

高分解能質量分析法によるテトラクロロベンゼンとその重水素化物の分別定量

今川 隆[®], 宮崎 章*

(1988年1月28日受理)

重水素化合物を用いた実験は反応機構解析の有力な方法であり、反応生成物などの分析には MS が用いられる。塩素には 2 種類の安定同位体 (質量数 35 及び 37) が存在するため、重水素を 2 個持つ有機塩素化合物の分析は通常の分解能を有する質量分析計では困難である。著者は水素と重水素の質量差が 1.006 amu であることに着目し、テトラクロロベンゼン及びその分子中に重水素を 2 個含む置換体の定量分析を試みた。すなわち、高分解能質量分析計を用いた多重検出法により上記化合物を分離定量し、定量限界 ($S/N > 10$ として 0.015 mg/l) を定めた。次に上記化合物相互間における干渉を検討した結果、 m/z 217.9007 において重水素を 2 個含む置換体を定量すれば、試料中に共存するテトラクロロベンゼン濃度の約 0.5% が定量値に影響することが明らかとなった。更にジクロロメタン- d_2 燃焼ガス中の $C_6H_2Cl_4$ 及び $C_6D_2Cl_4$ の定量を行った。

1 緒言

環境汚染物質の分解や生成に関する反応機構解明のため、重水素 (D) で標識した化合物を用いるモデル実験は有力な方法であるが、その際、ある化合物について、D を幾つ含むか正確に分析できることが必要である。塩素には自然界に安定同位体が 2 種類 (^{35}Cl , ^{37}Cl) 存在するため、有機塩素化合物については、D を二つ含む化合物が、 ^{35}Cl を一つ ^{37}Cl に置きかえた場合と同じ質量数となり、D による二置換化合物の定量が困難な場合がある (以下 ^{37}Cl を ^{35}Cl と区別したい場合は、化学式中で Cl^* と表示する)。例えば燃焼過程におけるクロロベンゼン類の生成機構の解析のために四塩素化合物を $C_6H_2Cl_4$, C_6HDCl_4 , $C_6D_2Cl_4$ の 3 物質に分けて測定する必要がある場合、 $C_6H_2Cl^*Cl_3$ と $C_6D_2Cl_4$, $C_6H_2Cl^*_2Cl_2$ と $C_6D_2Cl^*Cl_3$ などの組み合わせでは質量数が同じになる。このため通常の分解能での GC/MS における多重イオン検出法 (MID) では、分解能が不足するため、各同位体を含むピーク強度から重水素化合物の含有量を計算することが困難である。

著者らは H と D の精密質量の少数部分の相違により¹⁾ $C_6H_2Cl^*Cl_3$ と $C_6D_2Cl_4$ では、0.0155 の質量差があることに着目し、高分解能における MID を用い、この両

者を分別定量する方法を検討した。

テトラクロロベンゼンとその重水素化物 (以下 TCBZs と略記) について、質量数が一致する分子とその精密質量を Table 1 に示した。又、同じ質量数のピークを分離するために必要な分解能 R ($R = M/\Delta M$) も併せて示した。

Table 1 Precise mass weights for tetrachlorobenzene and its deuterated derivative

Ion number	Species	Precise mass	Resolution†
216-1	$C_6H_2Cl^*Cl_3$	215.8881	13900
216-2	$C_6D_2Cl_4$	215.9036	
218-1	$C_6H_2Cl^*_2Cl_2$	217.8852	14100
218-2	$C_6D_2Cl^*Cl_3$	217.9007	

† Resolution required for separation of the peaks at 1 and 2.

