

JMS-S3000 Application Data

JMS-S3000 “SpiralTOF”を用いた合成高分子中添加剤の定性分析

【はじめに】

JMS-S3000 “SpiralTOF”は、マトリックス支援レーザー脱離イオン化 (MALDI) イオン源と飛行時間質量分析計 (TOFMS) を組み合わせた MALDI-TOFMS である。弊社独自のらせん軌道型イオン光学系により、実効飛行距離 17m を実現することで、超高質量分解能および高質量精度を実現している。さらにオフセットパラボリックリフレクトロン型 TOFMS で構成される TOF-TOF オプションを装着することで、高エネルギー衝突誘起解離 (高エネルギーCID) により生成したプロダクトイオンの観測が可能となる。このとき、第 1MS に SpiralTOF を配することで、モノアイソトピックイオンのみをプリカーサイオンとして選択可能となり、高エネルギーCID のフラグメントパターンをより明確に解析することができる。また第 2MS のイオン光学系は、低質量のフラグメントイオンからプリカーサイオンまでをシームレスに測定できるように工夫されている。本 MSTips では、Spiral モード及び TOF-TOF モードを用いた Polymethyl methacrylate (PMMA) 中の Irganox1010 の定性分析結果について報告する。

【実験】

- モデル試料 : 10 mg/mL PMMA 試料溶液(THF) 1 mL に対して、10mg/mL Irganox1010 溶液(THF)を 5 μ L 添加し、測定試料とした。
- マトリックス剤 : 2,5-Dihydroxybenzoic acid (DHB)
- カチオン化剤 : NaI

【結果及び考察】

Fig.1 にモデル試料の質量スペクトルを示す。モデル試料において、PMMA 由来である 104Da 間隔でのピーク分布の中で Irganox1010 の $[M+Na]^+$ を明確に検出することができており、また質量分解能は Table 1 に示すように 50,000 前後と非常に高い値が得られた。次に PMMA の分解生成物 m/z 1093.55538, 1193.60781 及び m/z 1293.66024 を用いた内部質量較正による、モデル試料中 Irganox1010 の精密質量解析を実施した。あわせて Polypropylene glycol を用いた外部質量較正による精密質量解析も実施した。その結果、Table1 に示すように、試行回数 10 回の質量誤差の絶対値の平均は、内部質量較正では 0.46 ppm、外部質量較正では 3.07 ppm と極めて高い質量精度が得られた。次にモデル試料中において観測された Irganox1010 の TOF-TOF 測定を実施した。Irganox1010 の $[M+Na]^+$ (m/z 1199.7733, $C_{73}H_{108}O_{12}Na^+$) のモノアイソトピックイオンのみを選択したプロダクトイオンスペクトルを Fig.2 に示す。得られたプロダクトイオンスペクトルにおいては、Irganox1010 の分子構造を反映した種々のプロダクトイオンが観測された。また Na^+ (m/z 23) から観測できていることから、構造解析において広い質量範囲でのフラグメントイオンを解析対象にできることが分かる。

高質量分解能・高質量精度という特長に加えて、TOF-TOF モードによる情報を組み合わせることが可能な MALDI-SpiralTOFMS は、添加剤成分の組成解析及び同定は勿論のこと、構造解析にも充分活用出来ると考えられる。

