

ノート

有機ハロゲン系難燃剤のインビーム法質量分析及びガスクロマトグラフィー

杉 本 成 子 , 有 銘 政 昭 , 松 岡 千 恵 子 *

In-beams Mass Spectrometry and Gas Chromatography of Halogenated Organic Flame Retardants

Shigeko SUGIMOTO, Masaaki ARIME, and Chieko MATSUOKA *

*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance

531, Iwase, Matsudo-Shi, Chiba-Ken, 271 Japan

In-beam EI Mass spectrometry was a very useful method for the analysis of halogenated organic flame retardants.

The mass spectra of these compounds gave molecular ion peaks .

By comparing their isotope peak composition with the theoretically calculated composition, we could know the exact molecular formulas of the flame retardants and estimate whether they were a separate chemically defined compound or not.

It was recognized that gas chromatography of these compounds could separate homologues according to the degree of halogenation.

The following G C conditions are recommended ; silicone OV-101 (5% on Chromosorb W AW DMCS, 100 - 120 mesh, 3 mm X 20 cm), column temperature : 200 - 300 , carrier gas : He(50ml/min), detector : FID

- Received June 5, 1987 -

1 緒 言

プラスチック類や繊維等に難燃剤として用いられているものには、有機ハロゲン系化合物、有機リン系化合物及びこれらの複合した化合物や金属酸化物等の無機化合物などがある。このうち、有機ハロゲン系難燃剤としては主として塩素化物及び臭素化物が用いられている。

これら化合物中の水素の一部又は全部をハロゲン置換したものでは、置換度が一定のものは化学的に単一なものとして関税率表第 29 類に分類され、置換度の異なる同族体の混合物はその他の化学品として第 38 類に分類されることとなり、税関においてもこれらの化合物の分析を必要とすることが多い。

しかしながら、従来、これら有機ハロゲン化合物のハロゲン置換度や単一性の確認は困難な分析の一つと考

* 大蔵省関税中央分析所 〒271 千葉県松戸市岩瀬 531

えられてきた。すなわち、薄層クロマトグラフィーでは種々の展開剤を用いてもハロゲン化度に応じた分離はできず、また、難燃剤としての性格からガスクロマトグラフィーも試みられていなかった。そのため、ハロゲン置換度については当該化合物を酸素フラスコ燃焼法等を用いて分解し、その後、滴定法、吸光光度法又はイオンクロマトグラフィー等によりハロゲン元素を定量し¹⁾、これを理論値と比較して推定する方法が行われてきたが、この方法では、例えば、3 置換体と 5 置換体の等量混合物と単一の 4 置換体の区別ができない等の問題があった。

今回、これらの混合物の分析に質量分析法及びガスクロマトグラフィーを試み、いくつかの知見が得られたので報告する。

2 実 験

2.1 試 料

試料として三井東圧ファイン(株)より入手した Hexa-bromodiphenyl oxide, Decabromodiphenyl oxide 及び輸入品各種を用いた。

2.2 装置及び測定条件

質量分析法；日立 M-80B 型二重収束質量分析計を用い、イオン化法はインピーム/EI 法、イオン化電圧は 70eV、イオン化室温度は 160 °C で行った。なお、一部の試料については加熱導入も併用した。

ガスクロマトグラフィー；島津 GC7AG 型ガスクロマトグラフを用い、カラムは OV-101 5% をコートした Chromosorb W AW DMCS 100-120mesh を充てんした 3mm × 20cm のガラスカラム、キャリアガスは He, 50ml/min, カラム温度は 200-300 °C, 6 °C/min, 注入口温度は 350 °C の条件で、試料はクロロホルム若しくはジメチルスルホキシド溶液として測定した。

3 結果及び考察

3.1 質量分析法

Fig. 1 に標準品として用いた Hexabromodiphenyl oxide ($C_{12}H_4Br_6O$) のマススペクトル, Fig. 2 にその高質量数側の拡大図と各元素の同位体存在比から計算で求めた $C_{12}H_4Br_6O$ の同位体組成を示すが、 m/z 644

