

msFineAnalysis AIを用いたジエチレングリコール中の不純物分析

関連製品: 質量分析計(MS)

はじめに

ジエチレングリコールは無色の粘稠な液体で、ポリエステルや不凍液など多岐に渡る化学薬品の原料に利用されている。既報MSTips No.043ではJMS-T100GC “AccuTOF™ GC”によるエチレングリコール類化合物中の不純物分析を実施したが、ライブラリサーチ未登録物質(=未知物質)だったため、組成式までは示唆できたが構造式はUnknownとなっていた。JMS-T2000GC AccuTOF™ GC-Alphaの高感度測定が可能である特長と未知物質構造解析ソフトウェアmsFineAnalysis AIとの組み合わせは、微量成分の定性分析に期待できる。本MSTipsは、JMS-T2000GC AccuTOF™ GC-AlphaでジエチレングリコールのEI/FI測定を行い、msFineAnalysis AIで定性解析した結果を紹介する。

実験

試料には市販のジエチレングリコールをそのまま用いた。
試料量 1μLを、液打ちによるGC-EI/FI測定を行った。測定にはGC-TOFMS (JMS-T2000GC AccuTOF™ GC-Alpha, 日本電子製) を用いた。イオン源はEI/FI共用イオン源を使用し、イオン化法はEI法および、ソフトイオン化法としてFI法を用いた。測定で得られたデータは統合定性解析ソフトウェアmsFineAnalysis AI (日本電子製) を用いて解析し、分子式と構造式を導出した。その他の詳細条件はTable 1に示す。



JMS-T2000GC, msFineAnalysis AI

Table 1 Measurement and analysis conditions

GC conditions		MS conditions	
Gas Chromatograph	8890A GC (Agilent Technologies)	Ion Source	EI/FI combination ion source
Column	HP-5MS UI 30m x 0.25mm, 0.25μm	Ionization	EI+:70eV, 300μA FI+:~10kV, 40mA/30msec
Oven Temperature	80°C(2min)-20°C/min -280°C(2min)	Mass Range	<i>m/z</i> 10-800
Injection Mode	Split mode (200:1)	Data processing condition	
Carrier flow	He:1.0mL/min (Constant flow)	Software	msFineAnalysis AI (JEOL Ltd.)
		Library database	NIST20

結果と考察

Figure 1にトータルイオンカレントクロマトグラム (TICC) を示す(上段:EI法、下段:FI法)。R.T.4min を中心に主成分のジエチレングリコールのピークが強く観測された。主成分の前には、エチレングリコールや1,4-ジオキサン-2-オールが溶出し、NISTライブラリサーチ結果と一致した。次に、主成分の溶出後に検出された微量成分(成分A, B, C)について、Table 2に統合解析結果を示す。統合解析で得た分子式情報はNISTライブラリサーチ結果とは合致せず、これら成分はNISTライブラリ未登録成分であることが分かった。

