

## 論文

## クロロフェノール類の電子付着による分解効率

中川清子\*<sup>1)</sup>

Degradation Efficiency of Chlorinated Phenols caused by Electron Attachment

Seiko NAKAGAWA

**Abstract** The temperature dependence of the formation of negative ions was measured to investigate the degradation efficiency of chlorinated phenols caused by the electron attachment process. For all compounds, Cl<sup>-</sup> was produced and the intensity of Cl<sup>-</sup> increased with the increasing number of Cl atoms present in the molecule. For some chlorinated phenols, (M-HCl)<sup>-</sup>, (M-H)<sup>-</sup>, and M<sup>-</sup> (M=parent molecule) were also observed. The intensities of the fragment ions such as Cl<sup>-</sup> and (M-HCl)<sup>-</sup>, increased as the temperature increased, though that of the parent anion decreased. The result has shown that degradation of chlorinated phenols by electron attachment will occur efficiently at higher temperature.

**Keywords** Chlorinated Phenol, Electron Attachment, Degradation, Negative Ion, Fragmentation

## 1. はじめに

クロロフェノール類は、主として絶縁体や化学工業の副生成物として、広く使用されてきた。しかし、環境ホルモンの疑惑がとりざたされ、焼却炉中でのダイオキシン生成の前駆物質であると考えられるようになってきた。これらの観点から、クロロフェノールの分解処理方法の開発が望まれている。

クロロフェノールの分解方法については、溶媒の種類やpHを制御したり、触媒やラジカル捕獲剤を使用するなどの手法を用いたいくつかの研究報告があるが<sup>1-5)</sup>、効果的な手段の開発には至っていない。クロロフェノールの分解機構を複雑にしているのは、少なくとも二つの理由が考えられる。一つは、水系においてpHによっては、水酸基のHが解離してしまうこと、もう一つは、クロロフェノールが少なくとも三種類の活性種(H, OH, 電子)と反応しやすいことである。これらの反応の中でも、解離型電子付着反応は、重要な反応の一つである。また、クロロフェノール類の脱塩素効率は、塩素の置換位置に依存することがわかっている<sup>5)</sup>。そこで、クロロフェノールの電子付着により生成するアニオンの性質を検討することは、効果的な脱塩素反応の開発に不可欠である。

ハロゲン置換したベンゼン誘導体の電子付着に関する報告は少ない。最近、Denzerのグループでは、塩化ジベンゾフランおよび塩化ジベンゾダイオキシンについて負イオン化学イオン化(NCI)および電子吸収スペクトル法(EAS)

により生成するアニオンを研究している。彼らは、生成するClイオン強度は、分子内の塩素原子の数が増加するに伴って増加することを報告している<sup>6,7)</sup>。また、Muftakhovらは、4-クロロフェノールのEASを測定し、Clと(M-H)<sup>-</sup>(親分子MからHがとれたアニオン)が生成すること報告している<sup>8)</sup>。しかし、他のクロロフェノール類についての研究は行われていない。著者は、負イオン化学イオン化質量分析法(NCIMS)を用いて、クロロフェノール類から生成するアニオンを初めて測定し、脱塩素効率について検討した。

## 2. 実験方法

## 2.1 負イオン化学イオン化質量分析法

## 2.1.1 イオン化の原理

ガスクロマトグラフ・質量分析計(GC/MS)のイオン化室で起こる反応を図1に示す。

フィラメントから放出された電子は、反応ガス(P)と衝突し、脱活性(式1a)および反応ガスのイオン化(式1b)を経て、熱化(e<sup>-</sup>(thermal))する。熱化した電子が、試料成分の気体分子(M)に付着してアニオンが生成(式2)する。



