多価イオン検出高分解能マススペクトルを用いた Kendrick mass defect (KMD) プロットによる 高分子量ポリオールの末端構造解析

End-group characterization of high molecular weight polyols combining high resolution mass spectra by detection of multiple charge ion and Kendrick mass defect (KMD) plot

石塚圭*・Thierry N. J. Fouquet**・佐藤浩昭**・柿内俊文* Kei Ishitsuka, Thierry N. J. Fouquet, Hiroaki Sato, and Toshifumi Kakiuchi

分子量5,000を超える高分子量ポリオール (PPO)の末端構造を決定するために、Electrospray ionization (ESI) 法による多価イオン生成と、Orbitrap質量分析計により取得した高質量分解能マ ススペクトルを用いて、Kendrick mass defect (KMD)プロットによる末端構造解析フローを確 立した。検出する多価イオンをアンモニウムイオン付加分子のみに制御するために、ギ酸アンモニ ウムを添加した移動相条件を選択し、KMDプロット解析における煩雑さを抑えることに成功し た。取得した多価イオンマススペクトルを、Regular KMDプロット、Charge dependent KMD プロット、Resolution enhanced KMDプロット、Kendrick mass remainder (KMR)プロットと いった、複数のKMDプロットを組み合わせて解析フローを検討することで、各PPO混合物の末端 構造決定を行った。

We have established the process for characterization of high molecular weight polyols (PPO: Mn is over 5,000) utilizing Kendrick mass defect (KMD) combined multiple charging by electrospray ionization (ESI) and high-resolution mass spectra by Orbitrap mass spectrometer. The eluent condition with ammonium formate was selected in order to control the multiple charged ions to be detected only ammonium ion adducts. As a result, we succeeded in simplifying the KMD process. Each PPO was characterized by combining the multiple charged mass spectra with various KMD process such as Regular KMD plot, Charge dependent KMD plot, Resolution enhanced KMD plot, Kendrick mass remainder (KMR) plot.

*AGC株式会社 先端基盤研究所(kei.ishitsuka@agc.com) **産業技術総合研究所 機能化学研究部門(thierry.fouquet@aist.go.jp)

1. 緒言

ポリエーテルポリオール(以下、ポリオールと記述 する)は界面活性剤やポリウレタンの原料など、工 業製品に広く用いられている^[1]。代表的なポリオー ルとしては、エチレンオキシド (EO) やプロピレン オキシド(PO)が開環重合することにより得られる、 ポリエチレンオキシド (PEO) やポリプロピレンオ キシド(PPO)、その共重合体などが挙げられ、AGC 株式会社においてもいくつかの製品原料として用いら れている。代表的な例として、高耐久性変成シリコー ンであるエクセスターの原料として、PPOが用いら れている。エクセスターは、主に住宅向け接着剤用途 とシーラント用途として展開されており、PPOの分 子量分布や開始骨格などの末端構造をコントロールす ることにより、求められる樹脂の特性を発現させてい る。一般に、樹脂の分子量分布測定にはサイズ排除ク ロマトグラフィー (SEC) が汎用されるが^[2]、末端 構造など分子構造情報を取得することができない。材 料高分子の末端構造解析にはNMRや質量分析(MS) を用いることが多く^[3]、特にPEOやPPOはそのイオ ン化効率の高さから、マトリックス支援脱離イオン化 法 (MALDI) やエレクトロスプレーイオン化法 (ESI) 質量分析と組み合わせた分析法が好適とされ る [4]。

