

Application News

No. B85

MALDI-TOF 質量分析法

卓上型 MALDI-TOF MS を用いた ポリマーの加熱劣化解析

近年、MALDI-TOF 型質量分析計は、合成物一般や高分子量化合物の簡便な分子量確認やプロファイリング用途として活用されることが多くなってきています。その理由として、このタイプの装置は、1 価イオンが生成し分子量が認識しやすい、質量範囲が広い、試料を乾燥してから測定するため溶媒の選択肢が広い、などの特長があるためです。

一方、ここ数年の社会情勢の変化などから、官庁大学・民間企業を問わず、このような用途の機器に関して、導入コストとランニングコストの双方の低価格化が強く求められてきました。卓上型 MALDI-TOF MS である MALDI-8020 はこのような市場ニーズに存分に答えることができる新製品です。本製品の特筆すべき点は、性能の要とも言えるフライトチューブが短くなったにも関わらず、従来機種と同等以上の性能を保持していることです。

昨今の素材・化成品の開発および品質管理においては合成ポリマー成型品の劣化状態を、耐久試験などの関連で、分子レベルの変化を簡易かつ迅速に調べたいというニーズが増えています。本アプリケーションニュースでは、MALDI-8020 を用いて、ポリマーの加熱劣化解析を実施した例を紹介します。

Y. Yamazaki

■ 卓上型 MALDI-TOF MS、MALDI-8020

MALDI-8020 (図 1) は世界最小クラスのコンパクトさ、設置面積を誇るリニア型の MALDI-TOF MS ですが、そのリニア測定モード (正イオン) の性能は、一般的な MALDI-TOF MS の同モードの性能と同等です。200 Hz の固体レーザーと、測定部分の真空度を保ったままサンプルプレートの交換を可能にする機構 (ロードロックチャンバー) の採用により、迅速な測定が行えます。

本製品のフライトチューブは 0.85 m ですが、MS 分解能は従来機種に勝るとも劣りません。m/z 4000 付近でも同位体分離が可能な実用的な分解能を有しています。

■ 劣化モデルの作成と測定条件

劣化モデル試料として、0 回、1 回、4 回、10 回の加熱成型を繰り返したポリマーを調整しました。これらポリマーをそのまま溶解し、MALDI 測定に供しました。また、良溶媒に溶解したこれらポリマーを貧溶媒に投入し、沈殿を取り除いたオリゴマーを含む上澄み溶液 (溶解再沈法) も MALDI 測定しました。マトリックスは Dithranol (20 mg/mL、クロロホルム) を、カチオン化剤として Na-TFA (10 mg/mL、THF) を用いました。

■ 統計解析

多変量解析を初めとする統計解析は、正常品と対比しながら異常品を把握するために有用なツールですが、現在散見される市販ソフトウェアにおいては、得てして統計解析の詳細な知識を必要とするため、本質的に使用しにくい、あるいはユーザーがハードルを感じてしまう、などの問題がありました。新たに開発された eMSTAT Solution™ は、直感的かつ迅速な統計解析をご提供します。本解析では、このソフトウェアを使用しました。



図 1 卓上型 MALDI-TOF MS MALDI-8020

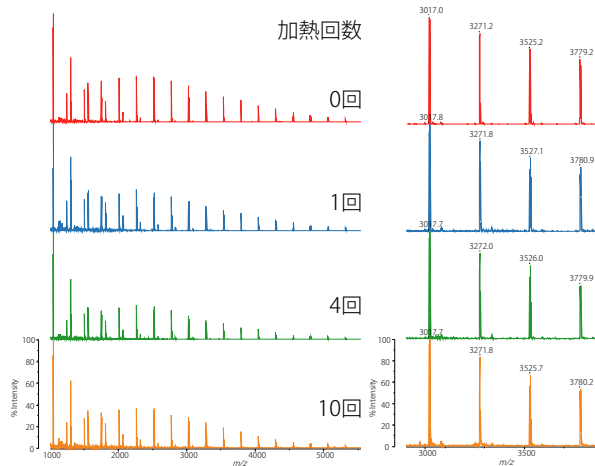


図 2 汎用ポリエステル MS
* 10 mg/mL に溶解したポリマーをそのまま測定

■オリゴマー領域の測定・解析結果

まず単にクロロホルムに溶解したポリマーを MALDI-8020 を用いて測定しました(図2)が、各試料間に有意な差は見られませんでした。そこで、良溶媒としてクロロホルムを、貧溶媒としてアセトニトリルを用いた溶解再沈法で比較的低分子量のオリゴマー成分を分別し、測定しました。その結果を図3に示します。主成分シグナルとは明らかに異なる、マイナーな分子量成分が見出されました。これらの成分は加熱回数が増えるに伴い増加する傾向がありました。すべてのデータをテキスト形式に変換し、eMSTAT Solutionにて解析しました(図4)。eMSTAT Solutionはデータを読み込んだ瞬間にデフォルト設定の統計解析結果を表示し、かつ必要最小限のパラメーターを直感的に変更するだけで、最適な結果を表示することができます。図4のScore Plotに示したように、各成分は明らかな4つの成分としてグルーピングすることができました。