図1 負イオン化学イオン化の原理

\*<sup>1)</sup>放射線応用技術グループ

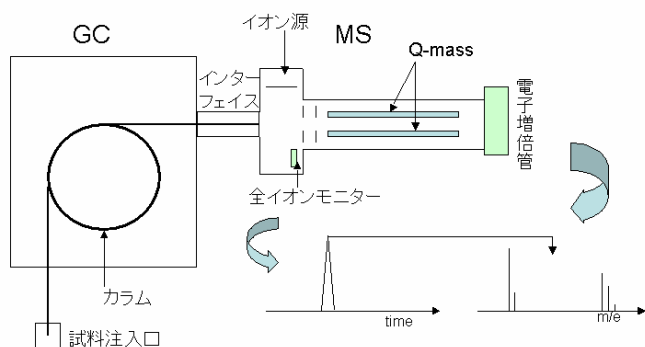


図2 装置の概念図

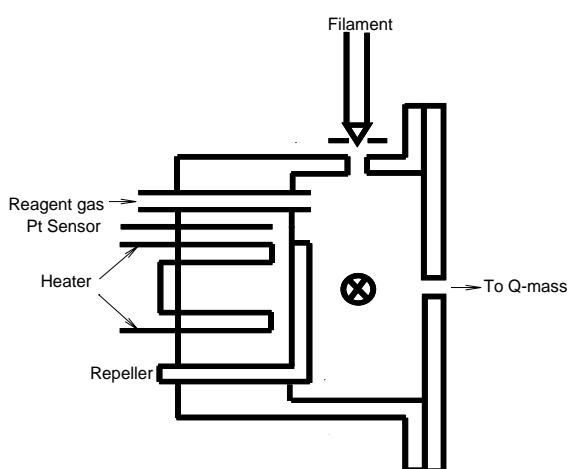


図3 イオン源の概念図

### 2.1.2 装置

装置およびイオン化室の概略を図2及び3に示す。ガスクロマトグラフのカラムで分離された試料分子は、インターフェイスを通して、イオン化室に導入される。図1の原理にしたがって生成したアニオンは、四重極マスフィルターで質量分離され、電子増倍管で検出される。また、生成したイオン総量の時間変化(全イオンクロマト:TIC)は、全イオンモニターで観測される。これは、いわゆるGCのクロマトグラフに対応する。

反応ガスとしては、イソブタンを用いた。イソブタンの流量は、質量分析管の圧力をモニターして、最適化している。圧力は、イソブタン導入時には  $2.5 \sim 3.0 \times 10^{-5}$  Torr、未導入時には  $1.0 \sim 2.0 \times 10^{-6}$  Torr である。また、電子の濃度は、リペラで検出し、フィラメント電流を制御している。イオン化室の温度は、白金センサーで測定し、コンピュータで温度制御した。測定温度は、423K, 473K, 523K, 573K とした。

### 2.2 試料

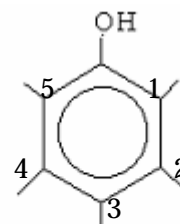


図4 クロロフェノールの構造

2-クロロフェノール(o-CIP),3-クロロフェノール(m-CIP), 3,4-,3,5-,2,3-,2,4-,2,5-,2,6-ジクロロフェノール(DCP), 2,3,4-,2,4,6-,2,3,6-,2,3,5-,2,4,5-トリクロロフェノール(TCP)の13種類のクロロフェノールを実験に使用した。クロロフェノールの塩素原子の置換位置は、図4の数字で現すものとする。

各試料は、イソプロピルアルコールに溶かし、 $0.4 \sim 1.4 \mu\text{l}$  をガスクロマトグラフの注入口から導入した。試料は、カラムで溶媒や不純物と分離され、単一のピークとして観測された。また、クロロフェノール類は東京化成、イソプロピルアルコールは和光純薬製で、購入したものをそのまま使用した。

### 3. 結果

イオン源温度 423K での 2,3,4-TCP で得られた TIC とピークでの質量スペクトルを図5に示す。観測されたアニオンは、 $\text{Cl}^-$  ( $\text{M}-\text{HCl}$ ) (親分子 M から  $\text{HCl}$  がとれたアニオン) 及び  $\text{M}^-$  (親分子アニオン) である。塩素原子には2種類の同位体

