

報 文

2種類のカラムを用いた LC-ESI-MS スペクトルを結合させた 擬似二次元クロマトグラムによるポリマー分析

久富 広隆¹, 西本ゆかり², 小澤 智行³, 川崎 英也¹, 右手 浩一⁴, 荒川 隆一^{®1}

液体クロマトグラフィー質量分析法 (liquid chromatography mass spectrometry, LC-MS) を用いて二次元クロマトグラムを短時間で簡便に作成できる手法を開発した。性質の異なる二つのカラムを用いて、それぞれの LC-MS 測定クロマトグラムを測定する。得られた保持時間、イオンの質量 (m/z) とイオン強度のデータの2種類を、 m/z を基準にしてそれぞれの保持時間について散布図を表示させて擬似 2D クロマトグラムを作成した。この手法を 10 種類のポリエーテル混合物の分析に適用し、その有効性について検討した。

1 序 論

質量分析 (MS) は、マトリックス支援レーザー脱離イオン化 (Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization, MALDI) やエレクトロスプレーイオン化 (Electrospray Ionization, ESI) のようなソフトなイオン化法の発展により、生体高分子だけでなく合成高分子の分野においても構造解析に用いられるようになった^{1)~6)}。特に MALDI-MS は分子量分布の情報を与えるだけでなく、NMR や IR の分析では検出が困難な複雑に混在する合成高分子の末端基の情報を得ることができる⁷⁾。MALDI では、UV レーザー光を吸収するために有機マトリックスを用いるが、そのマトリックスは分析対象の化合物に対して適したものを選択する必要がある⁸⁾。そのために、構造不明な合成高分子や混合物に対して有効なマトリックス、溶媒、カチオン化剤の最適化に多大の労力を要する。分子量分散度 (M_w/M_n) が大きい合成高分子において、分子量の違いによりイオン化効率が異なるので、正確な分子量分布が得られない⁹⁾。そのためにクロマト分離などの前処理精製が必要である¹⁰⁾。MALDI-MS は、その原理からクロマトグラフィーとオンラインで結合することが容易でないので、MALDI イオン化法の液体クロマトグラフィー質量分析 (LC-MS) への適用は難しい¹⁰⁾。

一方、ESI や大気圧化学イオン化 (Atmospheric Pressure Chemical Ionization, APCI) は、クロマトグラフィーと質量分析をオンラインで容易に接続できるイオン化法である¹¹⁾¹²⁾。ESI は極性の高い化合物に対して有効なイオン化

法であり、高分子量の合成高分子に対して多価イオンが生成するので、飛行時間型質量分析計以外の四重極型やイオントラップ型の分析計の利用が可能である¹³⁾¹⁴⁾。APCI は低極性の化合物に対して有効なイオン化法であり、合成高分子に対しても 1 価イオンが主生成物である¹⁵⁾。

近年、LC-MS が合成高分子の混合物試料の構造解析に対して非常に有効な手法であることが報告されている^{16)~18)}。合成高分子のクロマト分離には、一般にサイズ排除クロマトグラフィー (SEC) を用いた分子量による分離が行われる¹⁹⁾。しかし、逆相カラムや順相カラムを用いた分離が行われる場合もある²⁰⁾。それらの検出器には主に UV やフォトダイオードアレイが用いられている²¹⁾。

更に、クロマト分離能の向上を図るために、2種類の性質の異なるカラムを組み合わせた LC×LC 法による方法が報告されている^{22)~26)}。2種類のカラムをオンラインで接続し、一つ目の (1st) カラムで分離した溶離液を一定時間ごとに二つ目の (2nd) カラムで更に分離・検出する。この手法により、1st カラムでは十分に分離できなかった成分についても、2nd カラムで更に分離した 2D クロマトグラムが得られる。検出器に質量分析計を用いることによって、溶出された時間におけるマススペクトルから詳細な構造解析を行うことが可能である。LC×LC 法の問題点の一つは、1st カラムの分離の際にバルブにループできる流量に限りがあるため、2nd カラムには保持時間の短いカラムが必要なことである。また、多ポートバルブや 2 台の送液ポンプ、LC×LC での二次元クロマトグラムを描画するソフトが必要となる。

