

## 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 淳  
河 村 直 人  
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.<sup>1)</sup>

#### 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ベ詰液体塩素を使用する User から液体塩素ポンベ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求に努力が重ねられ、これに関する、2, 3の報文<sup>1) 2) 3)</sup>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<sup>4)</sup>。

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

塩素製造工程中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かぎり試料を採取した。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

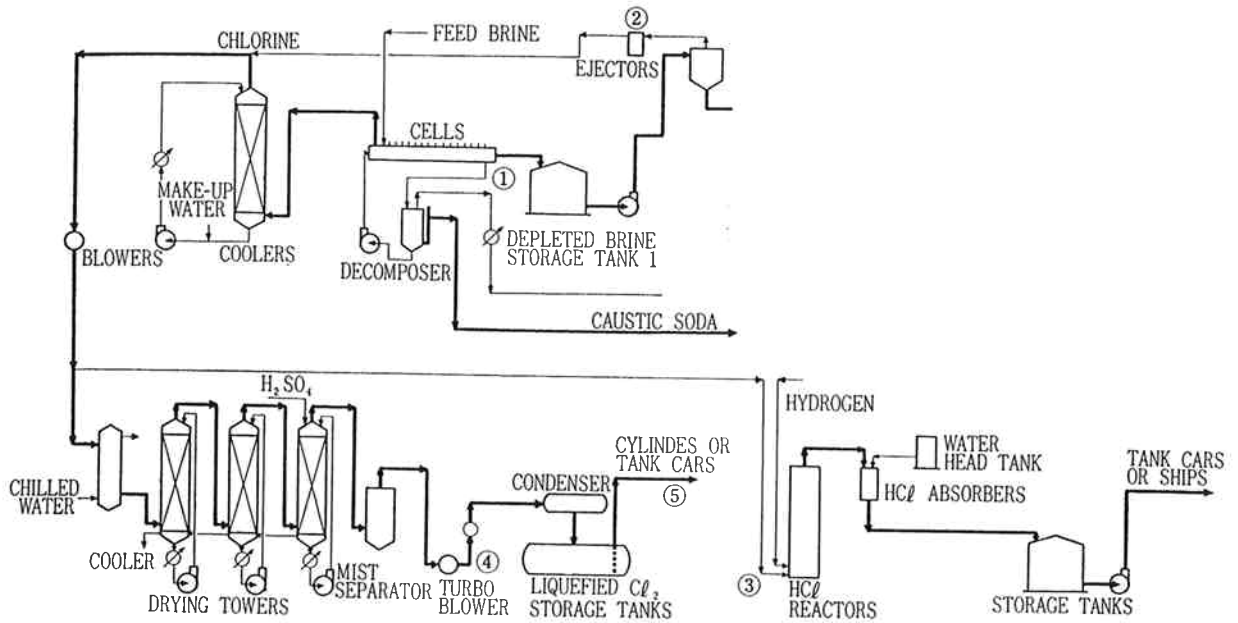


Fig. 1 Sampling Points in Mercury Process Electrolytic Chlor-Alkali Plant

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

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	+	+	+	+-	+	+	+-	+	+	+-	+	+-	+-	+-

[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、ベンゼン抽出物は氷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渣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渣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 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

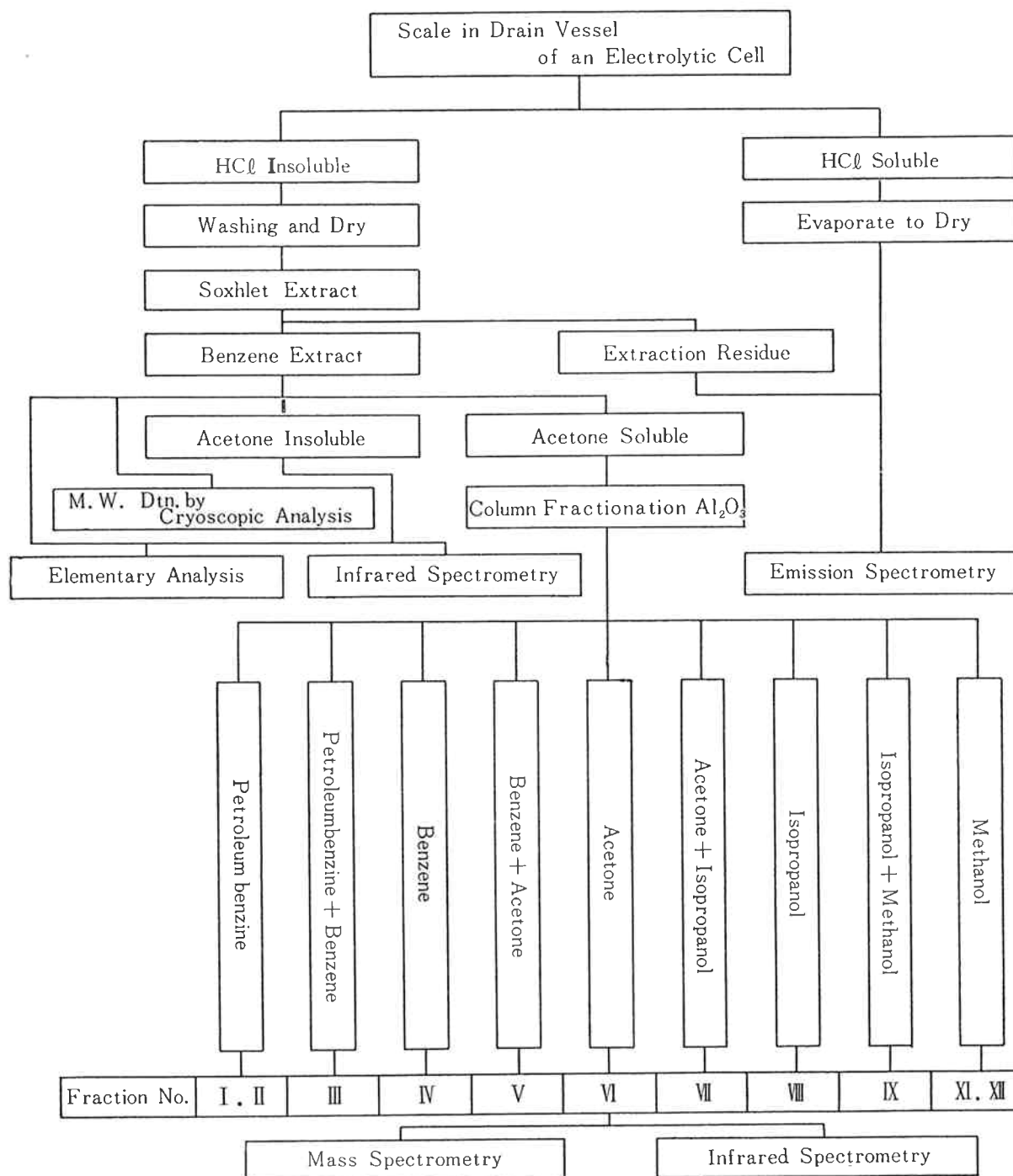


Fig. 2 Procedure of Analysis of Scale in Drain Vessel of an Electrolytic Cell

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ることは、 $1700\text{cm}^{-1}$  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  $18\sim 20\text{eV}$  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							
	208	242	262 or 264	276	296	310	330 or 332	
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