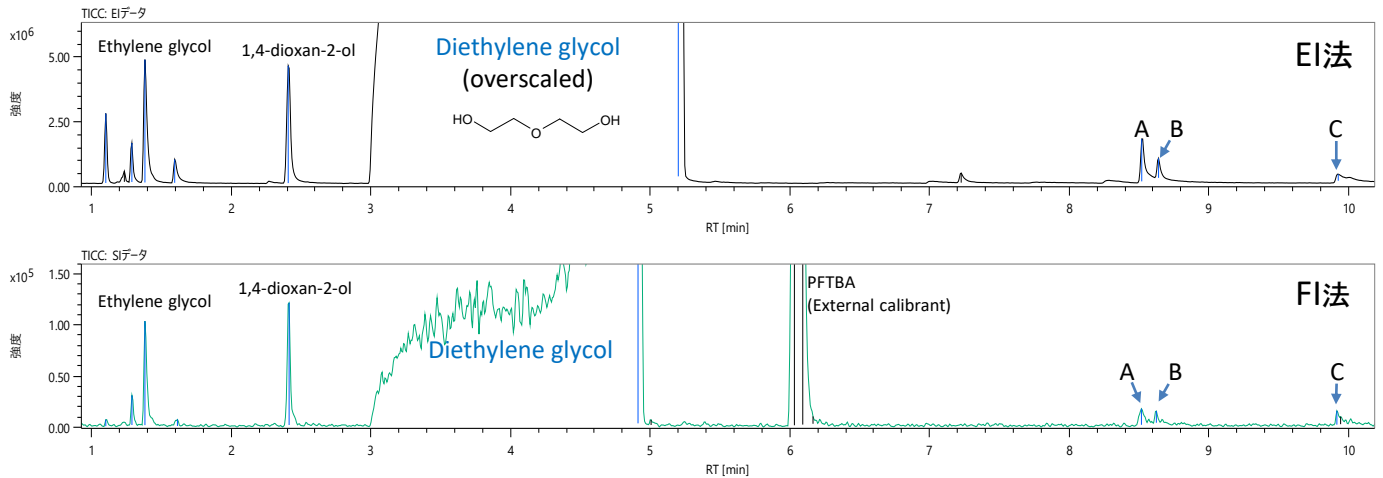


Figure 1 TIC chromatograms of EI/FI method

Table 2. Integrated qualitative analysis result for the A to C components

クロマトグラム/スペクトル情報		統合解析結果										ライブラリサーチ結果			
IM m/z	IM イオン化	化合物名	CAS# / PubChem CID	Lib.	類似度 / AIスコア	組成式	DBE	付加/脱離	m/z (計算)	質量誤差 [mDa]	EIフラグメントカバレッジ	類似度 (最高)	化合物名	組成式	分子量
A 225.13294	SI	2-[2,3-bis(2-hydroxyethoxy)propoxy]ethanol	88802	AI	830	C9 H21 O6	-0.5	+H	225.13326	-0.33	100	773	Tetraethylene glycol	C8 H18 O5	194
B 239.14853	SI	2-[2-[2-(2-hydroxyethoxy)ethoxy]ethoxy]ethoxy]ethanol	62551	AI	813	C10 H23 O6	-0.5	+H	239.14891	-0.39	100	759	Hexaethylene glycol	C12 H26 O7	282
C 255.14657	SI	3-[2-[2-(2,3-dihydroxypropoxy)ethoxy]ethoxy]propane-1,2-diol	13358752	AI	750	C10 H23 O7	-0.5	+H	255.14383	2.74	100	680	Hexaethylene glycol	C12 H26 O7	282

Figure 2に成分A, B, Cの実測定のEI法とFI法のマスペクトルを示す。EI法では分子イオンが観測されていないことが分かる。そして、FI法でプロトン付加分子イオンを観測し、成分の組成式を得ることができた。次に、これら成分A, B, CについてAI構造解析した結果を示す。