MALDI/MSは広い分子量範囲の試料をソフトにイ オン化・検出することができ、おもに1価イオンの分 子量情報を持ったマススペクトルとして検出される^[5]。 近年、高分解能タイプのMALDI spiral-飛行時間型質 量分析装置 (TOFMS) の開発により、試料の精密質 量情報を取得することが可能となった^[3]。特に、ポ リオールに代表される繰り返し単位を有する骨格の試 料において、取得されたマススペクトルから繰り返し 単位と付加イオンの質量を減算することにより、末端 構造の精密質量情報を取得することができる。一方 で、MALDI/MSは試料の分離機構(クロマトグラフ ィー)を有しないため、多成分系や異なる繰り返し単 位を有する混合試料の場合、マススペクトルから詳細 な構造解析が困難なケースがある。そのような混合系 試料において、MALDI spiral-TOFMSによる精密質 量測定とKendrick mass defect (KMD) プロット法 を組み合わせた、ポリオールの詳細構造解析が事例と して報告されている [6,7]。

KMDプロット法は、精密質量に基づいて構成成分 の元素分布を解析する手法であり、飽和炭化水素から の精密質量のずれ(mass defect)により有機化合物 の元素組成解析のために考案された^[8,9]。本手法で は、CH2単位の精密質量(R = 14.01565)をKendrick 質量(KM)と定義して、観測質量(m/z)を KMに変換する。

$$KM(R) = m/z \frac{round(R)}{R}$$
(1)

試料化合物に基準単位(CH₂)と異なる組成が含ま れていた場合、その化合物のKMは、整数値からのず れが生じる。このずれの値がKMDと定義される。

$$KMD(R) = round (KM(R)) - KM(R)$$
⁽²⁾

KMD値を縦軸に、観測質量(m/z)を横軸にした 二次元プロット図を作成することにより、試料中に含 まれる様々な化合物の化学組成の分布を散布図として 表現できる。さらに、KMの整数値を基準単位Rの整 数質量(round (R))で割った剰余は、Kendrick mass remainder (KMR)と定義される^[6]。

KMR(R)

$$= round (KM(R))$$

$$= round (R) floor - round (KM(R)) - round (R)$$
(3)

KMR値を横軸に、KMD値を縦軸に取ると、基準 単位が等しい試料において、末端構造毎にKMRプロ ット上の一つのプロットに集約できる。近年、KM の基準単位としてCH2ではなく対象となる試料の繰り 返し単位を基準としても同等の結果が取得されること が、佐藤により提唱された^[6]。それにより、ポリオ ールに代表される繰り返し単位を有する高分子の末端 解析に広く展開されることになった。本報では、 PPOの繰り返し単位である精密質量(R=58.0419) を基準単位として定義し、KMD並びにKMRプロッ ト法を活用する。

MALDI spiral-TOFMSによりポリオールの末端構 造決定を行う場合、質量分解能の制限やマスディスク リミネーションによる影響から、分子量3,000以下に 限られるという課題がある。エクセスターやポリウレ タンなどの原料には、分子量5,000以上のPPOが汎用 されており、MALDI spiral-TOFMSとKMDプロッ ト法を組み合わせた分析手法によって高分子量成分の 構造決定まで行うのは困難となる。一方、ESI法は MALDI法と同じく、ソフトなイオン化法であり、分 子イオン関連のマススペクトルが取得される。また、 ESI法では多価イオンの形成を促進することが知られ ている^[10]。多価イオンは、ポリマー分子量が電荷で 除算されるため、価数(z)が高い方が質量電荷比 (m/z)が低くなる。従って、理論上は高分子量ポリ オール試料であっても、zの高い多価イオンは低分子 領域に検出されることになる。分解能の低いESI法マ ススペクトルの場合、複数の多価イオンや同位体の情 報が分離されないため、化学構造解析にスペクトルを 読み解いて使用することが困難である。そこで、高い 質量分解能(最大10万程度)と質量精度を持つ、フー リエ変換型MSのOrbitrapを組み合わせた系での分析 が有効となる^[11]。しかし、分子量5,000を超える高分 子量混合試料の場合、ESI/Orbitrap-MSでも複数の 多価イオンが検出される。特に3価以上の多価イオン マススペクトルは、価数の重なりにより複雑になる。