本研究では、異なる性質を持つ 2 種類のカラムを用いてそれぞれの LC-MS クロマトグラムを測定し、それらのデータの一つにまとめて擬似的な二次元クロマトグラムを作成する手法を提案する。LC-MS クロマトグラムでは、保持時

¹ 関西大学化学生命工学部: 564-8680 大阪府吹田市山手町 3-3-35

² 日本合成化学工業株式会社: 567-0052 大阪府茨木市室山 2-13-1

³ 日産化学工業株式会社: 274-8517 千葉県船橋市坪井町 722-1

⁴ 徳島大学大学院ソシオテクノサイエンス研究部: 770-8506 徳島県徳島市南常三島 2-1

Table 1 Sample structures and their number average molecular weight (M_n)

Sample name	Structures	M_n ^{a)}
PPG		
PPG-H2000	$\text{HO} \left(\text{CH}_2 \underset{\text{CH}_3}{\text{CHO}} \right)_n \text{H}$	2000
PEG		
PEG-H4600	$\text{HO} \left(\text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{O} \right)_n \text{H}$	4600
PEG-H3200	$\text{HO} \left(\text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{O} \right)_n \text{H}$	3200
PEG-H2000	$\text{HO} \left(\text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{O} \right)_n \text{H}$	2000
PEG-H1000	$\text{HO} \left(\text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{O} \right)_n \text{H}$	1000
PEG-Me2000	$\text{HO} \left(\text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{O} \right)_n \text{CH}_3$	2000
PEG-Et2000	$\text{HO} \left(\text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{O} \right)_n \text{CH}_2 \text{CH}_3$	2000
PEG-co-PPG random		
PEG-co-PPG-H2500	$\text{HO} \left(\text{CH}_2 \underset{\text{CH}_3}{\text{CHO}} - / - \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{O} \right)_n \text{H}$	2500
PEG-co-PPG-Bu970	$\text{HO} \left(\text{CH}_2 \underset{\text{CH}_3}{\text{CHO}} - / - \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{O} \right)_n \text{Bu}$	970
PEG-co-PPG block		
PEG-co-PPG-H2900	$\text{HO} \left(\text{CH}_2 \underset{\text{CH}_3}{\text{CHO}} \right)_n \left(\text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{O} \right)_m \text{H}$	2900

a) number average molecular weight

間 (R_t), m/z 値, イオン強度のデータが得られる. それらのデータを数値化し, m/z 値を橋渡しにしてそれぞれ2種類のカラムの保持時間について散布図を作成する. この擬似2Dクロマトグラムは短時間で簡便に作成できる利点をもっている. この解析手法の有効性を10種類のポリエーテルの混合物試料を用いて検討する.

2 実験

2.1 試料

実験にはポリエーテルであるポリエチレングリコール (PEG), ポリプロピレングリコール (PPG), PEGとPPGのブロック及びランダムコポリマーを用いた. Table 1に実験に用いた10種類の合成高分子を示す. Table 1の試料はすべてSigma-Aldrich Corp. から購入し, 表中の数平均分子量 (M_n) はカタログ値である. 超純水はMilli-Q SP TOC超純水製造装置 (Millipore Corp. 製) を使用した. 酢酸アンモニウム, メタノール (HPLC用), テトラヒドロフラン (有機合成用), アセトニトリル (HPLC用) は和光純薬製のものを使用した. ポリエーテル試料は, 溶媒アセトニトリルを用いて濃度0.01 mg/mLに調製した. それらの溶液試料は, HPLC用バイアルに200 μL ずつ入れてオートサンプラーにセットした.

