

フロンの定性分析

松本 啓嗣*, 安岡 隆英*, 室井 洋昭*, 岡崎 龍介*, 寺内 豊*, 笹谷 隆*

Qualitative Analysis of Flon

Yoshitsugu MATSUMOTO*, Takahide YASUOKA*, Hiroaki MUROI*, Ryusuke OKAZAKI*

Yutaka TERAUCHI* and Takashi SASATANI*

*Tokyo Customs Laboratory

2-56, Aomi, Koto-ku, Tokyo 135-8615 Japan

Basic data were collected for the identification of commercially available halocarbons by means of infrared spectrophotometer (IR), gas chromatograph mass spectrometer (GC/MS), nuclear magnetic resonance spectrometer (NMR) and the like. The results proved that GC/MS and NMR were useful for structural analysis and that the use of "PLOT columns" was effective in the GC/MS analysis of halocarbon mixtures.

1. 緒 言

フロンとは、ハロゲン化炭化水素の一種で、一般的にフルオロカーボン類、クロロフルオロカーボン類、ブロモフルオロカーボン類等の慣用名である。フロンの一般的性質として、圧力をかけると容易に液化し、気化熱が大きく、化学的に安定、生体に対する毒性がきわめて低い等の特徴があり、その発見以来半世紀以上にわたり主に冷媒や噴射剤、強力な消火剤として利用されてきた。その一方で、これらの物質が大気中に放出されると成層圏にまで拡散し、オゾン層を破壊してしまうため、環境汚染が問題となっている¹⁾。そのため現在では、「オゾン層の保護のためのウィーン条約」により採択された「オゾン層を破壊する物質に関するモントリオール議定書」（以下議定書と略する）により、多くのハロゲン化炭化水素について、その生産、輸出入等が規制されている。

我が国においても、これらの規制フロンを冷媒として使用した電化製品から、代替フロンを冷媒として使用した電化製品への切り替えが進んでいる。しかし、今なお多くの自動車に規制フロンを冷媒とするカーエアコンが搭載されているため、カーエアコンへの利用等を目的としたフロンの密輸入事件が近年多数摘発されており、税関における分析件数も増加している。

ところが、税関におけるフロンの分析は過去にほとんど例がないので、鑑定法の確立が急務であると考えられる。問題として考えられるのは、①議定書の付属書BグループⅢのC₂H₃Cl₃に

については1,1,1-トリクロロエタンは該当し、その異性体1,1,2-トリクロロエタンは非該当となること、②これ以外の規制物質に関してはすべての異性体が含まれるが、鑑定のための分析という観点から考えると、やはり異性体の区別を行う必要があること、③分析試料の多くがガスであり、分析する上で扱いづらいこと、などである。このような点から、フロンの分析は一般的な薬物の鑑定法とは異なるため、分析条件の検討が必要である。今回、赤外線吸収スペクトル、¹H、¹³C及び¹⁹F-NMRスペクトル、ガスクロマトグラフ質量分析計によるマスマスペクトル等の基礎的なデータ収集を行い、それを利用した鑑定の可否について検討したので報告する。

2. 実 験

2. 1 試薬及び試料

2. 1. 1 試 薬

議定書該当の試薬は、

- Carbon Tetrachloride（純正化学製）
- Bromochloromethane
- Dichlorodifluoromethane
- Trichlorofluoromethane
- 1,1,1-Trichloroethane
- 1,1,1-Trichloro-2,2,2-trifluoroethane
- 1,2-Dichlorotetrafluoroethane
- 1,2-Dibromotetrafluoroethane

*東京税関業務部 〒135-8615 東京都江東区青海 2-56

- 2,2-Dichloro-1,1,1-trifluoroethane
- 1,1-Dichloro-1-fluoroethane
- 1-Chloro-1,1-difluoroethane (以上東京化成製)
- 1-Bromo-3-fluoropropane
- 3-Bromo-1,1,1-trifluoropropane (以上 Aldrich 社製)
- 1,2,2-Trichloropentafluoropropane
- 1,3-Dibromo-1,1,3,3-tetrafluoropropane (以上 Avocado Research Chemicals 社製)

の 15 種類、議定書非該当の試薬は、

- Carbon Tetrabromide
- Chloroform
- Isopropanol (以上純正化学製)
- Dichloromethane
- Chloroethane
- 1,2-Dichloroethane
- Trichloroethylene
- 1,1,1,2-Tetrachloroethane
- 1,1,2,2-Tetrachloroethane (以上和光純薬製)
- Bromomethane
- Bromodichloromethane
- Bromotrichloromethane
- Chlorodibromomethane
- Dibromomethane
- 1-Bromo-2-chloroethane
- 1,1,2-Trichloroethane
- 1,2-Dibromo-1-chloro-1,2,2-trifluoroethane (以上東京化成製)
- Chlorodibromofluoromethane
- Dibromodifluoromethane (以上 Acros Organics 社製)
- 1,1-Dichloroethane (Spectrum Chemical 社製)
- 1-Bromo-1-chloro-2,2,2-trifluoroethane (Lancaster Synthesis 社製)
- Bromoform
- Difluoromethane
- Fluorotribromomethane
- 1,1,1,2-Tetrafluoroethane
- 1,1,2,2,3-Pentafluoropropane (以上 Aldrich 社製)
- 1-Bromo-2-chlorotetrafluoroethane
- 1,2-Dibromohexafluoropropane (以上 Avocado Research Chemicals 社製)

