

高分解能 MALDI-TOFMS によるポリマー構造解析と成分マッピング技術

Structural Characterization of Polymers by MALDI-TOFMS Combined with
Compositional Mapping Technique

佐藤 浩昭

Hiroaki SATO

国立研究開発法人産業技術総合研究所 機能化学研究部門

1. はじめに

ポリマーは、分子量（重合度）や末端基構造などが異なる様々な化学構造をもつ分子の集合体である。しかも、工業製品では複数のポリマーや添加剤などが配合されている。したがって、ポリマー材料の成分分析を行うためには、それぞれのポリマーを構成する個々の成分の分子構造まで明らかにする必要がある。最近登場した高分解能 MALDI-TOFMS は、ポリマー材料を構成する個々の成分までピークを分離して検出することができ、ポリマーキャラクタリゼーションの強力なツールである。しかし、観測されるマススペクトルの詳細な解析には高度な専門知識と経験が必要であり、品質管理などでのルーチン分析には適さない。そこで、演者らはマススペクトルデータを一括処理して、ポリマーを構成する各成分の化学構造及び分子量を二次元展開してマッピングし、各成分の分布を可視化するデータ解析法を開発してきた¹⁻³⁾。本講演では、高分解能 MALDI-TOFMS を用いたポリマー材料解析の実例を交えながら、本法の特長を解説する。

2. 成分分布プロットの作成法

ポリマー分子の精密質量と整数質量とのずれは、ポリマー分子の構成元素組成の違いによってわずかに異なる。本講演で紹介するポリマーの成分分布をマッピングする技術は、この精密質量のずれに注目したもので、主に石油化学分野で炭化水素類の不飽和度や構成元素などが異なる成分の識別に利用されてきた Kendrick mass defect (KMD) 解析⁴⁾を応用したものである。エチレンオキシド (EO) 系界面活性剤を用いた洗剤の分析例を用いて、マススペクトルデータから成分分布マップを作成する工程を説明する (図 1)。右上のマススペクトルでは EO 単位の繰り返しを反映して、約 44 Da 間隔でピークが観測されている。ここで観測されている質量は、 ^{12}C の質量を正確に 12 と定義した IUPAC 質量である。このとき、EO の繰り返し単位である EO のモノアイソトープ質量は 44.0261 である (すなわち、 $^{12}\text{C}_2\text{H}_4^{16}\text{O}$ の質量)。ここで、 $^{12}\text{C}_2\text{H}_4^{16}\text{O} = 44$ と定義する新しい質量スケールを導入して、例えば最も強く観測されているピークの質量 429.3181 を変換すると、429.0634 となる。次に、この値を整数部 (429) と小数部 (0.0634) に分け、それぞれを X 軸および Y 軸の値としてプロットする。他のピークについても同様の質量スケールの変換とプロットを行って、図 1 右下に示す二次元マップを作成する。ここで、末端基など繰り返し単位の数以外の化学構造が同一の成分は、質量差が 44.0000 の整数倍であり、小数点以下の数値は 0.0634 で共通するので、水平方向に分布することになる。一方、それとは別の化学構造を有する成分は、上記の規則性に当てはまらないので、全く別の場所にプロットされることになる。このように、非常に簡単なデータ変換とマッピングを行うだけで、マススペクトル上で観測される各ピークの成分分布を表現することが可能になる。

