

# 合成高分子のマトリクス支援レーザー脱離イオン化法— 飛行時間型質量分析 (MALDI-TOF MS) 法による分析 (I)

化学技術部 化学材料チーム  
企画部 企画調整室

村 上 小枝子  
青 木 信 義

マトリクス支援レーザー脱離イオン化法—飛行時間型質量分析 (MALDI-TOF MS) は、主にタンパク質、ペプチドなど生体関連物質の一次構造解析などで利用が進んでいる。当センターには 2005 年に設置され、生体関連物質の分析のほか、合成高分子の構造解析や分子量測定に関する依頼試験などに利用されている。本稿では、工業製品の評価に対する MALDI-TOF MS 分析の有効性について検討するため、ゲル浸透クロマトグラフの検量線作成に用いられる種々の分子量の標準ポリスチレンやフッ素オイル、接着剤などの測定を行った結果について報告する。

キーワード：MALDI-TOF MS, 合成高分子, 構造解析

## 1 はじめに

マトリクス支援レーザー脱離イオン化法—飛行時間型質量分析 (MALDI-TOF MS) は、測定が高感度で、分子量数十万のタンパク質などについても、分子量や分子構造を高精度に解析することが可能であることから、主にタンパク質、ペプチドなど生体関連物質の一次構造解析などを中心に利用が進んでいる。MALDI 法は、マトリクスとそれによって分散された試料分子の微細な混合結晶の表面にレーザー光をパルス照射することで、試料分子をほとんど分解することなくソフトにイオン化する方法で、例えばペプチドには $\alpha$ -シアノ-4-ヒドロキシ桂皮酸、タンパク質にはシナピン酸や 2,5-ジヒドロキシ安息香酸 (DHB) などがマトリクスとして使用される<sup>1)</sup>。

合成高分子の多くは一般に生体高分子よりもイオン化しにくい、測定対象ごとにマトリクスやイオン化助剤が様々な工夫され、応用範囲が広がっている<sup>2,3)</sup>。

合成高分子の分子量測定によく用いられるゲル浸透クロマトグラフ (GPC) では、溶離液と試料の相互作用の影響を受けることや、測定結果として得られる分子量は分析対象試料とは異なる標準試料の分子量に換算した値であること、測定に数十分要することなどが課題である。MALDI-TOF MS では、先に述べたように各試料に適したマトリクスが必要であるが、測定で得られる分子量は換算分子量ではなく絶対分子量であり、測定は数分程度の短時間で終了し、測定データの分解能も非常に高いなどの利点がある。

当センターには 2005 年に設置され、生体関連物質の分析のほか、合成高分子の構造解析や分子量測定に関する依頼試験などに利用されている。

本稿では、GPC 測定用標準ポリスチレンおよびフッ素

オイルや接着剤などの合成高分子の測定について述べる。

## 2 実験

### 2.1 装置

MALDI-TOF MS には AutoFlex II (ブルカーダルトニクス社製、窒素レーザー (337 nm) 使用) を用いた。測定はいずれもリフレクターモード、ポジティブイオンモードで行った。測定用標準試料には、peptide calibration standard あるいは protein calibration standard I (ブルカーダルトニクス社製) を使用した。

### 2.2 材料

標準ポリスチレンは重量平均分子量 ( $M_w$ ) 1110, 4000, 9000, 19000 および 50000 を用いた。その他測定試料としてフッ素オイルと市販瞬間接着剤を用いた。

## 3 結果と考察

### 3.1 標準ポリスチレン (PSt) の測定

測定結果を図 1-1~4 に示した。マトリクスにはジスラノール、イオン化助剤にはトリフルオロ酢酸ナトリウム (NaTFA) を用いた<sup>2)</sup>。このとき試料分子は Na イオン付加体として検出される。スチレン単位の質量数である 104m/z の間隔でマスピークが観測され、試料は末端にブチル基付加したポリマー (●) と付加していないポリマー (▲) の混合物であることが確認できた。5 試料のうち  $M_w$  1110~19000 までは測定可能であったが、 $M_w$  50000 の試料は検出されなかった。5 試料を同重量濃度ずつ混合した系でも 1120~19000 は同時測定可能であった。