2.2 装置及び測定条件

LCはAccela (Thermo Fisher Scientific Inc.), 質量分析装置はアナライザーにオービトラップ型を用いた, フーリエ変換型のExactive (Thermo Fisher Scientific Inc.) を使用した. イオン化法はESIの正イオンモードを用い, スプレー電圧4.70 kV, キャピラリー温度250 $^{\circ}\text{C}$, キャピラリー電圧95 V, チューブレンズ電圧160 V, スキマー電圧41 V, 質量分解能100,000, 質量範囲 m/z 200~4000で測定した.

分析カラムは, 逆相カラムのInertsil C8-4 (5 μm 2.1 \times 50 mm: ジーエルサイエンス) と順相カラムのInertsil HILIC (3 μm 2.1 \times 250 mm: ジーエルサイエンス) を使用した. 逆相カラムの分離では, 移動相に10 mM酢酸アンモニウム水溶液 (溶媒A) とアセトニトリル/テトラヒドロフラン混合溶液 (1/1 v/v) (溶媒B) を用い, グラジエントは3分間溶媒Bを5%に, 3~18分で溶媒Bを直線的に95%に増やして23分まで溶媒Bを95%の状態に保った. 流量は0.2 mL/minで送液した. 順相カラムの分離では, 移動相にメタノールを使用し, 流量は0.4 mL/minのアイソクラティック条件で送液した. ポスト添加溶媒は, 50 mM酢酸アンモニウム水溶液を用いて流量0.5 mL/minで送液した. カラム温度は35 $^{\circ}\text{C}$, 試料溶液の注入量は10 μL

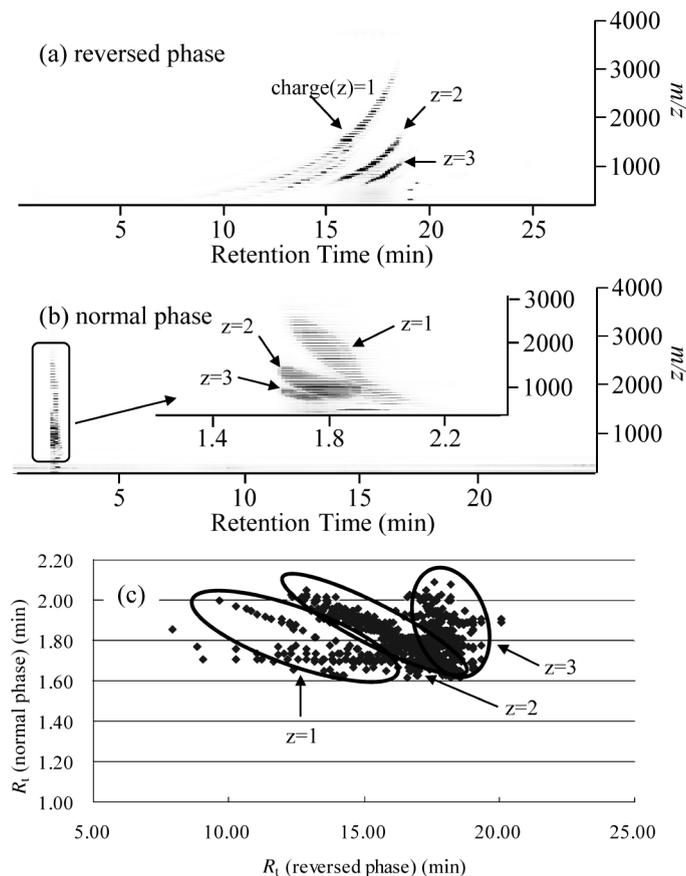


Fig. 1 2D plots of LC-ESI-MS for PPG-H2000 using (a) reversed and (b) normal phase columns and (c) psuedo 2D liquid chromatogram integrated with the two LC-ESI-MS data using the different columns. Abscissa axis and vertical axis of the 2D plots are retention time (R_t) and mass-to-charge ratio (m/z), and color thickness is ion intensity.