本報においては、Orbitrap-MSを用いた液体クロマ トグラフィー (LC)/MS法により検出した多価イオン マススペクトルに対し、Regular-KMDプロット、 Charge dependent-KMDプロット、Resolution enhanced KMDプロット、Kendrick mass remainder (KMR) プロットを組み合わせた解析フローを確立し ^[12]、高分子量PPO混合試料の末端構造解析を行う。

2. 実験方法

2.1. 試料

以下のAGC製高分子量PPOを用いた。

- ・水開始PPO (Mn=5,500)
 末端構造の組成式:HO,H
- ・ブタノール開始PPO (Mn=5,000)
 末端構造の組成式: C₄H₉O, H
- ・グリセロール開始PPO (Mn=5,000)
 末端構造の組成式: C₃H₇O₃, H

なお、多価イオンマススペクトルによる末端構造解 析手法の検討には、上記3試料の混合マススペクトル を用いて検討した。以降、このスペクトルを「混合試 料のマススペクトル」と称する。また、混合試料のデ ータにおける各開始骨格成分を、ここではシリーズと 称する。

2.2. 装置

液体クロマトグラフとしてThermo Fisher Scientific 社製UltiMate 3000を、質量分析計としてThermo Fisher Scientific社製Q Exactiveを使用した。 KMDプロット解析には、Fouquet が構築したマクロ 有効エクセルソフト"Kendo ver. 2.0"を用いて行った。

2.3. 分析条件の検討

高分子量PPOの末端構造解析手法開発にあたり、 グリセロール開始PPO ((C₃H₇O₃, H)-PPO, Mn= 5.000)を測定試料として付加イオンを制御する移動 相条件の検討を行った。はじめに、溶離液、溶解液共 に、10 mMギ酸水溶液/メタノール/2-プロパノール =30/35/35 vol%を用いて試料を測定した。取得した ESI法マススペクトルをFig. 1Aに示す。複数の多価 イオンと、強度の高い1価イオンが検出された。この マススペクトルを、2価のCharge dependent - Resolution enhanced KMDプロット (3.3.に詳細を記述) にデータ変換したところ、[M+2H]²⁺や[M+2NH₄]²⁺ など、複数種の付加イオン体が検出されることを確認 した(Fig. 1B)。混合試料や価数の大きい多価イオン のKMDプロット解析を行うにあたり、複数種の付加 イオン体が検出されることで、試料の末端構造決定が 困難となる。そこで、アンモニウム付加体のイオンを 選択的に生成させるため、ギ酸水溶液を10 mMギ酸 アンモニウム水溶液に変更した。ギ酸アンモニウム水

溶液に変更後のESI法マススペクトルをFig. 1Cに、2 価のCharge dependent - Resolution enhanced KMDプロットにデータ変換した結果をFig. 1D示す。 ギ酸アンモニウム水溶液に変更することで、アンモニ ウム付加体のグリセロール開始PPOイオンのみ検出 されることを確認した。従って、溶離液、溶解液条件 は付加イオンをアンモニウムイオンのみに制御するこ とが可能な、10 mMギ酸アンモニウム水溶液/メタノ ール (MeOH)/2-プロパノール (IPA) =30/35/35 vol%とした。

分離カラムにはShodex社製Asahipak GF-310 HQ (5 μ m、7.5 mm × 300 mm)を用いてサイズ排除 モードで試料溶液を通液した。試料濃度は先述した溶 解液で0.1 w/v%に調整し、注入量3 μ l、流速0.5 ml/ minで測定した。オーブン温度は40 ℃に設定した。 検出器として質量分析計を使用した。アンモニウムイ オン付加分子を検出するため、イオン化法はESI(+) を用いた。設定質量分解能は70,000、取り込み質量範 囲はm/z 300~3,000に設定した。





Fig. 1 ESI mass spectra and KMD plots of (C₃H₇O₃, H)-PPO infused with A, B, formic acid and C, D, ammonium formate.

