

水銀法電解工程中に存在する有機物の マススペクトルによる同定

高木利治
相浦惇人
河村直子
下瀬恭子

Identification of Organic Matters in Mercury Process Electrolytic
Chlor-Alkali Plant by Mass Spectrometry

Toshiharu Takagi
Makoto Aiura
Naoto Kawamura
Kyoko Shimose

The identification of organic matters in complicated mixtures in mercury process chlor-alkali plant has been carried out mainly by using mass spectrometry. These mixtures were difficult to analyze by other methods, such as ultraviolet spectrometry, infrared spectrometry, gas chromatographic method, and so on.

From the mass spectra obtained, mono- to penta-chlorinated anthraquinones, penta- to octa-chlorinated naphthalenes, and others have been identified, in addition to hexachlorobenzene and hexachloroethane described in a previous paper.¹⁾

I まえがき

昭和40年以来、水銀法電解プロセスによって製造市販されるポンペ詰液体塩素を使用する User から液体塩素ポンペのバルブが詰まって液体塩素がでなくなるとか、液体塩素気化器にスケールが付着するなどのクレームが相次いで生じた。このクレームは当社にかぎらず水銀電解プロセスを企業化している他社においても生じているようで他社でもこの原因の追究に努力が重ねられ、これに関する、2, 3 の報文^{1) 2) 3)} も発表され Hexachlorobenzene Hexachloroethane の存在が確認されている。

当社においても41年7月に某社の液体塩素気化器内に発生したスケールについて赤外および紫外吸収スペクトルからその主成分が Hexachlorobenzene であることが報告されている⁴⁾。

我々は赤外吸収スペクトルおよび紫外吸収スペクトル、その他の方法によって解析困難な混合物である液体

塩素製造工程に存在する有機物について主として質量分析計による同定を試み、さきの Hexachlorobenzene, Hexachloroethane 以外に Anthraquinone の 1~5 塩化物および Naphthalene の 5~8 塩化物、その他を確認した。以下その概要について報告する。

II 実験の部

[1] 試 料

水銀法電解工程中より可能な限り試料を採取した。Fig. 1 および Table 1 に採取場所および試料名を記す。

[2] 装置および測定条件

1 装 置

質量分析計 日立 RMU-6E 型
赤外分光光度計 島津 IR-27 型

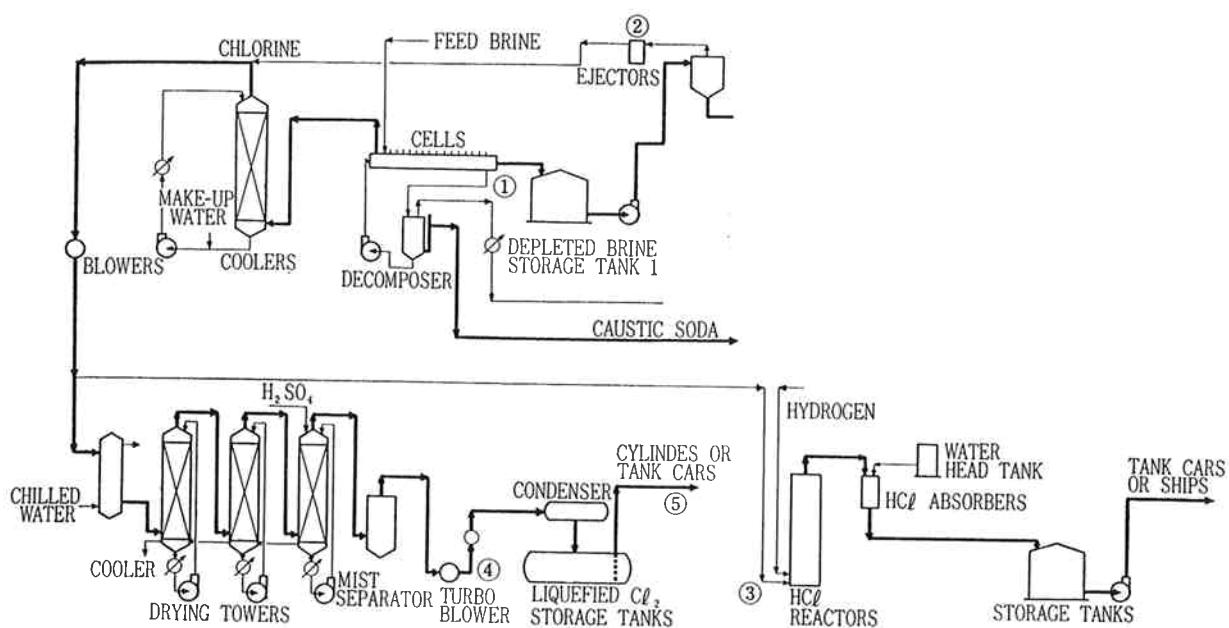


Fig. 1 Sampling Points in Mercury Process Electrolytic Chlor-Alkali Plant

Table 1 Sampling Point and Sample Name in Mercury Process Electrolytic Chlor-Alkali Plant

Sampling Point	Sample Name
①	Scale in Drain Vessel of an Electrolytic Cell
②	Scale in Chlorinated-Water Ejector Pump
③	Scale in Drain Vessel of HCl Holder
④	Scale in Turbo Blower
⑤	Residue on Evaporation of Liquefied Chlorine

発光分光光度計 島津 QF-60 型

元素分析装置 島津 UM-3 型

2 質量分析計の測定条件

Main Oven Temp.	250°C
Sub. Oven Temp.	200°C
Ion Source Temp.	200°C
Ion Accel' Voltage	1800V M/e 600
Impact Energy	18eV~70eV
Total Emission	90μA
Target	110V 60μA

[3] 実験

Table 1 の試料のうち Sample point ① の試料は Fig. 2 の手順によって分離精製を行い、各フラクションを質量分析計で測定した。Sample point ②～⑤ の試料については室温で約 1 時間真空乾燥後質量分析計に導入した。またベンゼン抽出物およびアセトン不溶分については赤外吸収スペクトル、元素分析にかけ、ベンゼン抽出物は冰点降下法による分子量測定の結果から概略の分子式を算出した。その他塩酸可溶分とベンゼン抽出残査は発光分光分析により無機元素の測定を行なった。

1 電槽ドレンスケールの同定

(1) 発光分光分析、元素分析、赤外吸収スペクトルからの知見

Table 2 に塩酸可溶分およびベンゼン抽出残査の発光分光分析結果を示す。また Table 3 にベンゼン抽出物およびアセトン不溶分の元素分析結果を示す。Fig. 3～5 にベンゼン抽出物、アセトン不溶分、アセトン可溶分の赤外吸収スペクトルをそれぞれ示す。

Table 2 Results of Emission Spectrographic Analysis

	Fe	Al	Mg	Ca	Si	Cu	Cr	Mn	Na	Pb	Ni	Ti	Sn	C
HCl Soluble	#	-	+	+ -	-	-		-	#	+				
Extraction Residue	#	#	+	+ -	#	+	+ -	+	#	+ -	+	+ -	+ -	+ -

Table 3 Results of Elementary Analysis

	Benzene Extraction	Acetone Insoluble
C	29.57%	26.20%
H	1.20%	2.01%
Cl	61.42%	68.61%
Ash	—	—

