質量スペクトルによる炭化水素の定性分析 再配列イオンの測定*

大 島 昌 三** 勝 又 章**

Qualitative Analysis of Hydrocarbon by Mass Spectra Measurement of Rearrangement Ion

by Syozo Oshima** and Akira Katsumata**

Summary Rearrangement ions of hydrocarbons were investigated to make a contribution to the qualitative analysis by mass spectra. It was proved that this analysis made an important contribution to the qualitative analysis. The hydrocarbons used for the analysis were paraffins, naphthenes, olefins, and aromatics of C_6 and lower. As these *iso*-paraffins, naphthenes, and olefins have many rearrangement ions, their measurements are contributed to qualitative analysis. While, *n*-paraffins and aromatics have rather less ions.

Good results were obtained in the examination by ratio of mass-spectra analysis, pattern-exponent analysis and ionization method of low energy, and application of these analyses to the qualitative analysis of the unknown fraction of cracking gas separated by gas chromatography.

The above experiment was conducted simultaneously with the measurement of rearrangement ions.

It is believed that these results obtained by the measurement explain the study on the mechanism of dissociation of molecules through electron bombardment. Hereafter, similar measurements will be made on hydrocarbons of C_7 and higher, and the mechanism of dissociation of molecules will be investigated through electron bombardment.

1. 結 言

有機化合物を質量スペクトルによって同定する定性分析法は若干報告されている^{1)~4)}。また炭化水素の質量スペクトル比による定性分析法はすでに報告した⁵⁾。一般に物質の同定を行なうにあたって、物理的手段によって一方法で確実に定性することはきわめて困難であると同時に危険でもある。われわれは炭化水素の質量スペクトルによる定性分析法の一環として再配列イオンの測定による方法の検討を試みた。

有機化合物の再配列イオンの種類⁶⁾および炭化水素の再配列イオンの資料⁷⁾に関しては報告があるが、再配列イオンは炭化水素の化学構造と密接な関係があり、これを用いた定性分析法を他の分析法と組み合わせることあるいは他の方法で不可能なものの分析に応用することのほか、化学反応の考察にも重要であると考えられるので、この研究は炭化水素の再配列イオンについて、さらに詳細な測定をする目的で行なったものである。ここに報告するものはとりあえず C_6 以下の炭化水素について測定したもので、 C_7 以上の炭化水素についての測定、再配列イオンと化学構造との関係および電子衝撃による解離の反応速度論的考察については後報にゆずることにする。

2. 実 験 装 置

使用した実験装置は日立 RMC 型質量分析計を改造したものである。分析管はステンレス製で、イオン軌道半径は 135 mm、偏向角度は 90° である。イオンソースはステンレス製ブロック型で、第 1 図に示す。

測定条件はイオン加速電圧が 900 V、レンズ電圧は 830 V、グリッド電圧は 36 V、貫通イオン化電子流は $30 \mu A$ である。電子加速電圧は通常測定では 70 V であるが 0~100 V まで可

A: アーススリット D: プレート G: 電子スリット
B: レンズスリット E: 押出電極 H: イオン化フィラメント
C: 初段スリット F: イオン化室 I: 温度補償用フィラメント

第 1 図 イオンソース

* 昭和 35 年 9 月 1 日受理

石油学会第 3 回研究発表会 (昭和 35 年 9 月 26 日) にて講演

** 丸善石油株式会社 中央研究所 Research Center, Maruzen Oil Co.

変しうるようにし、かつイオン化電子流の制御を可能にして測定した。また、押出電圧は正および負ともに 10 V まで加えることができる。

3. 実験結果および考察

3.1 炭化水素の質量スペクトルによる定性分析

炭化水素の質量スペクトルはピークの数が多い反面、そのピークの位置が分子の構造差にかかわらずだいたい決まっている。それはイオン化室内でイオン化されたときに生成するイオンは親イオンのほか、炭素-水素結合および炭素-炭素結合のあらゆるものが解離し、その結果生成しうるすべてのイオンを生じるからであり、その多くのピークを用いて炭化水素の型および異性体の定性分析が可能である。