の 28 種類を使用した。

2. 1. 2 試 料

市販されている、ルームエアコン用冷媒“冷媒 HCFC-22” (福豊帝酸製) 及びガスバーナー用ブタンガス燃料“GB2001” (ヨシナガ製) を使用した。

2. 2 装置及び測定条件

2. 2. 1 フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR)

装 置 : Magna-IR 750 (Nicolet 社製)

測定法 : Gas Cell 100mm (Thermo Spectra Tech 社製)

KBr Disk 32×3mm (Spectra-Tech 社製)

2. 2. 2 ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS)

装 置 : HP5890/HP5972 (Agilent 社製)

カラム : (a) CP-PoraBOND Q 50m×0.32mm id, 5 μ m (Varian 社製)

(b) GS-GasPro 60m×0.32mm id (Agilent 社製)

温度条件 : (a) 50 $^{\circ}$ C (2min) - (10 $^{\circ}$ C/min) \rightarrow 200 $^{\circ}$ C - (6 $^{\circ}$ C/min) \rightarrow 260 $^{\circ}$ C

(b) 50 $^{\circ}$ C (2min) - (5 $^{\circ}$ C/min) \rightarrow 100 $^{\circ}$ C (2min) - (10 $^{\circ}$ C/min) \rightarrow 250 $^{\circ}$ C

注入口温度 : 200 $^{\circ}$ C

インターフェイス温度 : 220 $^{\circ}$ C

スプリット比 : 20 : 1

2. 2. 3 核磁気共鳴装置 (NMR)

装 置 : Mercury 300 (Varian 社製)

測定核種 : ^1H , ^{13}C 及び ^{19}F

溶 媒 : 重メタノール, 重アセトン及び重クロロホルム

2. 3 実 験

2. 3. 1 赤外線吸収スペクトル (IR) の測定

試薬及び試料について、FT-IR による IR スペクトルの測定を行い、得られたスペクトルについてアプリケーションソフト「OMNIC」によるライブラリー登録を行う。

2. 3. 2 GC/MS による分離, 定性

試薬及び試料をメタノールに混合又は溶解し (ガス試料は、メタノールを注入したガラスバイアル中に噴霧することにより溶解する), 2 種類の“PLOT カラム”を使用して, GC/MS により分析する。

2. 3. 3 NMR による測定

試薬及び試料を重メタノール, 重アセトン又は重クロロホルムに溶解し, ^{13}C -NMR スペクトルを測定する。ふっ素を有する試料については ^{19}F -NMR スペクトル, また水素を有する試料については ^1H -NMR スペクトル及び ^1H - ^{13}C 相関 NMR スペクトルを測定する。

2. 3. 4 混合試料の調製及び分析

“GB2001”, “冷媒 HCFC-22” 及び 1,1,1,2-Tetrafluoroethane (以下フロン 134a と略記する) を混合したもの (混合試料 1) と、1,2-Dibromo-1-chloro-1,2,2-trifluoroethane (以下フロン 113B-2 と略記する), 1,2-Dibromo-1,1,2,2-tetrafluoroethane (以下フロン 114B-2 と略記する) 及びイソプロパノールを容量比 2 : 1 : 3 に混合したもの (混合試料 2) を調製し, 2.3.1~2.3.3 と同様の分析を行う。

3. 結果及び考察

3. 1 IR

作成したライブラリー及び主として溶媒を収録したライブラリー (約 6000 種) を使用し, 各試料のスペクトルについて検索を行ったところ, すべてについて定性可能であった。例えば Fig.1 に示すように, 1,1,1-Trichloroethane と 1,1,2-Trichloroethane のスペクトルは明らかに異なる。