Table 3 の元素分析結果と氷点降下法によって求めたベンゼン抽出物の分子量からベンゼン抽出物の分子式を算出してみると次のようになった。

分子量(氷点降下法) 488.4

分子式 $C_{12}H_5Cl_8O_3$

この結果からベンゼン抽出物は、かなり塩素化の進んだ芳香環の存在が予想される。しかしながらあとで述べるように、ベンゼン抽出物は非常に多数の成分の混合物

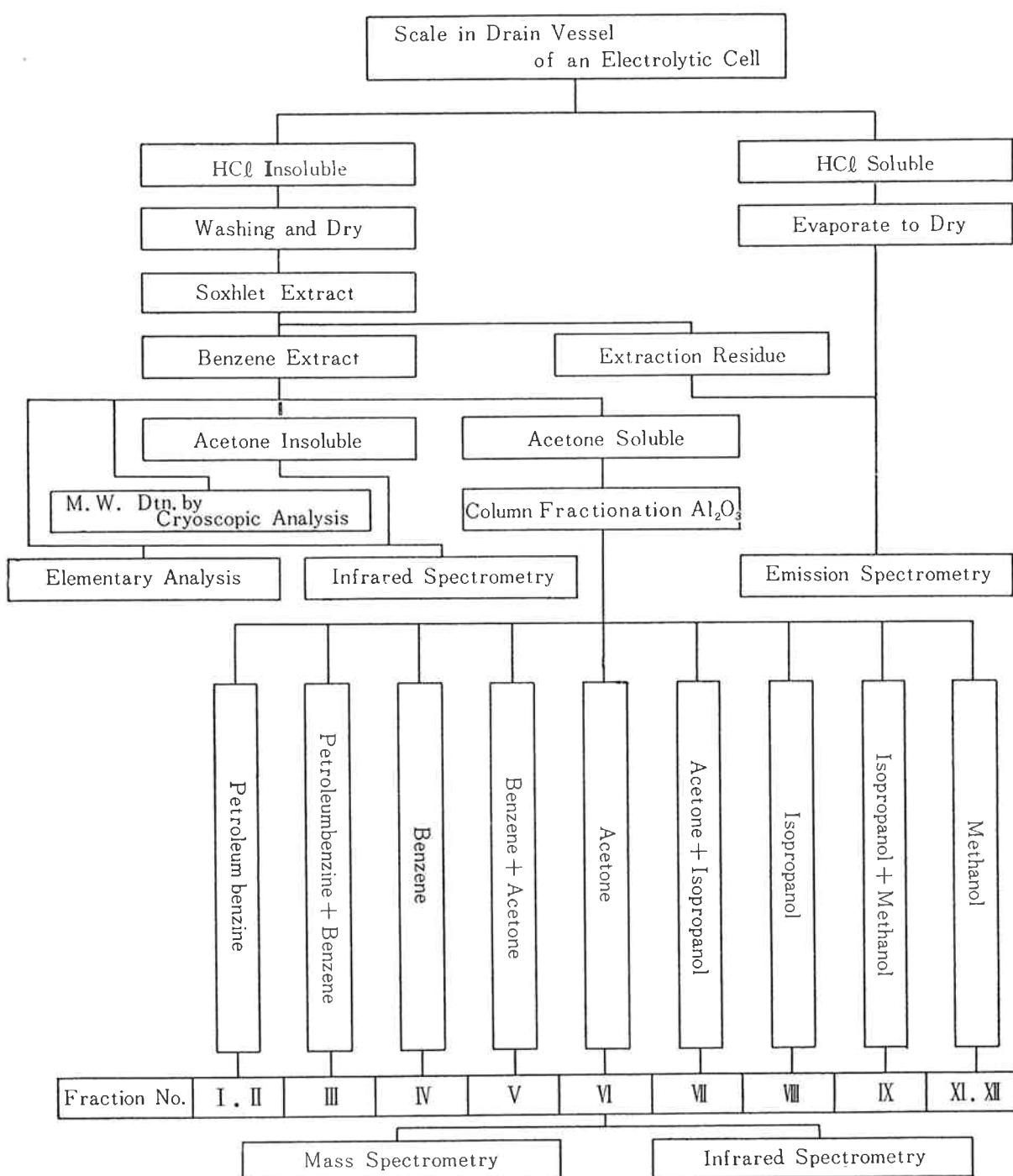


Fig. 2 Procedure of Analysis of Scale in Drain Vessel of an Electrolytic Cell

であり、上記の結果はあくまで平均的な組成および分子量を表しているに過ぎない。ベンゼン抽出物、アセトン可溶分 (Fig. 3, 5) の赤外吸収スペクトルからわかつることは、 1700cm^{-1} 付近に強い $\text{C}=\text{O}$ の吸収のあるところから、 $\text{C}=\text{O}$ 結合を持った混合物であることが推定される。Fig. 4 のアセトン不溶分の赤外吸収スペクトルからは組成的な解明は困難である。

(2) マススペクトルからの知見

次にアルミナカラム分別を行なった各 Fraction の質量分析の結果について述べる。

(i) Fraction No. I~VII

Fraction No. I~VII は分別が不充分のためか、かなりの混合物となっている。そのため質量スペクトルから同位体存在比を計算することは困難であった。イオン化電圧を $18\sim20\text{eV}$ に下げて測定した結果 Parent Peak (分子イオン) と考えられるピークは Table 4 のようになったが、その同定は、できなかった。

Table 4 Parent Peaks of Fraction No. I~VII

Fraction No.	M/e						
I	208	242	262 or 264		296	310	330 or 332
II	208	242		264	276		
III	208	242		264	276	298	310
IV		264					
V		264					
VI	230	244		264	298		
VII	230	244		264	278	298	

(ii) Fraction No. VIII

Fraction No. VIII の質量スペクトルを Fig. 6 に示す。この質量スペクトルから Parent Peak と考えられる質量数として M/e 230, M/e 244, M/e 264 がある。これらの Parent Peak には $(M+2)^+$, $(M+4)^+$ があって、あきらかにハロゲン原子が存在することが推定でき

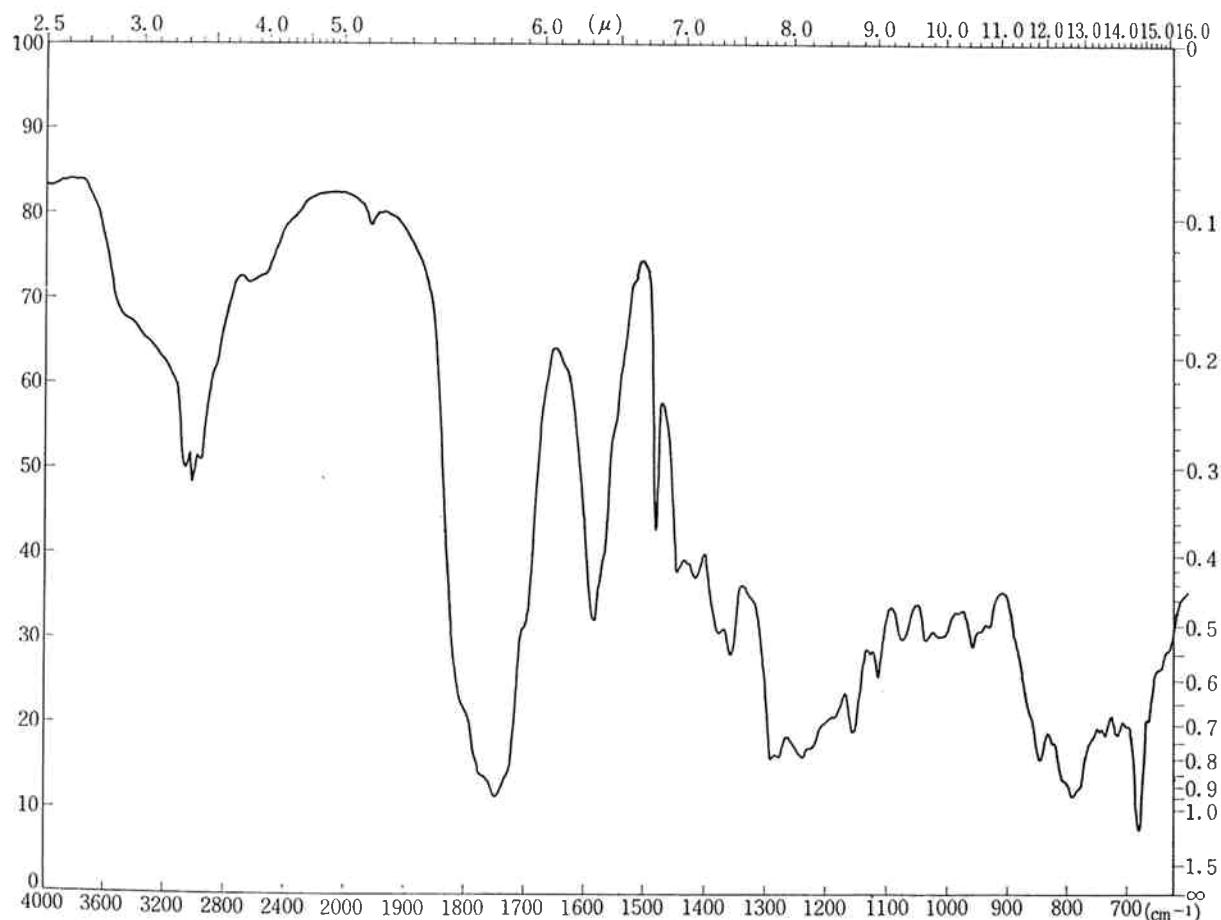


Fig. 3 IR Spectrum of Benzene Extract

る。これらの同位体存在比よりハロゲン原子の数を計算し分子式を推定すると Table 5 のようになる。

ここで M/e 264 の Parent Peak は Fraction No. IX の結果より Pentachlorophenol と同定した。M/e 230 の

Parent Peak は M/e 264 の Parent Peak より Cl 原子が 1 個とれた同族列と考えられる、故に Tetrachlorophenol と同定した。

Table 5 Determination of Molecular Formula from Isotopic Abundance of Parent Peaks of Fraction No. VIII

Isotopic Abundance	M ⁺	(M+2) ⁺	(M+4) ⁺	(M+6) ⁺	(M+8) ⁺	Number of Halogen	Molecular Formula
M/e 230	100	122	63	18		Cl ₄	C ₇ H ₆ Cl ₄ or C ₆ H ₂ OCl ₄
M/e 244	100	160	119	54		Cl ₅	C ₄ H ₅ OCl ₅ or C ₃ HO ₂ Cl ₅
M/e 264	100	161	103	32	6	Cl ₅	C ₇ H ₅ Cl ₅ or C ₆ HOCl ₅

Table 6 Determination of Molecular Formula from Isotopic Abundance of Parent Peaks of Fraction No. IX

Isotopic Abundance	M ⁺	(M+2) ⁺	(M+4) ⁺	(M+6) ⁺	(M+8) ⁺	Number of Halogen	Molecular Formula
M/e 264	100	153	103	36	14	Cl ₅	C ₇ H ₅ Cl ₅ or C ₆ HOCl ₅