である。

2・3 擬似 2D クロマトグラムの作成

逆相及び順相カラムを用いて測定したポリエーテルの LC-ESI-MS データの m/z , R_t , イオン強度のデータセットを SIEVE ソフト (ver.1.2, Thermo Fisher Scientific Inc.) を用いてそれぞれ数値化する。イオン強度のノイズレベルを適当な値に設定した上で, m/z 値に対する R_t とイオン強度のセットを各カラムについて抽出する。 m/z 値を基準に各カラムの R_t (min) を縦軸, 横軸とする散布図を作成する。例えば, m/z 906 のイオンが, 逆相カラムでは $R_t = 15$, 順相カラムでは $R_t = 3.0$ に検出された場合は, 散布図である擬似 2D クロマトグラムには座標 (15, 3.0) にプロットされる。試料が合成高分子である場合は, 同じ R_t における質量スペクトルには分子量分布があるのでイオンのピーク数が多くなり, すべての m/z 値をプロットすると擬似 2D クロマトグラムが作成される。この手法は, 通常の LC \times LC 測定に比べて, 二つの LC 間の細かいパラメーター調整を必要としないので簡便である。必要なデータは, 独立して LC-MS 測定で得られる二つのクロマトグラムだけなので,

測定時間も短縮できる利点がある。更に, m/z , R_t , イオン強度のデータセットから擬似 2D クロマトグラムを作成するので, 異なる装置で測定したデータ, 過去に測定したデータに対しても適用できる。

3 結果及び考察

3・1 ポリプロピレングリコールの分析

平均分子量 2000, 末端基に -H, -OH を持つ PPG-H2000 (Table 1) について, 順相カラム (HILIC) と逆相カラム (C8) を用いたときの LC-ESI-MS クロマトグラムを Fig. 1a, b に示す。 Fig. 1a, b の横軸は保持時間, 縦軸は質量数, そして色により強度を示している。逆相カラムでは $R_t = 10-18$, m/z 500-3000 付近, 順相カラムでは $R_t = 1.6-2.2$ にそれぞれ多価イオン ($z = 1-3$) が検出されている。これらの 2 つの測定データから得られた擬似 2D クロマトグラムを Fig. 1c に示す。擬似 2D クロマトグラムの横軸は逆相カラムの R_t , 縦軸は順相カラムの R_t である。擬似 2D クロマトグラムにおいて, イオンは (横軸 R_t , 縦軸 R_t) = (10-20, 1.5-2) の領域に限定され, 三つのイオン群に分離されている。これらは $z = 1-3$ の多価イオンに相当する。この手法の