このように, 構造異性体同士の区別がつくということから, すべての異性体について標準物質あるいは標準データを用意す

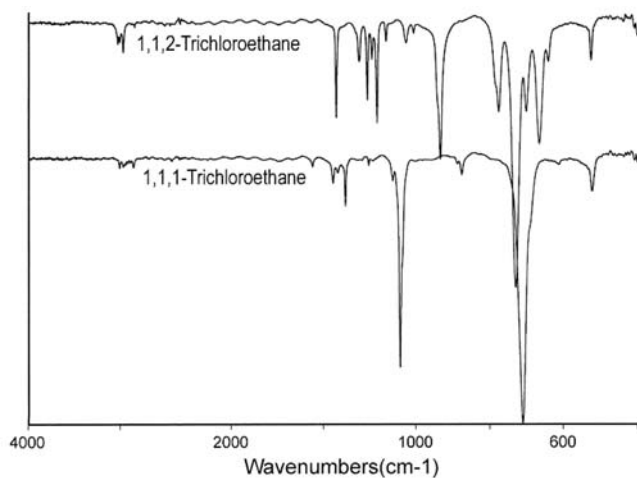


Fig. 1 IR Spectra of 1,1,1-trichloroethane and 1,1,2-trichloroethane

れば、鑑定は可能と考えられる。

3. 2 GC/MS

カラムに GS-GasPro を用いた場合、Fig.2 に示すように 1,1,2,2-Tetrachloroethane は分解により Trichloroethylene のシャープなピーク及びブロードなピークが検出され、また 1,3-Dibromo-1,1,3,3-tetrafluoropropane も分解により、2本のブロードなピーク及び数本のシャープなピークが見られる。これらの他にも、Carbon tetrabromide は分解物のブロードなピークのみが検出され、1,1,1-Trichloroethane、1,1,2-Trichloroethane、1,1,1,2-Tetrachloroethane では、それぞれのピークと共に分解物のブロードなピークも検出された。一方、カラムに CP PoraBOND Q を用いた場合、Bromotrichloro methane 及び Carbon Tetrabromide については、どちらもピークが検出されなかったが、他の試薬及び試料については分解されるものはなかった。

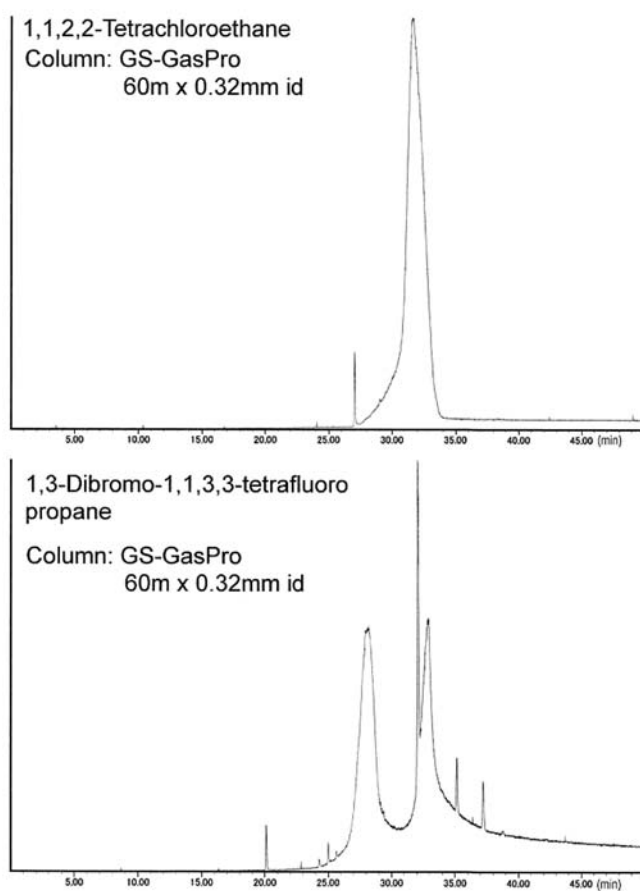


Fig. 2 Gas chromatograms of 1,1,2,2-tetrachloroethane and 1,3-dibromo-1,1,3,3-tetrafluoropropane

両者を比較した場合、低沸点のものについては CP PoraBOND Q の方が、高沸点のものについては GS-GasPro の方が、良好な分離を示した。その他の特徴として、溶媒として使

