

ノート

塩素化ポリフェニール混合物のマススペクトルによる分析

藤 田 桂 一 , 前 田 宏 , 黒 岩 清

塩素置換数の異なった塩素化ジフェニール, 或は塩素化トリフェニールの混合物について, マススペクトルによる構成成分の検討を行なった。その結果, それ等を構成している数種の成分について, フェニール核の数及び置換塩素数を確認することが出来た。またガスクロマトグラフ分離成分のマススペクトルから, その異性体及び塩素数の異なる同族体についての知見も得られた。

1. 緒 言

塩素化ポリフェニールは石油添加剤, 殺虫剤, 防埃剤等の原料として輸入されるが, これ等の関税適用にあたっては, それが単一有機化合物(異性体を含む)か或は同族体または他物質の混合物であるかを確認する必要がある。このため我々はこれ等の組成を確認しようとして, マススペクトルによる分析を試みた。

その結果これ等の塩素化ポリフェニールは, 置換塩素数の異なる数種の塩素化ジフェニール或はトリフェニールの混合物であり, そのフェニール核数, 塩素置換数がマススペクトルにより容易に確認されることが認められた。またガスクロマトを併用することにより異性体と同族体についても知見が得られたので報告する。

2. 実験方法

日立質量分析計 RMU - 6E を使用し, 輸入塩素化ポリフェニールについて測定を行なった。自記記録は日立卓上自記記録計 QPD - 53 を使用した。ジフェニール塩素化物については日立ガスクロマトグラフ K - 53 を使用し, ガスクロ分離成分の主なピークについてマススペクトルを測定した。ガスクロマススペクトルの記録はピジブルコードを使用して記録した。ガスクロマトグラフ単独の測定は, 柳本ガスクロマトグラフ 5DH を使用した。測定条件については各項目ごとに別記する。

3. 結果と考察

塩素化フェニールは第 1 表に例示するように, 脂肪

族炭化水素の塩素化物に比べ, 親ピーフが非常に安定であり, いずれも最大ピーフを示し, フラグメントイオンピーフは多くの場合小さい。然しアルキル基を持つ塩素化フェニールはフラグメントイオンが最大になることが多い¹⁾。

Table 1 Mass Spectra of Chlorinated

Hydrocarbons		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1. 2 ethylenedichloride	M = 98	62	27	49	64	26	63	98	51	61	
1 buthyl chloride	M = 92	43	42	41	27	56	29	77	57	55	49
1. 2 Penthyl dichloride	M = 140	91	55	43	41	56	42	93	29	27	69
P-dichloro benzene	M = 146	146	148	111	75	74	150	113	73	147	149
1. 3. 5 trichloro benzene	M = 180	180	182	184	145	147	109	74	73	181	75
1. 3. 2. 5 tetrachloro benzene	M = 214	216	214	218	179	181	108	220	109	143	215
4. 4 dichloro biphenyl	M = 222	222	224	152	223	226	151	93	225	75	105

a: m/e b: Relative Intensity

石油添加剤, 殺虫剤, 防埃剤として輸入された塩素化ポリフェニールのマススペクトル測定を行なった結果を第 1 図, 第 2 図に示す。いずれも高質量側においては, 比較的規則正しい等間隔な数個のピーク群の集りとして現われている。このピーク群はまた高質量側より低質量側に移るに従い漸次強度を増し, 再び低くなって来ている。即ち山形を示している。塩素化フェニールの単一化合物のマススペクトルが通常親ピークが最大ピークであることから考えると, 当然これ等のものは種々の塩素化物の混合物であることが推定される。高質量側における数個のピーク群の夫々の中の主ピークは, その強度比が, 塩素のアイソトープイオン

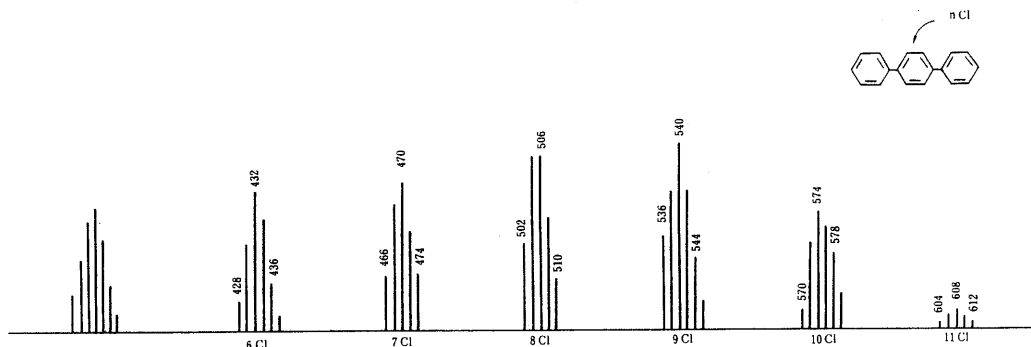


Fig.2 Mass Spectrum of Chlorinated Polyphenyl
(Chlorinated triphenyl)