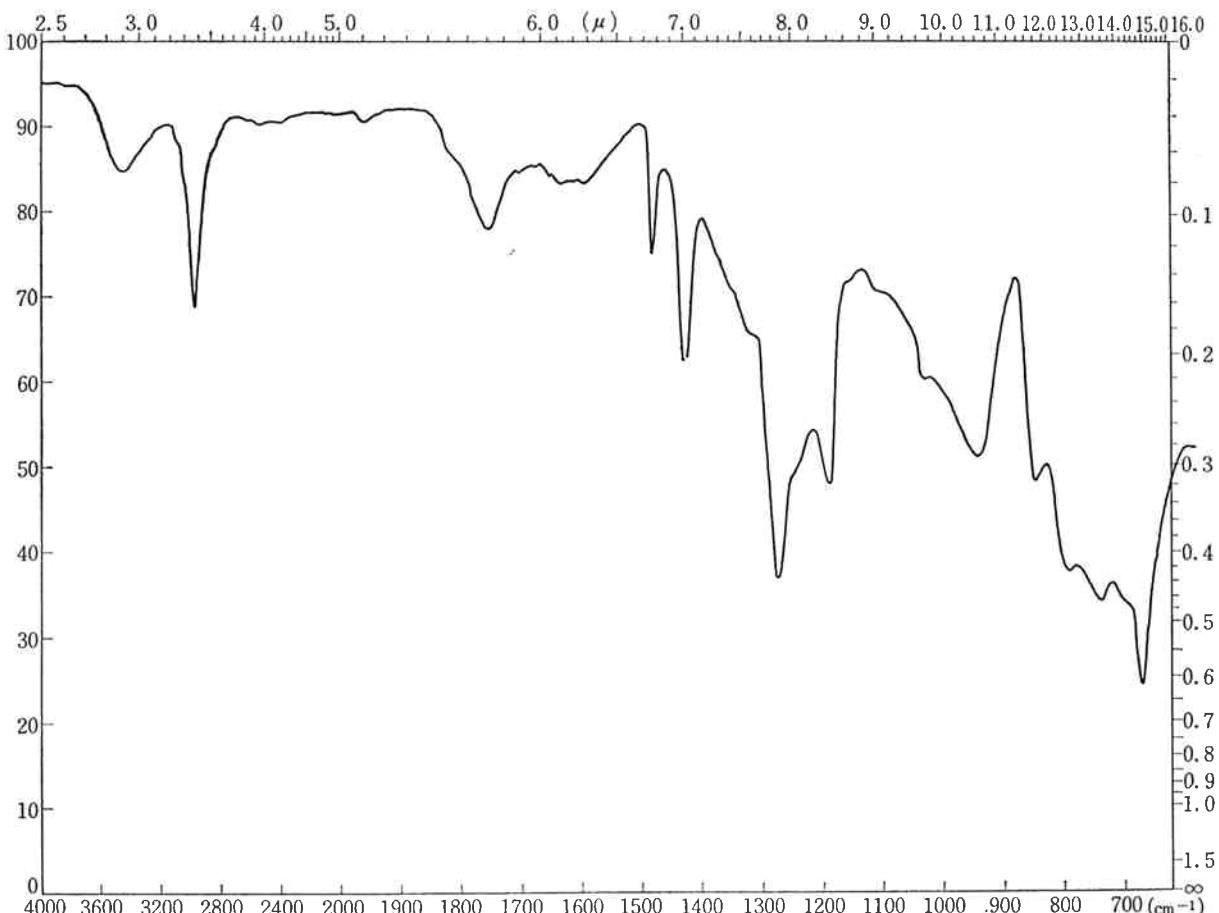


Fig. 4 IR Spectrum of Acetone Insoluble

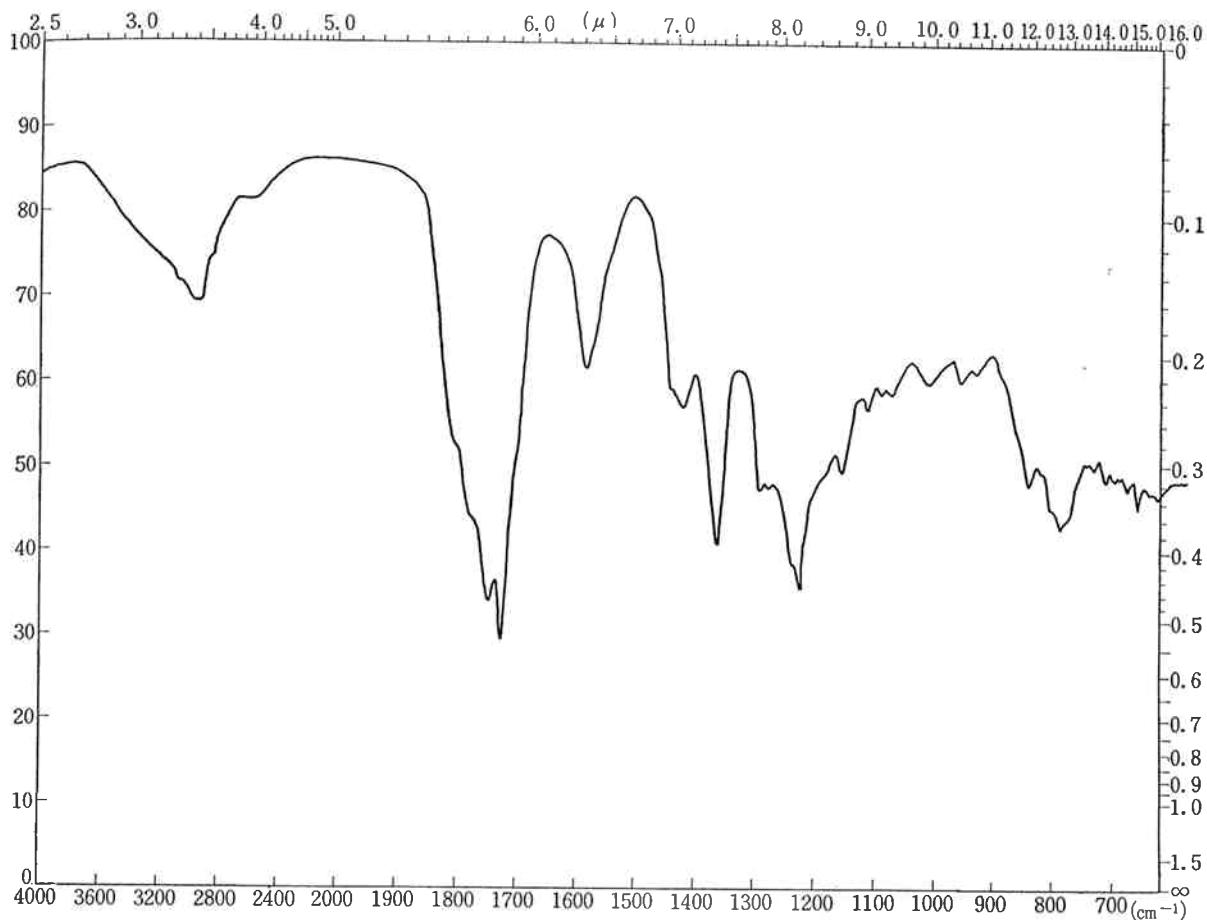


Fig. 5 IR Spectrum of Acetone Soluble

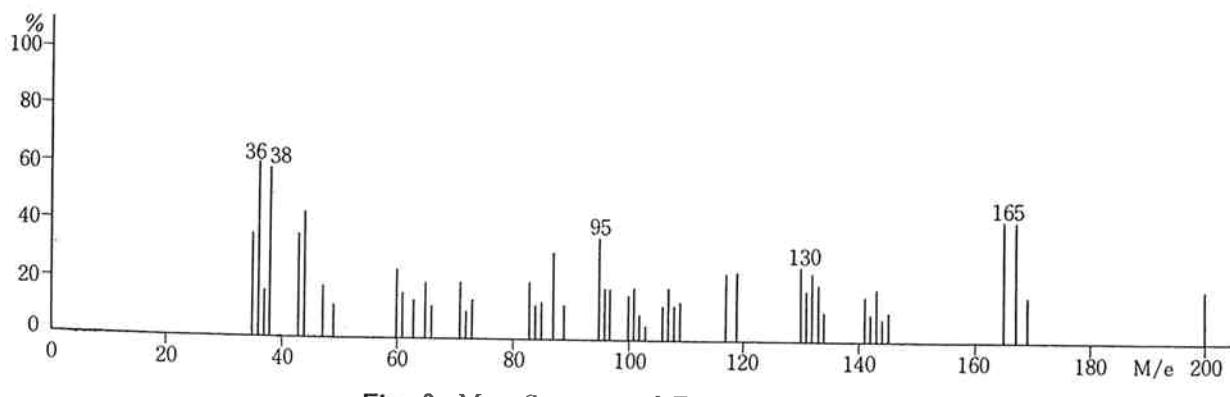
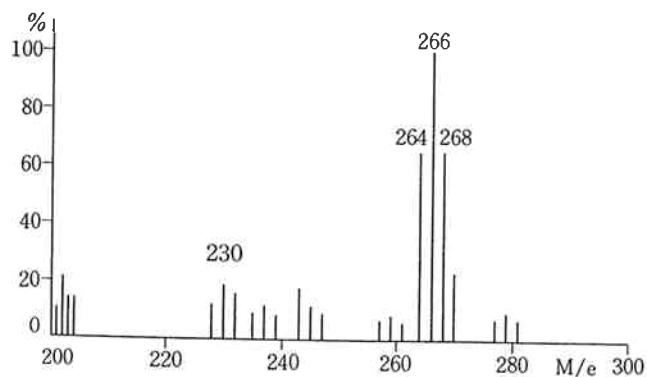


Fig. 6 Mass Spectrum of Fraction No. VIII

(iii) Fraction No. IX

Fraction No. IX の質量スペクトルおよび赤外吸収スペクトルを Fig. 7, 9 に示す。Fraction No. VIII と同様に Parent Peak と考えられる質量数の同位体存在比から分子式を推定すると Table 6 のようになる。推定された分子式から、環と二重結合の合計を求めるとき、 $C_7H_5Cl_5$ に関しては、5.5, C_6HOCl_5 に関しては 6.5

となり芳香環が 1 つ入っていることが想像される。又赤外吸収スペクトルの 3400cm^{-1} 附近に幅広い OH 基の吸収のあることから分子式は C_6HOCl_5 で Pentachlorophenol と推定される。Pentachlorophenol の純品の質量スペクトル Fig. 8 および赤外吸収スペクトル Fig. 10 と比較して Pentachlorophenol と同定した。