Table 1 Retention data of halocarbons

Chemical Name	Molecular Formula	Retention time(GC/MS) CP PoraBOND Q	Retention time(GC/MS) GS-GasPro	Chemical Name	Molecular Formula	Retention time(GC/MS) CP PoraBOND Q	Retention time(GC/MS) GS-GasPro
Difluoromethane	CH ₂ F ₂	6.13	8.41	1,2-Dichloroethane	C ₂ H ₄ Cl ₂	26.16	28.75
HCFC-22(Chlorodifluoromethane)	CHClF ₂	10.16	11.62	1,1-Dichloro-1-fluoroethane	C ₂ H ₃ Cl ₂ F	20.96	23.10
Dichloromethane	CH ₂ Cl ₂	19.51	22.33	2,2-Dichloro-1,1,1-trifluoroethane	C ₂ HCl ₂ F ₃	20.99	23.44
Dichlorodifluoromethane	CCl ₂ F ₂	12.53	11.50	1,2-Dichloro-1,1,2,2-tetrafluoroethane	C ₂ Cl ₂ F ₄	16.83	18.06
Chloroform	CHCl ₃	24.81	24.74	Trichloroethylene	C ₂ HCl ₃	28.28	26.93
Trichlorofluoromethane	CCl ₃ F	20.03	19.48	1,1,1-Trichloroethane	C ₂ H ₃ Cl ₃	28.01	27.69*
Tetrachloromethane	CCl ₄	28.39	25.71	1,1,2-Trichloroethane	C ₂ H ₂ Cl ₃	32.05	31.68*
Bromomethane	CH ₃ Br	14.56	17.92	1,1,1-Trichloro-2,2,2-trifluoroethane	C ₂ Cl ₃ F ₃	24.29	23.70
Bromochloromethane	CH ₂ BrCl	23.37	24.46	1,1,2,2-Tetrachloroethane	C ₂ H ₂ Cl ₄	38.13	decompose
Bromodichloromethane	CHBrCl ₂	28.84	27.18	1,1,1,2-Tetrachloroethane	C ₂ H ₂ Cl ₄	36.20	33.45*
Bromotrichloromethane	CBrCl ₃	NS	28.24	1-Bromo-2-Chloroethane	C ₂ H ₄ BrCl	29.91	30.32
Dibromomethane	CH ₂ Br ₂	27.50	27.07	1-Bromo-1-chloro-2,2,2-trifluoroethane	C ₂ HBrClF ₃	24.82	25.98
Dibromodifluoromethane	CBr ₂ F ₂	20.70	20.12	1-Bromo-2-chlorotetrafluoroethane	C ₂ BrClF ₄	20.73	21.23
Chlorodibromomethane	CHBr ₂ Cl	32.89	29.41	1,2-Dibromo-1,1,2,2-tetrafluoroethane	C ₂ Br ₂ F ₄	24.81	24.24
Chlorodibromofluoromethane	CBr ₂ ClF	29.12	26.20	1,2-Dibromo-1-chloro-1,2,2-trifluoroethane	C ₂ Br ₂ ClF ₃	32.27	28.57
Bromoform	CHBr ₃	37.02	31.92	1,1,2,2,3-Pentafluoropropane	C ₃ H ₂ F ₅	15.98	22.42
Fluorotribromomethane	CBr ₃ F	33.16	28.21	1,2,2-Trichloropentafluoropropane	C ₃ Cl ₃ F ₅	28.25	26.80
Carbon Tetrabromide	CBr ₄	NS	decompose	1-Bromo-3-fluoropropane	C ₃ H ₄ BrF	28.91	31.48
1,1,1,2-Tetrafluoroethane	C ₂ H ₂ F ₄	9.93	14.30	3-Bromo-1,1,1-trifluoropropane	C ₃ H ₂ BrF ₃	24.92	27.27
Chloroethane	C ₂ H ₅ Cl	16.57	21.66	Heptafluoro-n-propyl bromide	C ₃ BrF ₇	18.27	19.45
1-Chloro-1,1-difluoroethane	C ₂ H ₃ ClF ₂	14.30	18.44	1,3-Dibromo-1,1,3,3-tetrafluoropropane	C ₃ H ₂ Br ₂ F ₄	32.47	decompose
1,1-Dichloroethane	C ₂ H ₄ Cl ₂	23.65	26.55	1,2-Dibromohexafluoropropane	C ₃ Br ₂ F ₆	29.09	27.27

(note) * indicates retention time of main peak, (1,1,1-Trichloroethane, 1,1,2-Trichloroethane and 1,1,1,2-Tetrachloroethane have main peak and broad peak of decomposition.)

用したアルコールや一部の標準試料に含まれているジオキサンなど含酸素化合物の多くについて、GS-GasPro ではピークが検出されなかったが、CP PoraBOND Q では分離可能であった。それぞれのカラムを使用した場合の、全試薬及び試料のリテンションタイムを Table 1 に示す。

どちらか一方のカラムで十分に分離できないものでも、他方のカラムを用いれば分離は可能であるので、複数の“PLOT カラム”を用いれば鑑定は可能と考えられる。ただし、分離したもののマススペクトルは、IR 同様異性体により異なるので、あらゆる分析依頼物件に対応するには、すべての異性体について標準物質あるいは標準データを用意する必要があると考えられる。

3. 3 NMR

^{13}C -NMR スペクトルの測定において、一般的に ^{13}C -F スピン結合は ^{13}C -H スピン結合と異なりデカップリングすることが出来ないため、ふっ化炭化水素の ^{13}C -NMR スペクトルは複雑に重なり合った多重線になり、解析が困難になることが知られてい

る²⁾。しかし、議定書により規制されているフロンは、炭素数が最大でも 3 個なのでさほど複雑なスペクトルを示さず、逆に構造を決定する上での重要な情報となることが多い。例として、1,3-Dibromo-1,1,3,3-Tetrafluoropropane, 1,2,2-Trichloropentafluoropropane 及び 2,2-Dichloro-1,1,1-trifluoroethane の ^{13}C -NMR スペクトルを Fig.3 に示す。