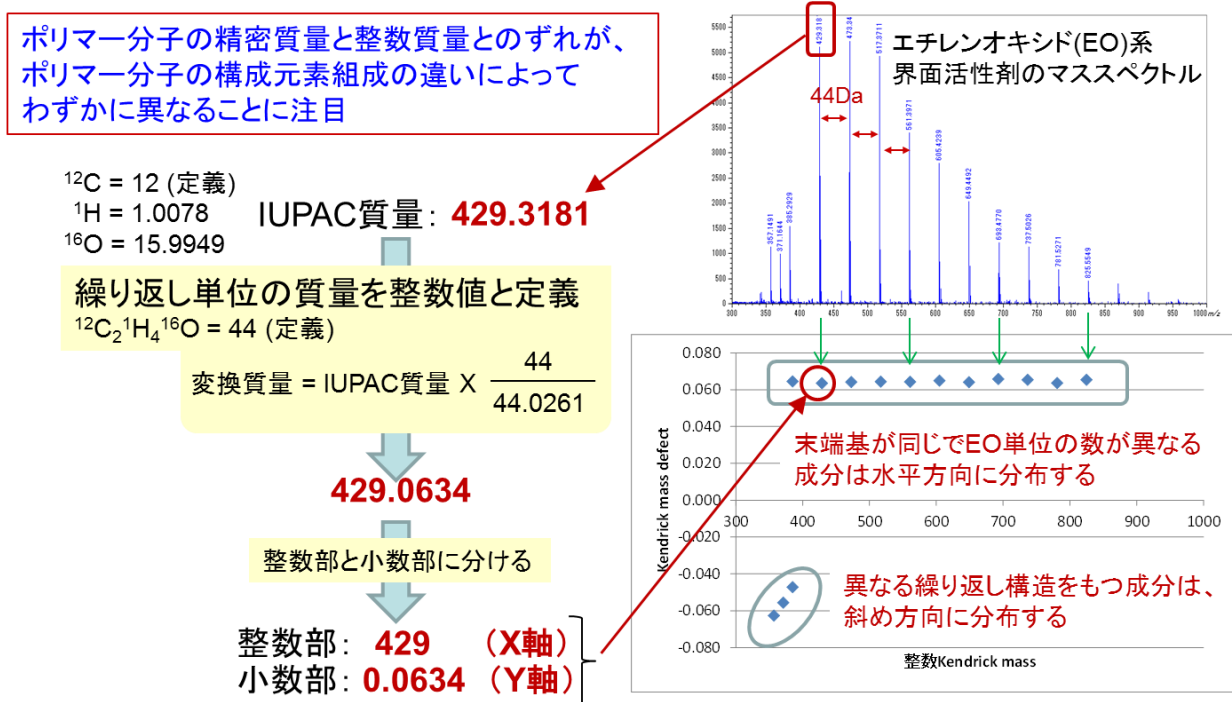


図 1. 成分分布プロットの作成手順

3. 成分分布プロットを用いたポリマー材料の解析例

成分分布プロットを用いたポリマーブレンドの組成解析を行った例¹⁾を図2に示す。ここでは、ポリエチレンオキシド(PEO)と二官能性および三官能性のポリプロピレンオキシド(PPO)を混合した試料を用いた。図2aのMALDIマスペクトルではPEOと二官能性PPOの分子量分布が重複しており、マスペクトル上の各ピークの帰属を行わないと正確な分子量分布の情報を得ることが難しい。これを成分分布プロットに変換したものが図2bである。ここでは、PPOの繰返しである $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ 単位のIUPAC質量58.0417を58と定義した質量スケールを導入した。そして、図2aで示したマスペクトル上の各ピークの質量及びピーク強度の情報を出力し、それを解析ソフトウェアで一括変換して図2bを作成した。すなわち、この段階ではマスペクトル上のピークの帰属は一切行っていない。

図2bを見ると、3系列の成分分布が観測され、そのうち2系列は水平方向に、残りは斜め方向に分布している。このデータ変換ではPO単位を58と定義した質量スケールを用いているので、水平方向に分布している系列はPPOの分子量分布を示している。しかもこれが2系列あるので、PO主鎖以外の化学構造が異なる成分が2種類混在していることを示している。一方、斜め方向に分布している系列はPO以外の繰返し単位をもつ成分が存在していることを示している。以上のように、マスペクトルを構成する成分がいくつあるのかを明らかにしてから、それぞれの系列に対応するピークの詳細な解析へと進めていく。今回解析に用いた専用ソフトウェア(msRepeatFinder、日本電子製)を用いれば、成分分布プロット上で解析を進めたいドットを選択すると対応するマスペクトルのピークに色がついて強調されるので、マスペクトル解析が容易になる。