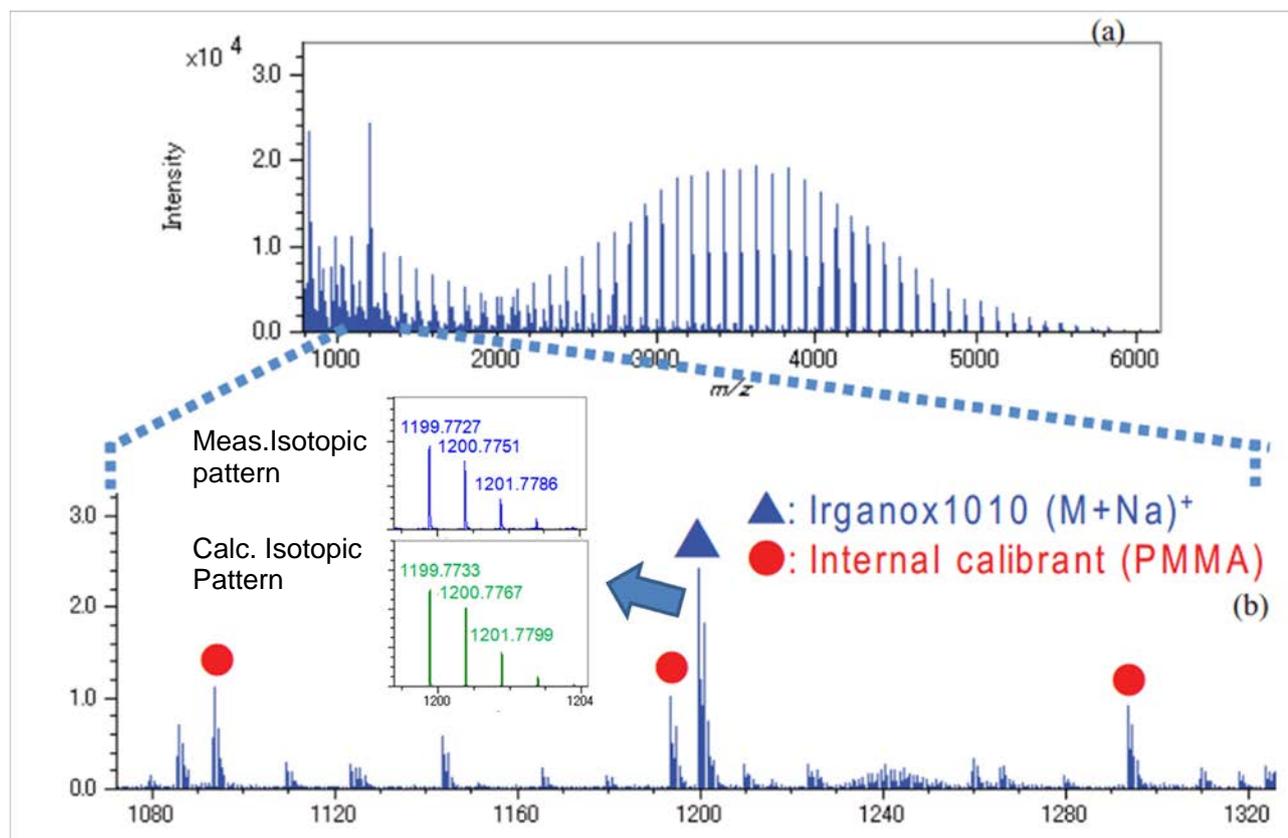


Figure 1. MALDI mass spectra of Irganox 1010 in PMMA solution
(a) over all, (b) enlarged.

No.	Mass resolving power @ m/z 1199.7733	Mass error (ppm)	
		Internal calib.	External calib.
1	52,762	-0.31	-1.23
2	48,061	-0.71	-0.72
3	49,726	-0.54	-1.20
4	51,716	-0.61	-2.10
5	50,911	-1.02	-5.46
6	47,648	-0.16	5.41
7	49,394	0.13	3.19
8	51,403	0.35	3.62
9	53,594	-0.47	5.64
10	46,463	-0.28	2.13
Ave.	50,168	0.46 *	3.07 *

Table 1. Accurate mass measurement results for Irganox1010 [M+Na]⁺.

*) Average value of absolute mass error values.