このように、 $C_6H_2Cl_4$, C_6HDCl_4 , $C_6D_2Cl_4$ の 3 物質 (以下 Cl 同位体を区別しない場合それぞれ TCBZ, TCBZ-d, TCBZ- d_2 と略記) をそれぞれ定量したい場合、通常の MID では TCBZ- d_2 が TCBZ の存在により妨害を受けるが、質量分析計の分解能を 14000 程度まで上げ、216-1 と 216-2, 218-1 と 218-2 について精密質量に合わせて別々に分子イオン強度をモニターすれば、TCBZ, TCBZ- d_2 を同時に直接定量することができる。

* 工業技術院公害資源研究所 : 305 茨城県つくば市小野川 16-3

TCBZ-d については、 m/z 215 が妨害を受けないため、通常の MID で測定可能である。そして TCBZ, TCBZ-d₂ の分析と同時に測定を行うことも可能である。¹³C の存在を考慮すると、更に妨害ピークの数が増加し、常識的な分解能では分析できなくなるため、ここではそれぞれの濃度比が 10 倍以内で、¹³C の影響を受けないか、受けても補正可能な範囲の試料を対象とした。

2 実験

2.1 試薬

D を含んだ TCBZs は、既報²⁾と同じ方法で CD₂Cl₂ (Aldrich 製, Gold Label, >99.6 atom%) の燃焼生成物中に含まれた形で調製した。これは、TCBZs としては重水素を含まないものと 1 個、2 個含むものの混合物である。

重水素を含まない TCBZ には、1,2,3,5-テトラクロロベンゼン (東京化成工業製, GR) を用いた。

2.2 装置及び分解能の調整

高分解能 MID ソフトウェアを装備した M-80B 型二重収束質量分析計 (日立) を使用した。本装置はレンズ系とスリット幅のみを調整した場合、6000~10000; 更にスリット及び電場の位置の微調整を行うと 10000 以上の分解能が得られた。ベンゼン-ピリジン混合物を用いた m/z 79 における分解能調整結果を Fig. 1 に示した。

本研究で用いた質量分析計の操作条件を Table 2 に示した。

Table 2 Operating conditions for a double-focusing mass spectrometer, Hitachi M-80B

Ionization method	El
Impact energy	70 eV
Ion current	100 μ A
Ion source temp.	160 °C
Lens slit width	2 μ m
Collector slit width	3 μ m
Electron multiplier voltage	1400 V (Fig. 1) 2100 V (Figs. 2~4)

2.3 実験操作

2.3.1 1,2,3,5-テトラクロロベンゼン検量線の作成

分解能を十分調整した後、Table 1 の 216-1 のイオンを下方基準に選び、磁場強度を固定した。次いで、多重イオン検出用アクセラ電圧及び電場強度を、TCBZ の 216-1, 218-1 のピーク中央及びそれぞれより 0.016 大きい TCBZ-d₂ の質量位置において測定が行われるよ

う設定した。

TCBZ 0.03~1 mg/l アセトン溶液各 3 μ l を分析計に注入し、GC/MID クロマトグラムの各ピーク面積より検量線を作成した。結果は Fig. 2 のようであり、本実験結果は定量下限、相対感度のチェック及び TCBZ が TCBZ-d₂ 測定値に与える影響を検討する際にも使用した。

2.3.2 ジクロロメタン-d₂ 燃焼生成物の検討

CD₂Cl₂ 2 μ l の燃焼生成物アセトン溶液 400 μ l を約 50 μ l に濃縮し、その 3 μ l を GC インジェクターを通じて導入し、 m/z 215.9 \pm 0.1 において TCBZ と TCBZ-d₂ のピークが Fig. 3 のように十分に分離していることを確認した。又、検量線作成の後、引き続き GC/MID で、CD₂Cl₂ 燃焼生成物アセトン溶液 (濃縮前) 中のテトラクロロベンゼン及びその重水素化物を定量した。

3 結果及び考察

3.1 分解能調整結果

ベンゼン、ピリジン混合物の m/z 79 のピークを、10% 谷で Fig. 1 に示したように分離するためには、14000 程度の分解能が必要である。著者らの実験においては約 2% 谷で分離されているので、分解能は 14000 以上であり、本研究の目的を達するには十分であると考えられた。