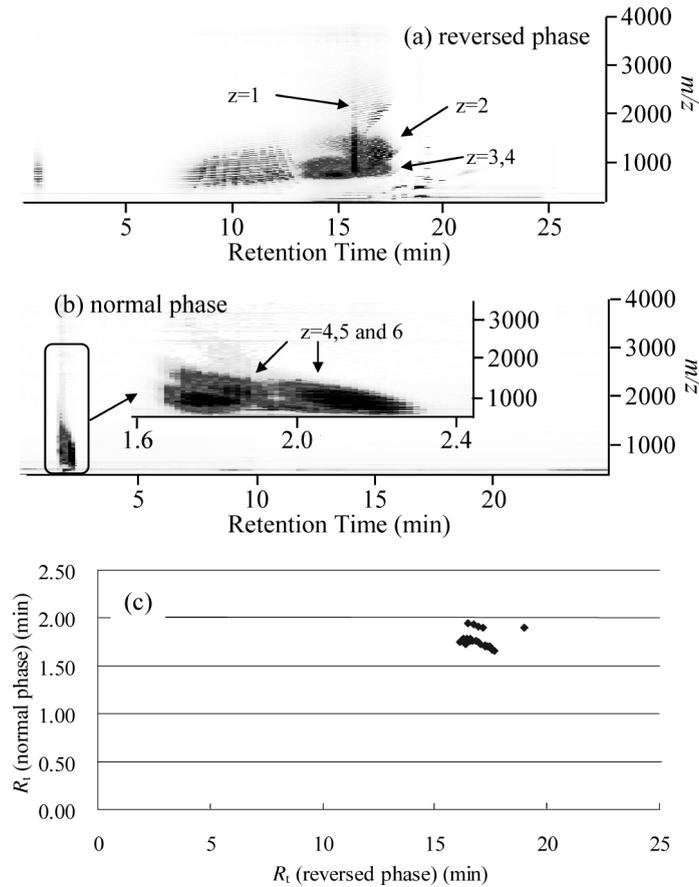


Fig. 2 2D plots of LC-ESI-MS for PEG-co-PPG-H2900 using (a) reversed and (b) normal phase columns and (c) pseudo 2D liquid chromatogram.

問題点は、同じ組成のイオンでも付加イオンの種類が異なると m/z 値が異なるため、誤った擬似 2D クロマトグラムを与えることである。合成高分子の ESI マススペクトルでは、 $[M+Na]^+$ と $[M+K]^+$ のように 2 種類の付加イオンがしばしば同時に観測される。また、カラム種類によっては測定条件を変更することで付加イオンの種類が変わる場合もある。この問題を避けるために、酢酸アンモニウムを移動相に添加するか、又は、ポストカラム法の溶媒に添加する方法を採用した。その結果、マススペクトル中にはアンモニウム付加イオンのみが観測された。擬似 2D クロマトグラム法は、順相 (HILIC) と逆相カラム (C8) の双方の分離条件で検出されるイオンが同じ m/z 値であり、マススペクトルの質量分解能が高ければこの手法による解析が可能であることが分かった。

3・2 PEG-co-PPG ブロックコポリマーの分析

平均分子量 2900、末端基に -H, -OH を持つ PEG-co-PPG-H2900 ブロックコポリマー (Table 1) を用いて実験を行った。PEG-co-PPG-H2900 の実験結果を Fig. 2 に示す。擬似 2D クロマトグラム (Fig. 2c) では、逆相カラムで検出されたイオン (Fig. 2a) は $R_t = 7-18$ 、順相カラムでは (Fig. 2b)

$R_t = 1.6-2.3$ の範囲に限定される。逆相カラムの $R_t = 7-13$ に検出されているイオンは、マススペクトルから $m/z = 500-1500$ の PEG-co-PPG ブロックコポリマーであった。しかし、Table 1 の PEG-co-PPG-H2900 での M_n 値より分子量が小さいので、試料の低分子量成分であると考えられる。しかし、順相カラムを用いた場合は、マススペクトル上でこの低分子量成分のイオンは検出できなかった。PEG-co-PPG-H2900 で置換と低分子量成分のイオンが同じ保持時間で溶出するので、量の少ない低分子量成分のイオンはイオンサプレッション効果のために検出されなかったものと考えられる。

PEG-co-PPG-H2900 で置換の擬似 2D クロマトグラム (Fig. 2c) は、前述の PPG のクロマトグラム (Fig. 1c) に比べてイオンのプロット領域 (16-18, 1.6-2) は小さく、プロット数も少ない。これは、逆相と順相クロマトグラム (Fig. 2a, b) のマススペクトル中に共通する m/z 値のイオンが少ないためである。その理由として次のことが考えられる。ESI-MS は高分子量試料を多価イオンとして検出する。Fig. 2a の逆相クロマトグラムでは、24 個のイオンが比較的分離されているが、順相クロマトグラムでは 2-4 個のイオンが分離されていない。したがって、両方のクロマトグラム

