

## SEC-MALDIシステムによる合成高分子中の微量成分の解析 (1)

## Analysis of minor components in synthetic polymer using SEC-MALDI System (1)

合成高分子のキャラクタリゼーション手法としてMALDI-TOFMSが広く用いられています。しかし、多種の成分が混在する場合には成分相互のイオン化抑制効果のために主成分だけが検出され、微量成分は全く検出されないという問題がありました。これを避けるためには、多成分試料を前もって液体クロマトグラフィー (LC) などで成分ごとに分離分画しておき、各々のフラクションをMALDI-TOFMSで測定するというLC-MALDI手法が有効です。しかしながら、多数のフラクションに対してMALDI測定用のマトリックス試薬およびカチオン化試薬を添加し、さらにMALDIサンプルプレートに搭載するのは手間と時間を要し現実的ではありません。これらの問題を解決するため弊社では、LCからの溶出液をマトリックス等の試薬と混合して順次MALDIサンプルプレートに

搭載する自動スポッティング装置 AccuSpotを開発しました。これによってLC分離からMALDI-TOFMS測定までを簡便にかつ一貫して処理できる自動分析システムの構築が可能になりました。

ここでは、複雑な組成をもつ二元コポリマー poly (methylmethacrylate-*b*-*n*-butylmethacrylate) X poly (MMA-*b*-*n*-BMA) をモデル試料とし、試料中に存在していた微量なホモポリマー成分を検出した例を示します。LC分離にはサイズ排除クロマトグラフィー (SEC) モードを用い、全ての成分を無駄なくMALDIサンプルプレートに搭載するためにマイクロスケールの分離カラムを採用しました。なお、AccuSpotは合成高分子分野で多用される有機溶媒に対して耐性を高めた仕様の機体を用いました。

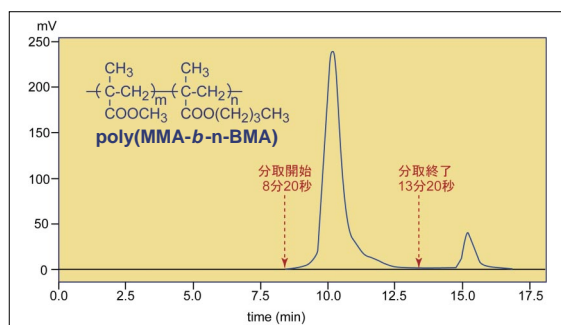


Fig.1 poly(MMA-*b*-*n*-BMA)のSECクロマトグラム  
SEC chromatogram of poly (MMA-*b*-*n*-BMA)

Table 1 分析条件  
Analytical Conditions

• SEC	Column	: Shodex GF310A-1E (1.0 mm I.D. × 250 mm)
	Flow rate	: 10 μL/min, Eluent : THF
	Detector	: UV (λ=220 nm), Injection volume : 1 μL
• AccuSpot	Spot interval	: 6 sec, Loadage : 1 μL/well
	Loadage (mixture of matrix and cationizing reagent)	: 0.2 μL/well
• MALDI - TOFMS	Matrix	: Dithranol-20 mg/mL- THF
	Cationizing reagent	: Na-TFA-10 mg/mL -THF

