

# 高分解能質量分析による ポリマー分析の新展開

SATテクノロジー・ショーケース2017

## ■ はじめに

分子量が数万を超えるような有機高分子の、モノアイソトープ質量を用いた化学構造解析は困難である。これは、分子量が大きくなるにつれてその組成の候補が多様化することや、天然同位体の影響が相対的に大きくなることに起因する。また、高分子の質量分析に一般に用いられる飛行時間型質量分析計 (TOF-MS) の原理上、検出するイオンの  $m/z$  が大きくなるほど質量分離能が低下することもその一因である。この課題に対する解決策として、高分子試料をあらかじめ超音波分解や熱分解などの方法で分解し、低分子量化してから精密質量分析を行うという手法がこれまでに複数提案されてきた。

本研究では、測定対象の高分子試料を精密質量分析が可能な質量領域まで低分子量化するための手法として、MALDI-MS測定におけるレーザー照射の際のインソース分解を利用することを検討した。また、インソース分解により生じたフラグメントイオンは煩雑な組成を有することが予想されたため、その化学構造を簡便に解析するために、高分解能質量分析法および Kendrick Mass Defect (KMD) plot法の組み合わせによる解析を試みた。今回は、インソース分解により生じる分解生成物の化学構造や、分解のメカニズム、レーザーやマトリクス種等の各種条件に対する依存性を調査する目的で、モデル試料を用いて基礎検討を行った結果を報告する。

## ■ 実験

試料には、平均分子量の異なる複数のポリメタクリル酸メチル (PMMA) を用いた。いずれの試料においても、溶媒にはテトラヒドロフラン (THF) を用いた。また、マトリクス種の違いに起因するインソース分解の度合いの違いを評価する目的で、2,5-Dihydroxybenzoic acid (DHB), *trans*-2-[3-(4-*tert*-Butylphenyl)-2-methyl-2-propenylidene] malononitrile (DCTB), 1,8-Dihydroxy-9(10H)-anthracenone (Dithranol) および *trans*-4-hydroxy-3-methylcinnamic acid (CHCA) をそれぞれマトリクスとして用いた。いずれの条件においても、まず試料の 1 mg/mL 溶液およびマトリクスの 10 mg/mL 溶液を調整し、これらを 1:10 (v:v) で混合した後に、試料プレート上に 1  $\mu$ L 滴下し乾燥させることで試料とマトリクスの混合結晶を調整した。

MALDI-MS測定には、JMS-S3000 SpiralTOF (JEOL Ltd, Tokyo, Japan) を用いた。本装置は 17 m に及ぶ螺旋状のイオン光学系を採用することで、高い質量分解能を

実現することができる。本報告内のすべての測定データは、レーザー径約 20  $\mu$ m、質量分析器は正イオン検出モードの同一条件で取得した。一方で、レーザー照射条件によるインソース分解の度合いを評価する目的で、レーザー強度は最大出力値 120  $\mu$ J の 40-75% とし、また、レーザー周波数は 20-250 Hz まで適宜変化させた。

## ■ 結果

図1にレーザー周波数(a)20 Hzおよび(b)250 Hzの条件で取得したPMMA1310の質量スペクトルを示す。ここで示すデータは、マトリクス種がDHB、レーザー強度は最大出力値の65%の条件で取得した。両質量スペクトルの比較から、レーザー周波数を高くすることにより、PMMA分子のインソース分解に起因すると考えられる低分子量化が起こることが明らかとなった。

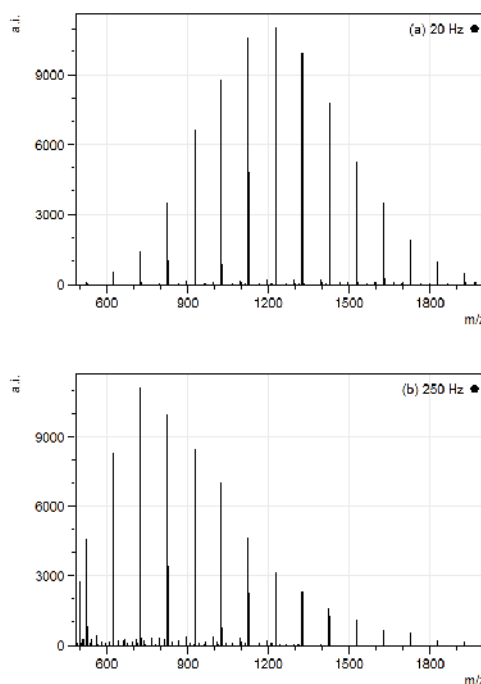


図1. PMMA1310 の MALDI 質量スペクトル。レーザー周波数(a)20 Hz および(b) 250 Hz。

代表発表者 藤井 麻樹子 (ふじい まきこ)  
所属 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 環境計測技術研究グループ  
問合せ先 〒305-8569 茨城県つくば市小野川 16-1  
TEL: 029-861-8267 FAX: 029-861-8308  
fujii.m@aist.go.jp

■キーワード: (1) 質量分析法  
(2) ポリマー  
(3) 化学構造解析  
■共同研究者: 佐藤浩昭 (産総研環境管理)