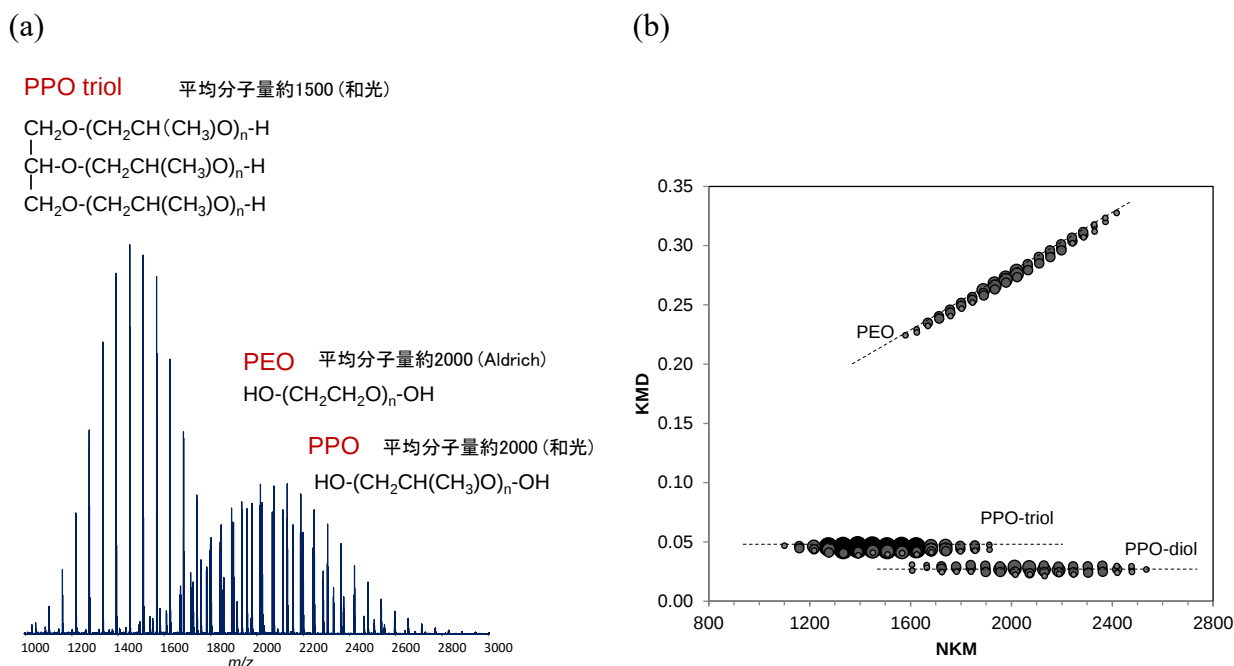


図 2. PEO および 2 種類の PPO を混合した試料の MALDI マススペクトル(a)、と成分分布プロット(b)。(b)のドットサイズはピーク強度を反映している。J. Am. Soc. Mass Spectrom., **25**, 1346-1355 (2014)を一部改変. ©The Authors, 2014.

講演では、実際の工業材料の組成解析を行った事例として、太陽光発電モジュールで用いられるエチレン酢酸ビニル共重合体の共重合組成解析及び劣化解析⁵⁾、工業用界面活性剤の組成解析及び劣化解析⁶⁾、複雑な組成をもつ市販のシャンプーや紫外線硬化塗料に含まれる成分を明らかにした事例などを紹介する。

4. まとめ

最近の質量分析技術の飛躍的な進歩により、分子量が数千の試料でも同重体（整数質量が同じであるが精密質量が異なる化合物）をピーク分離し、各ピーク精密質量から元素組成解析を行うことが可能になった。その結果、観測されるマススペクトルのピーク数は膨大になり、必要な情報を迅速に見出すデータマイニングが必要になってきた。得られるプロットのパターンはその試料に特有であるので、プロットのパターンを比較することによって、たとえば素材のロット管理、他社品の配合情報の調査、劣化評価などに応用して、ポイントとなる成分の情報を迅速に引き出すことが可能となる。

こうした情報は、測定者だけではなく分析化学や高分子化学専門としていない人を含めた関係者全員（上司、営業担当、顧客など）が感覚的に理解できるようにしなければならない。演者らが提案する成分分布プロットは、そのためのデータの見せ方の一つであり、その材料がどのような成分から構成されているのか“分かった気にさせる”ということがポイントである。本提案が、工業材料に関わる方々がどのようにして膨大かつ複雑な分析データと付き合っ有効活用するかを考える一助になれば幸いである。

文献

- 1) H. Sato, S. Nakamura, K. Teramoto, T. Sato. Structural characterization of polymers by MALDI spiral-TOF mass spectrometry combined with Kendrick mass defect analysis. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 25: 1346-1355, 2014.
(オープンアクセス : <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007%2Fs13361-014-0915-y.pdf>)
- 2) T. Fouquet, H. Sato. How to choose the best fractional base unit for a high-resolution Kendrick mass defect analysis of polymer ions. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 31: 1067-1072, 2017.
- 3) T. Fouquet, H. Sato. Extension of the Kendrick Mass Defect Analysis of Homopolymers to Low Resolution and High Mass Range Mass Spectra Using Fractional Base Units. *Anal. Chem.* 89: 2682-2686, 2017.
- 4) E. Kendrick. A mass scale based on $\text{CH}_2=14.0000$ for high resolution mass spectrometry of organic compounds. *Anal. Chem.* 35: 2146-2154, 1963.
- 5) T. Fouquet, S. Nakamura, H. Sato. MALDI SpiralTOF high-resolution mass spectrometry and Kendrick mass defect analysis applied to the characterization of poly(ethylene-co-vinyl acetate) copolymers. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 30: 973-981, 2016.
(オープンアクセス : <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/rcm.7525/pdf>)
- 6) T. Fouquet, H. Shimada, K. Maeno, K. Ito, Y. Ozeki, S. Kitagawa, H. Ohtani, H. Sato. High-resolution Kendrick Mass Defect Analysis of Poly(ethylene oxide)-based Non-ionic Surfactants and Their Degradation Products. *J. Oleo Sci.* 66: 1061-1072, 2017.
(オープンアクセス : https://www.jstage.jst.go.jp/article/jos/66/9/66_ess17096/_article/-char/en)