3.2 検量線

本検量線は設定した磁場、電場及びアクセラ電圧がド

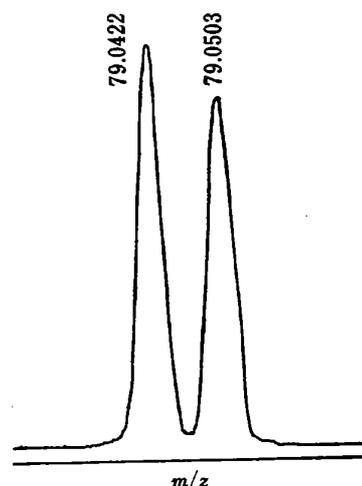


Fig. 1 Resolution test for a mass spectrometer employing benzene-pyridine mixture

Test sample—benzene : pyridine=10 : 1; m/z 79.0422=C₅H₅N⁺; m/z 79.0503=C₅¹³CH₅⁺ ($M/\Delta M=14000$, as 10% valley).

リフトを起こさなかった 2~3 回の測定値の平均値より作成した。一般的に本研究に使用した装置では, Fig. 2 のような直線性の良い検量線が得られるのは, 装置調整後数時間以内に限定され, それ以後は時間の経過と共にピーク面積が低下した。

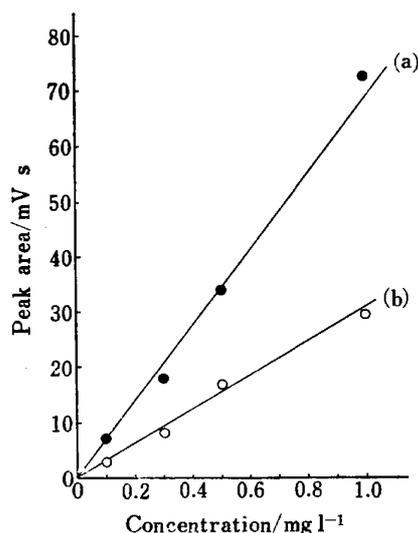


Fig. 2 Calibration curves for unlabeled tetrachlorobenzene

(a) : 216-1; (b) : 218-1; GC column : 1% OV-1, 1 m; Column temperature : 90 °C; MS detection : MID at m/z 215.8881 for (a) and 217.8852 for (b)

3.3 定量限界

TCBZ のピーク 216-1, 218-1 について定量下限を求めたところ, $S/N > 10$ において約 0.015 mg/l であった。

3.4 相対感度

$C_6H_2Cl_4$ 及び $C_6D_2Cl_4$ が同量存在しかつ ^{35}Cl : 75.77%, ^{37}Cl : 24.23% の存在比³⁾としたときの, Table 1 に示したイオンのピーク間相対感度 (計算値) は Table 3 のようであった。3.2 において得られた検量線より, TCBZ につき m/z 216, 218 ピークの強度比を計算すれば 1 : 0.45 となり, Table 3 の結果よりやや大きな開きとなった。

3.5 CD_2Cl_2 燃焼生成物中の TCBZ 及び TCBZ- d_2 の確認

Fig. 3 に示したように, 微量成分を分析するためイオンマルチプライヤー電圧を上げ, かつ一定の質量域を走査した場合, イオンピークの形は崩れ, ノイズの集団

Table 3 Relative ion intensities for $C_6H_2Cl_4$ and $C_6D_2Cl_4$

Ion number	Relative ion intensity†
216-1	1
216-2	0.78
218-1	0.48
218-2	1

† Calculation includes following hypothesis; 1) Concentration of the two compounds are equal. 2) Relative abundances of Cl isotopes are; $^{35}Cl=75.77\%$, $^{37}Cl=24.23\%$.