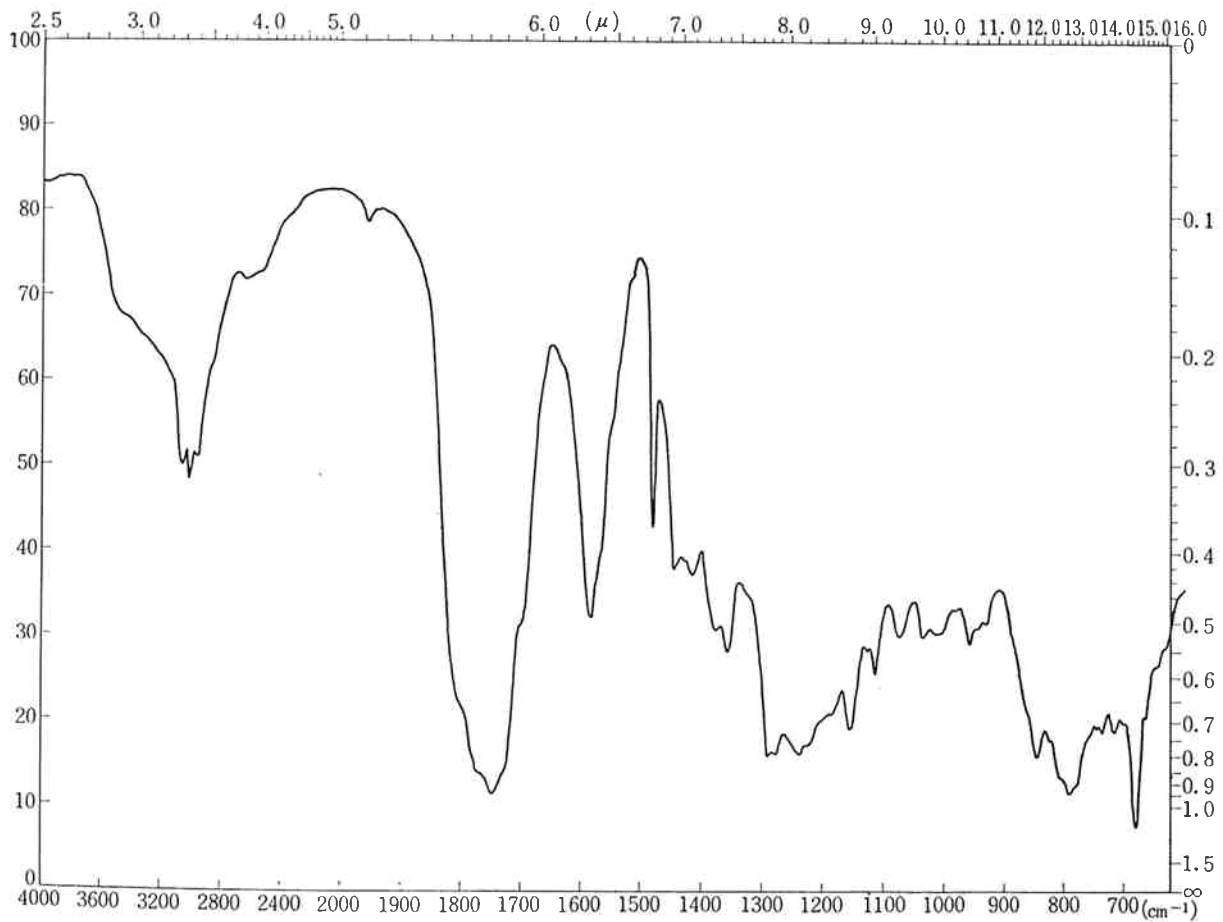


Fig. 3 IR Spectrum of Benzene Extract

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

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

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

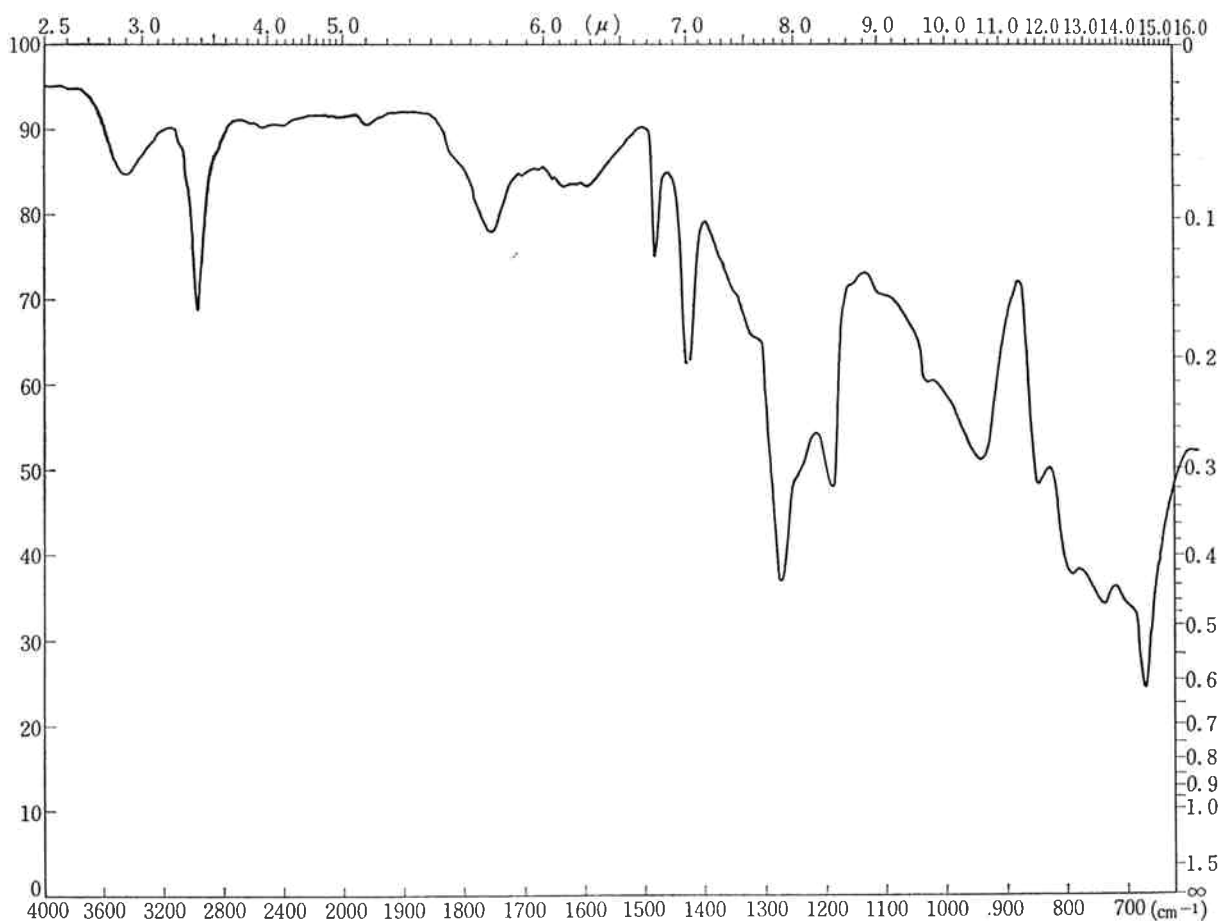


Fig. 4 IR Spectrum of Acetone Insoluble

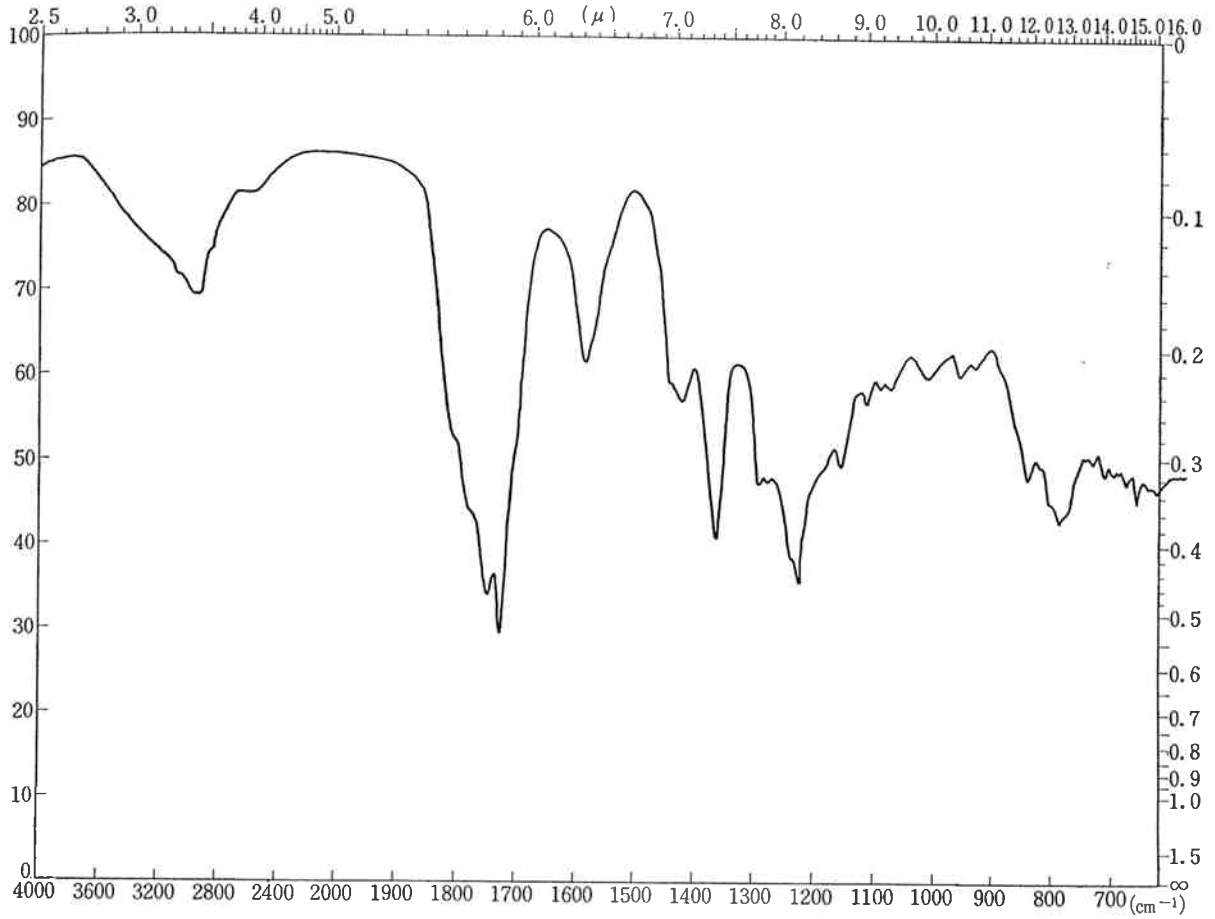


