

国立研究開発法人 産業技術総合研究所
計量標準総合センター 標準物質分析成績書

標準物質

NMIJ RM 5009-a
No. +++

ポリスチレン 8500

Polystyrene 8500

本標準物質は、ISO 17034 及び ISO/IEC 17025 の要求事項に適合するマネジメントシステムに基づき生産された単分散のポリスチレンであり、主に高分子の分子量分布測定の精度管理、及び装置の校正と妥当性確認に用いられる。

【参考値】

本標準物質の数平均分子量 M_n の参考値は以下の通りである。参考値の不確かさは、合成標準不確かさと包含係数 $k=2$ から決定された拡張不確かさであり、約 95% の信頼の水準をもつと推定される区間を示す。

	参考値	拡張不確かさ
数平均分子量 M_n	8570	190

【参考値の決定方法】

本標準物質の参考値は、マトリックス支援レーザー脱離・イオン化-飛行時間型質量分析法 (MALDI-TOFMS) によって求めた各重合度成分のピーク強度に対して質量差別効果 (mass discrimination effect) の補正をして求めた物質質量分率 (モル分率) と、原子量表から計算した分子量とから決定したものである。なお、質量差別効果の補正には重合度の指数関数で表現される補正モデルを採用し、質量比混合法によって調製した単分散ポリスチレン混合試料の MALDI-TOFMS スペクトルからその妥当性を評価した後、実験的に決定した補正モデルの係数により物質質量分率を決定した (付属資料参照)。

【有効期限】

本標準物質の有効期限は、未開封で下記の保存条件のもとで 2021 年 3 月 31 日である。

【形状等】

本標準物質は白色粉末である。約 0.3 g が褐色ガラス瓶に封入されている。

【均質性】

小分けした 320 瓶の試料から等間隔に 10 瓶を取り出し、SEC クロマトグラムを紫外吸収検出器で測定した後、クロマトグラム間の一致因子 (Match Factor) を計算し、その分散分析により均質性を評価した。一致因子の瓶間の変動に有意差が見られず均質であることを確認した。

【保存に関する注意事項】

本標準物質は、密栓し 5 °C から 35 °C で遮光して保存する。

【使用に関する注意事項】

研究以外の目的には使用しないこと。試料廃棄の際には、廃棄物の処理及び清掃に関する法律を遵守すること。

【取り扱いにおける注意事項】

安全データシート (SDS) を参考にして取り扱うこと。

【製造等】

本標準物質はスチレンをモノマー、開始剤を sec-ブチルリチウムとしてリビングアニオン重合によって合成されたものである。合成、及び原料の調製は京都大学工学研究科高分子化学専攻高分子物性講座によって行われ、瓶詰めは (独) 産業技術総合研究所が行った。

【参考情報】

質量差別効果のため MALDI-TOFMS により本標準物質を測定しても参考値が得られるとは限らない。観測される M_n 値は測定条件によるが、本標準物質の開発においては参考値よりも 300 から 400 程度低い数平均分子量が得られている。

参考情報として重量平均分子量 M_w の値を挙げる。ただし、本 M_w 値と参考値とから計算される多分散度 M_w/M_n は若干小さい可能性があるので注意が必要である。

	値
重量平均分子量 M_w	8670

また、補正を行わずに MALDI-TOFMS により本標準物質を測定した場合には、観測される数平均分子量 M_n は本標準物質の参考値よりも 300 から 400 程度低い値となることが確認されている (質量差別効果)。

【生産担当者】

本標準物質の生産に関する技術管理者は衣笠晋一、生産責任者は衣笠晋一、値付け担当者は衣笠晋一、及び川崎文子である。

【情報の入手】

本標準物質に関して参考値の変更等、重要な改訂があった場合、下記ホームページから「標準物質ユーザー登録」を行った購入者に通知する。なお、本標準物質に関する技術情報は、下記連絡先より入手できる。

【分析成績書の複製について】

本分析成績書を複製する場合は、複製であることが明瞭にわかるようにしなければならない。

2020年4月1日

国立研究開発法人 産業技術総合研究所
理事長 石村 和彦

本標準物質に関する質問等は以下にご連絡ください。

国立研究開発法人 産業技術総合研究所 計量標準総合センター
計量標準普及センター 標準物質認証管理室
〒305-8563 茨城県つくば市梅園 1-1-1

電話：029-861-4059、ファックス：029-861-4009、ホームページ：<https://unit.aist.go.jp/qualmanmet/refmate/>