を中心とする一群のイオンは $C_{12}H_4Br_6O$ の理論的同位体組成とよく一致している。同様に理論値との比較から、 m/z 564 近辺のイオンは臭素が 1 つ少ない Pentabromodiphenyl oxide ($C_{12}H_5Br_5O$)、 m/z 722 近辺のものは臭素が 1 つ多い Hexabromodiphenyl oxide ($C_{12}H_3Br_7O$) の分子イオンと考えられる。また、 m/z 484 近辺のイオン群は同様に理論値との比較から Tetrabromodiphenyl oxide ($C_{12}H_6Br_4O$) の分子イオンではなく、Hexabromodiphenyl oxide から臭素 2 つが脱離した $C_{12}H_4Br_4O$ によるイオンと考えられる (Fig. 3)。これらの結果からこのものは少量の Pentabromo- 及び Heptabromo- 置換体を含む Hexabromodiphenyl oxide であることがわかる。

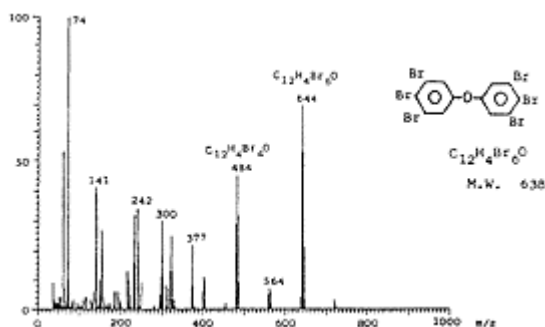


Fig. 1 In-beam EI mass spectrum of Hexabromodiphenyl oxide

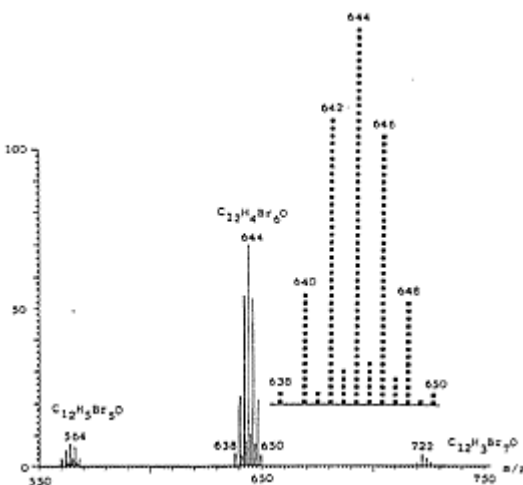


Fig. 2 Partially magnified mass spectrum of Hexabromodiphenyl oxide and Isotope peak composition of $C_{12}H_4Br_7O$

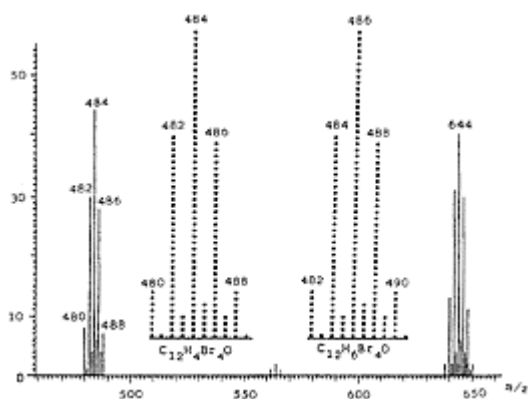


Fig. 3 Partially magnified mass spectrum of Hexabromodiphenyl oxide and Isotope peak composition of $C_{12}H_4Br_4O$ and $C_{12}H_6Br_4O$

同様に標準として用いた Decabromodiphenyl oxide ($C_{12}Br_{10}O$) のマススペクトルでは, m/z 960 近辺に分子イオンが認められるほか, m/z 881, 800, 720, 640 の各イオンは Decabromodiphenyl oxide から臭素が各々 1~4 個脱離したフラグメントイオンと認められ, このものが高純度の Decabromodiphenyl oxide であることがわかる (Fig. 4)。