THF : Tetrahydrofuran, TFA : Trifluoroacetic acid

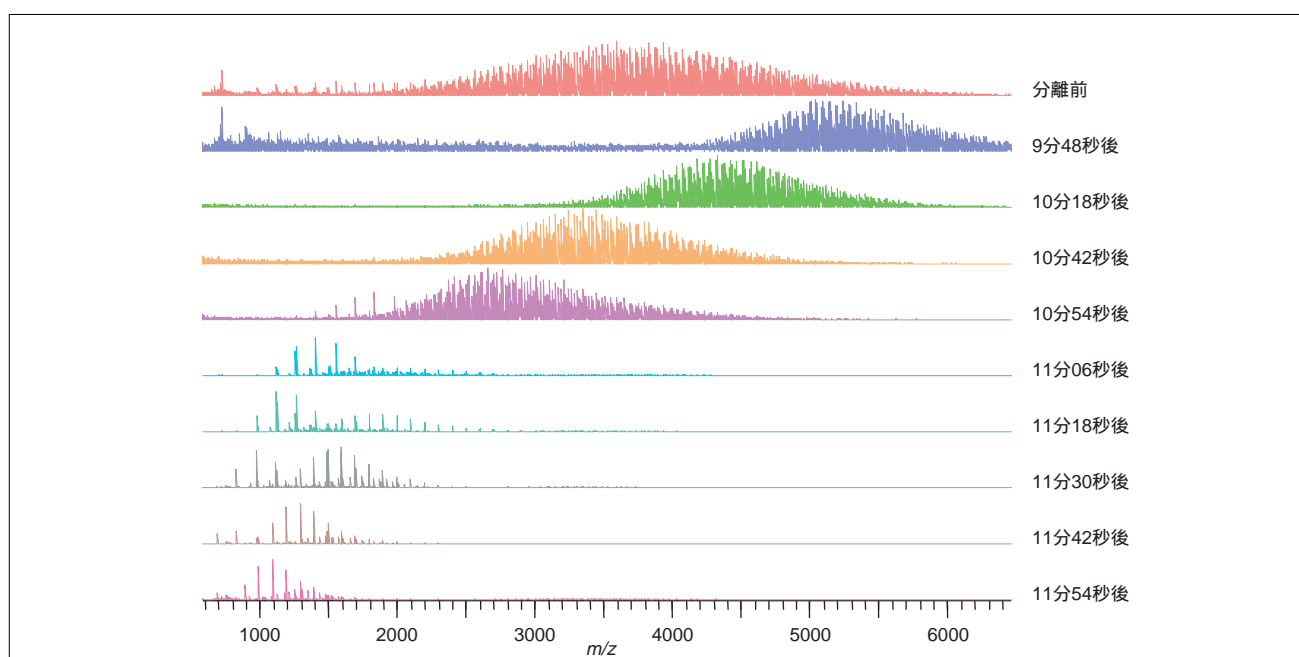


Fig.2 各フラクションのマスマスペクトル  
MS spectra of SEC-separated fractions

Fig.1にpoly (MMA-*b*-n-BMA) のSECクロマトグラムを示しました。主たるピークの溶出開始から終了まで(8分20秒~13分20秒, 5分間)をAccuSpotにて6秒ごとに分取し, MALDIサンプルプレート上に50個の試料スポットを作成しました。各スポットをMALDI-TOFMS装置にて測定し, 溶出時間に対応したマススペクトルを得ました (Fig.2)。各フラクションから得られたマススペクトルはそれぞれ異なる分子量分布を示しています。ここで11分18秒後のフラクションに注目すると, 分離前には観察されなかった2種類の異なる分子量分布が検出されました (Fig.3)。 $m/z$ 1200付近を頂点とする分子量分布では, 隣り合うピーク間隔が142であることから, この分布はPnBMAホ

モポリマーの存在を示しています。一方,  $m/z$ 1800付近を頂点とする分子量分布では, 隣り合うピーク間隔が100であることから, この分布はPMMAホモポリマーの存在を示しています。

上記の結果から, 今回用いたpoly (MMA-*b*-n-BMA) 中には, PnBMAとPMMAのホモポリマー成分がそれぞれ微量混入していることが明確に示されました。これは合成高分子中に含まれる微量成分の検出において, 本システムが従来のSEC/MALDI-TOFMS手法よりも高い溶出成分の時間分解能を実現させ, 分離から分析までのスキームを効率よくおこなえる有用なツールであることを強く示唆する結果です (Fig.4)。