3. 実験結果及び末端構造解析 フローの検討

3.1. 多価イオンプロット群の同位体分裂

混合試料のマススペクトルをFig. 2Aに、式(1)、 (2)の計算処理に沿って取得されたKMDプロット (Regular KMDプロット)をFig. 2Bに示す。Fig. 2A において、m/z=2,000~2,850に2価イオンが、m/z= 2,000以下に3価以上の複数種の多価イオンマススペク トルが検出された。また、3価以上の多価イオンは、 他の価数イオンのマススペクトルと重なるため、マス スペクトルをそのまま読み解いてシリーズを分離する ことは困難である。Fig. 2Bにおいて、2価イオンに対 応するm/zの範囲には、2つのプロット群が、3価では 3つのプロット群が確認された。4価以上のm/z範囲に おいても、価数に応じてプロット群が分布している。 このような、価数に応じたプロット群の分布に関し て、現象理解のための例を以下に示す。

アンモニウムイオン付加ブタノール開始PPO ((C₄H₉O, H)-PPO) 分子(繰り返し単位の精密質量R = PO (58.0419)、繰り返し単位数n=80、モノアイ ソトピック質量:4735.46)の1価~4価、¹²C、¹³C₁~ ¹³C₈の*m*/z値と、これら多価イオンに対応するKMD (R=PO) 値をTable 1に示す。それぞれの価数にお ける同位体イオンのm/z値とKMD(PO) 値の色は対 応している。1価イオンでは、電荷状態z=1であるた め、観測m/z値=試料の質量Mとなる。2価以上の多 価イオンのm/z値は価数に応じて質量mが除算される ため、価数が大きくなるにつれてm/zの値も小さくな る。また、同位体イオンのm/z間隔も1/zとなり小さく なる。各価数のKMD (PO) に注目すると、価数に応 じて同位体イオンのKMD値が-0.5~0.5の範囲で分裂 していることが確認された。これは、同位体間隔が 1/2であることに起因する。従って、価数に応じた数 だけプロット群が分布される現象は、同位体ピークの 分裂と説明された。なお、分裂した各プロット群に は、それぞれ3種のPPOシリーズが含まれているた め、Regular KMDプロットに変換しただけではシリ ーズ分離はされない。

ここでは、より複雑な多価イオンマススペクトルで も各シリーズの末端構造解析が可能であることを示す ため、他の価数イオンマススペクトルの重なりが顕著 にみられる4価イオンを用いて、KMDプロット解析 手法の開発を行う。Fig. 2Bの4価イオンに注目すると、 4つの同位体プロット群に分裂しており、他の価数イ オンとの重なりが生じていない同位体プロット群が2 つ確認された。マススペクトル上では他の価数イオン と分離が困難であったが、Regular KMDプロット上 で同位体プロット群が分裂することを利用し、他の価 数と重ならないプロット群を選択して解析を進めるこ とで4価イオンのみの末端構造解析を進めることが可 能となる。





Fig. 2 A, ESI mass spectra and B, Regular KMD plot of the samples.

Table 1 m/z and Regular KMD lists of (C₄H₉O, H)-PPO (Repeat units n = 80, ammonium formate adduct)

	m/z				
	1価	2価	3価	4価	
$^{12}C(=^{13}C_0)$	4735.46	2367.73	1590.51	1197.39	
¹³ C ₁	4736.46	2368.23	1590.84	1197.64	
¹³ C ₂	4737.46	2368.73	1591.18	1197.89	
¹³ C ₃	4738.47	2369.23	1591.51	1198.14	
¹³ C ₄	4739.47	2369.73	1591.85	1198.39	
¹³ C ₅	4740.47	2370.24	1592.18	1198.64	
¹³ C ₆	4741.48	2370.74	1592.51	1198.89	
¹³ C ₇	4742.48	2371.24	1592.85	1199.15	
¹³ C ₈	4743.48	2371.74	1593.18	1199.40	
	KMD (PO)				
	1価	2価	3価	4価	
$^{12}C(=^{13}C_0)$	-0.04	-0.02	-0.36	0.47	
¹³ C ₁	-0.04	0.48	0.31	0.22	
¹³ C ₂	-0.04	-0.02	-0.03	-0.03	
¹³ C ₃	-0.05	0.48	-0.36	-0.28	
¹³ C ₄	-0.05	-0.02	0.30	0.47	
¹³ C ₅	-0.05	0.47	-0.03	0.22	
¹³ C ₆	-0.05	-0.03	-0.37	-0.03	
¹³ C ₇	-0.05	0.47	0.30	-0.28	
¹³ Co	-0.06	-0.03	-0.03	0.47	