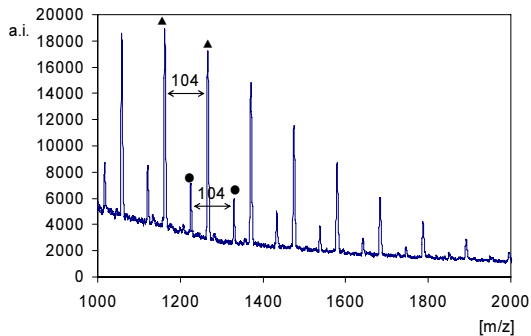


図 1-1 標準 PSSt ( $M_w$  1110) の MS スペクトル

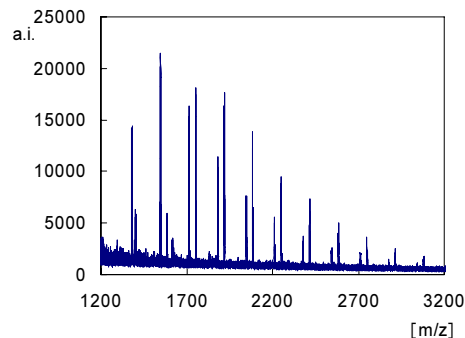


図 2 フッ素オイルの MALDI-TOF MS スペクトル

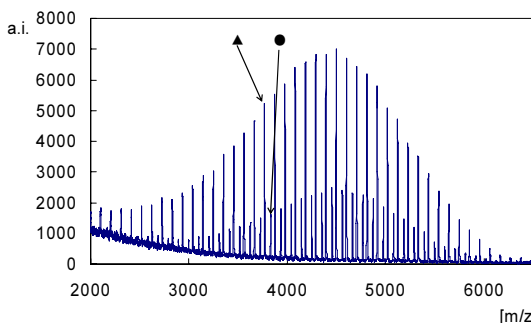


図 1-2 標準 PSSt ( $M_w$  4000) の MS スペクトル

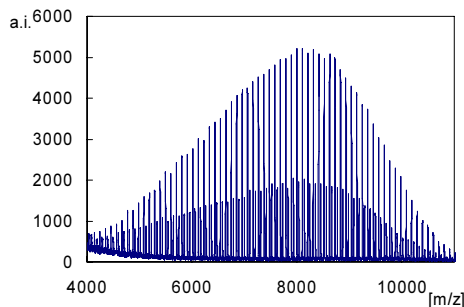


図 1-3 標準 PSSt ( $M_w$  9000) の MS スペクトル

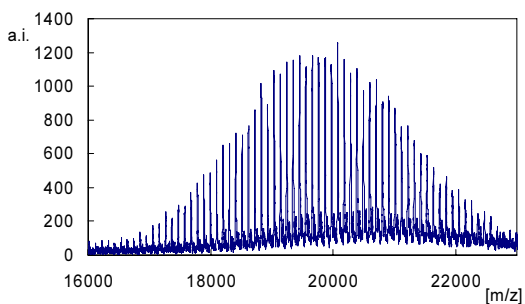


図 1-4 標準 PSSt ( $M_w$  19000) の MS スペクトル

### 3. 2 その他の合成高分子の測定

フッ素オイルの測定結果を図 2 に示した。マトリクスにはペンタフルオロ桂皮酸、イオン化助剤には硝酸銀を用いた<sup>3)</sup>。各質量数を持つ試料分子に銀イオンの 2 種の同位体 ( $m/z = 106.9$  (存在比 51.8%) 及び  $108.90$  (存在比 48.2%)) が付加し、これらは  $2 m/z$  間隔の 2 本のマスピークとして観測された。

図 3 に瞬間接着剤の測定結果を示した。マトリクスには DHB、イオン化助剤には NaTFA を用いた。 $125 m/z$  の間隔でマスピークが観測され、分子量解析からシアノアクリレートエチルエステルのオリゴマーであると推定できた。

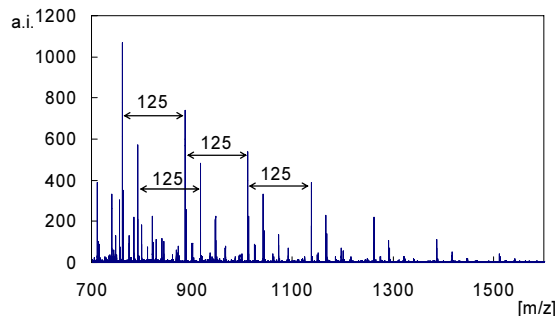


図 3 瞬間接着剤の MALDI-TOF MS スペクトル

## 4 まとめ

MALDI-TOF MS によるポリスチレンやフッ素オイル、接着剤など合成高分子の構造解析について述べた。他にこれまでポリエステル、ポリカーボネート、未硬化のフェノール樹脂等について測定を行った。各ポリマーの性質により測定手法に工夫が必要であり、高分子量 (標準 PSSt では  $M_w$  50000 以上) になると測定が困難であった。今後さらに測定事例を重ねて、研究支援や材料分析などに活用していきたいと考えている。

## 文献

- 1) 原田健一, 田口良, 橋本豊著; “生命科学のための最新マススペクトロメトリー”, 講談社, p.17~23 (2002).
- 2) 小林恒夫, 仲村仁浩, 打矢祐己, 吉田聡; DIC Technical Review, 8, 13-18 (2002).
- 3) A.Marie, S.Alives, F.Fournier, and J.C.Tabet ; *Analytical Chemistry*, 75, 1294-1299 (2003) .