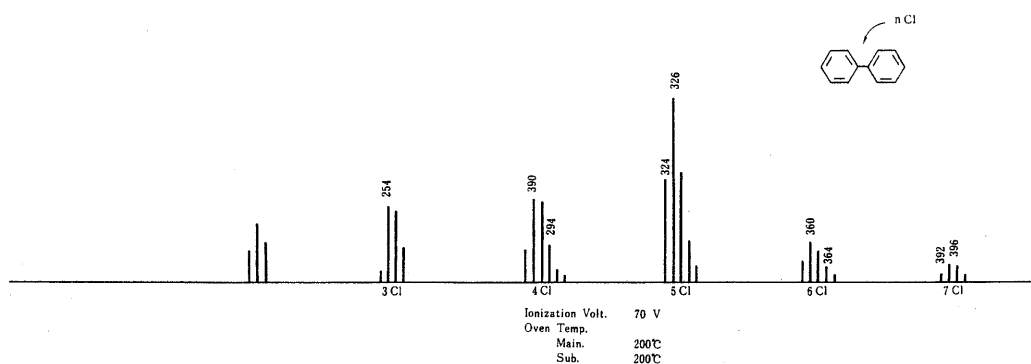


Fig.3 Mass Spectrum of Chlorinated Polyphenyl
(Chlorinated diphenyl)

計算値第2表とよく一致すること(第3表参照)より、これ等のピークは主としてアイソトープピークより成るものと考えられる。またこれ等の相隣るピーク群間

Table 2 Relative Intensity of Chlorine Isotop

Ion Peak								
I Number	4	5	6	7	8	9	10	11
M	75	60	50	42	32	25	20	16
M+2	100	100	100	99	86	75	67	60
M+4	50	67	83	100	100	100	100	100
M+6	11	22	37	55	68	78	89	100
M+8	1	1.5	9	18	28	39	52	67
M+10		0.2	1	4	7	13	21	31
M+12						3	6	11

(注) M: Mass Number of Parent Ion

において、対応するピーク間の質量差は、最強ピーク群の次の低質量側ピーク群までいずれも34である。このことからこれ等のピーク群は当然置換塩素数の異

なった塩素化フェニールの夫々の親ピークであることが認められる。勿論高質量側ピークのフラグメントイオンも混入して来ており、その結果最大ピーク群以後の低質量側では、対応するピーク間質量差が34ではなく、低質量側にピーク群がずれて来ている。またピーク群のアイソトープイオンの比率が計算値よりも大きくずれて来る等の現象はこのためである。分子中におけるフェニール核の個数及び塩素置換はアイソトープイオンの強度比或は塩素含有量とその質量数から容易に計算される。例えば第1図にみられる第2ピーク群(高質量側より)の質量数570, 572, 574, 576, 578, 580, のピーク比は、1分子中の塩素原子数10個の場合のアイソトープイオンピーク比と第3表の如くよく一致して来る。またその質量数570から計算すると、トリフェニールの10塩素置換体の質量数と全く一致して来る。第1, 第3, 第4ピーク群については、その質量差から他の塩素置換体の親ピークか或はフラグメントイオンピークかが理解される。

Table 3 Relative Intensity of Chlorine

Isotop Ion Peak		M	M + 2	M + 4	M + 6	M + 8	M + 10
Measured Value	1	22	70	100	87	50	19
〃	2	24	74	100	88	51	23
〃	3	24	73	100	86	47	20
Average		23	73	100	87	49	21
Theoretical Cl : 9		25	75	100	78	39	13
Value Cl : 10		20	67	100	89	52	21
Cl : 11		16	60	100	100	67	31

M: Mass Number of Parent Ion

塩素化ジフェニールの混合物については, ガスクロマトによる各分離成分についてマススペクトルを測定した。その結果第3図のように7個の主なピークと5個の小ピークに分離された。夫々のマススペクトルは第4図に示すが, これ等の結果から各々のガスクロマトピークの成分は次のように考えられる。