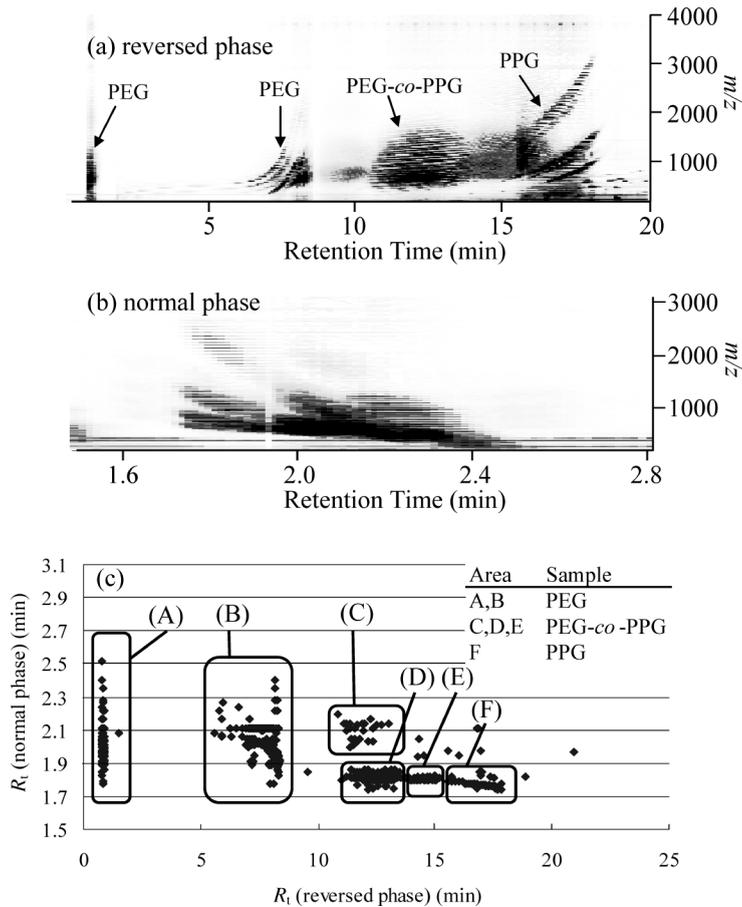


Fig. 3 2D plots of LC-ESI-MS for a mixture solution of 10 samples using (a) reversed and (b) normal phase column and (c) psuedo 2D liquid chromatogram.

に共通する m/z のイオンが少ない。また、逆相カラムでのみ検出された低分子量成分のイオンは、順相カラムでは検出されないため擬似 2D クロマトグラムにプロットされない。

3.3 ポリエーテル混合物試料

Table 1 の試料 10 種類の 0.01 mg/mL 混合溶液を用いて同様に LC-ESI-MS 測定を行った。Fig. 3a の逆相クロマトグラムでは $R_t = 1, 6-8$ の付近に PEG イオンが検出されたが、ほとんどのイオンが重なってしまっているため解析は困難であった。また、 $R_t = 1, 6-8$ と同じ試料が明らかに異なる保持時間に溶出された理由は不明である。 $R_t = 10-18$ に PEG-co-PPG のイオン、 $R_t = 15-20$ に PPG イオンが検出された。順相カラムでは $R_t = 1.7-2.5$ に Table 1 すべてのイオンが溶出した。両カラムともに 6 種類の PEG は構造が類似しているので分離できなかった。逆相カラムでは PEG, PEG-co-PPG と PPG のそれぞれを分離できた。しかし、順相クロマトグラムの分離は十分でなかった。そのために、それぞれの試料に対するクロマトグラムのイオンが $R_t = 1.7-2.5$ に重なって検出された。この二つのクロマトのデータから擬似 2D クロマトグラムを作成した (Fig. 3c)。マススペクトルから、領域 A と B は 6 種類の PEG である。両

カラムともに分離が不十分のため、擬似 2D クロマトグラムでも分離できていない。領域 C と D は PEG-co-PPG のランダムで E はブロックコポリマーであり、それぞれが十分に分離され、ランダムとブロックコポリマーの違いが識別できた。逆相カラムではランダムとブロックコポリマーの分離ができており、順相カラムではランダムコポリマーの末端基と分子量の違いが分離できたために、良好な擬似 2D クロマトグラムが得られた。領域 F は最も極性の低い PPG-H2000 である。これらの結果から、擬似 2D クロマトグラム法により、ポリエーテルの混合物試料において物性の違いによる分布の作成が可能であり、ポリマー解析に有用であることが分かった。

