

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

塩素置換数の異なる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, それが单一有機化合物(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ビジブルコーダ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, 親ビーフが非常に安定であり, いずれも最大ビーフを示し, フラグメントイオンビ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	62	27	49	64	26	63	98	51	61	
M = 98	100	91	40	32	31	19	14	13	12	
1 butyl chloride	43	42	41	27	56	29	77	57	55	49
M = 92	100	57	51	18	7	7	5	4	4	4
1, 2 Pentyl dichloride	91	55	43	41	56	42	93	29	27	69
M = 140	100	61	56	45	41	33	33	24	20	20
P-dichloro benzene	146	148	111	75	74	150	113	73	147	149
M = 146	100	65	32	19	12	11	10	8	7	5
1, 3, 5 trichloro benzene	180	182	184	145	147	109	74	73	181	75
M = 180	100	96	31	22	14	12	12	7	7	7
1, 3, 2, 5 tetrachloro benzene	216	214	218	179	181	108	220	109	143	215
M = 214	100	79	49	15	15	11	10	8	7	7
4, 4 dichloro biphenyl	222	224	152	223	226	151	93	225	75	105
M = 222	100	65	40	13	10	9	9	9	8	8

a: m/e b: Relative Intensity

石油添加剤, 殺虫剤, 防壊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

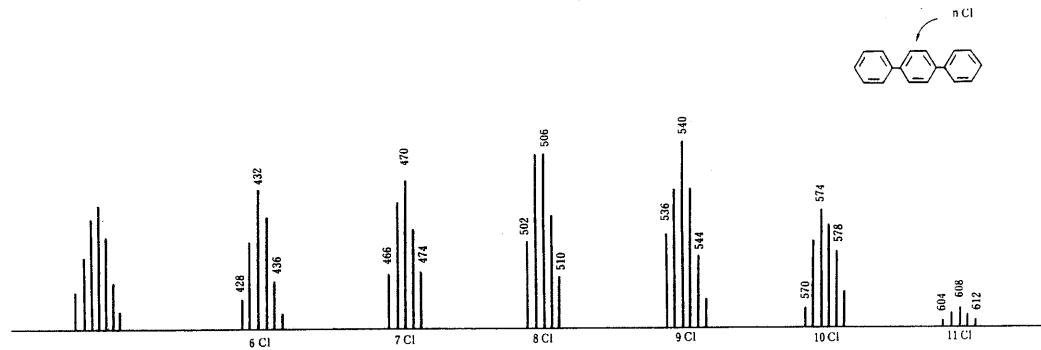


Fig.2 Mass Spectrum of Chlorinated Polyphenyl
(Chlorinated triphenyl)

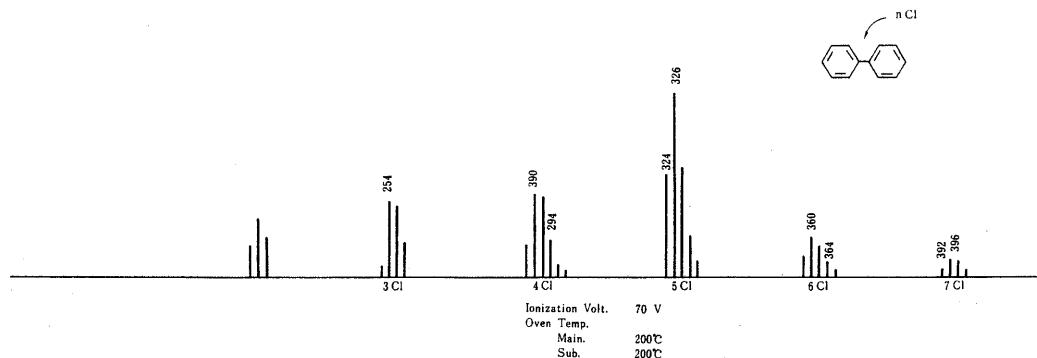


Fig.3 Mass Spectrum of Chlorinated Polyphenyl
(Chlorinated diphenyl)

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。このことからも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なっている等の現象はこのためである。分子中にあ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。

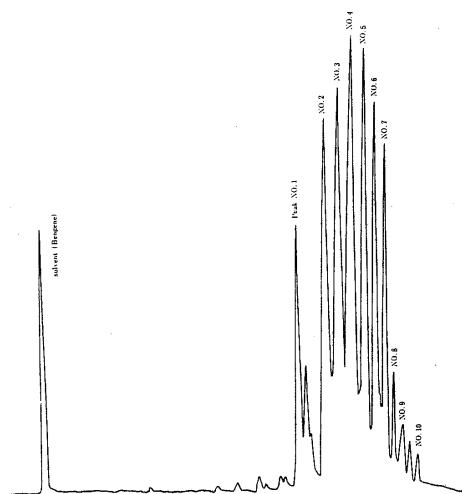


Fig. 3 Gass Chromatography of chlorinated Polyphenyl
(Chlorinated diphenyl)

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

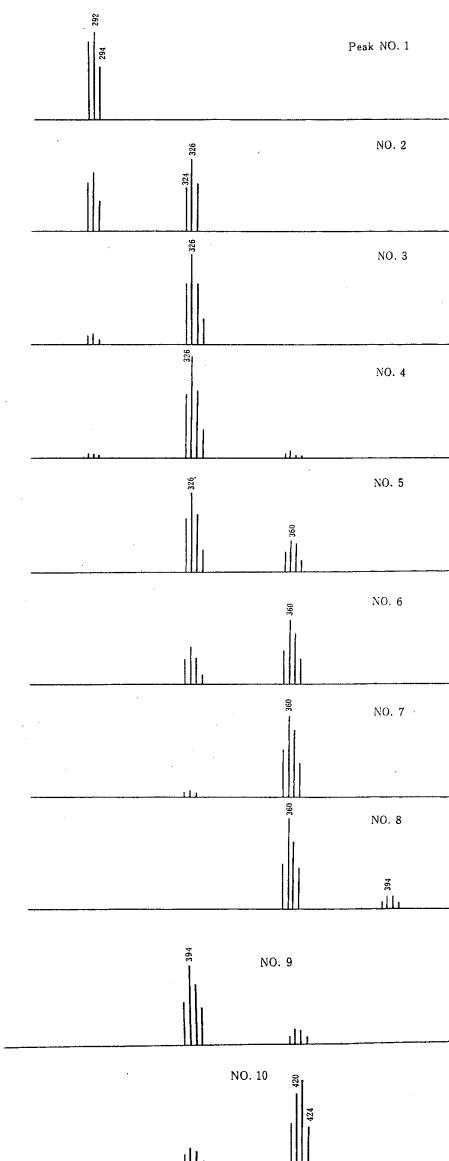


Fig. 4 Mass Spectra of Gass Chromatographic fractions

Ionization Volt.	70 Volt
E. M. Volt.	1.5KV × 1
Ion source Temp.	200
Column	Silicon 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、マススペクトル、或はマス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の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. Budzikeiewicz, C. Djerassi ; D. H. Williams Interpretation 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 -