3.2. シリーズ分離

Fig. 2Bから、他の同位体プロットと重ならない4価 イオン同位体ブロット群2つ(¹³C_{4n+1}と¹³C_{4n+3}(n= 0,1,2…))のみを抽出し、KMDプロット解析を進め た。4価イオンの2同位体プロット群を抽出したRegular KMDプロットをFig. 3Aに示す。このままシリー ズ分離の計算処理を行うと、同位体による分裂とシリ ーズ分離の判別が困難になるため、分裂した同位体プ ロット群を価数に応じて1つに集約する以下の計算処 理を行った。

$$KM(R,Z) = Z m/z \frac{round(R)}{R}$$
(4)

$$KMD(R,Z) = round (KM(R,Z)) - KM(R,Z)$$
(5)

上記計算処理により取得されたKMDプロットを、 Charge dependent-KMDプロットと定義する^[7]。抽 出した任意の価数イオンの各m/zに関して、KMに価 数と同じ係数(Z)を乗算する。そのKMを用いて KMDを導くことで、Charge dependent-KMDを求 めることができる。ここでは、4価イオンのCharge dependent-KMDを求めるため、Z=4を係数とした KMD (PO,4)を求めた。抽出した2同位体プロット 群のCharge dependent-KMDプロット (PO,4) を Fig. 3Bに示す。同位体プロット群は集約され、1つの プロット群として表示された。ここでも現象理解のた め、1例としてブタノール開始の4価のアンモニウムイ オン付加体PPOイオン (n=80、モノアイソトピック 質量:1197.39)のKMD (PO,1)と、KMD (PO,4)を Table 2に示す。Regular KMDでは4値に分かれてい たKMDは、Charge dependent-KMDで集約される ことが確認された。

Fig. 3Bでは4価イオンの混合試料がシリーズに関わ らず集約されているため、ここから末端構造情報を抽 出することは困難である。そこで、同位体プロットを 集約したままシリーズを分離する手法である、 Charge dependent - Resolution enhanced KMD プロット法を導入した。Resolution enhanced KMD は、基準単位として設定している値Rを、任意の整数 値(Divisor=X)で除算して取得されるKMにより導 き出され、各シリーズのプロット分離能を向上させる ために用いられる。

$$KM(R,Z,X) = Z m/z \frac{round (R/X)}{R/X}$$
(6)

KMD(R,Z,X) = round (KM(R,Z,X)) - KM(R,Z,X)(7)

Resolution enhanced KMDによる各シリーズのプ ロット分離能向上の現象理解のため、**Table 3**に例を 示す。本試料と同様の開始骨格を持つ3種のPPO(n= 10、付加イオン無、1価イオン)に関して、モノアイソ トピック質量をRegular KMD、Resolution enhanced KMDにデータ処理した。KMD (PO,1,1)では、各シ リーズがほぼKMD=0にプロットされるのに対し、 KMD (PO,1,115)では、各シリーズの分離能が向上 していることが確認される。これは、各シリーズの KMD値がDivisorの増減に伴って固有の数ずつ変化し ながら、-0.5~0.5の範囲をループするためである^[12]。 シリーズを分離するのに適したDivisor=Xの値は、 解析する各シリーズの精密質量に基づいて決定される ため、多くのケースではソフト上で様々なXを入力し て、プロット分離能を確かめることになる。