Fig. 5 IR Spectrum of Acetone Soluble

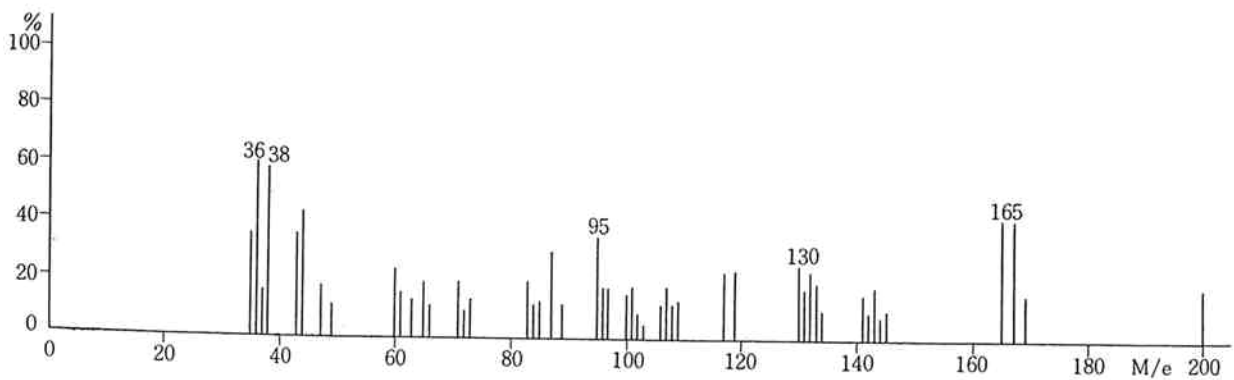
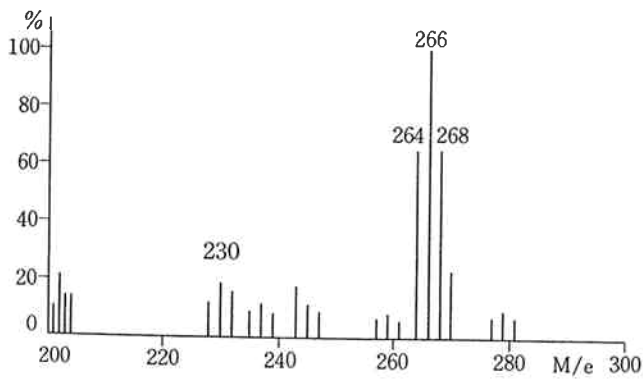


Fig. 6 Mass Spectrum of Fraction No. VIII

## (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、 $C_7H_5Cl_5$  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  $3400cm^{-1}$  付近に幅広い 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。