改訂履歴

2015.04.01 組織名称等の変更に伴い、関連する記載内容を変更した。

付属資料

質量差別効果の補正法

【緒言】

MALDI-TOFMS では、イオン化効率、飛行イオンの安定性、及び検出器感度の質量依存性などが原因で分子量が高い成分ほど検出効率が減少する”質量差別効果 (mass discrimination effect)”が知られている。したがって、ピーク強度の分率を物質分率に変換し、さらに物質分率から平均分子量を算出するためには何らかの補正法が必要となる。そこで、本標準物質の物質分率、及び平均分子量を決定するため、質量差別効果を補正するモデルを新たに提案した。ここでは、単分散ポリスチレン (以下、PS と略) の混合試料を調製し、MALDI-TOFMS 実験から補正モデルの妥当性の評価方法、及びモデルの妥当性の評価結果を示した。合わせて補正モデルを用いた物質分率などの決定法を示した。

【補正モデル】

質量差別効果を補正するモデルとして、ある基準となる重合度 i_0 成分の検出確率 p_0 に対して重合度 i の検出確率 p_i が式(1)のような指数関数の形で与えられるモデルを仮定した：

$$\frac{p_i}{p_0} = \exp[-a(i - i_0)] \quad (1)$$

ここで a は補正係数であり重合度によらない定数と仮定した。この式は現象論的なものであり、補正係数 a は、レーザーパワー、検出イオン強度、ポリマーに対するマトリックス試薬、又はカチオン化試薬の量比などの実験条件に依存すると考えられ、その値は標準物質の値づけと同じ実験条件下で決める必要があると考えられる。なお、式(1)は米国の NIST が Taylor 展開の線形関数としたのに対して指数関数とした式である[1]。

【補正係数 a の実験的な決定方法】

補正係数 a を実験的に決めるため、平均分子量が異なる 2 つの単分散 PS を一定の混合質量比で混合し、その MALDI-TOFMS スペクトルを測定した後、次式より決定する：

$$\frac{A_k}{A_0} = \frac{W_k}{W_0} \times \frac{\sum_i s_{i0} M_i \exp(a \cdot i)}{\sum_i s_{ik} M_i \exp(a \cdot i)} \quad (2)$$

ここで、 A_0 と A_k はそれぞれ PS 試料 0 と PS 試料 k の観測された総ピーク強度、 W_0 と W_k は混合した際の各質量(あるいは、測定溶液中の各質量濃度)、 s_{i0} と s_{ik} は実験値であり各単分散 PS 内での重合度成分 i のピーク強度の面積分率、及び M_i はその分子量である。 a 以外の量は実験的に決定できる量なので、実測データを代入することで式(2)から a を決定できる。繰返し測定の結果得られた a の平均と繰返しの標準偏差は、

$$a = 0.0327 \pm 0.0050$$

である。

【補正モデル妥当性評価】

当該補正モデルの妥当性を評価するために、(1) MALDI-TOFMS 測定の妥当性、(2) 補正係数 a の妥当性、及び (3) 質量比混合法のトレーサビリティについて検討した。

(1) MALDI-TOFMS 測定の妥当性

スペクトルから直接計算される“見かけの”数平均分子量 $M_{n,app}$ の値、及び“見かけの”多分散度 $M_w/M_{n,app}$ (多分散度が大きいほど分子量分布の幅が広がる) の妥当性を評価するために、他機関と測定比較を実施した。MALDI-TOFMS の経験が深い国内の 2 つの機関に候補標準物質の MALDI-TOFMS 測定を依頼し、得られたスペクトルから算出した平均分子量と多分散度の結果を表 1 に示す：

[1] Guttman, C.M.; Flynn, K.M.; Wallace, A.J.; Kearsley, A.J. *Macromolecules* 2009, **42**, 1695-1702.

表1. 候補標準物質の見かけの平均分子量値と多分散度

機関名	$M_{n,app}$	$M_{w,app}$	$M_{w,app}/M_{n,app}$
NMIJ	8250±160	8360±160	1.013±0.002
機関 H	8320±100	8460±80	1.019±0.002
機関 A	8440±50	8560±40	1.0143±0.0003

(なお、±の後の数値は、測定の際のばらつきを表す。)

分子量分布の幅を表す多分散度 $M_{w,app}/M_{n,app}$ は若干小さくなる (分布が狭くなる) 傾向にあるものの、不確かさを考慮すると見かけの平均分子量値は一致している。

(2) 補正係数 a の妥当性評価

補正係数 a の妥当性は、①平均分子量が異なる種々の単分散 PS の組み合わせ、又は種々の混合質量比の PS 混合試料について得られた係数 a の値が定数であるかどうか、②他の認証標準物質の MALDI-TOFMS 測定を行い、補正モデルで得られた平均分子量と多分散度とが認証値と一致しているかどうかの2点で評価した。