この計算処理を、Charge dependent-KMDと複合 的に用いることで、多価イオンにおけるシリーズ分離 能を向上させた、Charge dependent- Resolution enhanced KMDを取得することが可能となる。Fig. 3B で取得されている4価イオンのプロット群に対して、 ここでは任意のDivisorを X=115と設定して取得さ れたCharge dependent- Resolution enhanced KMD プロット (PO,4,115) を**Fig. 3C**に示す。**Fig. 3C**にお いて、末端構造に違いに応じて3つのシリーズに分離 したことを確認した。



(B) Filtered Charge dependent KMD plot



(C) Filtered Charge dependent - Resolution enhanced KMD plot



Fig. 3 Filtered KMD plot process of the ion series at charge state 4+. A, Regular KMD plot and B, Charge dependent KMD plot C, Charge dependent - Resolution enhanced KMD plot.

Table 2 m/z and Regular KMD, Charge dependent-KMD li-
sts of (C_4H_9O , H)-PPO (Repeat units n = 80, ammo-
nium formate adduct, charge state 4+)

	m/z	KMD (PO,1)	KMD (PO,4)
$^{12}C (= ^{13}C_0)$	1197.39	0.47	-0.10
¹³ C ₁	1197.64	0.22	-0.10
¹³ C ₂	1197.89	-0.03	-0.11
¹³ C ₃	1198.14	-0.28	-0.11
¹³ C ₄	1198.39	0.47	-0.11
¹³ C ₅	1198.64	0.22	-0.11
¹³ C ₆	1198.89	-0.03	-0.12
¹³ C ₇	1199.15	-0.28	-0.12
¹³ C ₈	1199.40	0.47	-0.12

End-group	<i>m/z</i> (¹² C)	KMD	KMD			
	. ,	(PO,1,1)	(PO,1,115)			
C ₄ H ₁₀ O	654.49	-0.02	0.24			
H₂O	598.43	0	0.32			
C ₃ H ₈ O ₃	672.47	0.02	-0.37			

Table 3 *m/z* and Regular KMD, Charge dependent - Resolution enhanced KMD of each end-group (Repeat units n = 10, no adduct ion, charge state 1+)

3.2. 末端組成計算値との照合解析

KMDプロット法による末端構造決定には、KMR プロットを用いて各末端構造を集約し、計算値と照合 解析することが効果的である。KMRは先述の式(3) で定義されるが、解析したい多価イオンの電荷状態を 乗算した計算処理を行わなければ、KMD値が分裂 し、KMRプロット上では集約されない。また、前節 でシリーズ分離を行ったCharge dependent- Resolution enhanced KMD の各係数を反映させることで、 KMRプロットにおいて各シリーズの末端構造を集約 することが可能となる。以下に、KMR(R,Z,X)の計 算処理を示す。

$$KMR(R, Z, X) = round (KM(R, Z, X)) - round (R) floor \frac{round (KM(R, Z, X))}{round (R)}$$
(8)

KMRプロットは縦軸がKMDであるため、前節ま での価数と同じ係数Z、Divisor Xを用いることで、 KMRプロット上でも同位体分裂を起こさず、シリー ズを分離し、末端構造に基づく情報のみ抽出すること ができる。ここでは、Regular KMDプロットにおい て抽出した4価イオンに対して、Z=4、X=115を設 定し、KMR (PO,115,4)を導き出し、各候補末端構 造の計算プロットと照合した。Fig. 4にそのKMRプ ロット (PO,4,115)を示す。 各シリーズのKMRプロ ットと計算プロットは合致している。従って、本解析 法により分子量5,500程度のポリオール混合試料にお いて、4価イオンを用いて各シリーズの末端構造を決 定することが可能であると示された。

ただし、本解析法ではRegular KMDプロットにお



Fig. 4 KMR plot (PO,4,115) of the samples.