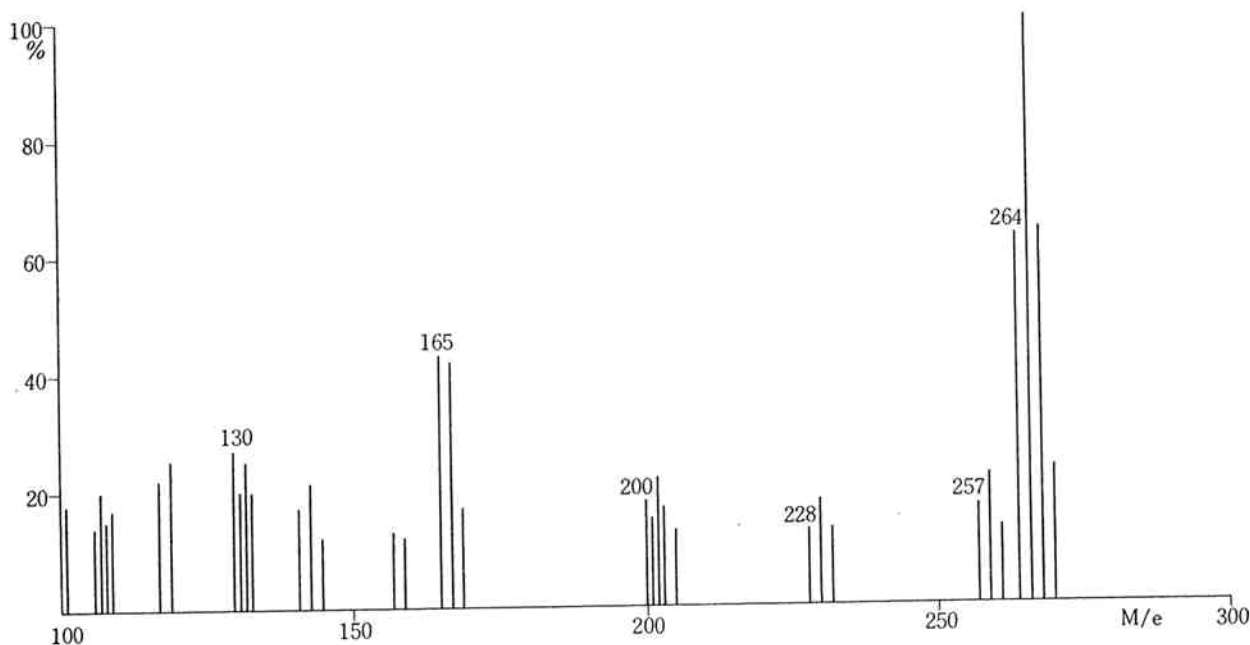


Fig. 7. Mass Spectrum of Fraction No. IX

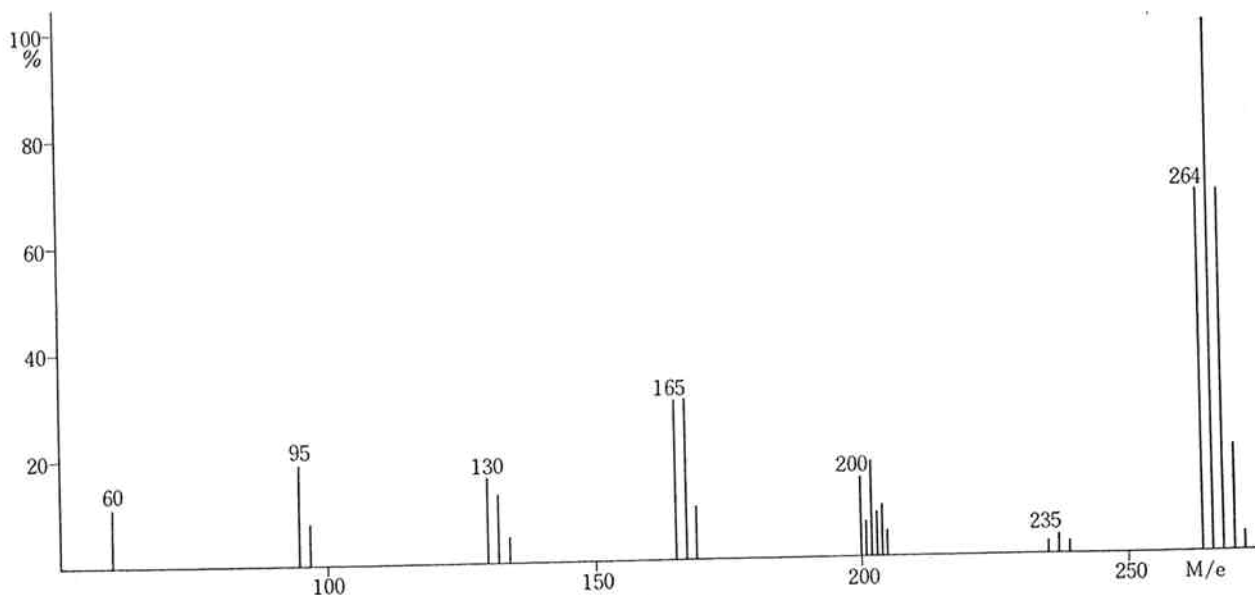


Fig. 8 Mass Spectrum of Pentachlorophenol

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

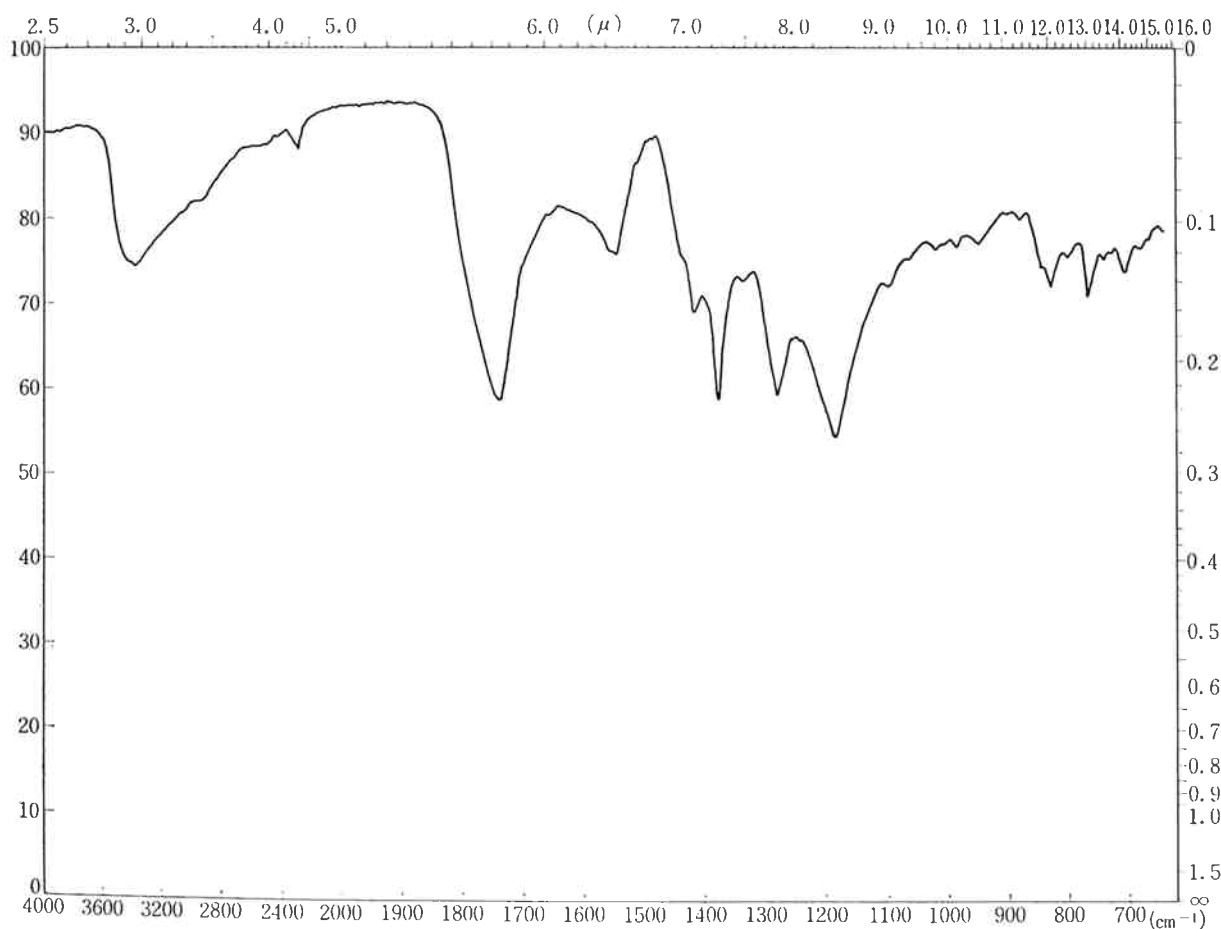


Fig. 9 IR Spectrum of Fraction No. IX



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  $1700\text{cm}^{-1}$  の C=O,  $1590\text{cm}^{-1}$  の C=C,  $1300\text{cm}^{-1}$  の芳香性の C=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. 1~25

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。

Naphthalene の 5~8 塩化物

また次の分子式を持った化合物を推定した。

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

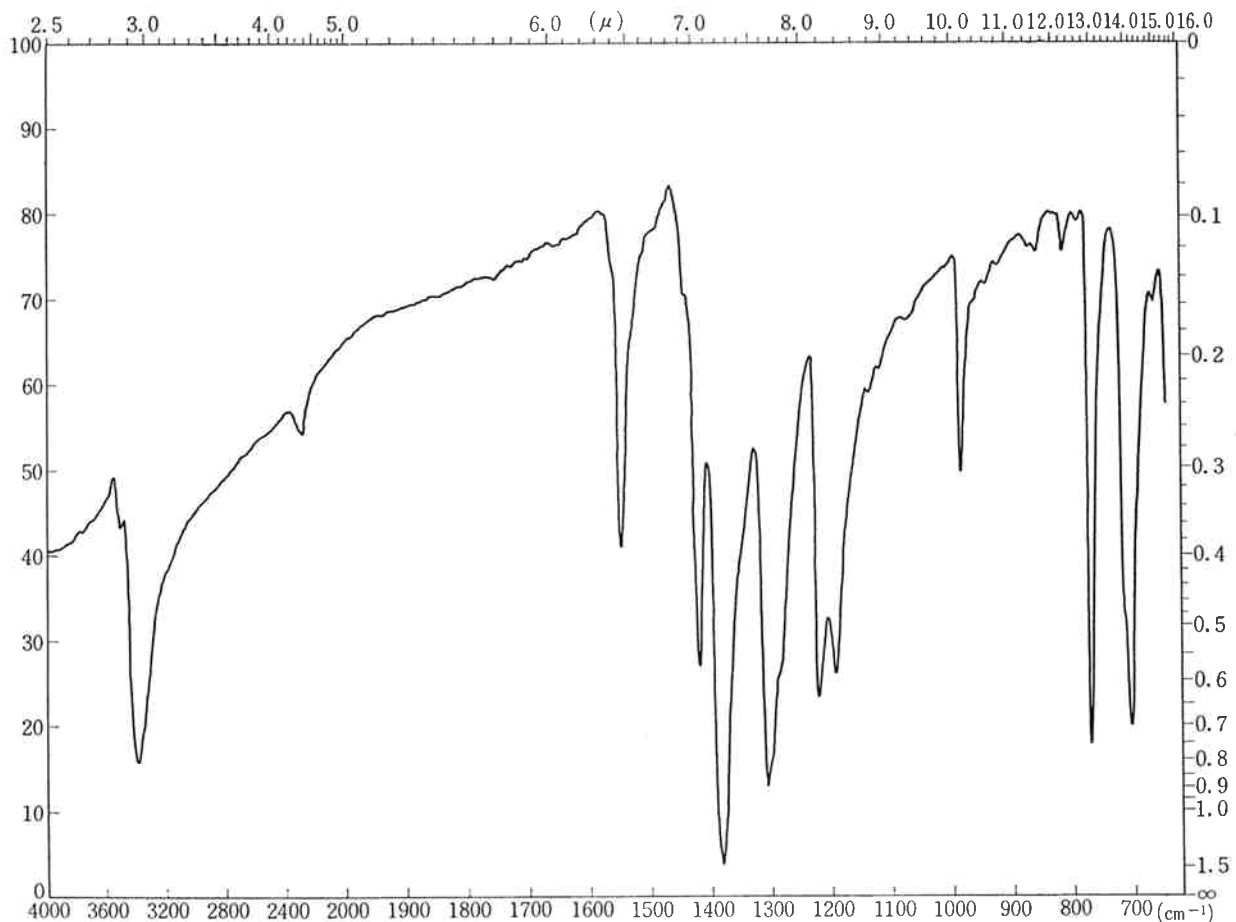


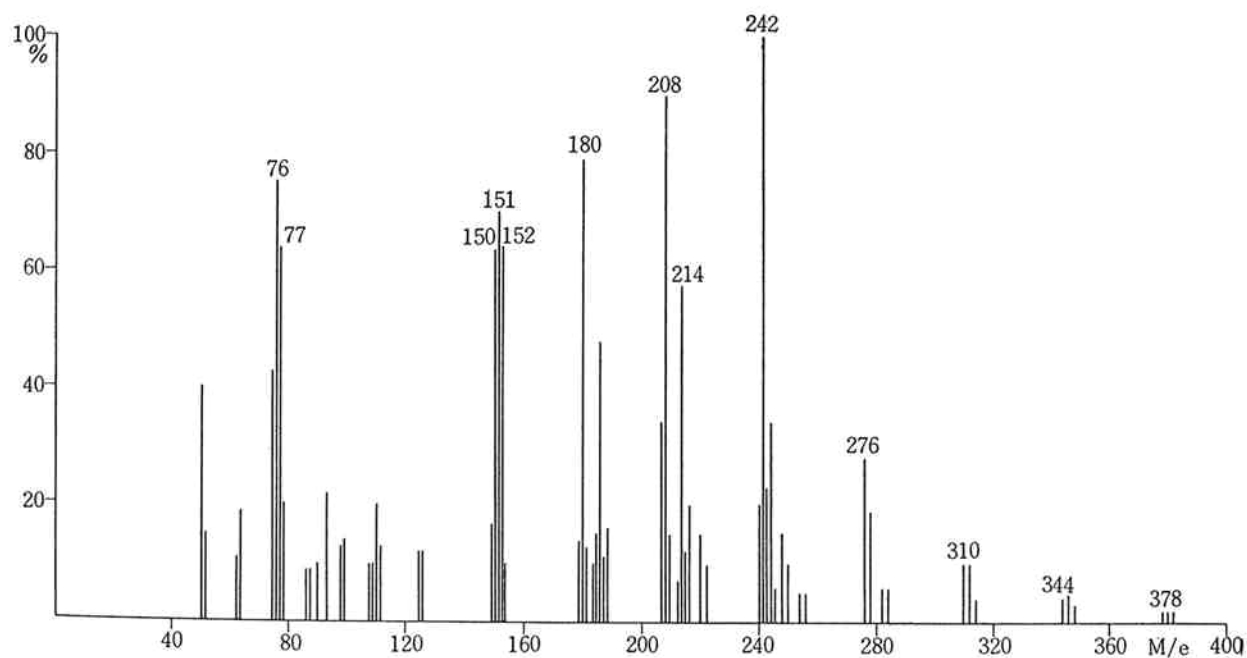
Fig. 10 IR Spectrum of Pentachlorophenol