(2-①) 定数としての係数 a の評価

係数 a の妥当性を検証するため、種々の PS 混合試料について MALDI-TOFMS スペクトルを測定し、係数 a を算出した。図1にそのスペクトルの例を示す。図2に種々の PS の組み合わせ、又は混合比で得られた係数 a の値を示す。変動は大きいものの、不確かさの範囲内では係数 a は定数とみなすことができる。

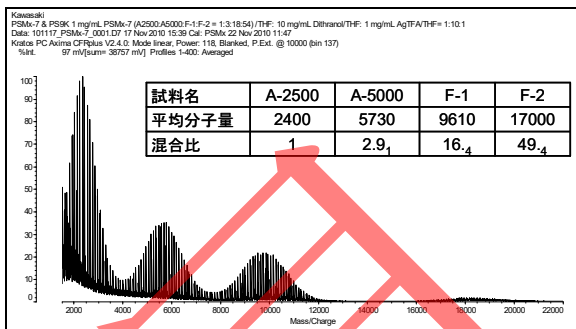


図1. 4つの単分散 PS を混ぜた PS 混合試料の MALDI-TOFMS スペクトル

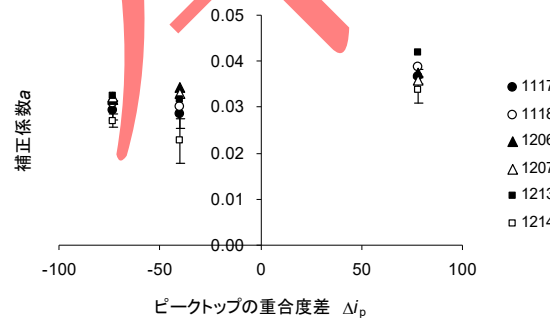


図2. 異なった組み合わせ、又は異なった混合質量比から求めた係数 a の値

(2-②) 米国 NIST が供給する認証標準物質 SRM2881 の MALDI-TOFMS スペクトルを測定し、当該補正係数 a を用いて得られた平均分子量と多分散度を SRM2881 の参考値と比較した。その結果を表2に示す。平均分子量は不確かさの範囲で一致することが分かった。

表2. NIST SRM2881 の参考値と測定値(補正)との比較

	数平均分子量 M_n	重量平均分子量 M_w	多分散度 M_w/M_n
参考値	8770	9006	1.026
測定値	8771±160	8853±160	1.017±0.002

(なお、±の後の数値は、測定の際のばらつきを表す。)

(3) 混合質量比のトレーサビリティ

PS 混合試料を調製する際の、①秤量のトレーサビリティ、②調製時の秤量精度、及び③単分散 PS の PS としての純度が補正係数 a に及ぼす影響について検討した。

(3-①) 秤量のトレーサビリティ

秤量に使用した天秤は品質システムの下で定期的に校正されたものであり、秤量計測自体のトレーサビリティは確保されているものとした。

(3-②) 秤量の精度

秤量の精度については、多段の希釈過程が入るため、精度は相対的に最大でも数%であり混合比 W_i/W_0 に対して最大で 5% 程度の不確かさをもたらすと推定された。しかしながら、混合比の不確かさは係数 a に数%の不確かさをもたらすものの測定由来の不確かさ (15%) に比べて小さく、参考値の不確かさにはほとんど影響しないことが分かった。

(3-③) 単分散 PS の純度

単分散 PS のポリスチレンとしての純度も秤量と同じように係数 a の値に影響を与える。しかし、使用した東ソー(株)製の単分散 PS はこれまで多数の実験に使用した経験から、ポリスチレン以外の不純物は 1% 以下と考えられ、結果的に純度は係数 a の不確かさにほとんど寄与しない。なお、単分散 PS は標準試料として供給されているが、その公称平均分子量値はスペクトルの重なりを避ける目安としては重要であるが、式(2)から分かるように補正係数 a の値付けそのものには必要がない。

【物質質量分率と平均分子量の決定法】

図2に示した係数の a の全平均値を用いて、MALDI-TOFMS ピークの面積分率 s_i から物質質量分率 x_i を式(3)にしたがって決定した：

$$x_i = \frac{s_i \exp(a \cdot i)}{\sum_i s_i \exp(a \cdot i)} \quad (3)$$

ここで i は重合度である。また、数平均分子量 M_n は定義式(4)により決定した：

$$M_n = x_i M_i \quad (4)$$

【以上】