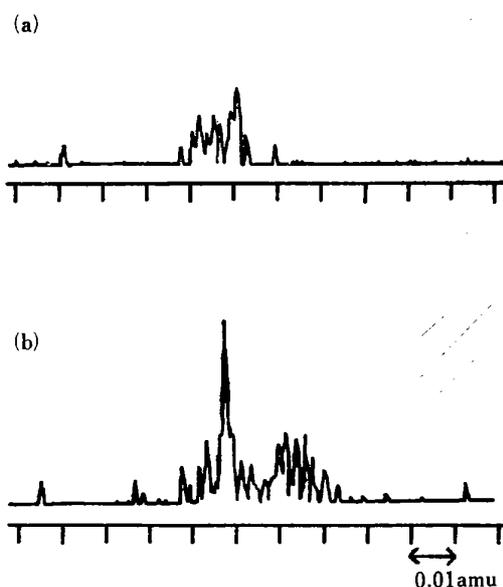


Fig. 3 Separation of $C_6H_2Cl_4$ and $C_6D_2Cl_4$ at m/z 215.9 ± 1

(a) authentic $C_6H_2Cl_4$, 1 mg/l; (b) mixture of $C_6H_2Cl_4$ and $C_6D_2Cl_4$, obtained from a combustion of CD_2Cl_2

のようにディスプレイされることが多い。本実験の場合もこれに相当している。しかし, TCBZ のみ (Fig. 3a) と比較し, CD_2Cl_2 燃焼生成物中 (Fig. 3b) には明らかに TCBZ- d_2 が認められた。

3.6 TCBZ- d_2 測定に対する TCBZ の効果

前記 2.3.2 検量線作成と同様に, 各 3 μ l ずつ TCBZ 試料を注入し, TCBZ- d_2 の質量位置において計測される正の誤差を検討した。 m/z 218 で測定した場合, TCBZ 濃度が 0.3 mg/l 以上ではその約 0.5% が TCBZ- d_2 値として測定されることが判明した。このため TCBZ が TCBZ- d_2 濃度の 10 倍程度以下ならば, 大きな誤差要因とはならないと考えられる。これらの誤差は, 二つのピークのうち, 一方が大きくなると裾を引

き、これが他方の裾と重なるため、見掛けの分解能が低下するのが原因ではないかと考えられた。

3.7 CD_2Cl_2 燃焼生成物中の TCBZ 及び TCBZ- d_2 の分離定量

前記 2.3.2 のように測定した高分解能 MID クロマトグラムを Fig. 4 に示した。保持時間約 1.5 分に出現する第一のピークは分離不可能な 1, 2, 3, 5- と 1, 2, 4, 5-TCBZ の混合ピークであり、同約 2 分に現れる第二のピークは 1, 2, 3, 4-TCBZ である。

TCBZ 量については、重水素を含まない 1, 2, 3, 5-TCBZ 溶液を用い、クロマトグラム中の 216-1, 218-1 の軌跡よりピーク面積を作成した検量線 (Fig. 2) より算出した。TCBZ- d_2 量は Table 3 の相対感度を考慮

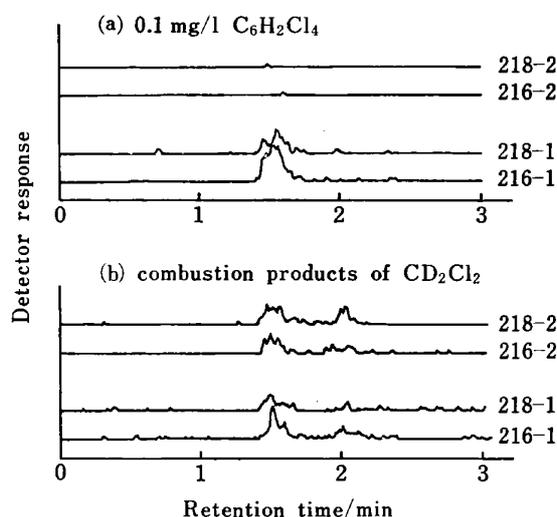


Fig. 4 MID chromatograms for authentic $C_6H_2Cl_4$ and combustion products of CD_2Cl_2

Sample (a) : authentic $C_6H_2Cl_4$, 0.1 mg/l,
(b) : combustion products of CD_2Cl_2 ; GC/
MS condition : identical with Fig. 2