^1H -NMR スペクトルにおいても、H-F スピン結合によりスペクトルは多重線となり、構造解析の有用な情報となることが多い。

^{19}F -NMR スペクトルにおいても、H-F と F-F スピン結合によりスペクトルは多重線となるが、その解析は困難である。理由と

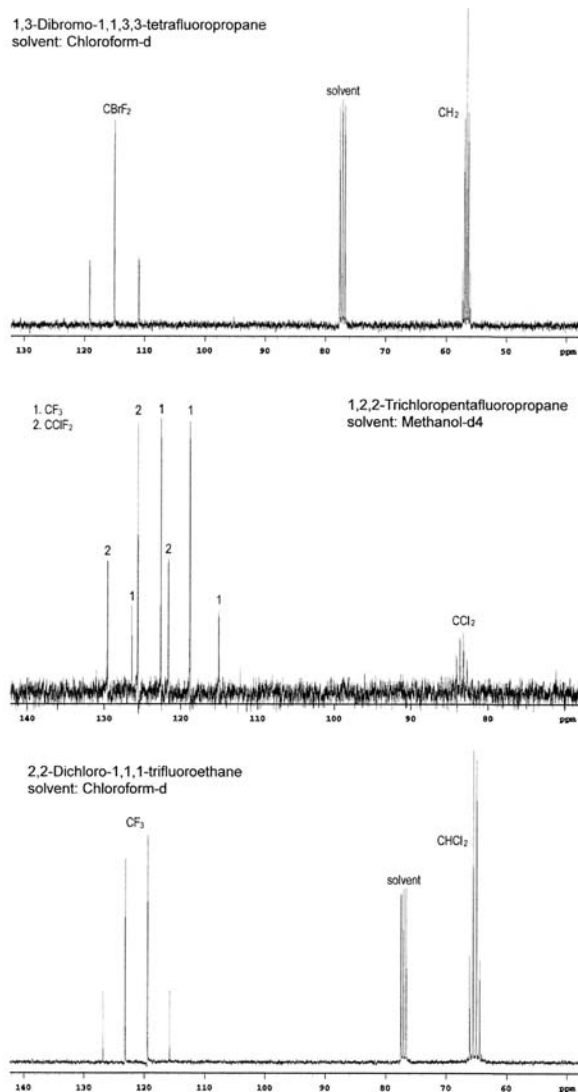


Fig. 3 ^{13}C -NMR spectra of 1,3-dibromo-1,1,3,3-tetrafluoropropane, 1,1,2-trichloropentafluoropropane and 2,2-dichloro-1,1,1-trifluoroethane

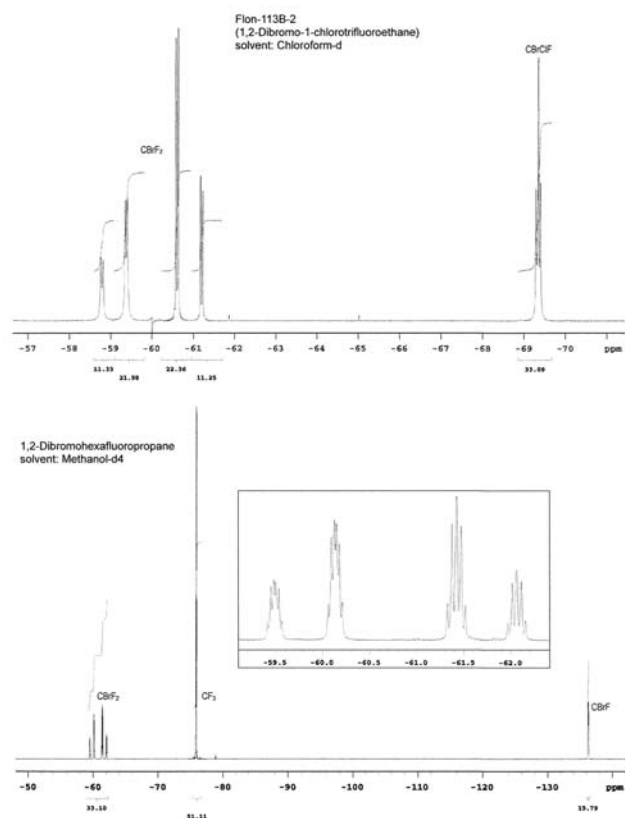


Fig. 4 ^{19}F -NMR spectra of Flon-113B-2 and 1,2-dibromotetrafluoropropane

して、①結合定数の範囲が広い上に、ゼロ付近の小さなものも多いため、多重線が複雑になること、②化学シフトが非常に大きいことがあげられる¹⁾。Fig.4 に 1,2-Dibromotetrafluoropropane 及びフロン 113B-2 の ^{19}F -NMR スペクトルを示す。

^1H - ^{13}C 相関 NMR スペクトルにおいては、 ^{13}C 核とプロトンとの結合情報が得られるので、構造解析の有用な情報となる。

また、今回測定したすべての試薬について、 ^{13}C 、 ^{19}F 及び ^1H -NMR スペクトルの化学シフトを Table 2 及び Table 3 に示す。

このように、 ^1H 、 ^{13}C 、 ^{19}F 及び ^1H - ^{13}C 相関 NMR スペクトルにより、ほとんどのハロゲン化炭化水素について構造解析は可能であると言えるが、鑑定のための分析という観点からすると標準物質との比較は必要不可欠と考えられるので、3.1 及び 3.2 同

