

## JMS-S3000 “SpiralTOF”によるポリマーの構造解析 ～Kendrick Mass Defect プロット法の適用～

関連製品：質量分析計(MS)

お問い合わせ先：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】

JMS-S3000 “SpiralTOF”は、質量分解能が高く、例えばCOとC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>のように質量差がわずか0.036 Daの成分由来のピークでも明瞭に分離できるため、レジスト材料など高機能性ポリマーの構造解析等に利用され始めている。しかし、原材料や合成条件などの情報がない場合、質量分析だけで詳細な構造解析を行うことは容易ではなく、末端基に関わる情報を複雑なマススペクトルから読み取るにはピーク1本々々の精密質量を算出したうえで、それらの相互関係を読み解くという非常に時間のかかる作業が要求される。一方、Kendrick mass defect (KMD)プロット法<sup>1,2)</sup>は、高分解能質量分析で観測される精密質量に基づいて、構成成分の元素分布を解析する方法である。もともとは、飽和炭化水素からの精密質量のずれ(mass defect)を用いて有機化合物の元素組成解析を行うために考案されたものである。この手法では、CH<sub>2</sub>単位の精密質量(14.01565)をKendrick 質量(KM)=14と定義して、観測質量をKMに変換する。仮に試料化合物中に基準とした化学組成とは異なる部位が含まれていた場合、その化合物のKMは、整数値からのずれが生じる。このずれをKMDと呼び、このKMを四捨五入した整数KM (Nominal KM; NKM) に対してプロットすることにより、試料中に含まれる様々な化合物の化学組成の分布を散布図として表現できる。また、ポリマーでは、KMを算出するための基準となる化学組成をCH<sub>2</sub>ではなく、対象としているモノマー由来の異なった繰り返し単位を基準にしても同様の解析が可能となる。本法は、精密質量の測定が必要であるため、従来はフーリエ変換イオンサイクロトロン質量分析装置(FT-ICRMS)により得られたマススペクトルの解析に、主に使われていたが、質量分解能が高いSpiralTOFを用いればMALDI-TOFMSによる測定でもKMD解析が可能なレベルでの精密質量分析が可能となった<sup>3)</sup>。これにより、分子量が大きく、分子量分布が広い合成ポリマー分析にKMDプロット法を適用できるようになった。KMDプロット法では、多数のピークが観測される複雑なマススペクトル上のピークを1本ずつ解析することなく、迅速簡便かつ詳細にポリマーをキャラクタリゼーションできる。ここでは、KMDプロット法をポリマー標準品をブレンドした試料の分析に適用した例<sup>3)</sup>を解説する。

### 【材料と方法】

#### ・ポリマー試料

和光純薬製のPoly(ethylene oxide) (PEO)と、シグマアルドリッチ社製のdiolおよび triolタイプの Poly(propylene oxide)をそれぞれ1 μl/mlとなるようにテトラヒドロフラン(tetrahydrofuran, THF)に溶解して、1/1/1 (v/v/v)となるように混合した。

#### ・SpiralTOFによる測定

マトリックス試薬として2,5-dihydroxybenzoic acid (DHB)を10 mg/mlとなるようにTHFを用いて溶解した。上述のポリマー試料混合溶液とマトリックス溶液の1:10 (v/v) 混合溶液をステンレス製の試料プレートに滴下し、室温で乾燥させた。SpiralTOFはm/z 800 - 3000の範囲において、ピーク幅が約0.03 Daより小さくなるようにチューニングした。質量校正は、Polymer Laboratories (Church Stretton, UK)製の poly(methyl methacrylate) (PMMA)の標準品 (M<sub>p</sub> = 1310)を用いた。

#### ・Kendrick mass defect plot作成

マススペクトルを取得した後、装置付属の解析ソフトウェア“msTornado Analysis”を用いて、得られたピークの観測質量とピーク強度を抽出した。次に、“msRepeatFinder”(JEOL)を用いてKMDプロットを作成した。なお、以下の計算式により、KM、NKM、およびKMDを計算した。相対ピーク強度5%以上のピークを対象として、x軸にNKM、y軸にKMDをとり、KMD-NKMプロットを作成した。

$$\text{Kendrick mass (KM)} = \text{observed IUPAC mass} \times \frac{\text{nominal mass of base unit}}{\text{IUPAC mass of base unit}} \quad (1)$$