H.Nakajima S.Kawabata

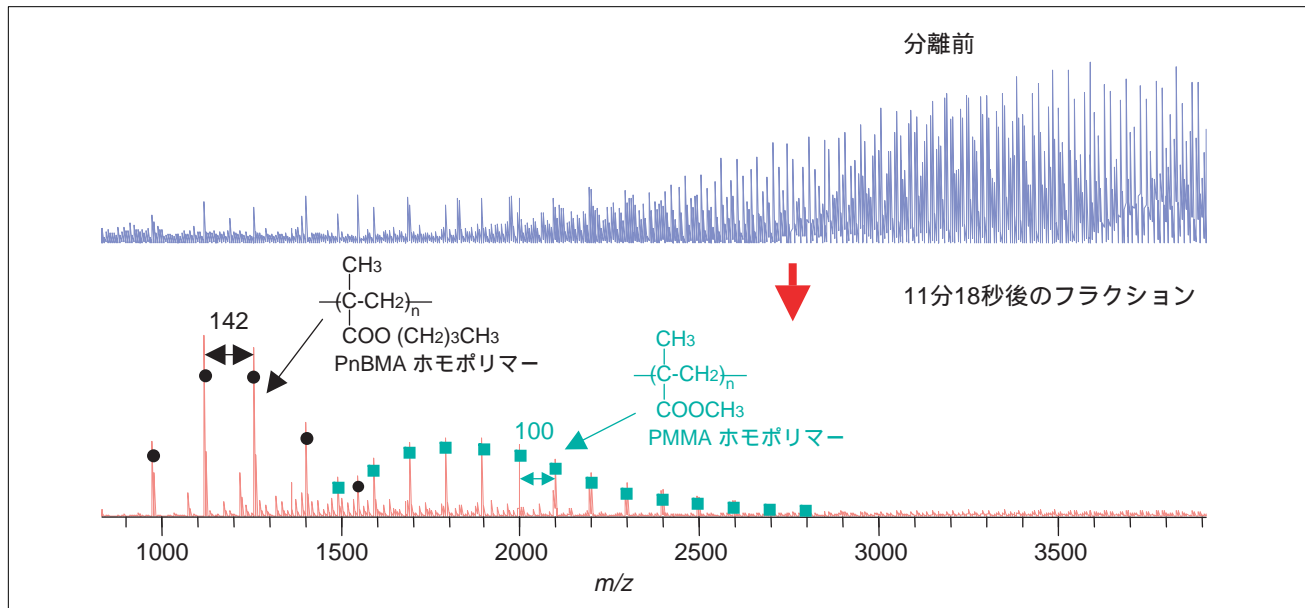


Fig.3 ホモポリマー成分の検出  
Detection of homopolymer components

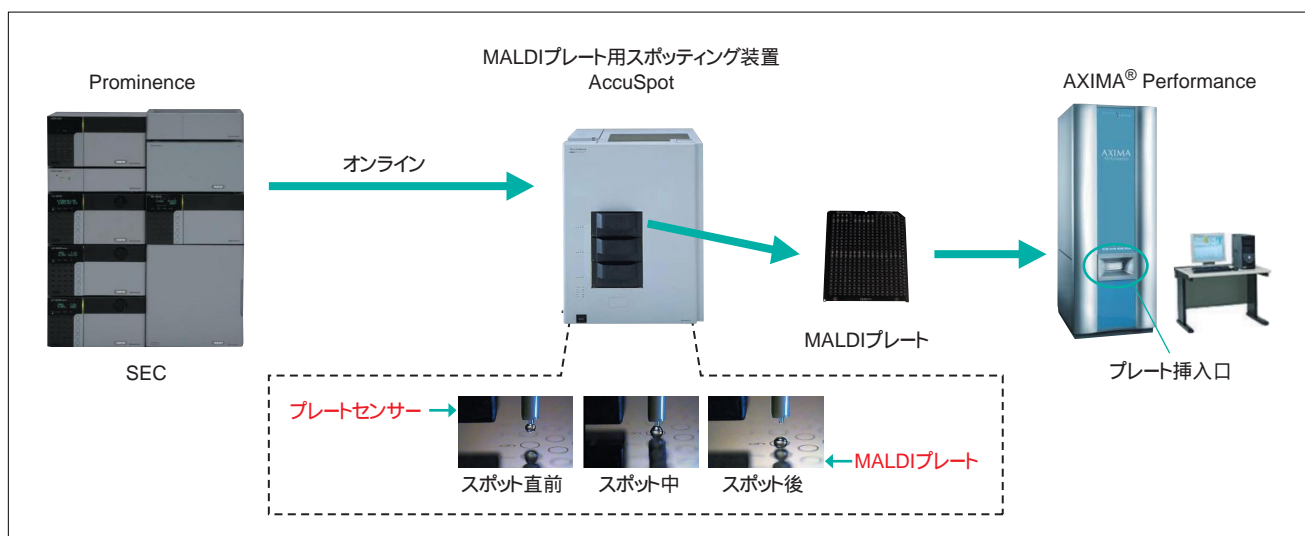


Fig.4 SEC-MALDIシステム  
SEC-MALDI system

初版発行：2008年7月

**島津製作所** 分析計測事業部  
応用技術部

島津分析コールセンター

● 0120-131691(携帯電話不可)  
● 携帯電話専用番号(075)813-1691

本資料は発行時の情報に基づいて作成されており, 予告なく改訂することがあります。改訂版は下記の会員制Web Solutions Navigatorで閲覧できます。  
<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>

会員制情報サービス「Shim-Solutions Club」にご登録ください。  
<https://solutions.shimadzu.co.jp/>  
会員制Webの閲覧だけでなく, いろいろな情報サービスが受けられます。