Table 2 Chemical shifts (^{13}C -NMR) of halocarbons

Chemical name	structure			^{13}C -NMR					
	C-1	C-2	C-3	C-1		C-2		C-3	
				ppm	multiplicity	ppm	multiplicity	ppm	multiplicity
Difluoromethane	CH_2F_2			108.8	3				
Chlorodifluoromethane	CHClF_2			117.2	3				
Dichloromethane	CH_2Cl_2			53.7	1				
Dichlorodifluoromethane	CCl_2F_2			125.9	3				
Chloroform	CHCl_3			78.2	1				
Trichlorofluoromethane	CCl_3F			117.5	2				
Tetrachloromethane	CCl_4			96.4	1				
Bromomethane	CH_3Br			10.3	1				
Bromochloromethane	CH_2BrCl			37.4	1				
Bromodichloromethane	CHBrCl_2			57.0	1				
Bromotrichloromethane	CBrCl_3			67.4	1				
Dibromomethane	CH_2Br_2			19.3	1				
Dibromodifluoromethane	CBr_2F_2			91.0	3				
Chlorodibromomethane	CHBr_2Cl			34.5	1				
Chlorodibromofluoromethane	CBr_2ClF			72.0	2				
Bromoform	CHBr_3			11.6	1				
Fluorotribromomethane	CBr_3F			46.4	2				
Tetrabromomethane	CBr_4			-27.8	1				
1,1,1,2-Tetrafluoroethane	CF_3	CH_2F		122.7	$4 \times 2^*$	78.0	$2 \times 4^*$		
Chloroethane	CH_2Cl	CH_3		40.4	1	19.1	1		
1-Chloro-1,1-difluoroethane	CClF_2	CH_3		127.9	3	29.8	3		
1,1-Dichloroethane	CHCl_2	CH_3		69.5	1	31.8	1		
1,2-Dichloroethane	CH_2Cl	CH_2Cl		43.7	1				
1,1-Dichloro-1-fluoroethane	CCl_2F	CH_3		118.5	2	38.1	2		
2,2-Dichloro-1,1,1-trifluoroethane	CF_3	CHCl_2		121.8	4	65.2	4		
1,2-Dichlorotetrafluoroethane	CClF_2	CClF_2		121.4	$3 \times 3^*$				
Trichloroethylene	CCl_2	CHCl		124.0	1	116.8	1		
1,1,1-Trichloroethane	CCl_3	CH_3		95.9	1	45.0	1		
1,1,2-Trichloroethane	CHCl_2	CH_2Cl		70.7	1	50.4	1		
1,1,1-Trichlorotrifluoroethane	CF_3	CCl_3		120.5	4	90.6	4		
1,1,2,2-Tetrachloroethane	CHCl_2	CHCl_2		74.4	1				
1,1,1,2-Tetrachloroethane	CCl_3	CH_2Cl		96.7	1	58.5	1		
1-Bromo-2-chloroethane	CH_2Br	CH_2Cl		43.2	1	30.5	1		
1-Bromo-1-chloro-2,2,2-trifluoroethane	CHBrCl	CF_3		121.3	4	50.2	4		
1-Bromo-2-chlorotetrafluoroethane	CBrF_2	CClF_2		121.5	$3 \times 3^*$	114.2	$3 \times 3^*$		
1,2-Dibromotetrafluoroethane	CBrF_2	CBrF_2		114.4	$3 \times 3^*$				
1,2-Dibromo-1-chlorotrifluoroethane	CBrClF	CBrF_2		104.3	$2 \times 3^*$	117.6	$3 \times 2^*$		
1,1,2,2,3-Pentafluoropropane	CHF_2	CF_2	CH_2F	109.5	$3 \times 3 \times 2^*$	113.7	$3 \times (2+3)^*$	78.3	$2 \times 3^*$
1,2,2-Trichloropentafluoropropane	CClF_2	CCl_2	CF_3	125.6	3	82.7- 84.1	multi	120.7	4
1-Bromo-3-fluoropropane	CH_2Br	CH_2	CH_2F	28.9	2	33.6	2	81.6	2
3-Bromo-1,1,1-trifluoropropane	CF_3	CH_2	CH_2Br	125.6	4	37.7	4	21.2	4
Heptafluoro-n-Propyl Bromide	CF_3	CF_2	CBrF_2	117.2	$4 \times 3^*$	107.2	$3 \times 8^*$	113.8	$3 \times 3^*$
1,3-Dibromo-1,1,3,3-tetrafluoropropane	CBrF_2	CH_2	CBrF_2	115.1	3	56.7	5		
1,2-Dibromohexafluoropropane	CBrF_2	CBrF	CF_3	116.8	$3 \times 2^*$	94.0- 99.9	multi	119.4	$4 \times 2^*$

* (Wide range multiplicity) \times (Narrow range multiplicity(C-C-F)) \times (Narrow range multiplicity(C-C-C-F))