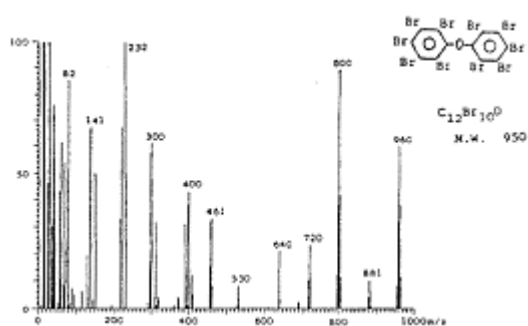


Fig. 4 In-beam EI mass spectrum of Decabromodiphenyl oxide

Octabromodiphenyl oxide ($C_{12}H_4Br_8O$) として輸入申告された物品のマススペクトルを測定すると $C_{12}H_4Br_8O$ 分子イオンに相当する m/z 802 のイオンのほかに, より質量数の大きい m/z 880 や 960 にイオンが検出されるとともに m/z 722 や 642 にもイオンが認められ, 低質量数側のものは $C_{12}HBr_9O$ 及び C_{12}

$Br_{10}O$ の分子イオン, 低質量数側のものは $C_{12}H_3Br_7O$ 及び $C_{12}H_4Br_6O$ 分子イオンを主とし, 臭素の脱離したフラグメントイオンもいくらか混在していることが同位体比から測定される (Fig. 5)。したがって, このものは申告された税番ではなく, 臭素化度の異なる同族体の混合物として分類されるものと考えられる。

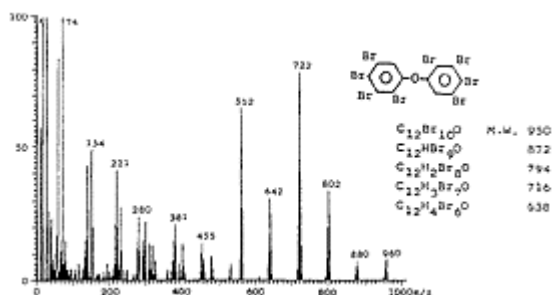


Fig. 5 In-beam EI mass spectrum of Octabromodiphenyl oxide (Imported)

また炭化水素ではなくフェノール化合物に臭素が置換した Tetrabromo-4,4'-dihydroxy diphenylmethane ($C_{12}H_8Br_4O_2$) として輸入された物品のマススペクトルでは, 水素が 1 個脱離した $C_{12}H_7Br_4O_2$ に相当するイオンが最も高質量数側と検出され, これから臭素が脱離したイオンが m/z 437, 355 検出されることから申告どおり Tetrabromo-dihydroxydiphenyl methane と認められる (Fig. 6)。

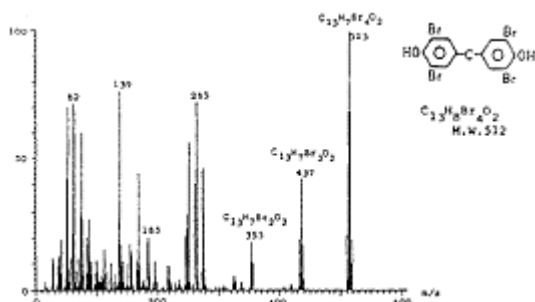


Fig. 6 In-beam EI mass spectrum of Tetrabromo-4,4'-dihydroxydiphenylmethane

これまででは臭素化物についてマススペクトルを測定したが有機塩素化難燃剤で化学的に単一の $C_{18}H_{12}Cl_{12}$

として輸入された物品のマススペクトルを測定すると上記分子式の分子量に相当する質量数にイオンが検出され、 $C_{18}H_{12}Cl_{12}$ と推定される (Fig. 7)。

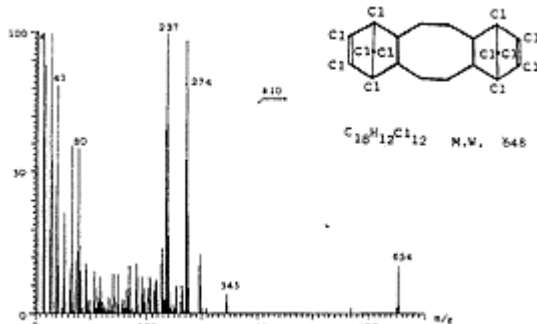


Fig. 7 In-beam EI mass spectrum of $C_{18}H_{12}Cl_{12}$

このようにインビーム法 (直接導入法) でマススペクトルを測定することでその物質の組成, 特に置換しているハロゲンの種類と数を容易に知ることができ, 従来, 困難であった単一物が混合物かについても有効な知見を得ることができる。