イオンの種類は、もとの分子から電子を 1 コ失った親イオンと解離をともなった分解イオンのほかに、電子を 2 コ失った 2 価イオン、同位体による同位元素イオン、イオン化室内での解離過程で再配列を起した再配列イオンおよびイオン化室を出て磁場に入るまでの空間において分解した準安定イオンである。

質量スペクトルの測定による定性分析は質量スペクトルのパターン係数をもとに行なうのであってパターン係数値、パターン係数値の比較、その和および比の値を用いる⁹⁾。この場合、試料が混合物であっては質量スペクトルの解析が困難で、あらかじめ単一成分に分離しておく必要があり、試料量が少量(約 10⁻⁴ ml) でよいことからガス クロマトグラフもしくはそれにその他の分離法を組み合わせで分離しておく。

このほか質量スペクトルから定性分析する方法として、質量スペクトルをいくつかの群に分け、その群の中で特定のピークを基準ピークとし、基準ピークに対する各ピーク比を求め、その対数を取り、これを質量数に対して図示する方法がある⁹⁾。

いま、炭化水素の質量スペクトルを M/e 26~ M/e 29, M/e 36~ M/e 39, M/e 40~ M/e 43, M/e 50~ M/e 53, M/e 54~ M/e 57, M/e 64~ M/e 67, M/e 68~ M/e 71, M/e 74~ M/e 77, M/e 78~ M/e 81 および M/e 82~ M/e 85 の 4 ピークずつの群に分け、各群について上記の関係を求めると炭化水素型との間に特徴ある結果が得られ、それらの図は大別して N 字型, Δ 型, V 型, 上昇型および下降型の 5 種に分類できる。炭化水素についてまとめたものが第 1 表である。しかし、例外となるものがあり、イソパラフィンおよびナフテンには比較的が多いが、例外のあることから型内の異性体の同定が可能となる。

次に、測定する試料が単一成分に分離されているか否かを判断する方法としては、ある静止相を選んでガス クロマト分離

したピークの前の部分と後の部分を別々にトラップに採取し、それぞれの質量スペクトルを測定し、それらの質量スペクトルが等しいかどうかをみる。前後の質量スペクトルが相違するときは 2 成分以上であるが、等しいならばさらに別の静止相により同一試料をガス クロマト分離し、同様にしてピークの前後を採取し質量スペクトルを測定する。このようにして 2 種の静止相で分離したピークの前後の質量スペクトルが等しいときに単離されているものとみなした。

また、分子量の異なるものが混合している場合には、イオン化のエネルギーをさげて、イオン化電圧近辺で測定すれば質量スペクトルとしては親イオンのみ現われるから、分離が完全か否かの判別が可能であり、同様のことから定性分析にも応用できる。この測定法で重要なことは、イオン化のエネルギーを下げた状態で微量のイオンを測定できるだけの感度を有することおよびイオン化の電子流の安定度が良好であるということである。使用した質量分析計では、感度は 15 eV のイオン化エネルギーでエタンの M/e 30 が 3.2 mm/ μ Hg であり、安定度はイオン化エネルギーが 17 eV にて、5.6 μ Hg の試料圧の n -ブタンの M/e 27, 29, 41, 43 および 58 について測定し、平均偏差が最大 1.3% であった。

以上の定性分析法のほか、再配列イオンによる方法が炭化水素の定性に応用できるものと考えられる。われわれは前記の分析法に組み合わせることにより定性分析の確実性を高め、または、それらの分析法のみでは困難なものの分析にも応用するという目的で再配列イオンによる炭化水素の定性分析法を前記分析法とあわせて検討した。

3.2 再配列イオンの測定法

イオン化室で分子を電子衝撃によってイオン化すると、分子は電離と解離をするが、解離の過程において、再配列も同時に起る。この再配列反応は分子の種類によって異なり、その結果、再配列イオンの種類とその量は分子の構造と関連をもつことになる。