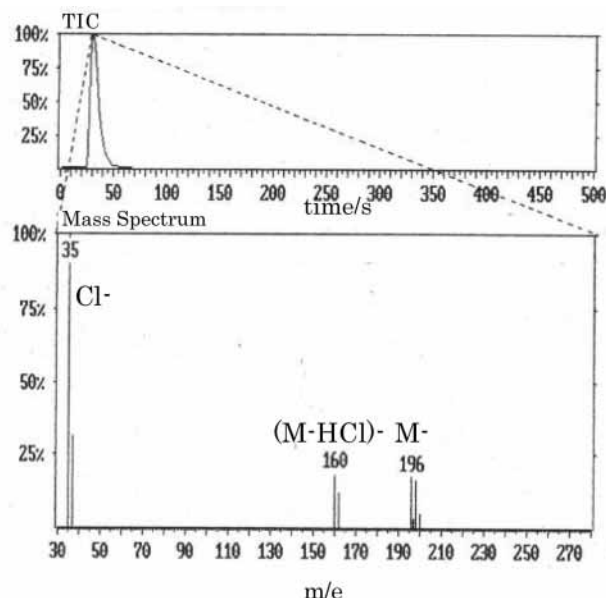


図5 423Kでの2,3,4-TCPのTIC(上)と質量スペクトル(下)

( $^{35}\text{Cl}$ ,  $^{37}\text{Cl}$ ) が存在する。その存在比は3 : 1であり、図5のClの比とよく一致している。(M-HCl)およびMは、それぞれ2個および3個の塩素原子が存在し、その同位体比は、