$$\text{KM defect (KMD)} = \text{nominal KM (NKM)} - \text{KM} \quad (2)$$

## 【結果と考察】

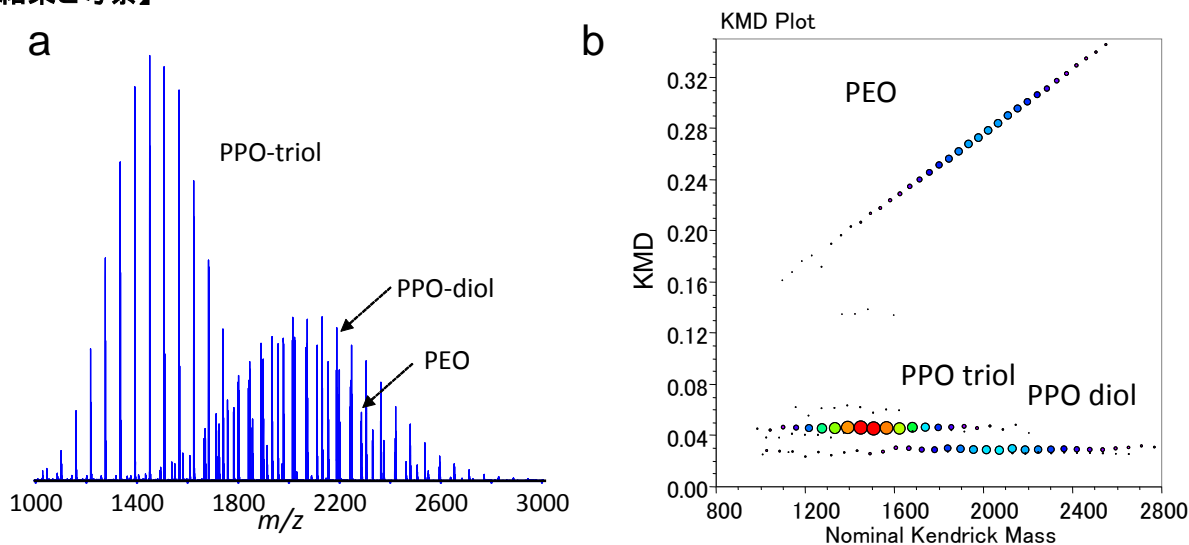


Fig1. MALDI mass spectrum of the blend sample of PEO, PPO-diol and PPO-triol (a) and KMD plot of the blended sample using a mass scale based on PO unit (b). The size of each dot indicates peak intensity.

ここでは、PO単位を基本単位として選択して、KMを計算した( $C_3H_6O = 58.04187$  Daが58と換算されるよう計算した)。Fig. 1aに示したマススペクトルでは、PPO-triolおよびPPO-diolとPEO由来のピーク群が観測された。Fig. 1aでは、質量分解能46100 ( $m/z$  1450, FWHM)および71500 ( $m/z$  2130, FWHM)が得られており、測定領域にわたり、ピーク幅約0.03 Da (FWHM)のピークが観測されている。KMD-NKMプロット(Fig. 1b)により、マススペクトルでは分子量分布が重複するためにピーク分布を明瞭に識別できなかったPPO-diolとPEOも明瞭に分離された。

KMDプロット法により、共通の繰り返し構造をもつ成分およびそれ以外の成分を迅速簡便にビジュアル化できる。本法は、迅速簡便にポリマー製品を特徴付ける手法として、生産管理などに利用できると期待される。

## 【文献】

- 1) Kendrick, E. *et al.*, A mass scale based on  $CH_2=14.0000$  for high resolution mass spectrometry of organic compounds, *Ana. Chem.* **35**, 2146 (1963).
- 2) Hughey, C. A. *et al.*, A compact visual analysis for ultrahigh-resolution broadband mass spectra, *Anal. Chem.* **73**, 4676-4681 (2001)
- 3) Sato, H. *et al.*, Structural characterization of polymers by MALDI spiral-TOFMS combined with Kendrick mass defect analysis, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **25**, 1346 (2014). (Open access: <http://link.springer.com/article/10.1007%2Fs13361-014-0915-y>)

【謝辞】本資料は国立研究開発法人産業技術総合研究所 環境管理研究部門 佐藤浩昭 研究グループ長のご協力により作成したものです。 <T4111-T>

本誌の記載内容は予告なしに変更することがあります。  
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せ下さい。

Copyright(C)2015 JEOL Ltd. All Rights Reserved.

**JEOL** 日本電子株式会社

本社・昭島製作所

〒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 14001 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

営業企画室 TEL: 03-6262-3560 FAX: 03-6262-3577

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: 03-6262-3568

産業機器営業部 TEL: 03-6262-3570 医用機器ソリューション販売部 TEL: 03-6262-3571

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

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

医用機器営業グループ TEL: 03-6262-3583

東京第二事務所 〒190-0012 東京都立川市曙町2丁目8番3号 新鈴森ビル9階

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: 042-526-5098

横浜事務所 〒222-0033 神奈川県横浜市港北区新横浜3丁目6番4号 新横浜三歳ビル6階 TEL: 045-474-2181 FAX: 045-474-2180

海外事業所・営業所 Boston, Paris, London, Amsterdam, Stockholm, Sydney, Milan, Singapore, Munich, Beijing, Moscow, Sao Paulo ほか

札幌支店 〒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

仙台支店 〒980-0021 宮城県仙台市青葉区中央2丁目2番1号 仙台三菱ビル6階

TEL: 022-222-3324 FAX: 022-265-0202

筑波支店 〒305-0033 茨城県つくば市東新井19番1号

TEL: 029-856-3220 FAX: 029-856-1639

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

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 ニッセイ新大阪南口ビル1階

TEL: 06-6304-3941 FAX: 06-6304-7377

西日本ソリューションセンター

〒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

広島支店 〒730-0015 広島県広島市中区横本町10番6号 広島NSビル5階

TEL: 082-221-2500 FAX: 082-221-3611

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

福岡支店 〒812-0011 福岡県博多区博多駅前2丁目1番1号 福岡朝日ビル5階

TEL: 092-411-2381 FAX: 092-473-1649