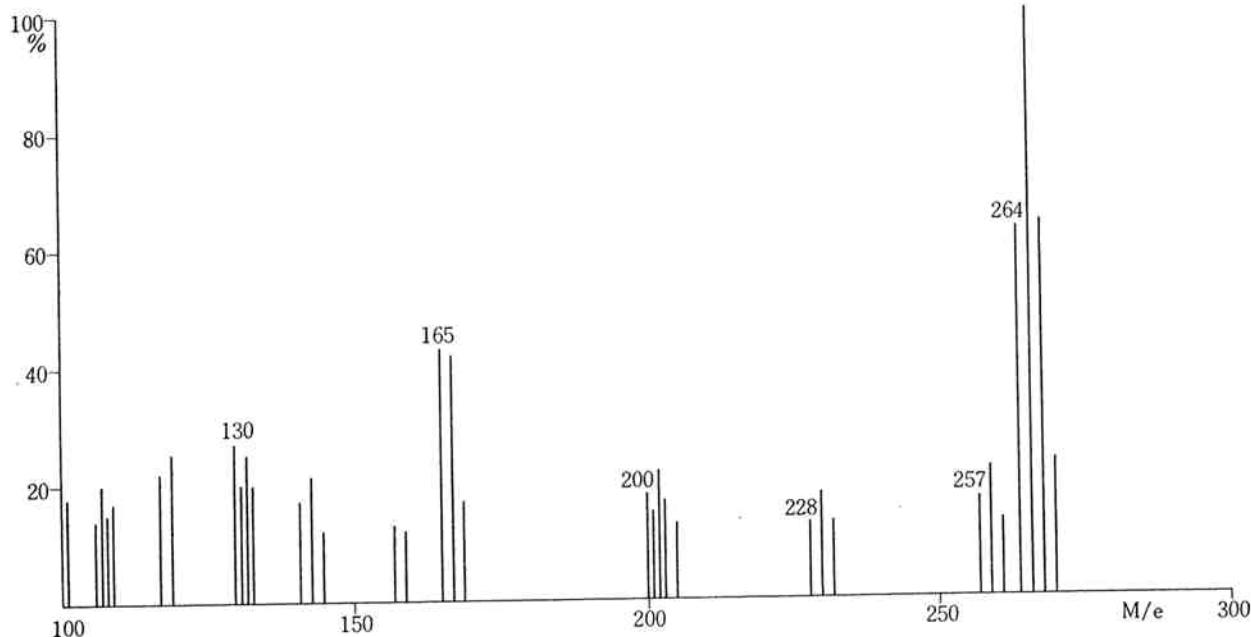


Fig. 7 Mass Spectrum of Fraction No. IX

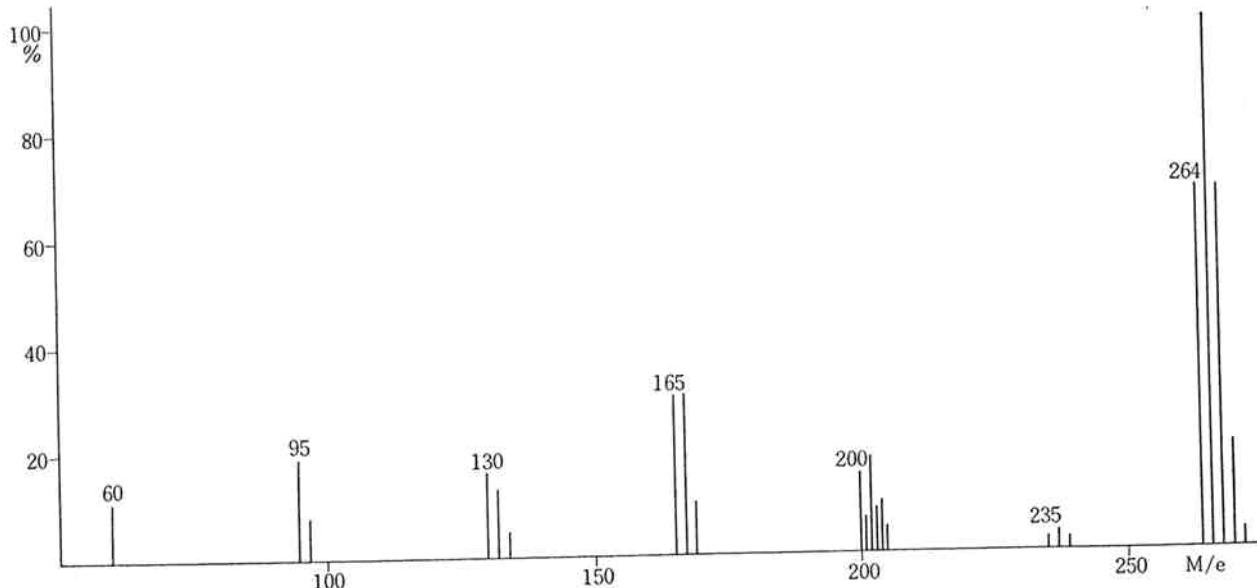


Fig. 8 Mass Spectrum of Pentachlorophenol

(IV) Fraction No. XI

Fraction No. XI はかなりの混合物で正確な同位体存在比を測定することは困難で Table 7 のように同位体存在比は理論値と可成り異っているが分子式を推定してみた。この結果から、それぞれ M/e 214, M/e 248, M/e 264 の Parent Peak は Tetrachlorobenzene, Pentachlorobenzene, Pentachlorophenol と推定されるが確認はできなかった。

(V) Fraction No. XII

Fig. 11, 13 に Fraction No. XII の質量スペクトル

および赤外吸収スペクトルを示す。Fig. 11 の質量スペクトルから、Parent Peak と考えられる質量数として M/e 208, M/e 242, M/e 276, M/e 310, M/e 344, M/e 378 がある。これらの Parent Peak の同位体存在比からハロゲン原子の数を計算すると Table 8 のようになる。M/e 208 の Parent Peak はハロゲン原子を含んでいないが他の Parent Peak は M/e が増加すると共に Cl 原子も増加している。その上 Parent Peak 間の質量差はそれぞれ 34 である。この結果より各々の Parent Peak は M/e 208 の塩素化の進んだもの、換言すれば M/e 208 の同族列と考えられる。そこで M/e 208 の分子式

Table 7 Determination of Molecular Formula from Isotopic Abundance of Parent Peaks of Fraction No. XI

Isotopic Abundance	M ⁺	(M+2) ⁺	(M+4) ⁺	(M+6) ⁺	(M+8) ⁺	Number of Halogen	Molecular Formula
M/e 214	100	128	75	—	—	Cl ₄	C ₆ H ₂ Cl ₄
M/e 248	100	132	89	41	—	Cl ₅	C ₆ HCl ₅
M/e 264	100	141	88	34	—	Cl ₅	C ₆ HOCl ₅

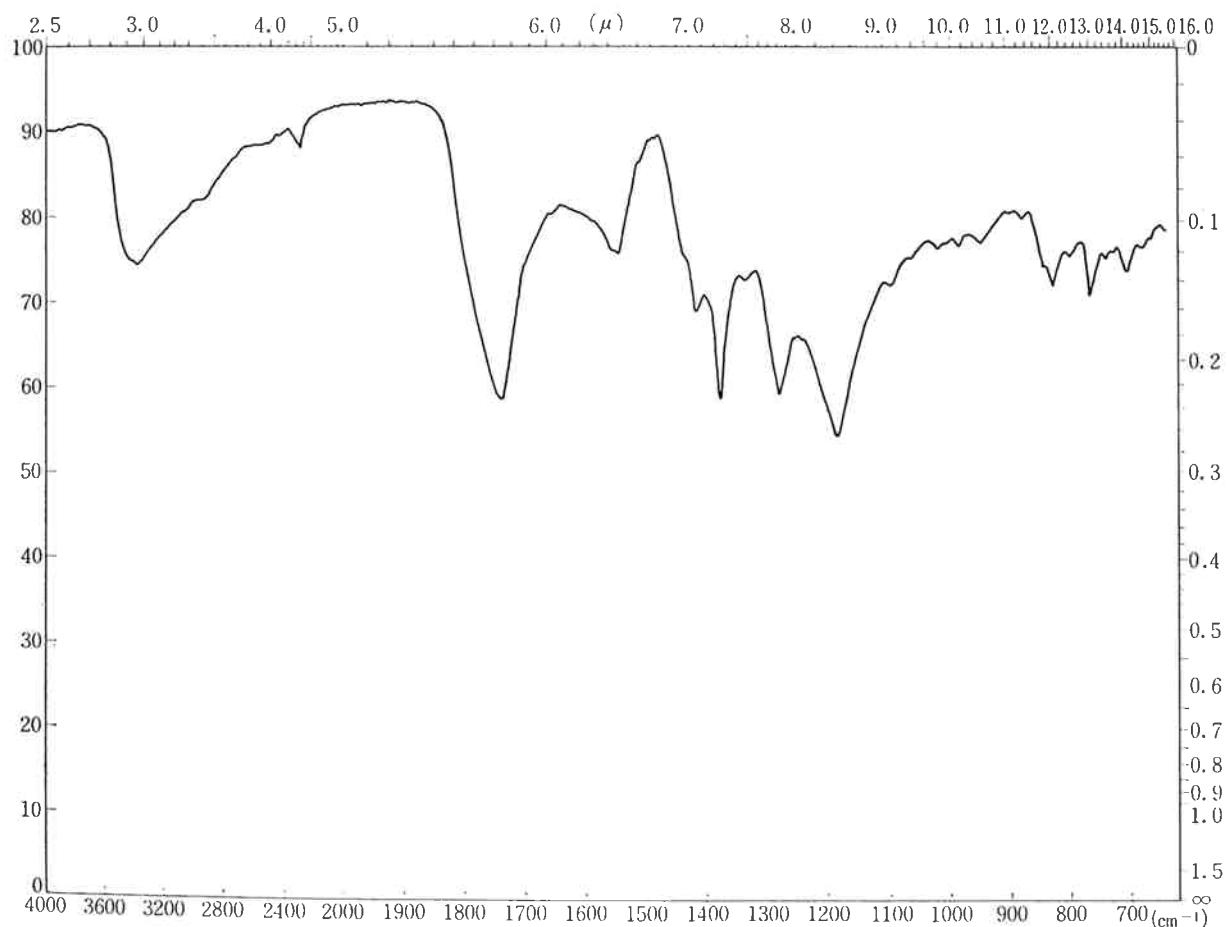


Fig. 9 IR Spectrum of Fraction No. IX

を推定すると下記のようになる。

M/e 208	$C_{16}H_{16}$
	$C_{15}H_{28}$
	$C_{15}H_{12}O$
	$C_{14}H_{24}O$
	$C_{14}H_8O_2$
	$C_{13}H_{20}O_2$

ここで Fig. 11 の質量スペクトルから M/e 208 が環状構造を持っていること、CO の脱離が行なわれていることが予想される。Fig. 13 の赤外吸収スペクトルから 1700cm^{-1} の $\text{C}=\text{O}$, 1590cm^{-1} の $\text{C}=\text{C}$, 1300cm^{-1} の芳香性の $\text{C}=\text{O}$ の吸収があることが認められる。これらの結果から $C_{14}H_8O_2$ の可能性が大きい。

$C_{14}H_8O_2$ の分子式に相当する化合物として

- Anthraquinone
- 1-Formylfluorenone
- 9, 10-Phenanthrenequinone

があるが Anthraquinone の純品の質量スペクトルおよび赤外吸収スペクトル ((Fig. 12, 14) との比較により、それぞれ Table 9 のように同定した。

(VI) Fraction No. I~25

Fraction No. I~XII と同様な処理によって得られた Fraction No. 1~25 の質量スペクトルから次の化合物を同定した。

$C_7H_3OCl_5$	C_6HOCl_5
$C_7H_4OCl_4$	$C_6H_2OCl_4$
$C_7H_4OCl_6$	$C_8H_2Cl_8$
$C_7H_5OCl_5$	$C_8H_3Cl_7$
$C_7H_6OCl_4$	$C_8H_4Cl_6$
$C_7H_2O_2Cl_4$ or $C_8H_6OCl_4$	C_7HCl_7
$C_7HO_2Cl_5$ or $C_8H_5OCl_5$	$C_7H_2Cl_6$
$C_7H_3Cl_5$	