また、分子がイオン化室に滞留している時間が長いならば、再配列の機会が多くなり、その量も増加し、逆に滞留時間が短かければ再配列イオンは減少する。

再配列イオンの測定は、再配列イオンがイオン化室での分子の滞留時間を変化させることにより増減することを利用して行なった。滞留時間を変化させるには、イオン化室後方の押出電極にイオン化室に対して正もしくは負の電位を与え、これを増減させる方法によった。

第 2 図および第 3 図は測定例で、第 2 図は押出電極に正の電

位を与えこれを変化させたもので、正の電位を増せば滞留時間が減少するために、再配列イオンの減少率は他のイオンの減少率よりも大きくなる。第 3 図は押出電極に負の電位を与えこれを変化させたもので、再配列イオンは負の電位の増加により急に多くなる。 M/e 27, 28 および 42 のイオンが -4 V 近辺で一度増加するが、これは押出電圧により、イオン化室内の電位が乱れたことが原因である。

3.3 炭化水素の再配列イオン

第 1 表 炭化水素のパターン指数特性表

質量グループ 炭化水素型	M/e 26- M/e 29	M/e 30- M/e 39	M/e 40- M/e 43	M/e 50- M/e 53	M/e 54- M/e 57	M/e 64- M/e 67	M/e 68- M/e 71	M/e 74- M/e 77	M/e 78- M/e 81	M/e 82- M/e 85
ノルボルナフィン	✓	/	✓	✓	/	✓	/	/	△	/
イソパラフィン	✓	/	✓	✓	/	✓	/	✓	✓	/
シクロペンタン誘導体	✓	/	△	✓	△	✓	△	✓	✓	△
シクロヘキサン誘導体	✓	/	△	✓	△	✓	△	✓	✓	△
芳香族	△	/	✓	△				✓	△	
オレフィン	✓	/	△	✓	△	✓	△	/	✓	△

第2図 イソブテンの再配列イオンの測定

第3図 イソブタンの再配列イオンの測定

C。以下の炭化水素について再配列イオンを測定した結果を第2表にまとめた。第2表において、Nr は押出電極にイオン化室に対して正の8Vの電位を与えたときのイオン量を、押出

第2表 炭化水素の再配列イオン

炭化水素	再配列イオン (M/e)	パタン係数	ベースピーク (M/e)	Nr	N(M/e)	Lr
エタン	16	0.01	28			
プロパン	16	0.06	29			
n-ブタン	16	0.05	43			
n-ペンタン	16	0.06	43			
n-ヘキサン	16	0.10	57			
イソブタン	16	0.07	43			
	29	13.3		0.752	0.874(M/e 28)	3.1
イソペンタン	16	0.24	43			
ネオペンタン	16	0.17	57			
	28	2.83				
	29	41.3		0.728	0.816(M/e 41)	3.7
	43	1.28				
2-メチルペンタン	16	0.21	43			
3-メチルペンタン	16	0.22	57			
	43	29.4		0.761	0.839(M/e 41)	2.5
2,2-ジメチルブタン	16	0.46	43			
	43	100		0.732	0.806(M/e 41)	2.4
2,3-ジメチルブタン	16	0.35	43			
	29	8.27		0.749	0.863(M/e 27)	3.5
	57	0.29				