Table 3 Chemical shifts (^1H & ^{19}F -NMR) of halocarbons

structure			^1H -NMR						^{19}F -NMR					
C-1	C-2	C-3	C-1		C-2		C-3		C-1		C-2		C-3	
			ppm	multiplicity	ppm	multiplicity	ppm	multiplicity	ppm	multiplicity	ppm	multiplicity	ppm	multiplicity
CH_2F_2			5.66	3					-142.7	3				
CHClF_2			7.59	3					-73.9	2				
CH_2Cl_2			5.30	1					--					
CCl_2F_2			--						-6.7	1				
CHCl_3			7.83	1					--					
CCl_3F			--						-2.2	1				
CCl_4			--						--					
CH_3Br			2.63	1					--					
CH_2BrCl			5.16	1					--					
CHBrCl_2			7.19	1					--					
CBrCl_3			--						--					
CH_2Br_2			4.93	1					--					
CBr_2F_2			--						-297.3	1				
CHBr_2Cl			7.04	1					--					
CBr_2ClF			--						2.0	1				
CHBr_3			7.39	1					--					
CBr_3F			--						-293.2	1				
CBr_4			--						--					
CF_3	CH_2F		--		4.62	8			-77.7	5	-238.9	$3 \times 4^*$		
CH_2Cl	CH_3		3.57	4	1.49	3			--		--			
CClF_2	CH_3		--		2.16	3			-45.6	4	--			
CHCl_2	CH_3		5.90	4	2.06	2			--		--			
CH_2Cl	CH_2Cl		3.73	1					--		--			
CCl_2F	CH_3		--		2.46	2			-44.6	4	--			
CF_3	CHCl_2		--		6.76	4			-79.9	2	--			
CClF_2	CClF_2		--						-71.1	1				
CCl_2	CHCl		--		6.46	1			--		--			
CCl_3	CH_3		--		2.73	1			--		--			
CHCl_2	CH_2Cl		5.76	3	3.96	2			--		--			
CF_3	CCl_3		--		--				-82.0	1	--			
CHCl_2	CHCl_2		5.95	1					--		--			
CCl_3	CH_2Cl		--		4.29	1			--		--			
CH_2Br	CH_2Cl		3.52-3.61	multi	3.74-3.83	multi			--		--			
CHBrCl	CF_3		5.82	4	--				--		-76.4	2		
CBrF_2	CClF_2		--		--				-68.6	3	-71.0	3		
CBrF_2	CBrF_2		--		--				-66.1	1				
CBrClF	CBrF_2		--		--				-69.3	3	-60.0	$4 \times 2^*$		
CHF_2	CF_2	CH_2F	6.20	9	--		4.76	18	-141.3	2	-130.4-130.7	multi	-246.8	$3 \times 3^*$
CClF_2	CCl_2	CF_3	--		--		--		-62.4	4	--		-74.9	3
CH_2Br	CH_2	CH_2F	3.51	3	2.13-2.29	multi	4.57	6	--		--		-224.1	9
CF_3	CH_2	CH_2Br	--		2.62-2.77	multi	3.45	3	-66.6	3	--		--	
CF_3	CF_2	CBrF_2	--		--		--		-81.7	4	-124.0	1	-68.5	4
CBrF_2	CH_2	CBrF_2	--		3.69	5	--		-45.9	3	--		--	
CBrF_2	CBrF	CF_3	--		--		--		-59.5-62.2	multi	-136.3	8	-75.8-76.0	multi

*(Wide range multiplicity) \times (Narrow range multiplicity)

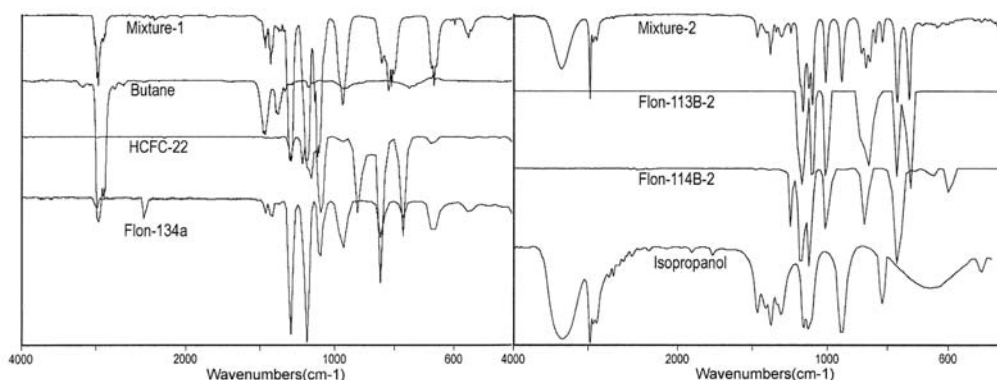


Fig. 5 IR Spectra of Mixture-1, Mixture-2 and Their Components

様標準物質あるいはデータの収集が必要と考えられる。

3. 4 混合試料の分析

3. 4. 1 IR

混合試料 1 及び 2 のスペクトルを Fig.5 に示す。どちらの試料についても十分な定性を行えず、特に混合試料 1 については、構成する 3 成分いずれもが吸収を持たない $800\text{--}820\text{cm}^{-1}$ に吸収が見られ、逆に HCFC-22 の持つ 770cm^{-1} 付近の吸収が試料のスペクトルには見られない。このように、混合試料の IR による定性は、適当な手段ではないと考えられる。

3. 4. 2 GC/MS

混合試料 1 及び 2 のクロマトグラムを Fig.6 に示す。前述のと

おり、GS-GasPro ではイソプロパノールのピークは検出されないが、その他の成分は十分に分離されるので、GC/MS は混合試料の定性において非常に有効な手段と考えられる。

3. 4. 3 NMR

混合試料 1 及び 2 の ^1H 及び ^{13}C -NMR スペクトルを Fig.7 に示す。これらは分子数が多い化合物同士の混合物であるため、GC/MS 等により混合試料の組成が判明していれば、それを裏付けるデータが得られることがわかったが、NMR スペクトルのみで定性を行うことは困難である。従って、NMR は GC/MS を補完する手段としては有効と考えられる