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

Isotopic Abundance	M <sup>+</sup>	(M+2) <sup>+</sup>	(M+4) <sup>+</sup>	(M+6) <sup>+</sup>	(M+8) <sup>+</sup>	Number of Halogen
M/e 208	100					
M/e 242	100	32				Cl
M/e 276	100	65	11			Cl <sub>2</sub>
M/e 310	100	97	32	8		Cl <sub>3</sub>
M/e 344	100	124	62	22		Cl <sub>4</sub>
M/e 378	100	149	98	47	30	Cl <sub>5</sub>

**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

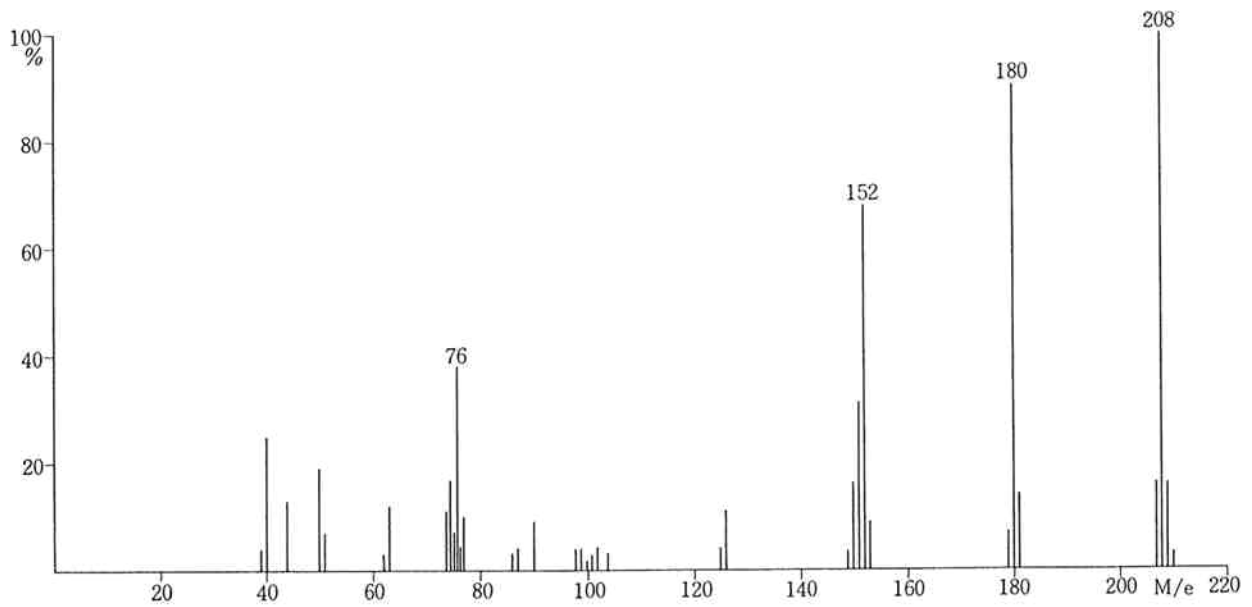


Fig.12 Mass Spectrum of Anthraquinone

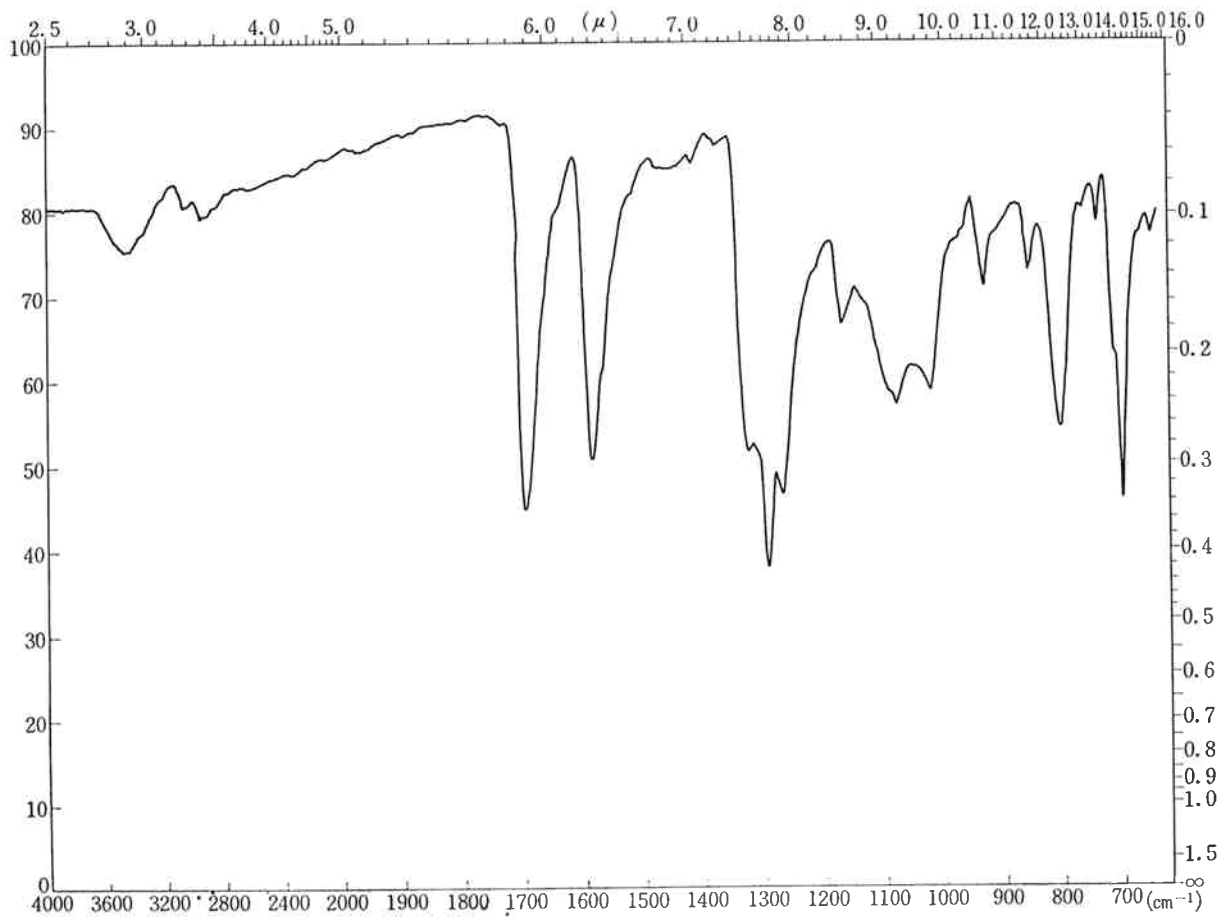


Fig.13 IR Spectrum of Fraction No. XII

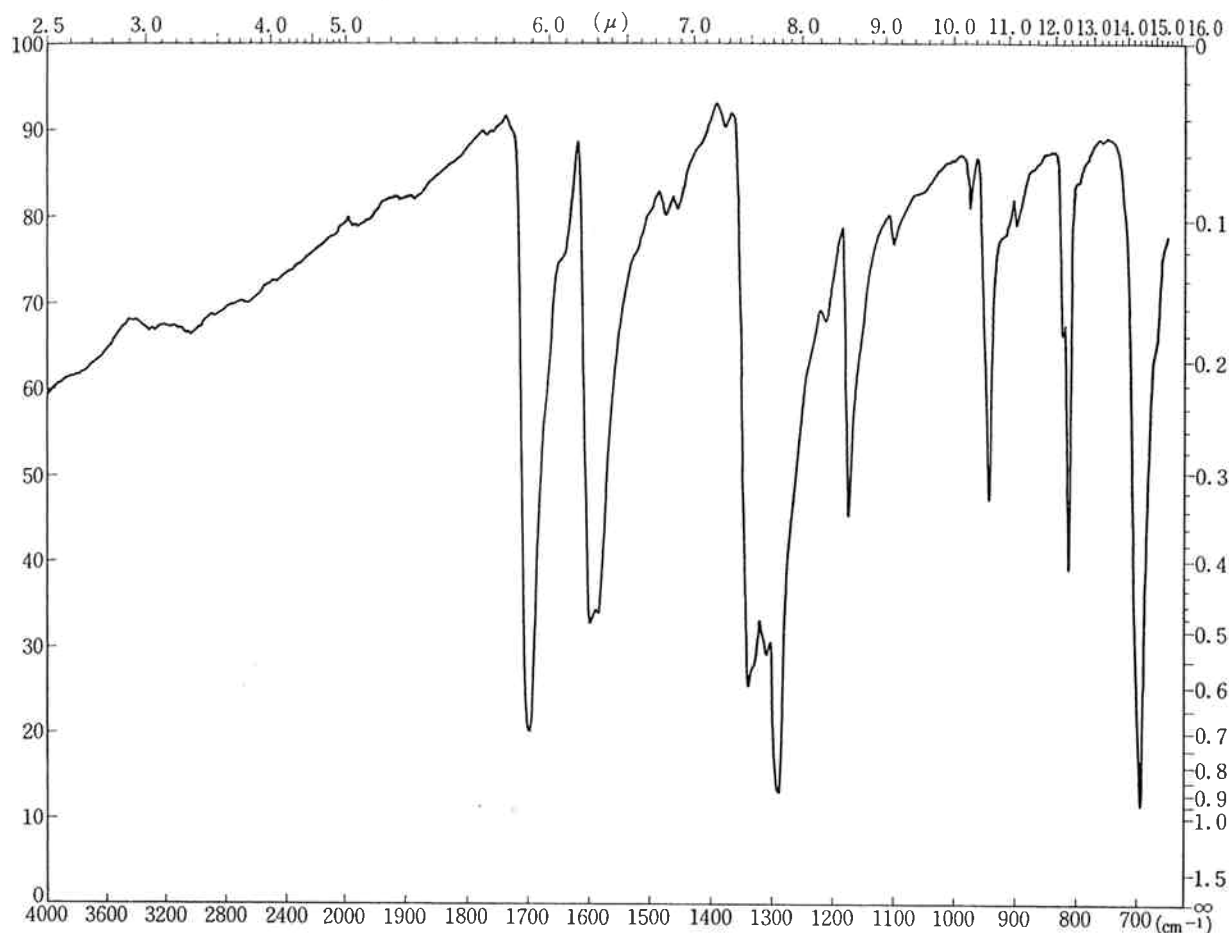
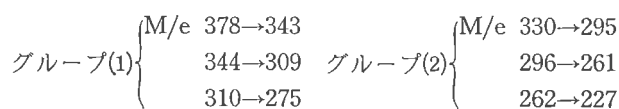


Fig.14 IR Spectrum of Anthraquinone

## 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 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 <sup>+</sup>	(M+2) <sup>+</sup>	(M+4) <sup>+</sup>	(M+6) <sup>+</sup>	(M+8) <sup>+</sup>	Number of Halogen	Molecular Formula
M/e 227	100	109	52	14		Cl <sub>4</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>4</sub>
M/e 261	100	157	101	36	8	Cl <sub>5</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub>
M/e 295	100	190	155	71	21	Cl <sub>6</sub>	C <sub>7</sub> HCl <sub>6</sub>
M/e 330	100	211	206	118	47	Cl <sub>7</sub>	C <sub>7</sub> HCl <sub>7</sub>
M/e 343	100	213	204	115	42	Cl <sub>7</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub>