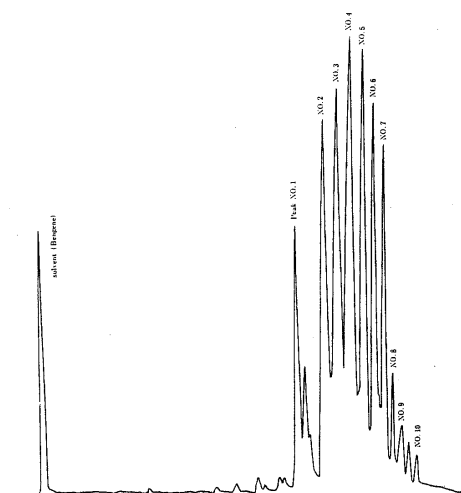


Fig. 3 Gas Chromatography of chlorinated Polyphenyl
(Chlorinated diphenyl)

Sample : chlorinated diphenyl
 Colum : Silicone Gum SE30
 2m. 3 φ
 Programmed : 100 ~ 300
 6 /min
 Carrier Gas : He 25 ~ 12ml/min
 Injecttemp : 355
 Exhausttemp : 340
 Air : 900ml/min

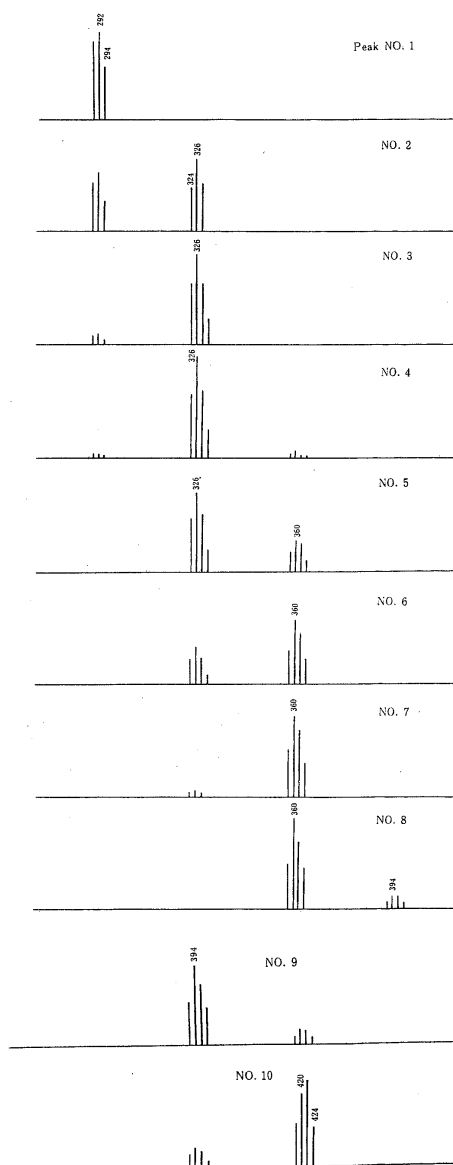


Fig. 4 Mass Spectra of Gass Chromatographic fractions

Ionization Volt. 70 Volt
 E. M. Volt. 1.5KV × 1
 Ion source Temp. 200
 Column Silicone Gum SE30
 Column Temp. 100 ~ 300
 Rate 5 /min

No. 1	ピーク	ジフェニール4塩素置換体
No. 2	"	5塩素置換体と4塩素置換体の異性体
No. 3	"	5塩素置換体（異性体）
No. 4	"	5塩素置換体（異性体）
No. 5	"	5塩素置換体と6塩素置換体
No. 6	"	6塩素置換体と5塩素置換体
No. 7	"	6塩素置換体（異性体）
No. 8	"	6塩素置換体（異性体）
No. 9	"	6塩素置換体（異性体）
No. 10	"	7塩素置換体

以上の如く、マスペクトル、或はマスペクトルにガスクロマトグラフを接続することにより、混合塩素化ポリフェニールについて、フェノール核の数、塩素置換数、異性体と置換塩素数の異なる同族体のある程度分離確認の可能なことが認められた。

文 献

- 1) F. W. McLAFFERT Y. Anal. Chem. 34 (1962)
- 2) A. CORNU and R. IASSOT. Compilation of Mass Spectral Data
- 3) F. W. McLAFFERT Y. Anal. Chem. 31 2076 (1959)
- 4) 荒木 陵, 質量分析法 (化学同人)
- 5) H. Budzikeiewi z, C. Djerass ; D. H. Williams Interpretatiop of Mass spectra of Organic Compounds

Analysis of Halogenated Polyphenyl Mixture By Mass Spectrometer.

KEIICHI FUJITA
HIROSHI MAEDA
KIYOSHI KUROIWA

The Central Customs Laboratory ,
531 Iwase Matsudo City Chiba Pref.

- Received July 30, 1968 -