な EO-PO ランダムコポリマーの分析において、より多くの成分を検出することに有効であった。主に 1 価イオンを生じる MALDI MS では、“Survey View”等を用いた解析により、視覚的に化合物の分布を理解することが容易であった。