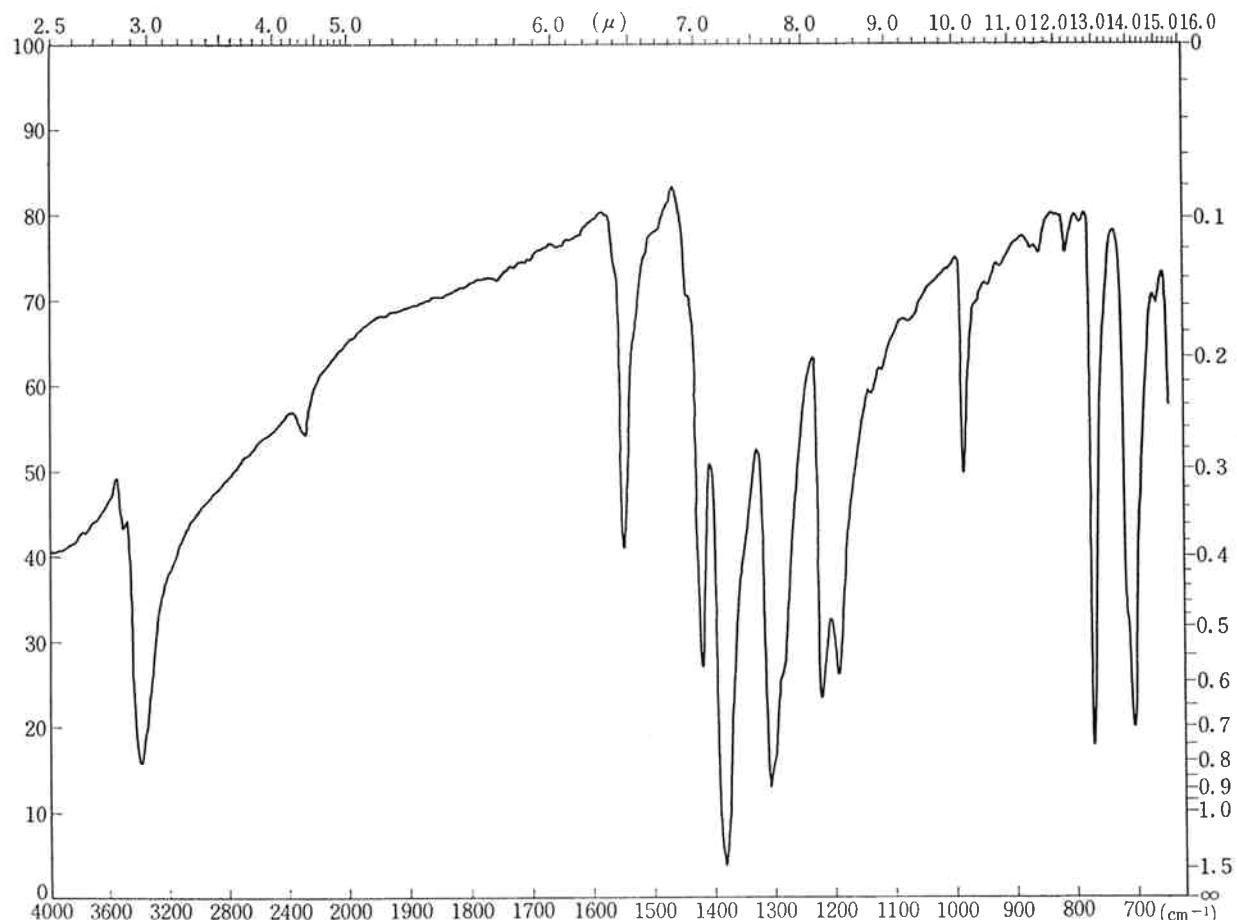


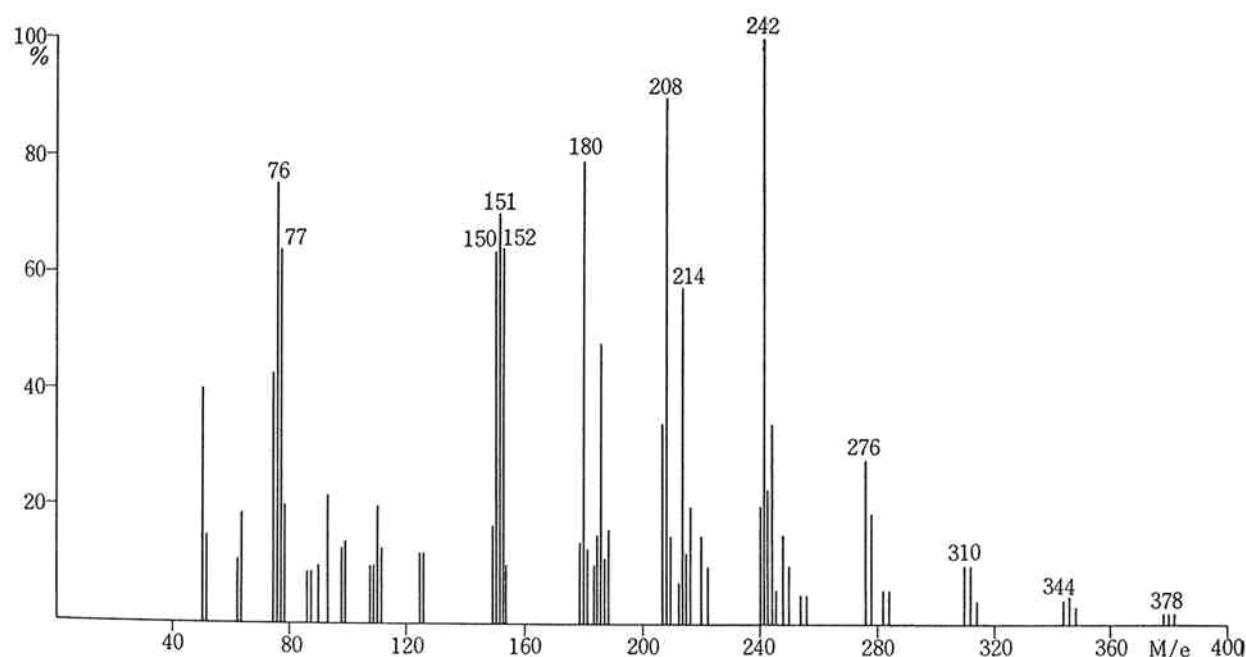
Fig. 10 IR Spectrum of Pentachlorophenol

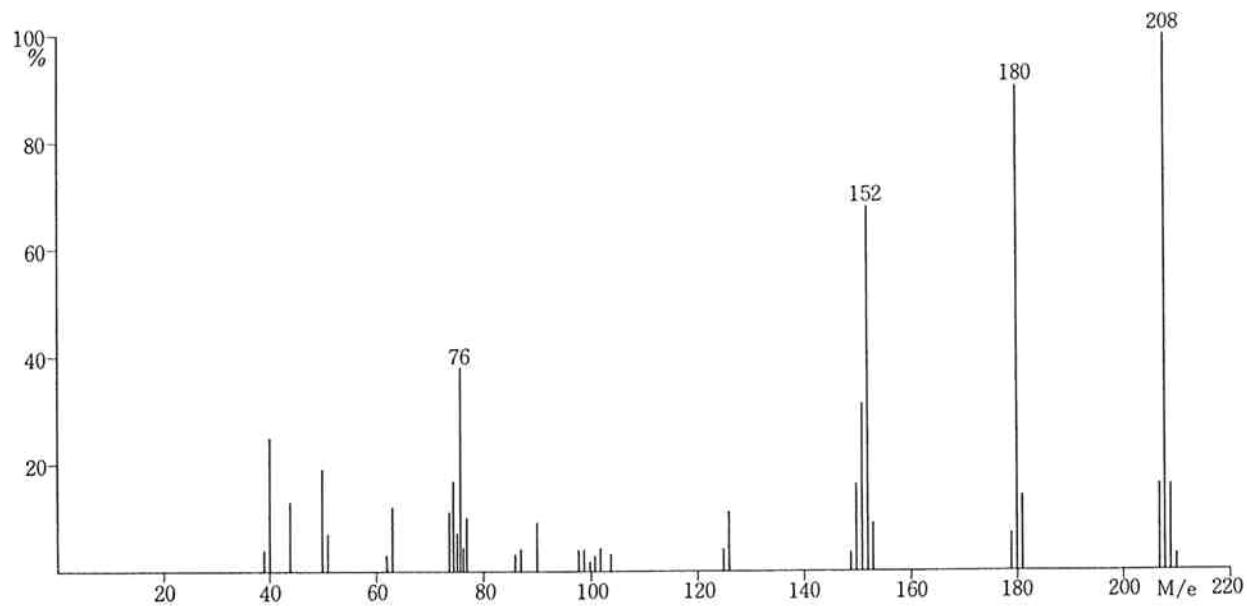
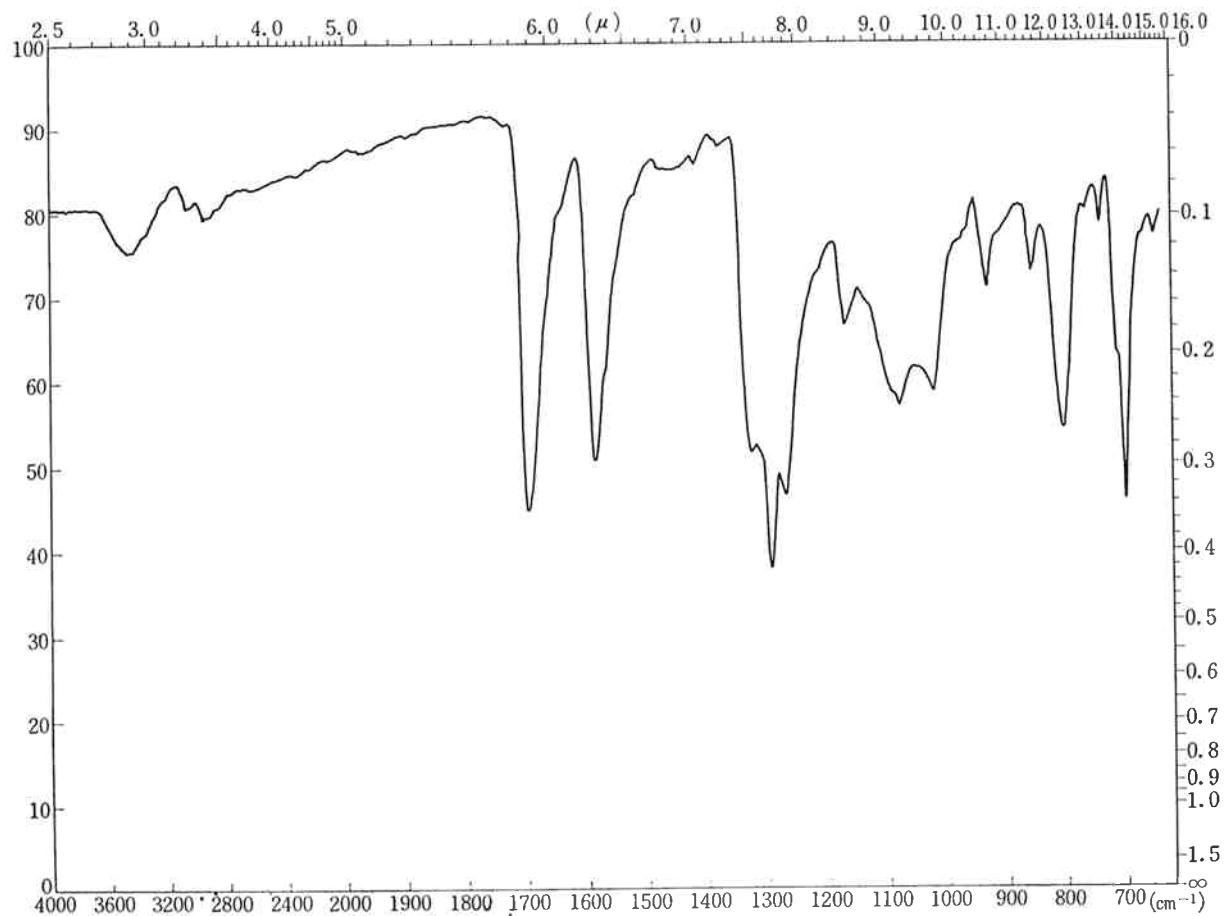
Table 8 Determination of Number of Halogen from Isotopic Abundance of Parent Peaks of Fraction No. XII