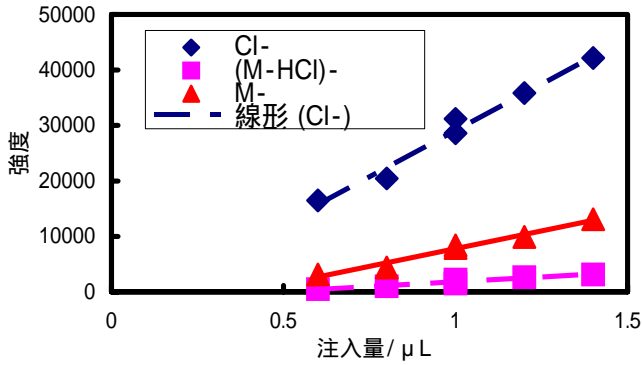


図5 423Kでの2,3,4-TCPから生成するアニオン強度

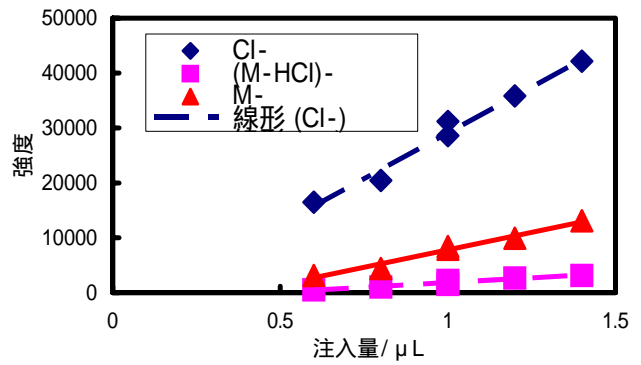


図6 423Kでの2,3,4-TCPから生成するアニオン強度

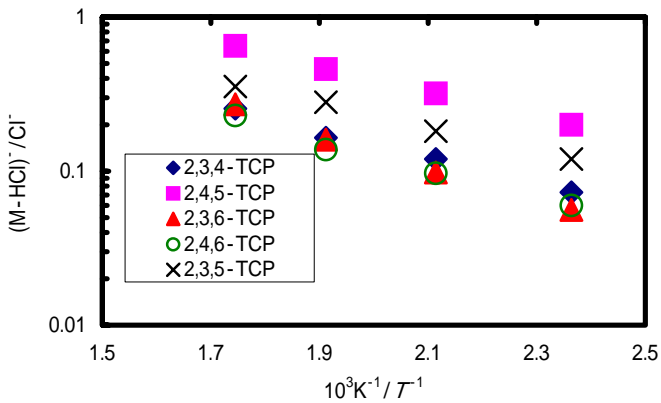


図7 TCPの解離アニオン強度比の温度依存

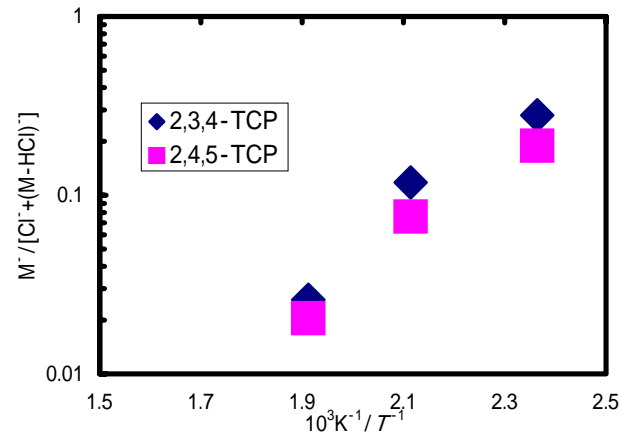


図8 2,3,4- 2,4,5-TCPのイオン強度比M<sup>-</sup>/[Cl<sup>-</sup>+(M-HCl)<sup>-</sup>]の温度依存

9 : 6 : 1 および 2 7 : 2 7 : 9 : 1 と求められる。図5での(M-HCl)およびM<sup>-</sup>の比は、一番存在比の小さいアニオンについてはイオン強度が小さすぎて認められないものの、期待される存在比をよく再現している。

イオン強度はすべての同位体の和を積分して求め、試料注入量に対してプロットした(図6)。すべてのイオン強度は注入量に比例し、その傾きから各イオンの試料10<sup>-7</sup>モルあたりのイオン強度を求めた。

すべてのクロロフェノールで、主に生成するアニオンは、Cl<sup>-</sup>であり、そのイオン強度は分子内の塩素原子の数が増加するに伴って増加した。この結果は、Deinzerらの塩化ジベンゾフランおよび塩化ジベンゾダイオキシンの結果<sup>6,7)</sup>と一致する。Cl<sup>-</sup>イオン強度は、2,3,4-<2,4,5-<2,3,5-<2,3,6-≈

表1 解離型アニオン強度比の傾きと573Kでの(M-HCl)<sup>-</sup>アニオン強度比

	傾き	(M-HCl) <sup>-</sup> アニオン強度比
2,3,4-TCP	0.165±0.013	0.255
2,3,5-TCP	0.150±0.007	0.354
2,3,6-TCP	0.205±0.013	0.272
2,4,5-TCP	0.159±0.004	0.650
2,4,6-TCP	0.177±0.017	0.230
2,6-DCP	0.180±0.004	0.066
2,3-DCP	0.105±0.003	0.240
2,5-DCP	0.215±0.004	0.126
3,4-DCP	0.060±0.001	0.280
3,5-DCP	0.060±0.001	0.654

2,4,6-TCP および 3,4-≈2,5-<2,4-<2,6<2,3-≈3,5-DCP の順で強い。また、(M-HCl)<sup>-</sup>アニオン強度は、2,3,4-<2,3,6-≈2,4,6-<2,3,5-≈2,4,5-TCP および 2,4-<2,5-≈2,6-<3,4-<2,3-<3,5-DCP の順で強い。DCP および TCP では、(M-H)も観測されたが、そのイオン強度はCl<sup>-</sup>の1/20以下であった。2,3,4- および 2,4,5-TCP では523K以下で、その他のTCPでは473K以下で、親分子アニオンが観測された。DCP およびモノクロロフェノール類では、親分子アニオンは観測されなかった。

