

JMS-S3000 “SpiralTOF”によるアクリル系接着剤の分析 ～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

分子量が大きく、分子量分布が広い合成高分子などの構造解析に適用できる高分解能MALDI-TOFMS JMS-S3000 (SpiralTOF)のデータ処理法の一つとして、Kendrick mass defect (KMD)プロット解析法が注目されている。^{1,2)} ここでは、シアノアクリレートを主要成分とする市販のアクリル系接着剤をSpiralTOFで測定し、KMDプロット法による解析を試みた。

実験

アクリル系接着剤を10 mg/mlとなるようにアセトンで溶解して測定に供した。マトリックス剤にはDHBを、カチオン化剤にはヨウ化ナトリウムを用いた。測定にはJMS-S3000を用いた。

結果と考察

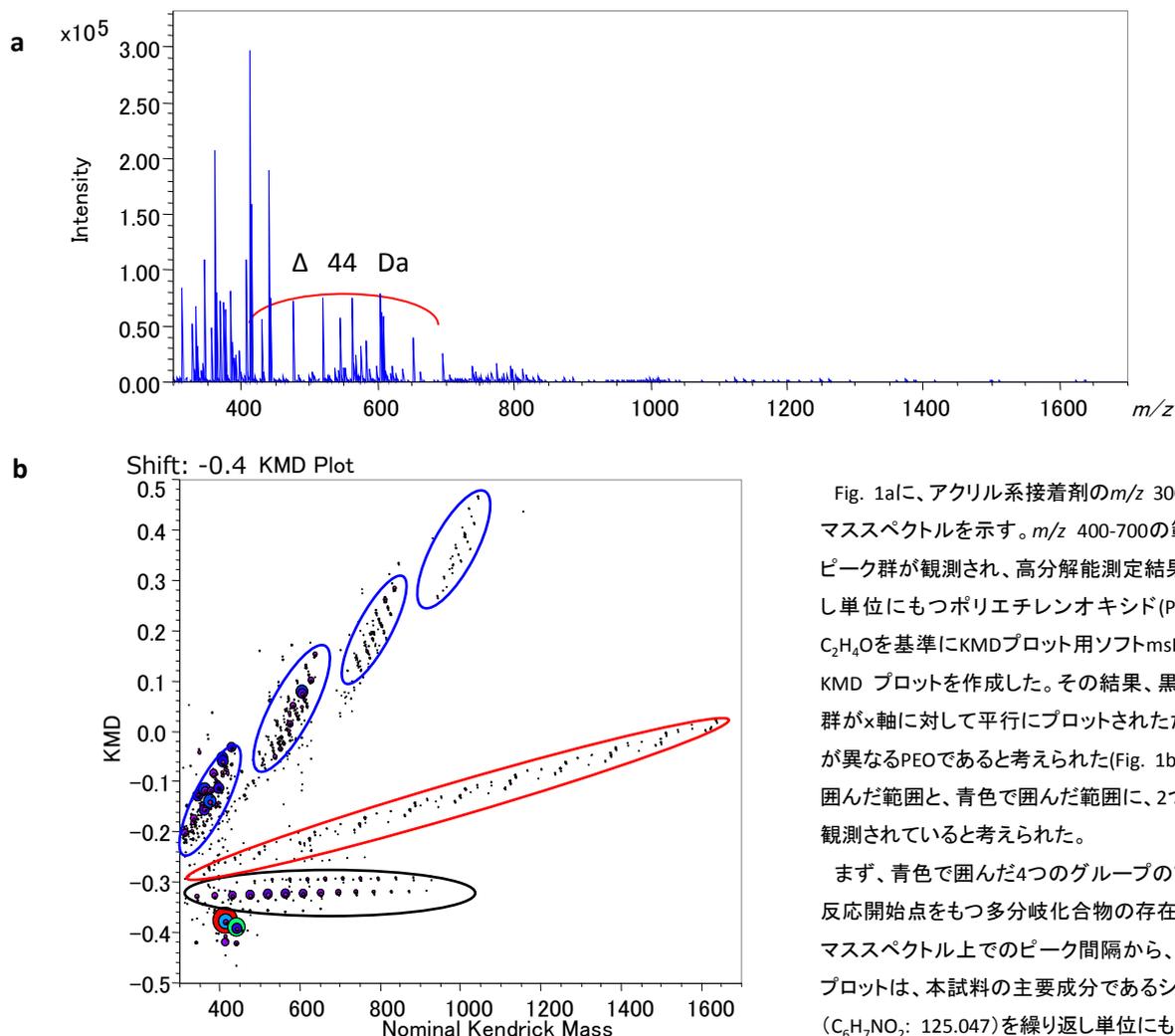


Fig. 1. MALDI mass spectrum of an acrylate adhesive (a) and KMD plot of the adhesive using a mass scale based on EO unit (b).

Fig. 1aに、アクリル系接着剤の m/z 300-1700におけるMALDIマススペクトルを示す。 m/z 400-700の範囲に、44 Da間隔のピーク群が観測され、高分解能測定結果から、 C_2H_4O を繰り返し単位にもつポリエチレンオキシド(PEO)であると推測し、 C_2H_4O を基準にKMDプロット用ソフトmsRepeatFinderを用いてKMDプロットを作成した。その結果、黒色で囲んだ範囲の一群がx軸に対して平行にプロットされたため、これらが末端基が異なるPEOであると考えられた(Fig. 1b)。PEOの他に、赤色で囲んだ範囲と、青色で囲んだ範囲に、2つの系列のポリマーが観測されていると考えられた。