Isotopic Abundance	M^+	$(M+2)^+$	$(M+4)^+$	$(M+6)^+$	$(M+8)^+$	Number of Halogen
M/e 208	100					
M/e 242	100	32				Cl
M/e 276	100	65	11			Cl_2
M/e 310	100	97	32	8		Cl_3
M/e 344	100	124	62	22		Cl_4
M/e 378	100	149	98	47	30	Cl_5

Table 9 Assignment of Parent Peaks of Fraction No. XII

Parent Peak	Assignment
M/e 208	Anthraquinone
M/e 242	Chloro-Anthraquinone
M/e 276	Dichloro-Anthraquinone
M/e 310	Trichloro-Anthraquinone
M/e 344	Tetrachloro-Anthraquinone
M/e 378	Pentachloro-Anthraquinone

**Fig.11** Mass Spectrum of Fraction No. XII

**Fig.12** Mass Spectrum of Anthraquinone**Fig.13** IR Spectrum of Fraction No. XII

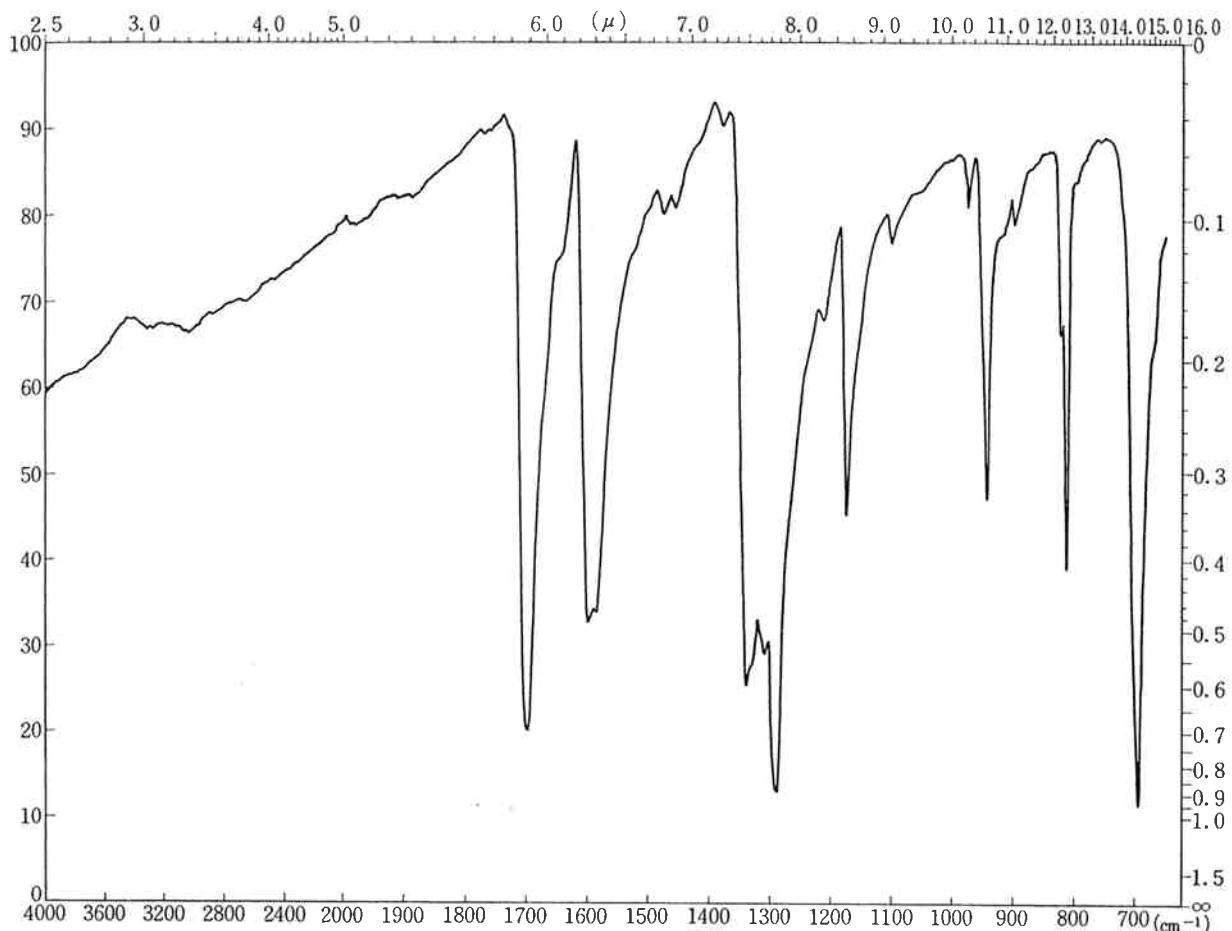
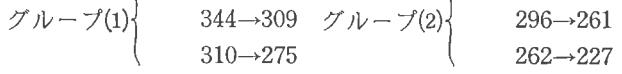


Fig.14 IR Spectrum of Anthraquinone

2 塩素水ポンプケーシング付着物の同定

Fig. 15 に Sample Point ② の質量スペクトルを示す。この質量スペクトルの高質量領域における主な Fragment Peak として M/e 227, 261, 295 のグループと M/e 275, 309, 343 のグループがある。イオン化電圧を 20eV に下げるとき Parent Peak と考えられる Peak 群として M/e 262, 296, 330 と M/e 310, 344, 378 が認められた。これらの Peak 群の Fragmentation は次のように考えられる。



ただし (→) は Cl 原子 1 個が脱離したことを示す。

以上の結果から比較的測定しやすい M/e 227, 261, 295, 330, 343 の各同位体存在比を計算し、ハロゲン原子の数および分子式を推定すると Table 10 のようになる。

Table 10 Determination of Molecular Formula from Isotopic Abundance of Scale in Chlorinated-Water Ejector Pump

Isotopic Abundance	M^+	$(M+2)^+$	$(M+4)^+$	$(M+6)^+$	$(M+8)^+$	Number of Halogen	Molecular Formula
M/e 227	100	109	52	14		Cl_4	$\text{C}_7\text{H}_3\text{Cl}_4$
M/e 261	100	157	101	36	8	Cl_5	$\text{C}_7\text{H}_2\text{Cl}_5$
M/e 295	100	190	155	71	21	Cl_6	C_7HCl_6
M/e 330	100	211	206	118	47	Cl_7	C_7HCl_7
M/e 343	100	213	204	115	42	Cl_7	$\text{C}_8\text{H}_2\text{Cl}_7$