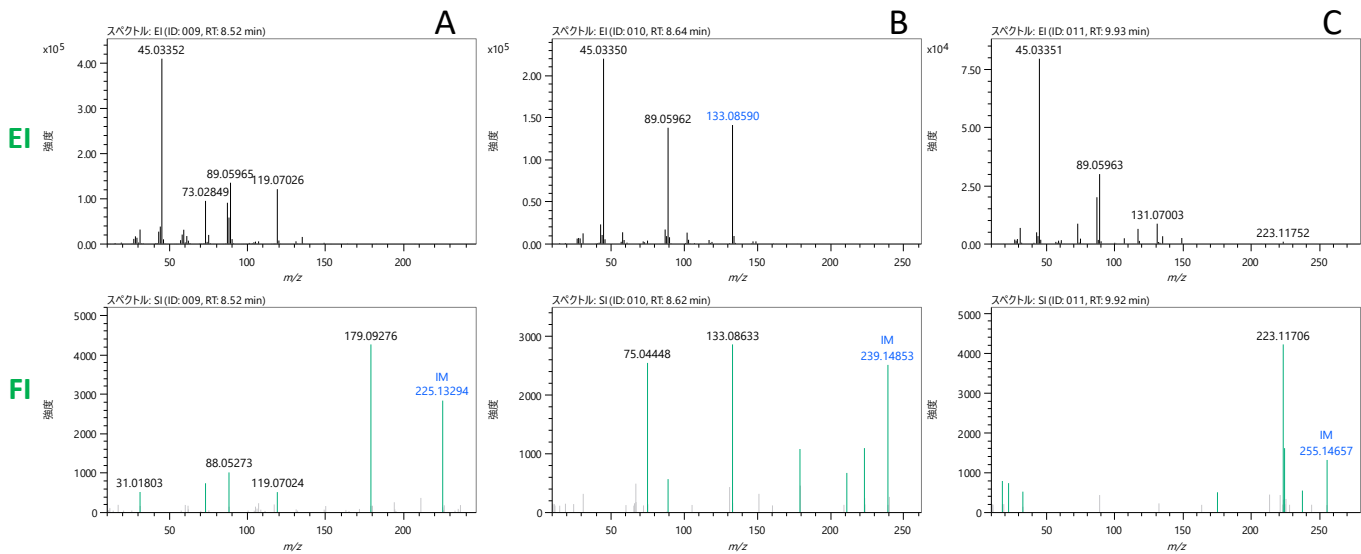


Figure 2 Mass spectrum of EI/FI method

Figure 3にジエチレングリコールと成分A, B, Cの実測EIマスペクトル(上段)と、予想した構造式(スペクトル右横)とその予測EIマスペクトル(下段)を示す。なおジエチレングリコールに関しては予測EIマスペクトルではなく、NISTライブラリーデータベース掲載のEIマスペクトルを下段に表示している。今回解析した3成分においては、ジエチレングリコールの構造式から充分に考え得る構造式が解析結果として算出された。

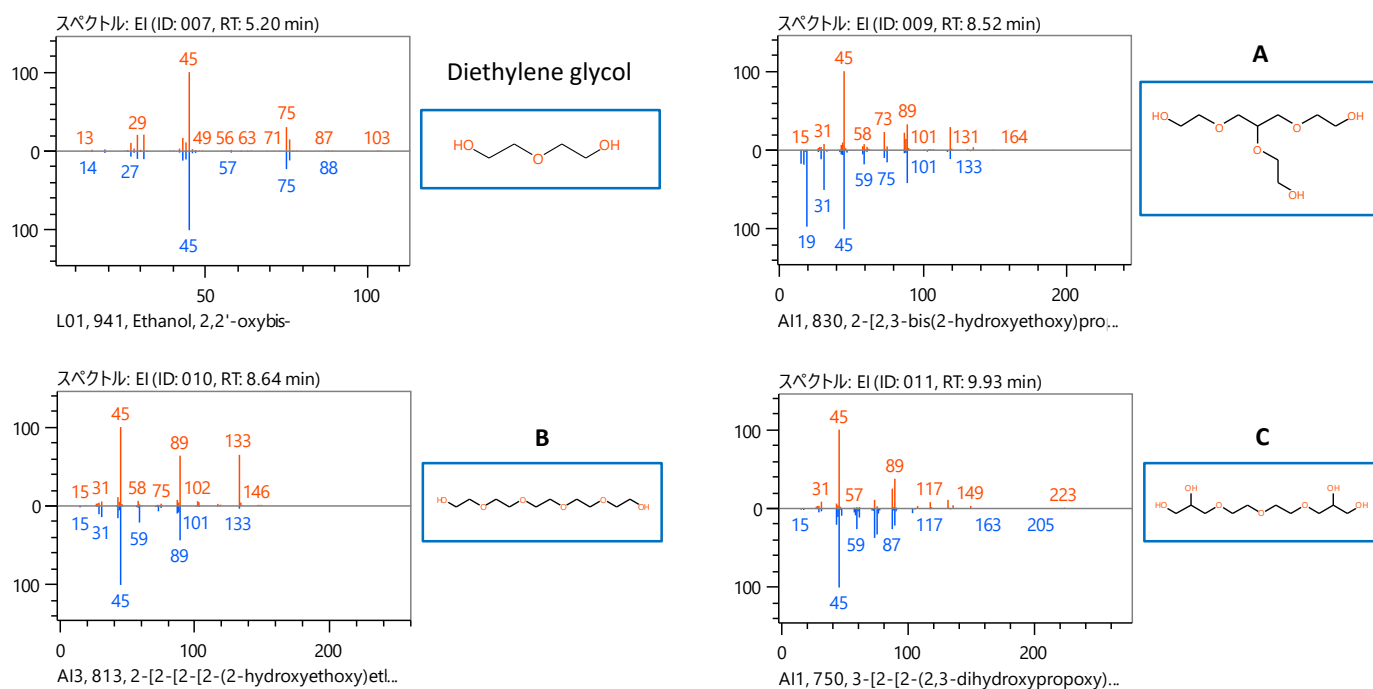


Figure 3 Measured EI mass spectra and predicted EI mass spectra of the proposed structural formula for [A], [B], [C] in Figure 1.

結論

本MSTipsでは新たにJMS-T2000GC AccuTOF™ GC-AlphaとmsFineAnalysis AIによりジエチレングリコール中の不純物の分析を実施した。今回、NISTライブラリー未登録であった成分A, B, C に対してAI構造解析を実施し、ジエチレングリコールの不純物(関連物質)として充分考え得る構造式が得られた。微量な不純物の構造解析においても本手法が有効であることが示された。