3. 2 ガスクロマトグラフィー

有機ハロゲン化合物の分析に質量分析法は非常に有効な方法であるが, インビーム法 (直接導入法) で試料をイオン化する場合, 観察されるイオンが分子イオンなのかフラグメントイオンなのか, あるいは, 両者が混在しているものかの判断をする必要がある (特に, 最も高質量数側に出ているイオン以外のイオンについて)。このため, より簡単に単一か否かについて分析するためにガスクロマトグラフィーを試みた。

ガスクロマトグラフィー条件として, 試料が高沸点であることから油脂の分析条件を準用し, 試料はクロロホルム又はジメチルスルホキシド溶液として分析した。

標準として用いた Hexabromodiphenyl oxide と Decabromodiphenyl oxide の混合物及び Octabromodiphenyl oxide として輸入された商品のガスクロマトグラムを Fig. 8 に示す。2 種の標準品を混合したものでは 2 ピークが得られ, 質量分析で臭素置換数が 6 ~ 10 の Diphenyl oxide 混合物と推定された輸入品では 5 本のピークが検出される。保持時間を標準と比較すると, 置換度に応じてピークが分離されていることが

わかる。

また, 質量分析により $C_{18}H_{12}Cl_{12}$ と推定された有機塩素系難燃剤も同じ条件のガスクロマトグラフィーで 1 ピークを示し, 単一化合物であると確認された。

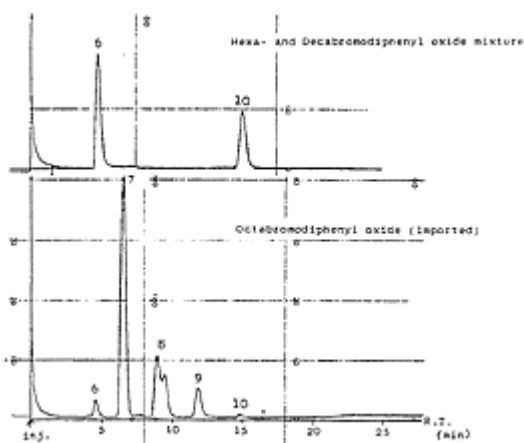


Fig. 8 Gas chromatograms of Hexa- and Decabromo-diphenyl oxide mixture and Octabromodi-phenyl oxide (Imported)

さらに, 質量分析で Tetrabromo dihydroxydiphenyl - methane と認められた物品のガスクロマトグラムを測定すると 3 ピークが検出されることから, 比較的分子量の小さい化合物では置換位置による分離も可能であると考えられる (Fig. 9)。

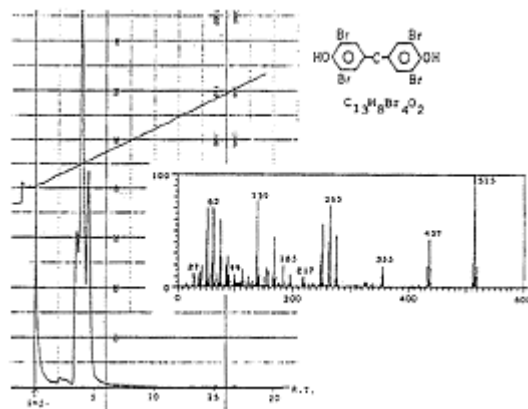


Fig. 9 Gas chromatograms of tetrabromo-4,4-dihydroxydiphenylmethane

4 要 約

有機ハロゲン系難燃剤の分析にインピーダンス法・EI法による質量分析が非常に有効であることを確認した。これらの化合物のマススペクトルでは分子イオンが検出され、その同位体組成比を理論値と比較することで、

分子式を推定することが可能であり、化学的に単一か否かの判定も容易である。

また、従来これら難燃剤の分析にガスクロマトグラフィーを応用した例はみあたらないが、ハロゲン置換度に応じた同族体の分離が可能であることがわかった。

文 献

- 1) 天野千秋, 嶋田 勝: 本誌 25, 109 (1985)