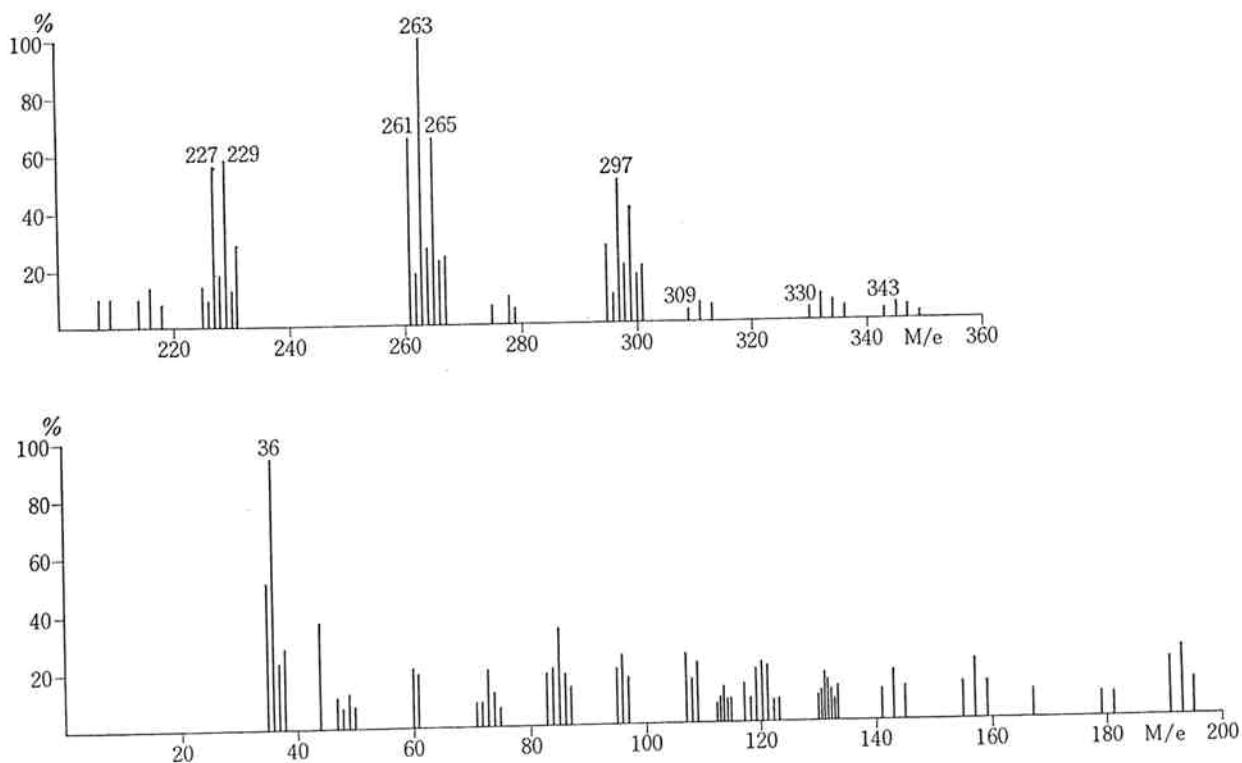


Fig.15 Mass Spectrum of Scale in Chlorinated-Water Ejector Pump

これからグループ(1)とグループ(2)の分子式は

	M/e 378	$C_8H_2Cl_8$
グループ(1)	M/e 344	$C_8H_3Cl_7$
	M/e 310	$C_8H_4Cl_6$
	M/e 330	C_7HCl_7
グループ(2)	M/e 296	$C_7H_2Cl_6$
	M/e 262	$C_7H_3Cl_5$

と推定される。上記の分子式に相当する化合物として、グループ(1)は Ethylbenzene または Xylene の塩素化物、またグループ(2)は Toluene の塩素化物であろうと考えられるが同定はできなかった。

3 ホルダー入口ドレン抜スケールの同定

この試料は非常に多数の成分の混合物で質量スペクトルからの解析は困難であった。ただイオン化電圧を

20eV に下げた場合 Parent Peak と考えられるものとして、M/e 264, 298, 332 が認められた。しかしその分子式の推定あるいは化合物の同定を行なうには Sample Point ① の試料と同様な前処理を行なう必要がある。

4 ターボブローアー内スケールの同定

Fig. 16 に Sample Point ④ の質量スペクトルを示す。この質量スペクトルから Parent Peak と考えられるものに M/e 282 がある。この同位体存在比は Table 11 のように Cl 原子 6 個を含んでいる。これより分子式は C_6Cl_6 となる。 C_6Cl_6 は Hexachlorobenzene に相当する。又 Hexachlorobenzene の純品の質量スペクトル Fig. 17 と比較して、M/e 282 は Hexachlorobenzene と同定した。Hexachlorobenzene 以外の Fragment Peak も認められたがその帰属は不明であった。

Table 11 Determination of Molecular Formula of Scale in Turbo Blower

Isotopic Abundance	M^+	$(M+2)^+$	$(M+4)^+$	$(M+6)^+$	$(M+8)^+$	Number of Halogen	Molecular Formula
M/e 282	100	177	142	64	17	Cl ₆	C_6Cl_6

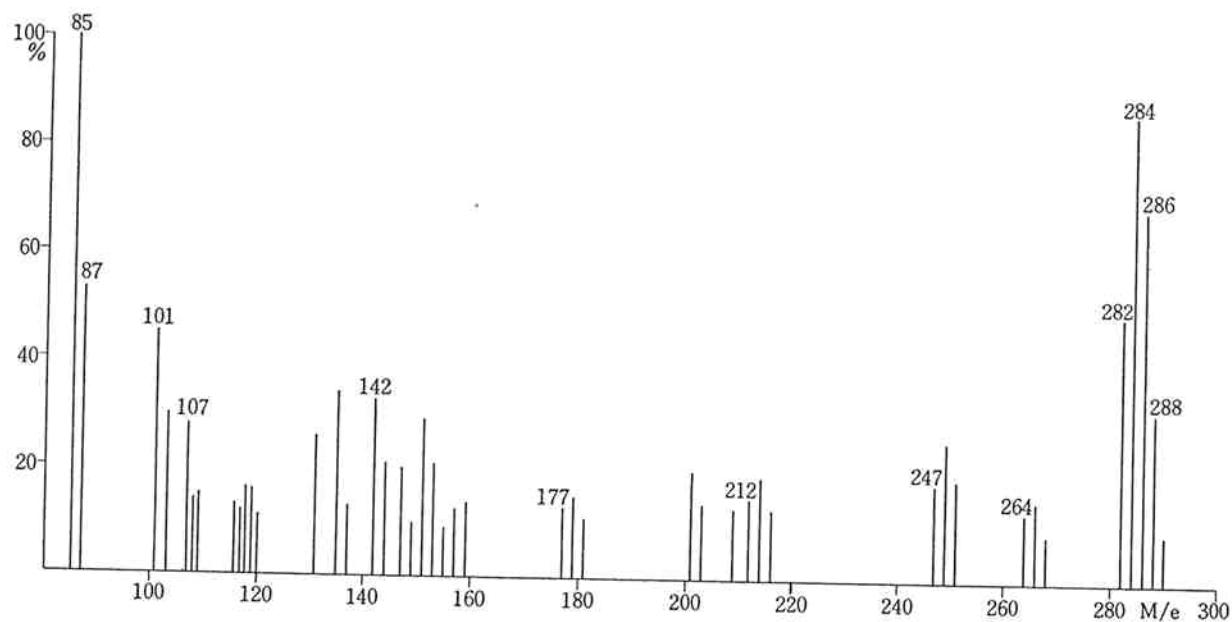


Fig.16 Mass Spectrum of Scale in Turbo Blower

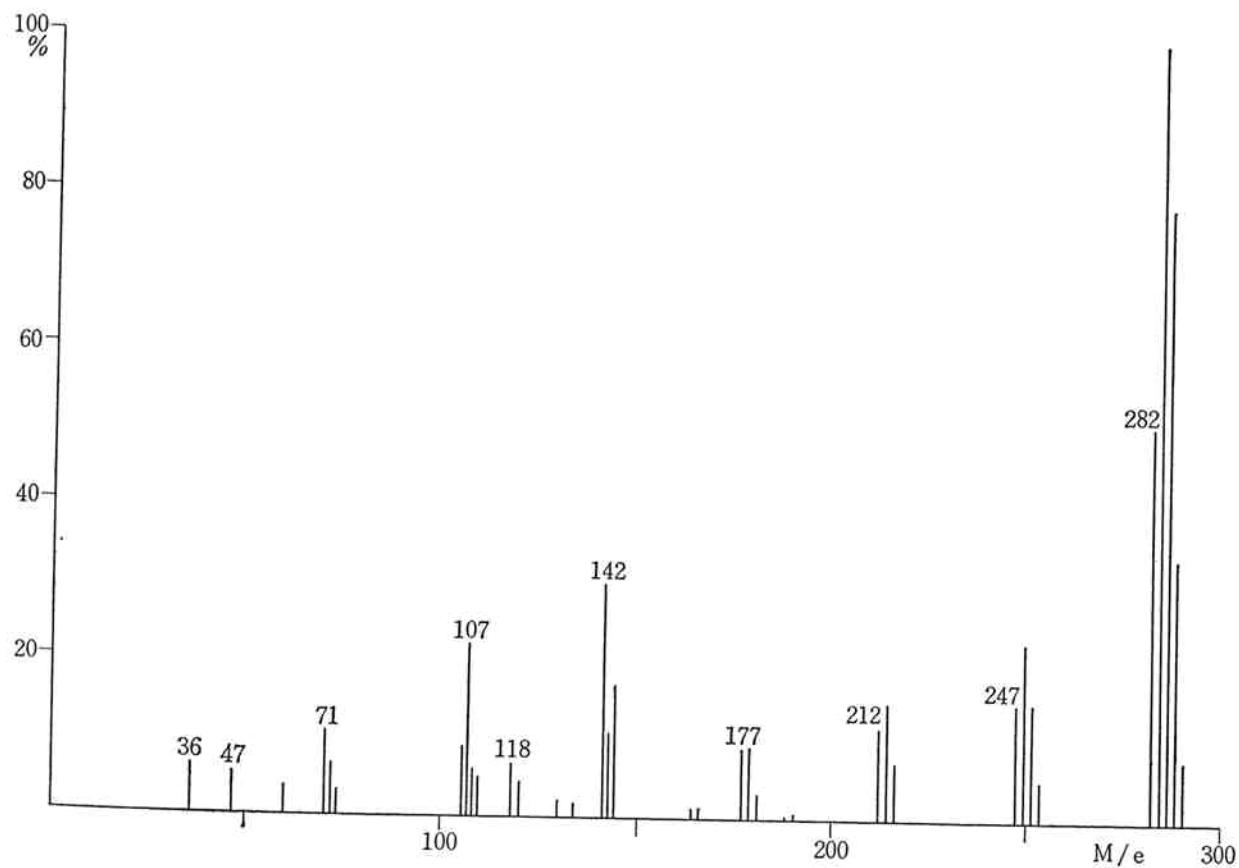


Fig.17 Mass Spectrum of Hexachlorobenzene

5 液塩氯化残査の同定

Fig. 18 に Sample Point ⑤の質量スペクトルを示す。この質量スペクトルから Parent Peak と推定される M/e 282 について同位体存在比から、ハロゲン含有量および分子式を推定すると Table 12 のようになる。Sample Point ⑤の質量スペクトル Fig. 18 と Fig. 16 の Hexachlorobenzene の純品の質量スペクトルと比較して M/e 282 は Hexachlorobenzene と同定した。しかし Fig. 18において Hexachlorobenzene 以外の Fragment Peak が M/e 199, 164, 157, 129, 117 に相当な強

度で認められる。そこで M/e 199 の同位体存在比を測定した結果、Table 12 のように M/e 199 の元素組成は C_2Cl_5 となった。M/e 199 はイオン化電圧を下げて測定した結果より Fragment Peak であることが確認されているので M/e 199 は M/e 234 より Cl 原子 1 個が脱離したものであり、かつ M/e 234 の Parent Peak は出現していないと推定した。そこで M/e 234 (C_2Cl_6) に相当する Hexachloroethane の純品の質量スペクトル Fig. 19 と比較して M/e 199, 164, 157, 129, 117 の各 Fragment Peak は Hexachloroethane に由来するものであることを確認した。