まず、青色で囲んだ4つのグループのプロット群から、4つの反応開始点をもつ多分岐化合物の存在が示唆された。次に、マススペクトル上でのピーク間隔から、赤色で囲んだ範囲のプロットは、本試料の主要成分であるシアノアクリル酸エチル($C_6H_7NO_2$: 125.047)を繰り返し単位にもつポリマー由来であると考えられた。そこで、 $C_6H_7NO_2$ を繰り返し単位として指定して、KMDプロットを作成した。

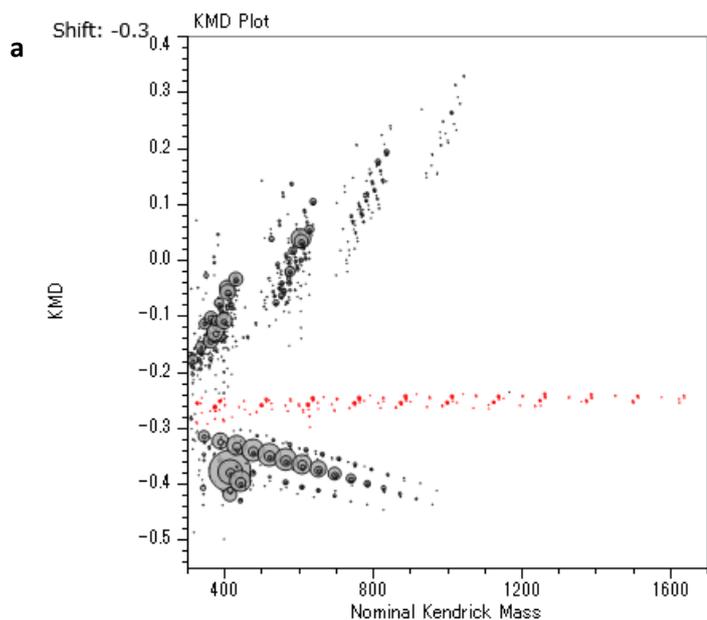


Fig. 1bのKMDプロットで赤色で囲んだプロット群が、x軸に対して平行に配列されたことから、本試料に含まれるシアノアクリレートは、瞬間接着剤に含まれることが一般に知られているシアノアクリル酸エチルであると考えられた。

このように、KMDプロット解析法を適用することにより、ピーク強度が比較的弱く、繰り返し単位の関連を見出すことが困難な成分についても、分布を明瞭に示すことができる。なお、msRepeatFinderの“Grouping Mode”を利用すれば、KMDプロット上で選択したプロットと、それに相当するピークとが連動して同じ色に変換される (Fig. 2b)。これにより、KMDプロット上のプロットとマスペクトル上のピークとを容易に関連付けることができる。

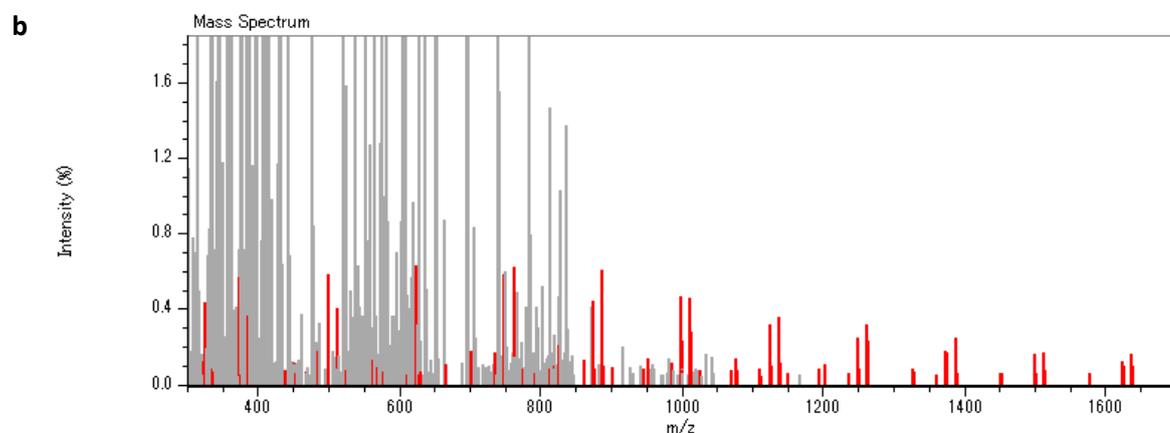


Fig. 2. KMD plot of the adhesive using a mass scale based on $C_6H_7NO_2$ unit (a) and MALDI mass spectrum of an acrylate adhesive (b). Peaks and dots corresponding to cyanoacrylic acid ethyl ester were indicated in the red color.

まとめ

ここでは、市販のアクリル系接着剤をJMS-S3000で測定し、KMDプロット解析法を適用した。その結果、膨大なピーク群の中に埋もれた比較的弱いピーク強度で観測されているピーク群であっても、KMDプロット図から構造別に情報を抽出し、ポリマー群の分布情報を視覚的に得られることが示された。KMDプロット解析法では、ピークの帰属を行わず、繰り返し単位の指定により作成することができるため、迅速かつ簡易に化学構造が異なる同族体の分布解析が可能になる。複数種類の材料が混合された市販製品のキャラクタリゼーションに高分解能MALDI-TOFMS JMS S3000とKMDプロット解析用ソフトmsRepeatFinderが有効であることが示された。

文献

- 1) 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>)

- 2) Zheng, Q. *et al.*, Molecular composition of extracts obtained by hydrothermal extraction of brown coal, *Fuel*, **159**, 751 (2015).

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。

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入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。

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室 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 新鈴舎ビル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: 042-528-5098

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 新横浜千歳観光ビル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

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

筑波支店 〒305-0033 茨城県つくば市東新井18番1号

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

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11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11階 TEL: 06-6305-0121 FAX: 06-6305-0105

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

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