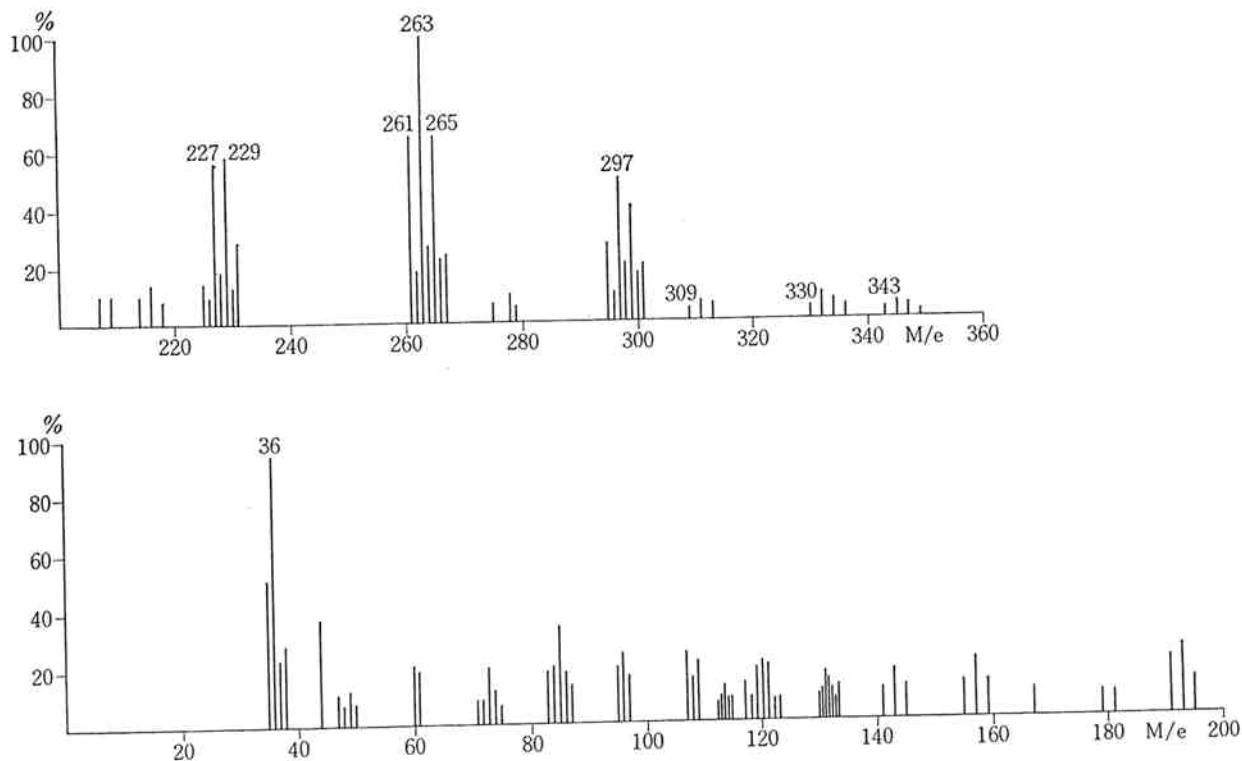


Fig.15 Mass Spectrum of Scale in Chlorinated-Water Ejector Pump

これからグループ(1)とグループ(2)の分子式は

グループ(1)	{	M/e 378	$C_8H_2Cl_8$
		M/e 344	$C_8H_3Cl_7$
		M/e 310	$C_8H_4Cl_6$
グループ(2)	{	M/e 330	$C_7HCl_7$
		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	$Cl_6$	$C_6Cl_6$

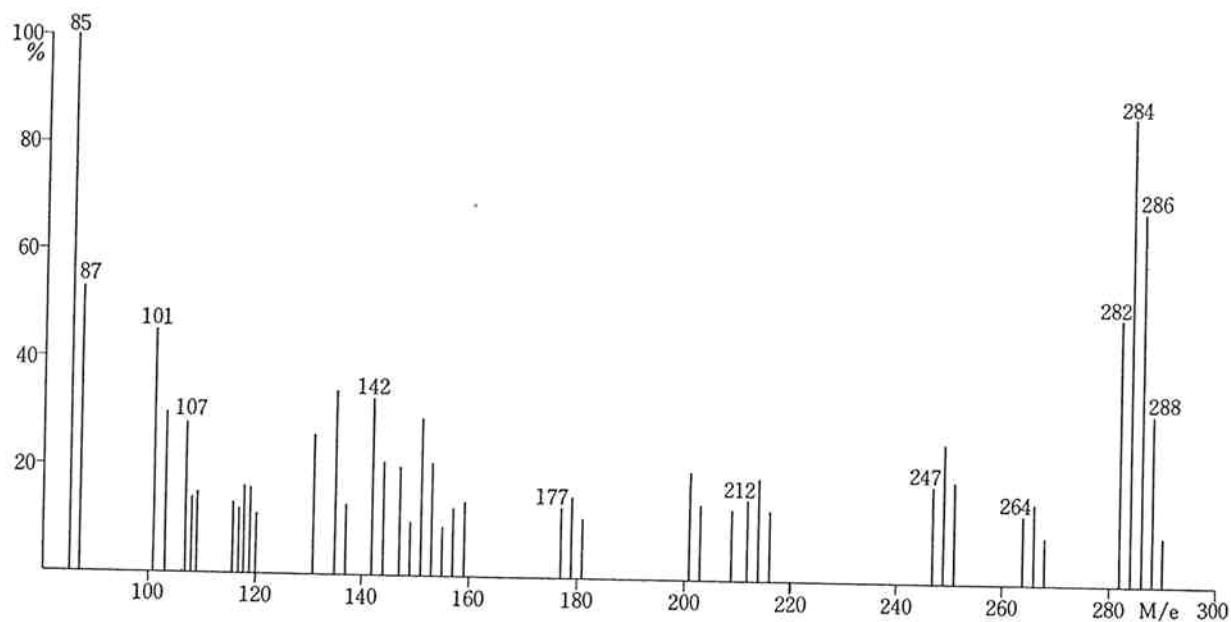


Fig.16 Mass Spectrum of Scale in Turbo Blower

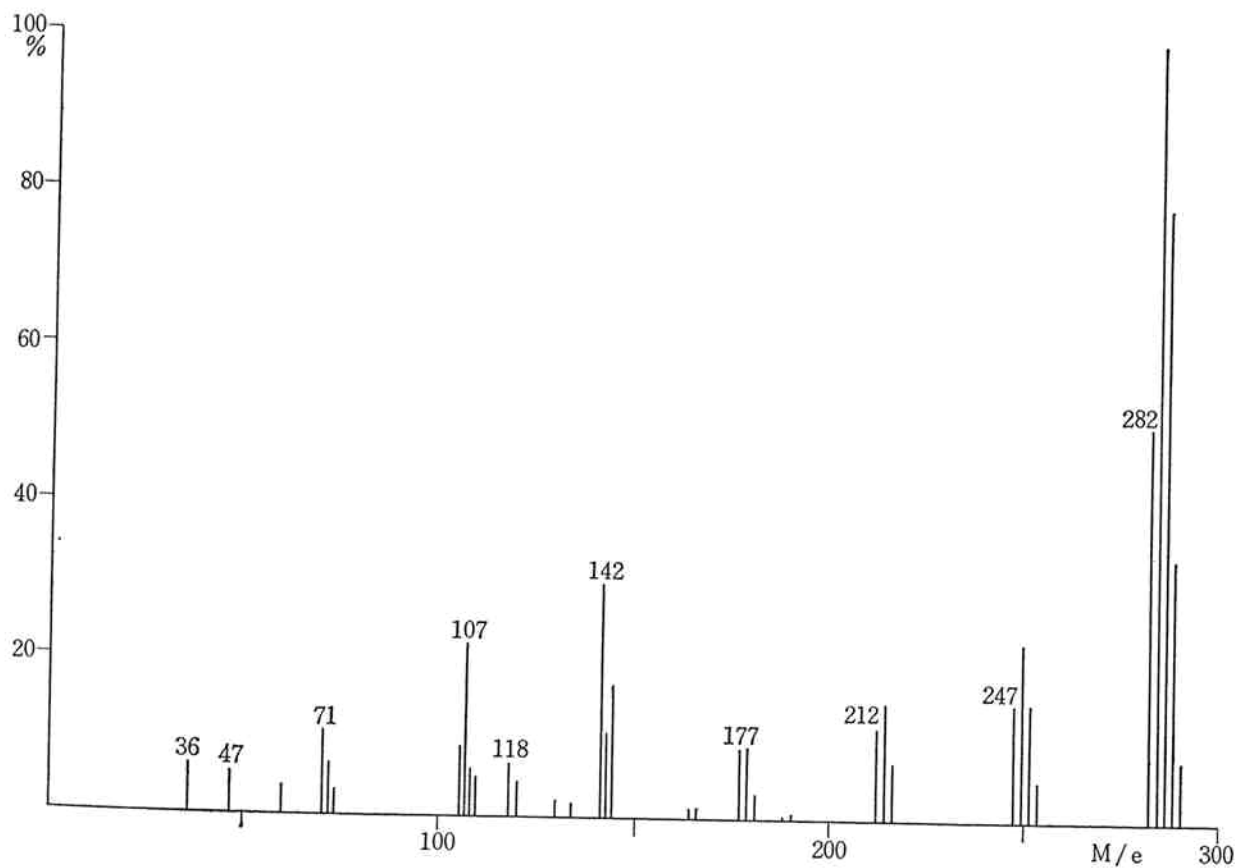


Fig.17 Mass Spectrum of Hexachlorobenzene