

# 精密質量測定を利用した解析手法 — Kendrick Mass Defect (KMD)解析 —

近年、装置の進歩により高分解能質量分析法 (MS) が普及してきている。高分解能MSを利用することにより、複雑な混合物でも各成分を分離して検出できるようになるが、1つ1つのピークについて解析を行っていくのは長時間を要し、現実的ではない。効率よく解析を行うためにはマススペクトルの全体像を把握することが重要である。そこで、今回はマススペクトルの全体像を可視化する Kendrick Mass Defect (KMD) 解析を紹介する。

## KMD解析とは

ある化学組成を有する基準の単位を整数値に設定することで、その化学組成とは異なる部位 (末端基など) が存在する場合に生じるずれを利用して視覚的に解析する方法

### 計算式の一例

基準の繰り返し構造を  $\text{CH}_2$  とした場合

$$\text{KM} = \text{観測された質量} M \times 14.00000 / 14.01565$$

$$\text{KMD} = \text{KMの整数値 (NKM)} - \text{KM}$$

観測された質量Mのうち、繰り返し構造以外の質量を $\alpha$ とすると

$$M = (14.01565) \times n + \alpha$$

$$\text{KM} = \frac{14 \times n}{14.01565} + \frac{14.00000}{14.01565} \times \alpha$$

重合度はKMD この部分のみがKMDに反映されるに寄与しない

## KMD解析例①(シミュレーション)

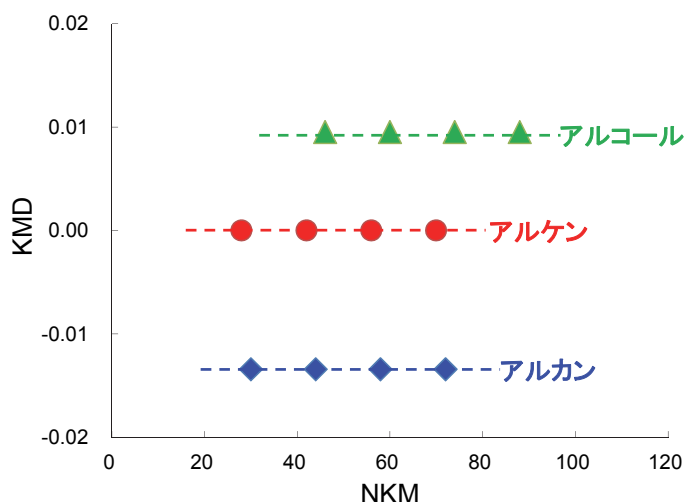
各化合物の精密質量(計算値)

炭素数	アルカン $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	アルケン $\text{C}_n\text{H}_{2n}$	アルコール $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$
2	30.04695	28.03130	46.04187
3	44.06260	42.04695	60.05752
4	58.07825	56.06260	74.07317
5	72.09390	70.07825	88.08882

↓  
× 14.00000 / 14.01565

各化合物のKM

炭素数	アルカン $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	アルケン $\text{C}_n\text{H}_{2n}$	アルコール $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$
2	30.01340	28.00000	45.99046
3	44.01340	42.00000	59.99046
4	58.01340	56.00000	73.99046
5	72.01340	70.00000	87.99046

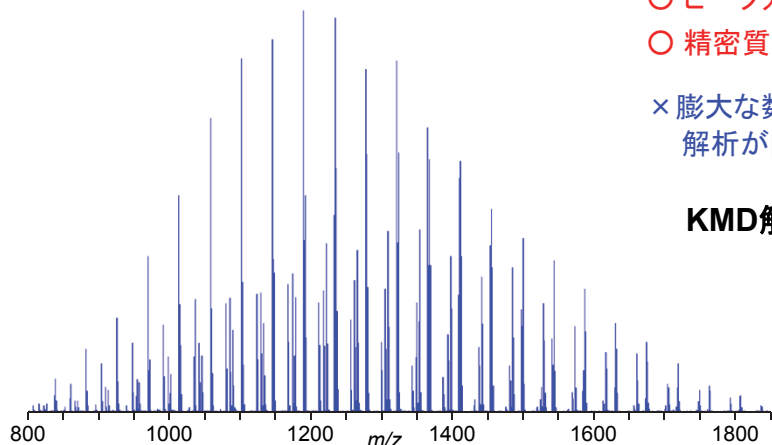


炭素数に関係なく、同系統の化合物のKMDは一定となる

## KMD解析例②(実際の測定結果)

試料: 界面活性剤混合物

### MALDI-MS測定結果



新規導入された高分解能MALDI-MSにより

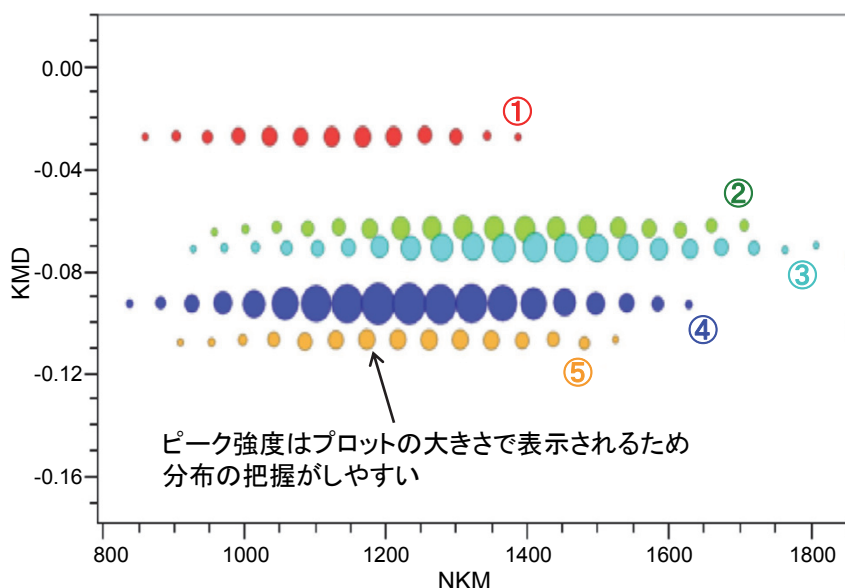
- ピーク分離能が向上
- 精密質量から組成情報が得られる

× 膨大な数のピークが観測されるため網羅的な解析が困難



KMD解析により全体像を把握する

### KMDプロット



ピーク強度はプロットの大きさで表示されるため分布の把握がしやすい

### 解析手順

- ・44Daのピーク間隔からポリエチレンオキサイドが推定
- ・基準を $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ としてKMDプロットを作成  
(44.02622 $\Rightarrow$ 44.00000)

- ①  $\text{C}_9\text{H}_{19}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{H}$
- ②  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{H}$
- ③  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_2\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{H}$
- ④  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_2\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{H}$
- ⑤  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_2\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{H}$

- ・ポリマーでは**同じ末端基**の化合物は**一直線に並ぶ**
- ・KMDプロットより、**末端基の異なる5種類**の成分が存在することが確認できる
- ・各成分の代表的なピークについて精密質量測定を行うことにより末端構造を決定することができる

KMD解析法を活用することにより、合成ポリマーの末端解析や劣化解析が可能となる。

さらに、オイルなどの不定形化合物やリグニンなどの天然高分子の構造解析に適用できる。