10 種類の試料の組成はモノマーユニットに PEG 又は PPG を使用し、末端基や平均分子量が異なるだけである。そのために、多価イオンが存在する場合は、一つの m/z のイオンに対して異なる R_t が多価イオンの数だけ検出される。基準に m/z を使用しているため一つしかプロットできないので、2D データのプロットの数が少なくなる。しかし、1 種類のポリマーの擬似 2D クロマトグラムの場合は、そのような多価イオンの影響は軽減される。一方、混合する試料の種類が増加するにつれて、多価イオン、イオンサ

プレッションの影響及び検出イオンの増加による m/z 値の重なりが増えてくるので擬似 2D クロマトグラムの正確さに欠けてくる。

良好な分離能の擬似 2D クロマトグラムを得るためには、質量分解能とカラムの分離能のいずれか又は両方を高めることが有効と考えられる。たとえば、高分解能質量分析計を使用することにより検出イオンの重なりが低減されると、プロット数が増加し詳細な擬似 2D クロマトグラムが得られる。逆相と順相カラムのどちらかで分離能が向上すれば、PEG-co-PPG の場合のように擬似 2D クロマトグラムで異なる領域に分離される。

擬似 2D クロマトグラム法は、LCxLC のように UV 検出器等を用いて 2D クロマトグラムを作成することはできないが、質量分析計を使用することによって初めてその作成が可能になる。擬似 2D クロマトグラムは短時間で簡便に作成できる利点を持ち、合成高分子の混合物に対しても十分に分離・解析ができる有効な手法である。

4 結 言

異なる性質を持つ 2 種類のカラムを用いてそれぞれの LC-MS クロマトグラムを測定し、それらのデータを一つにまとめて擬似的な二次元クロマトグラムを作成する手法を開発した。この擬似 2D クロマトグラムの手法を、10 種類のポリエーテル混合物の分析に適用した。その結果、6 種類の末端基及び分子量の異なる PEG は分離できなかったが、2 元系 PEG-co-PPG のランダムとブロックコポリマー及び PPG の 4 種類は十分に分離・解析することができ、その有用性を示すことができた。この擬似二次元クロマトグラム法は、合成高分子の混合物のみならず低分子化合物の多種類の混合物の一斉分析にも適用できるので幅広い展開が期待できる。

謝 辞

本研究は、科研費 (22350040) 及び「私立大学戦略的研究基盤形成支援事業」の援助を受けて実施しました。

文 献

1) H. Ahmed, B. Trathnigg, C. Oliver Kappe, Robert Saf: *E. Polymer J.*, **46**, 494 (2010).