いて、同位体プロット群の分裂を利用して2/4の同位 体マススペクトルのみKMDプロット解析を行ったた め、KMRプロットにおける同位体情報も1/2となっ ている点に留意する必要がある。

4. 総括

ESI法による多価イオン生成とOrbitrap質量分析計 による高質量分解能なマススペクトルを用いて、高分 子量PPO混合試料のKMDプロット法による末端構造 解析フローを確立した。検出する多価イオンをアンモ ニウムイオン付加分子のみに制御するため、溶離液・ 溶解液としてギ酸アンモニウム水溶液を用いた。取得 したPPO混合試料 (Mn~5,500)のマススペクトルを、 様々なKMD解析を組み合わせることで、各シリーズ の末端構造決定を行った。以下に、確立した多価イオ ンの末端構造解析の流れを示す。

- ①Regular KMDプロットに変換し、分裂した同位体 プロット群のうち他の価数イオンと重なっていない プロット群を抽出する。
- ②抽出した成分を、Charge dependent KMDプロット法により同位体分裂を抑制し、さらにResolution enhanced KMDプロット法により各シリーズを分離する。
- ③抽出した成分を②で設定した電荷係数Z、Dixisor Xを用いたKMR(R,X,Z)プロットへとデータ処理 する。ここで、候補組成計算値のKMRプロットと 照合することにより、各シリーズの末端構造を決定 する。

本解析フローはエクセスターなどの高分子量PPO のみならず、ESI法でイオン化される高分子量ホモポ リマー混合試料の末端構造解析への活用も期待できる。

—参考文献—

- [1] 和田 浩志, 超高純度・高分子量ポリエーテルポリオールの開
 発と応用展開, 日本接着学会誌, 40 No.6 (2004) 270-274
- [2] S. Mori, HG. Barth, "Size Exclusion Chromatography", (1999) Springer, Berlin.
- [3] 大谷 肇, 質量分析法によるポリマーキャラクタリゼーション, ネットワークポリマー, 32 No. 4 (2011) 219-227
- [4] L. Charles, MALDI of synthetic polymers with labile endgroups, Mass Spec Rev. 33 (2014) 523-543
- [5] 奥野 昌二, 福尾 剛志, 荒川 隆一, ポリエチレングリコールの DIOSマススペクトルにおけるカチオン化剤の影響, J. Mass Spectrom. Soc. Jpn. 53 No. 5 (2005) 265-269
- [6] 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 (2014) 1346-1355
- [7] T. Fouquet, R. Cody, Y. Ozeki, S. Kitagawa, H. Ohtani, and H. Sato, On the Kendrick Mass Defect Plots of Mul tiply Charged Polymer Ions: Splits, Misalignments, and How to Correct Them, J. Am. Soc. Mass Spectrom. 29 (2018) 1611-1626
- [8] E. Kendrick, A Mass Scale Based on CH₂ = 14.0000 for High Resolution Mass Spectrometry of Organic Compo unds, Ana. Chem. 35 (1963) 2146-2154
- [9] C. Hughey, C. Hendrickson, R Rodgers, A. Marshall, and K. Qian, Kendrick Mass Defect Spectrum: A Compact Visual Analysis for Ultrahigh-Resolution Broadband Mass Spectra Anal. Chem. 73 (2001) 4676-4681
- [10] T. Nohmi, J. Fenn, Electrospray Mass Spectrometry of Poly (ethylene glycols) with Molecular Weights up to Five Million, J Am Soc. 114 (1992) 3241-3246
- [11] S. Eliuk, A. Makarov, Evolution of Orbitrap Mass Spectrometry Instrumentation, Annual Review of Analy tical Chemistry 8 (2015) 61-80
- [12] K. Ishitsuka, T. Kakiuchi, H. Sato, T. Fouquet, An arsenal of tools based on Kendrick mass defects to process conge sted electrospray ionization high - resolution mass spe ctra of polymers with multiple charging, *Rapid commu nications in Mass Spectrometry.* 34 (2020) Issue S2
- [12] 佐藤 浩昭, 中村 清香, T. Fouquet, 精密質量分析法によるポ リマーの成分マッピング技術, ぶんせき, **529** (2019) 11-18