Table 4 Concentration of $C_6H_2Cl_4$ and $C_6D_2Cl_4$ in combustion products of dichloromethane- d_2

Measured m/z	$C_6H_2Cl_4$	$C_6D_2Cl_4$
216	0.056 mg/l	0.041 mg/l
218	0.066	0.044

The values for $C_6H_2Cl_4$ were obtained directly from peak areas of the ion peaks at 216-1 and 218-1 using calibration curves. $C_6D_2Cl_4$ were determined with a combination of above $C_6H_2Cl_4$ amounts and relative ion intensities as in the Table 3. Thus; Ion intensity at 216-2 will be equal to the intensity at 216-1 \times 1.28. Ion intensity at 218-2 will be equal to the intensity at 218-1 \times 0.48.

し、216-2 の相当量は 216-1 量の 1.28 倍、218-2 の相当量は 218-1 量の 0.48 倍として求めた。これらの結果は Table 4 のようであった。

m/z 216 及び 218 より求めた定量値及び計算値は両化合物とも誤差範囲内で一致し、本法が標品ばかりでなく、実際の試料の定量分析にも適用できることが明らかとなった。

以上のように高分解能質量分析計を用いた多重イオン検出法により、テトラクロロベンゼンと重水素を分子内に 2 個持った同置換体の分別定量を試み、満足すべき結果が得られた。この方法は化合物の親イオンの精密質量数を用いているため、他の有機塩素系化合物で分子内に重水素原子が複数個導入された化合物にも原理的に応用可能であり、公害物質処理上の各種燃焼、分解反応の追跡などの解明に有効な手段となろう。

ただし、高価な二重収束型質量分析計を必要とすること、その分解能調整にある程度の熟練と時間を必要とするにもかかわらず、高分解能状態で一定の精密質量値の測定を長時間維持させるのが困難であること、高分解能 MID 法の検出感度が通常の MID 法より低い (約 1/10) こと、などが本法の欠点となっている。これらは質量分析計分解能の精密な調整と高分解能測定維持に関係する磁場、電場、アクセル電圧などの、より安定化を図ることにより、相当改善されるであろう。

文 献

- 1) J. H. Beynon, A. E. Williams : "Mass and Abundance Tables for Use in Mass Spectrometry", IX, (1963), (Elsevier, Amsterdam)
- 2) 今川 隆, 宮崎 章 : 分析化学, **36**, 118 (1987).
- 3) 日本化学会編 : "改訂 3 版 化学便覧", I-32 (1985), (丸善).

☆

Determination of tetrachlorobenzene and its deuteride by high-resolution mass spectrometry.
Takashi IMAGAWA and Akira MIYAZAKI (National Research Institute for Pollution and Resources, 16-3, Onogawa, Tsukuba-shi, Ibaraki, 305)

Deuterium labeled compounds are quite effective to clarify their reaction mechanisms. Among chlorinated organic substances, there exist some difficulties to distinguish their deuterides from unlabeled compounds, because chlorine atom has two stable isotopes, ^{35}Cl and ^{37}Cl . Tetrachlorobenzene- d_2 has the same nominal mass weight with the non-deuterated compound of a heavier chlorine isotope. And the precise mass difference between them is 0.0155 amu. In this study, tetrachlorobenzene (TCBZ) and its deuteride (TCBZ- d_2) were separated by a high-resolution mass spectrometer having a resolution up to 14000, and each

compound was determined by a multiple ion detection (MID) technique. A quantification limit was 0.015 mg/l at $S/N > 10$. At m/z 218, a positive error on the TCBZ- d_2 concentration due to a contribution of TCBZ was below 0.5% of the TCBZ amounts. This method was successfully applied for an analysis of TCBZ- d_2 in the combustion products of dichloromethane- d_2 and the method may be applicable for studying a reaction

mechanism of chlorinated organic compounds.

(Received January 28, 1988)

Keyword phrases

determination of deuterated tetrachlorobenzene, high-resolution MS, precise mass weight.

.....