エタン	15	0.48	28			
プロパン	16	0.05	41			
n-ブタン	16	0.01	41			
n-ペンタン	16	0.01	41			
	29	18.3		0.752	0.886(M/e 27)	2.8
イソブタン	16	0.04	41			
	28	20.7		0.732	0.822(M/e 27)	2.2
	29	10.1		0.750	0.822(M/e 27)	2.1
ペンタン	16	0.08	42			
ペンタン	16	0.04	55			
	43	0.31				
2-メチルブタン	16	0.07	55			
	42	38.2		0.714	0.779(M/e 55)	2.7
	43	0.96				
3-メチルブタン	16	0.05	55			
2-メチルブタン	16	0.04	55			
	43	2.65				
ヘキサン	16	0.04	41			
ヘキサン	16	0.07	55			
ヘキサン	16	0.26	55			
	43	17.8		0.747	0.796(M/e 55)	3.0
	56	21.9		0.725	0.796(M/e 55)	3.3
3-メチルペンタン	16	0.09	55			
	43	8.24		0.728	0.785(M/e 42)	2.4
4-メチルペンタン	16	0.25	43			
	29	5.28		0.733	0.842(M/e 27)	2.7
2-メチルペンタン	16	0.18	41			
	43	4.26		0.748	0.832(M/e 41)	2.0
	55	14.1		0.731	0.832(M/e 41)	2.0
	56	9.02		0.726	0.832(M/e 41)	2.1
3-メチルペンタン	16	0.03	41			
	42	16.5		0.765	0.867(M/e 41)	2.9
	43	9.50		0.748	0.867(M/e 41)	2.8
2-エチルブタン	16	0.14	41			
	42	33.4		0.761	0.816(M/e 55)	2.6
	43	13.7		0.763	0.816(M/e 55)	2.7
	56	26.7		0.735	0.816(M/e 55)	2.7
3,3-ジメチルブタン	16	0.21	41			
	28	2.68				
	29	13.4		0.742	0.851(M/e 27)	2.1
	43	3.02				
シクロペンタン	15	3.92	42			
	16	0.03				
	29	6.26		0.783	0.886(M/e 27)	3.4
メチルシクロペンタン	29	12.8	56	0.750	0.793(M/e 42)	2.0
	43	14.1		0.726	0.793(M/e 42)	1.8
シクロヘキサン	15	5.34	56	0.768	0.836(M/e 42)	2.0
	16	0.04				
	29	15.7		0.743	0.836(M/e 42)	2.2
	43	17.6		0.735	0.836(M/e 42)	2.0
ベンゼン	14	0.03	78			
	15	1.27				
	27	4.25				
	28	0.26				

電位が0のときのイオン量で除したものであり、Nは再配列イオンでない他のピークについて同様に求めた値であって、再配列イオンの減少率との比較のために記入したものである。また、Lrは押出電極に負の8Vの電位を与えたときの0電位に対するイオンの増加の比率を求めたものである。

炭化水素の構造と再配列イオンとの関係については後述することにして、再配列イオンと一般イオンの減少率について考察してみる。

押出電極に正の電位を加えたときのイオン量について測定したものうち、代表的な炭化水素の測定結果を第3表より第5表までに示す。イソブタンについてみると、再配列イオンであるM/e 29のイオンと他のイオンの減少率との間にはっきりした差がみられ、この差から再配列イオンと他のイオンとの判別が可能である。また、イオンを炭素数別に分類すると、すなわ

第3表 イソブタンの押出電圧特性

M/e 押出電圧(V)		27	28	29	39	41	42	43
イオン量	0	376.7	44.8	80.2	323.7	601.9	432.6	1,271.0
	+2	349.2	41.9	73.0	301.0	566.4	399.7	1,189.7
	+4	331.5	40.2	62.7	290.7	525.5	380.7	1,107.0
	+6	321.3	39.6	61.0	286.2	503.2	366.8	1,042.2
	+8	318.3	39.2	60.3	281.9	495.4	361.7	1,028.2
0比電位 に対する	0	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
	+2	0.927	0.935	0.910	0.930	0.941	0.924	0.936
	+4	0.880	0.897	0.782	0.898	0.873	0.880	0.871
	+6	0.853	0.883	0.761	0.884	0.836	0.848	0.820
	+8	0.845	0.874	0.752	0.871	0.823	0.836	0.809