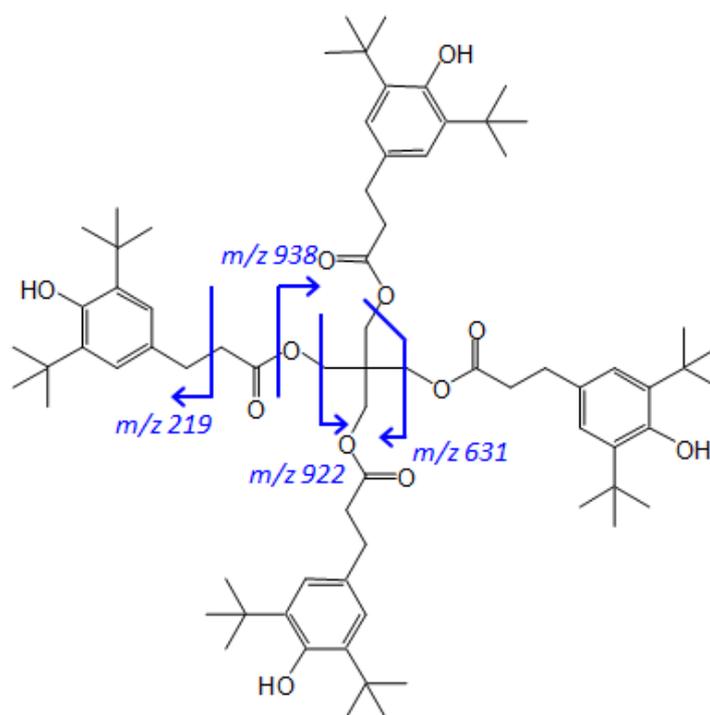
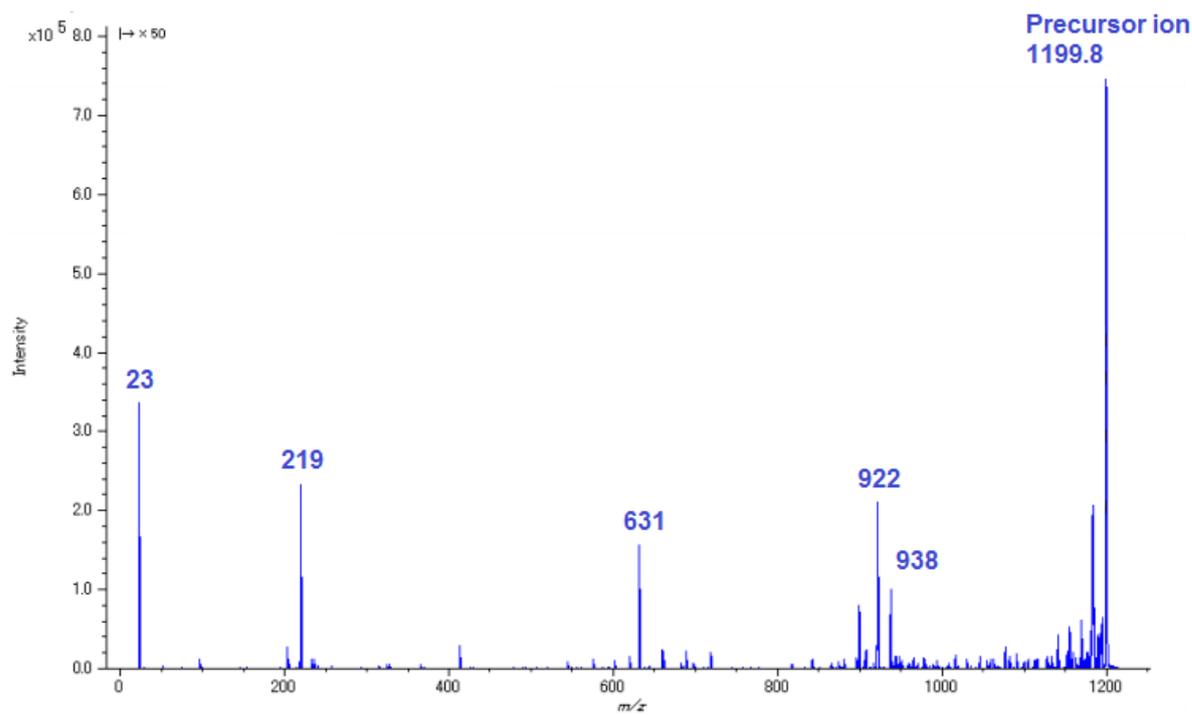


Fig.2 Product ion spectrum of m/z 1199.7733 ($C_{73}H_{108}O_{12}Na^+$, $[M+Na]^+$) and expected cleavage positions.