Table 12 Determination of Molecular Formula of Residue on Evaporation of Liquefied Chlorine

Isotopic Abundance	M^+	$(M+2)^+$	$(M+4)^+$	$(M+6)^+$	$(M+8)^+$	Number of Halogen	Molecular Formula
M/e 282	100	180	150	72		Cl ₆	C_6Cl_6
M/e 199	100	154	99	31		Cl ₅	C_2C

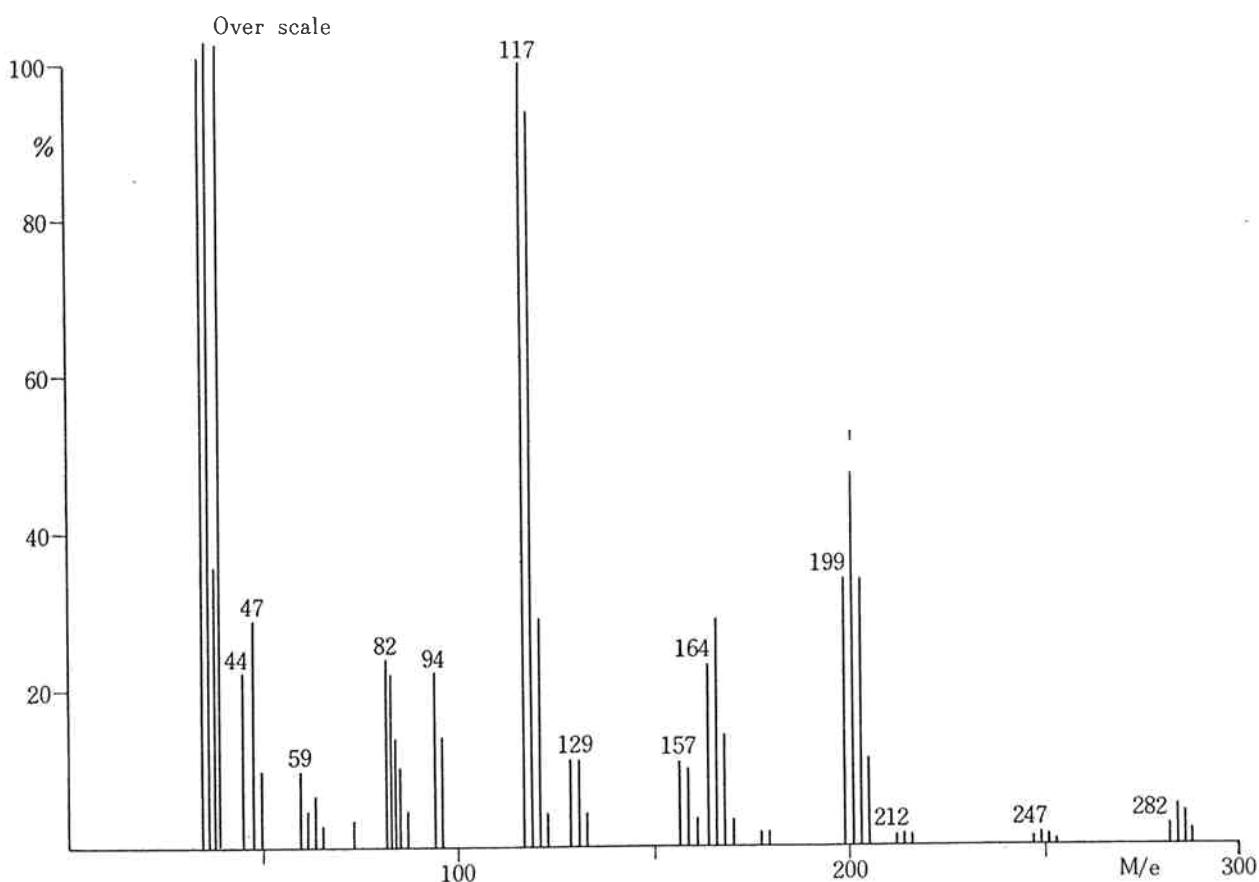


Fig. 18 Mass Spectrum of Residue on Evaporation of Liquefied Chlorine

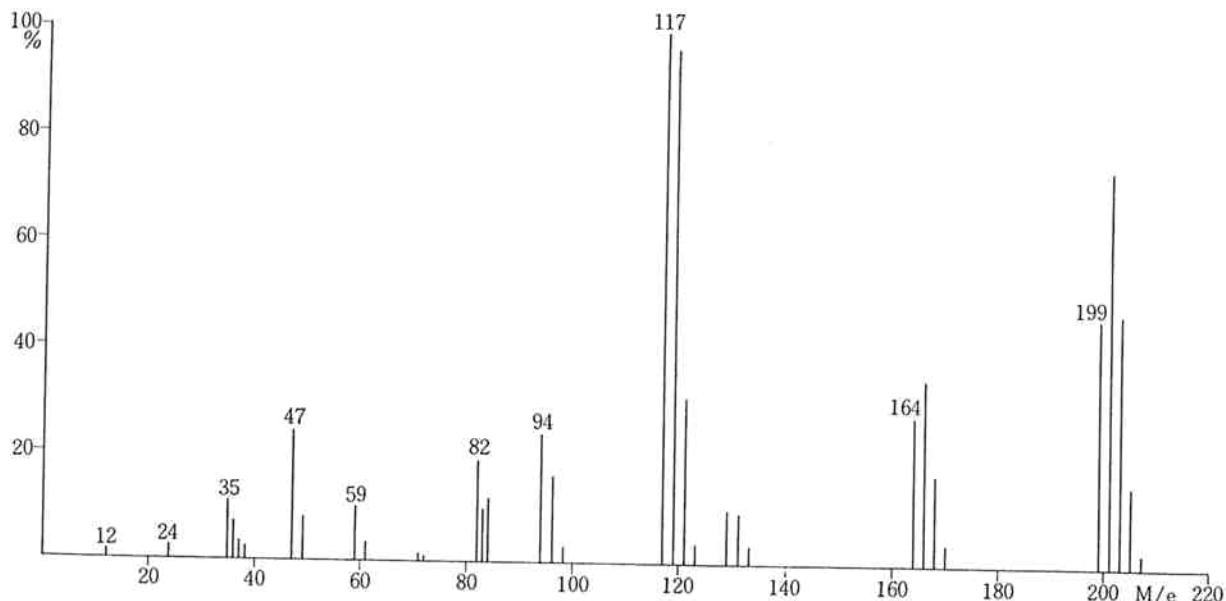


Fig. 19 Mass Spectrum of Hexachloroethane

III 結 果

水銀法電解工程中の有機物の質量スペクトルの解析結果から、各試料について同定された化合物および存在が

推定される分子式をまとめると Table 13 のようになる。

Table 13 Experimental Results by Mass Spectrometry

Sampling Point	Identified Compounds	Estimated Compounds
①	Anthraquinone	$C_7H_3OCl_5$, $C_7H_4OCl_4$
	Chloro-Anthraquinone	$C_7H_4OCl_6$, $C_7H_5OCl_5$
	Dichloro-Anthraquinone	$C_7H_6OCl_4$
	Trichloro-Anthraquinone	$C_7H_2O_2Cl_4$ or $C_8H_6OCl_4$
	Tetrachloro-Anthraquinone	$C_7HO_2Cl_5$ or $C_8H_5OCl_5$
	Pentachloro-Anthraquinone	C_6HOCl_5 , $C_6H_2OCl_4$
	Pentachloro-Naphthalene	$C_8H_2Cl_8$, $C_8H_3Cl_7$
	Hexachloro-Naphthalene	$C_8H_4Cl_6$, C_7HCl_7
	Heptachloro-Naphthalene	$C_7H_2Cl_6$, $C_7H_3Cl_5$
	Octachloro-Naphthalene	
②	Tetrachloro-Phenol	
	Pentachloro-Phenol	
③		C_7HCl_7 , $C_7H_2Cl_6$
		$C_7H_3Cl_5$, $C_8H_2Cl_8$
		$C_8H_3Cl_7$, $C_8H_4Cl_6$
④	Hexachlorobenzene	
⑤	Hexachlorobenzene	
	Hexachloroethane	

IV ま と め

この実験においては定量的なあつかいは全然行なわなかった。その理由として、まず第一に非常に多数の混合物である試料を定量的に分離精製することが困難であること、次に質量分析計において定量を行なうには純品のパターン系数と感度を知る必要があることなどがあげられる。

冰点下降法によるベンゼン抽出物の分子量は 488.4 と測定されている。この値はベンゼン抽出物の平均的な分子量を表していると考えられるが、同定された化合物および分子式 (Table 13) の分子量とはかなりの差が認められる。これは質量分析計で測定できない高分子量の化合物の存在およびカラム分別がうまくいっていないためにスペクトルは測定できただけれども同定できなかった化合物があるなどのためではないかと思われる。事実ベンゼン抽出物のアセトン不溶分は質量分析では測定できなかった。

最後にこのような化合物が製造工程中のどの部分で発生するかが問題となるが、まず考えられるのが電槽の黒鉛電極と配管に使用されている塩ビパイプである。文献^{1)~3)}たとえば東亜合成研究集報によれば「液塩を蒸発させたさい、スケールとして残留する物質は Hexachlorobenzene その他の塩素化有機物であり、この塩素化有機物は電槽の黒鉛陽極の化学的酸化および塩素化によって生成し、塩水から Cl₂ 中にガス状で入ってきて Cl₂ コンデンサーにおいて冷却凝縮され、液体塩素に溶解するものと考えられる。」と報告されている。また液塩中の有機物は隔膜電解法における液体力性ソーダの着色物質と密接な関係があることも指摘されている。われわれが測定した結果からも有機物の発生源が黒鉛電極にあること

が支持されるが、この問題を解明するには今回の検討結果だけでは不充分で、更に多くの試料について検討する必要があり今後の課題である。
おわり

文 献

- 1) 高橋、清水；“東亜合成研究集報”，第13号，123，昭和39年。
- 2) 大角泰章；“ソーダと塩素”，10，319. (1959).
- 3) 植松器稔；“ソーダ工業技術文献集”，第152集，第71報，1 (昭和34年)
- 4) 未発表：(検査課報告「液塩氯化器付着スケールの成分について」)