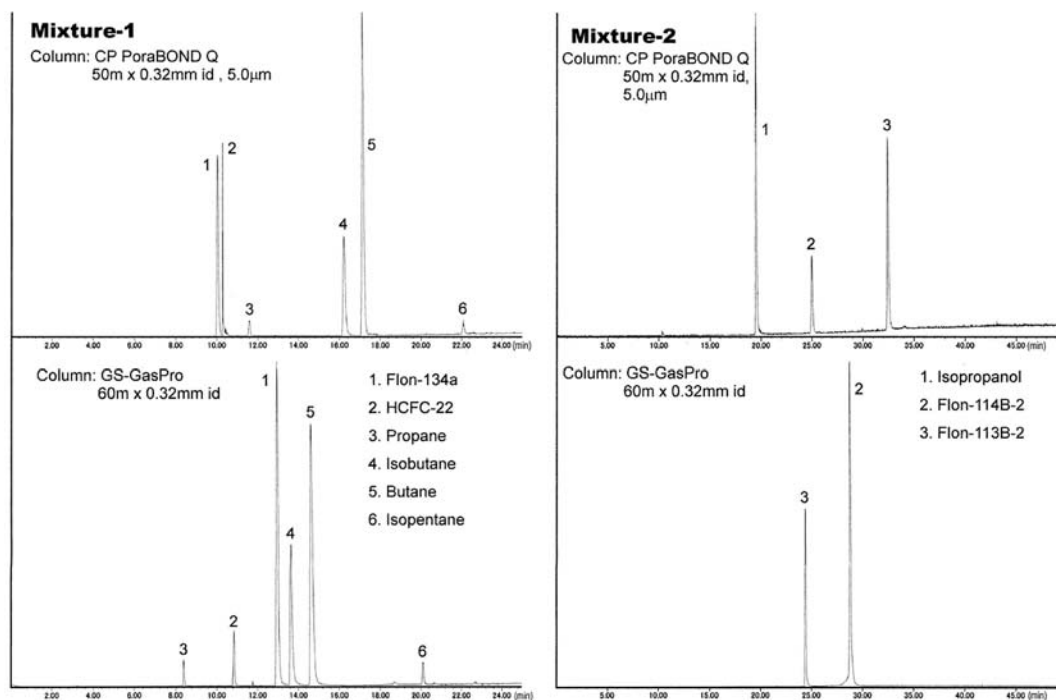


Fig. 6 Gas Chromatograms of Mixture -1 and Mixture -2

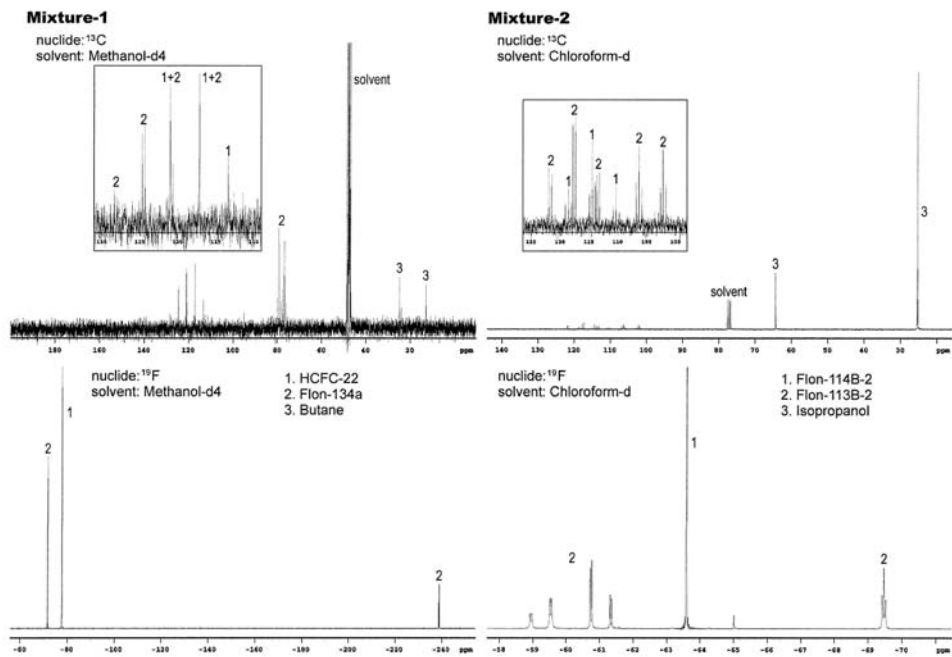


Fig. 7 ¹³C-NMR spectra and ¹⁹F-NMR spectra of Mixture -1 and Mixture -2

Table 4 Search Results of IR Spectra

	Compound name	Match
Sample 1	Flon-134a	97.37
	HCFC-22	—
	Butane	—
Sample 2	Flon-113B-2	70.72
	Flon-114B-2	58.75
	Isopropanol	58.66

4. 要 約

43 種類のハロゲン化炭化水素について，IR，GC/MS，NMR により分析法を検討し，フロンの鑑定を行うためのデータの収集を行った。単一成分の試料の場合は，IR，GC/MS，NMR により十分に信頼性のある鑑定が行えることが判明した。

特に GC-MS では，「PLOT カラム」を用いた場合，良好な分析結果が得られた。

混合物については，GC/MS による定性が有効であるが，鑑定のためにはさらに他の分析方法を検討していく必要がある。

文 献

1) 石川延男，小林義郎：「フッ素の化合物 その化学と応用」，P.16 (1979)，(講談社)
2) 荒木峻，益子洋一郎，山本修，鎌田利鉦：「有機化合物のスペクトルによる同定法 第6版」，P.223 (1999)，(東京化学同人)