2) S. Trimpin, P. Eichhorn, H. J. Räder, K. Müllen, T. P. Knepper: *J. Chromatogr. A*, **938**, 67 (2001).
 3) A. Can, E. Altuntas, R. Hoogenboom, U. S. Schubert: *E. Polymer J.*, **46**, 1932 (2010).
 4) S. F. Macha, P. A. Limbach: *Current Opinion in Solid State and Materials Sci.*, **6**, 213 (2002).
 5) E. P. Maziarz, G. A. Baker, J. V. Mure, T. D. Wood: *Int. J. Mass Spectrom.*, **202**, 241 (2000).
 6) M. Girod, Y. Carissan, S. Humbel, L. Charles: *Int. J. Mass Spectrom.*, **272**, 1 (2008).
 7) M. Buback, H. Frauendorf, F. Günzler, P. Vana: *Polymer*, **48**, 5590 (2007).
 8) T. P. Lippa, S. N. Eustis, D. Wang, K. H. Bowen: *Int. J. of Mass Spectrom.*, **268**, 1 (2007).
 9) X. Lou, J. L. J. van Dongen, E. W. Meijer: *J. Chromatogr. A*, **896**, 19 (2000).
 10) L. Jing, I. J. Amster: *Int. J. Mass Spectrom.*, **287**, 27 (2009).
 11) L. C. Herrera, J. S. Grossert, L. Ramaley: *Am. Soc. Mass Spectrom.*, **19**, 1926 (2008).
 12) B. M. Kolakowski, J. S. Grossert, L. Ramaley: *Am. Soc. Mass Spectrom.*, **15**, 301 (2004).
 13) G. H. Smith, C. B. Kowollik: *Polymer*, **50**, 5175 (2009).
 14) A. T. Jackson, S. E. Slade, J. H. Scriven: *Int. J. Mass Spectrom.*, **238**, 265 (2004).
 15) P. Jandera, M. Holčápek, L. Kolářová: *J. Chromatogr. A*, **869**, 65 (2000).
 16) F. Regnier, G. Huang: *J. Chromatogr. A*, **750**, 3 (1996).
 17) J. Zhu, Z. Shi: *Int. J. Mass Spectrom.*, **226**, 369 (2003).
 18) D. Y. Shang, M. G. Ikonou, R. W. Macdonald: *J. Chromatogr. A*, **849**, 467 (1999).
 19) F. Ding, R. Stol, W. T. Kok, H. Poppe: *J. Chromatogr. A*, **924**, 239 (2001).
 20) A. Gorbunov, A. Skvortsov, B. Trathnigg, M. Kollroser, M. Parth: *J. Chromatogr. A*, **798**, 187 (1998).
 21) K. Rissler: *J. Chromatogr. A*, **742**, 1 (1996).
 22) S. Julka, H. Cortes, R. Harfmann, B. Bell, A. S. Theobaldt, M. Pursch, L. Mondello, S. Maynard, D. West: *Anal. Chem.*, **81**, 4271 (2009).
 23) H. Ahmed, B. Trathnigg: *J. Sep. Sci.*, **32**, 1390 (2009).
 24) A. van der Horst, P. J. Schoenmakers: *J. Chromatogr. A*, **1000**, 693 (2003).
 25) J. P. C. Vissers, R. E. J. van Soest, J.-P. Chervet, C. A. Cramers: *J. Microcolumn Separations*, **11**, 277 (1999).
 26) P. Jandera, J. Fischer, H. Lahovská, K. Novotná, P. Česla, L. Kolářová: *J. Chromatogr. A*, **1119**, 3 (2006).

Polymer Analysis Utilizing Psuedo 2D Liquid Chromatogram Integrated with LC-ESI-MS Data Using Two Different Columns

Hiroataka HISATOMI¹, Yukari NISHIMOTO², Tomoyuki OZAWA³,
Hideya KAWASAKI¹, Koichi UTE⁴ and Ryuichi ARAKAWA¹

¹ Kansai University, 3-3-35, Yamatecho, Suita-shi, Osaka 564-8680

² The Nippon Synthetic Chemical Industry Co. Ltd., 2-13-1, Muroyama, Ibaraki-shi, Osaka 567-0052

³ Nissan Chemical Industries, Ltd., Tuboithyo, Hunabashi-shi, Chiba 274-8517

⁴ The University of Tokushima, 2-1, Nanjyoumishima, Tokusima-shi, Tokushima 770-8506

(Received 30 October 2010, Accepted 25 December 2010)

A simple and rapid method to provide a 2-dimensional liquid chromatogram (LCxLC) was developed for the characterization of synthetic polymers using liquid chromatography coupled with electrospray ionization mass spectrometry (LC-ESI-MS). Two sets of LC-MS chromatogram data using two different LC columns were prepared in property. The elution time of each chromatogram was plotted based on ions with the same m/z values, to give a scattering diagram of pseudo 2D-chromatogram. The application of this method was discussed to separate and identify a mixture of ten different polyethers.

Keywords : two-dimensional liquid chromatography (LCxLC); psuedo 2D liquid chromatogram ; LC-MS ; synthetic polymer ; ESI (electrospray ionization).