TCP および DCP において、Cl<sup>-</sup>と(M-HCl)<sup>-</sup>アニオンのイオン強度比の温度依存を図7-8に示す。また、図から得られた傾きと573Kでの(M-HCl)<sup>-</sup>アニオン強度比を表1にまとめた。3,4-, 3,5-DCP 以外では、プロットの傾きはほぼ同じであり、クロロフェノールの塩素原子の置換位置による影響はほとんどなかった。これは、(M-HCl)<sup>-</sup>アニオン生成機構が3,4-, 3,5-DCP 以外では、同じためと考えられる。一方、423Kでの(M-HCl)<sup>-</sup>アニオン強度比は、2,4,6-<2,3,4-<2,3,6-<2,3,5-<2,4,5-TCP、2,6-<2,5-<2,3-<3,4-<3,5-DCP の順に増加し、塩素原子の置換位置が(M-HCl)<sup>-</sup>アニオン生成のしやすさに関係しているものと推測される<sup>9)</sup>。

2,3,4- および 2,4,5-TCP での親分子アニオンと解離型アニオン(Cl<sup>-</sup>, (M-HCl)<sup>-</sup>)の強度比の温度依存を図9に示す。温度の低下に伴って、親分子アニオンの強度比が増加しているのが

わかる。生成したアニオンから、クロロフェノールの電子付着の反応機構は、図10のように考えられる。

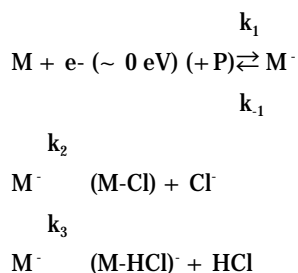


図10 クロロフェノールの電子付着反応機構

解離型アニオンのイオン強度は温度の増加に伴って増加するが、親分子アニオンのイオン強度は減少する。後者の減少割合は、前者の増加割合より大きく、高温では、親分子アニオンの解離によるCl<sup>-</sup>及び(M-HCl)<sup>-</sup>の生成(k<sub>2</sub>, k<sub>3</sub>)のみならず、電子脱離(k<sub>1</sub>)も起きていると考えられる。図6の結果から、室温付近での親アニオンの強度比を外挿で求めると、20以上の値が得られ、電子付着で生成した親アニオンが安定に存在することが推測される。クロロフェノール類の解離型電子付着による分解処理が室温で効率よく起こらないのは、このためと考えられる。

#### 4. まとめ

イオン源温度 423~573K で、クロロフェノール類の電子付着により生成するアニオンのイオン強度を負イオン化学イオン化質量分析法を用いて測定した。温度の上昇に伴って、解離型アニオンのイオン強度は増加し、親分子アニオンのイオン強度は減少した。室温付近での解離型アニオンに対する親分子アニオンのイオン強度比は20倍程度であり、安定に存在できることがわかった。

このことから、電子付着による脱塩素反応を利用してクロロフェノール類を分解処理するためには、高温での処理が必要であることがわかった。気相もしくは超臨界状態での473K以上での処理システムが有効と考えられる。

#### 参考文献

- 1) N. Serpone, I. Texier, A. V. Emeline, P. Pichat, H. Hidaka, and J. Zao, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **136**, 145 (2000).
- 2) N. Getoff and S. Solar, *Radiat. Phys. Chem.*, **28**, 443 (1986).
- 3) N. Getoff and S. Solar, *Int. J. Radiat. Appl. Instrum. Part C*, **31**, 121 (1988).
- 4) F. Taghipour and G. J. Evans, *Radiat. Phys. Chem.*, **49**, 257 (1997).
- 5) S. Nakagawa and T. Shimokawa, *Radiat. Phys. Chem.*, **63**,

151 (2002).

- 6) Y-S. Chang, J. A. Laramee, and M. L. Deinzer, *Anal. Chem.*, **63**, 2716 (1991).
- 7) V. D. Berkout, P. Mazurkiewicz, and M. L. Deinzer, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 2561 (1999).
- 8) M. V. Muftakhov, R. V. Khatymov, and V. A. Mazunov, *Rapid Comm. in Mass Spectro.*, **14**, 1468 (2000).
- 9) S. Nakagawa, *Int. J. Mass Spectrom.*, **232**, 265 (2004).

(原稿受付 平成16年8月4日)