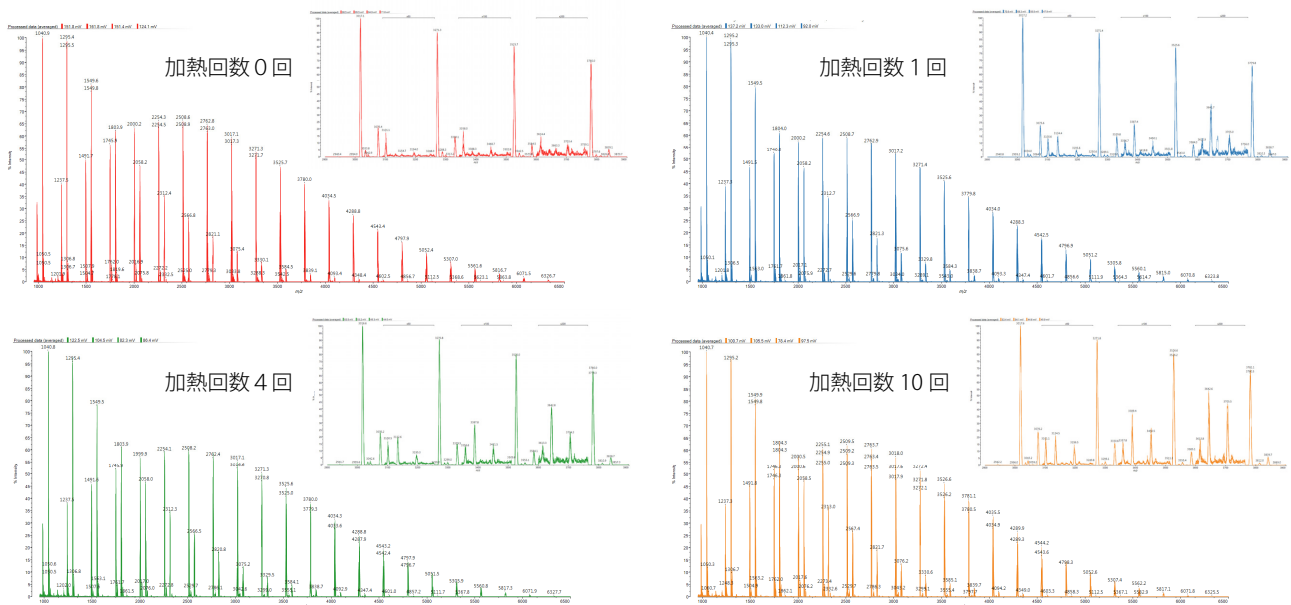
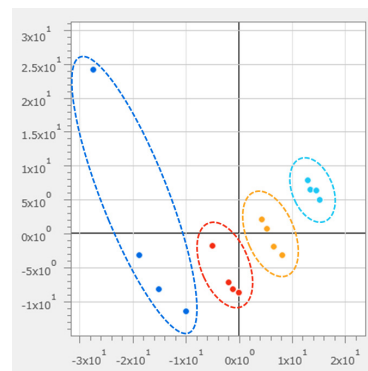
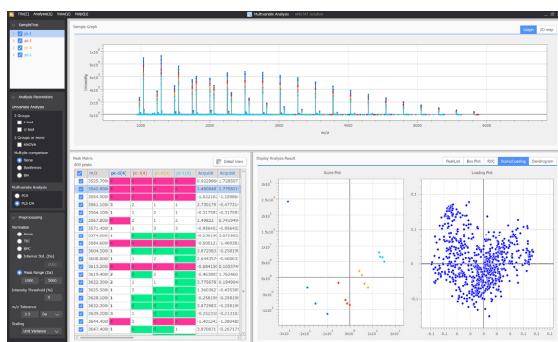


図3 溶解再沈処理後の汎用ポリエステル MS

■まとめ

卓上型 MALDI-TOF MS である MALDI-8020 と統計解析ソフト eMSTAT Solution によるポリマーの劣化解析を行い、迅速に有用な結果を得ることができました。劣化、あるいは異常成分は微量でもポリマーの物性に大きな影響を及ぼすことがあります。最小限の前処理と MALDI-8020 の性能は分子レベルの微細な変化をキャッチするための有効な手段と言えます。また、異常品特異的な成分を見出し、工程などのチェックをするために eMSTAT Solution は、簡易かつスムーズなソフトウェアとすることができます。



Score plot

図4 統計解析ソフトの解析画面(左)と Score Plot の拡大(右)

eMSTAT Solution は、株式会社 島津製作所の商標です。

株式会社 島津製作所

分析計測事業部
グローバルアプリケーション開発センター

初版発行：2019年1月

島津コールセンター ☎0120-131691
(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。