第4表 イソブテンの押出電圧特性

M/e 押出電圧(V)		27	28	29	39	40	41	55	56
イオン量	0	198.9	185.0	90.7	507.5	111.5	695.2	149.7	393.8
	+2	183.0	161.5	80.8	478.6	105.5	636.1	139.1	356.0
	+4	173.2	142.8	71.7	434.4	95.8	576.3	124.7	326.5
	+6	166.5	138.0	69.4	430.4	93.9	567.3	121.9	317.0
	+8	163.5	135.4	68.0	423.8	93.0	560.3	120.1	310.7
0比電位 に対する	0	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
	+2	0.920	0.873	0.891	0.943	0.946	0.915	0.929	0.904
	+4	0.871	0.772	0.791	0.856	0.859	0.829	0.833	0.829
	+6	0.837	0.746	0.765	0.848	0.840	0.816	0.814	0.805
	+8	0.822	0.732	0.750	0.835	0.834	0.806	0.802	0.789

第5表 シクロヘキサンの押出電圧特性

M/e 押出電圧(V)		15	27	28	29	41	42	43	56	84
イオン量	0	32.8	214.1	103.5	94.7	553.0	263.4	108.8	728.1	436.2
	+2	29.7	199.3	95.7	81.8	517.6	244.7	96.6	669.9	398.3
	+4	27.7	186.9	90.7	75.1	488.2	230.7	85.5	634.9	378.6
	+6	25.6	181.8	87.7	72.0	471.7	223.4	81.4	610.1	359.0
	+8	25.2	179.8	86.4	70.4	464.0	220.2	80.0	600.7	353.3
0比電位 に対する	0	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
	+2	0.906	0.931	0.925	0.864	0.936	0.929	0.888	0.920	0.913
	+4	0.843	0.873	0.876	0.793	0.883	0.876	0.786	0.872	0.868
	+6	0.779	0.849	0.847	0.760	0.853	0.848	0.748	0.838	0.823
	+8	0.768	0.840	0.835	0.743	0.839	0.836	0.735	0.825	0.810

ち, M/e 15 以下, M/e 24~ M/e 30, M/e 36~ M/e 44, M/e 48~ M/e 58, M/e 60~ M/e 72 および M/e 73~ M/e 86 に分類し, おおのこのグループについて減少率をみると, 質量の大きいグループの減少率が大きく, 質量の小さいものでは減少率はそれほど大きくない。このことはいずれの炭化水素にもいえることであるが, 第4表の M/e 56 のピークは特に顕著で M/e 29 の再配列イオンに近い値になっている。このことは再配列イオンの測定に重要なことで, 質量の小さいグループの再配列イオンと質量の大きいグループの一般イオンの減少率とは近似してくる傾向があり, このことを考慮しないと判別を間違えることになる。

次に, 同じグループ内についてみると, イオン中の水素数の多いもの, すなわち, 飽和に近いイオンの減少率は比較的に大きく, 水素数の少ないものほど減少率は小さくなる。

しかし, 質量分析計, 特にイオンソースが異なればこれらの特性も変化することは当然であり, 押出電極に正の電位を加えることによって一般にイオン量が減少するのはイオンソースの特性によるもので, 再配列イオンはこのほかにイオン化室内での滞留時間の減少による再配列の機会が少なくなることの二つ

の理由からイオン量の減少が大きいのである。

また, 押出電極に負の電位を加えれば再配列イオンの量は増加し, 一般のイオンは減少するという傾向を示す。しかし, 大きな負の電位を押出電極に加えると, イオン化室内の電位分布が乱れ, イオン量の増減に特異な変化を示し, しかもイオンソースが異なれば, そのイオン量の増減特性も大きく変化する関係から一般的に論ずることはできない。しかし, 同一イオンソースについて特性を求めておけば, この方法は再配列イオンの判別に有効である。

3.4 炭化水素の構造と再配列イオン

ノルマルパラフィンとは再配列イオンをほとんど作らず M/e 16 にパタン係数値にして1.0以下の少量のイオンを生成するのみである。イソパラフィンについてみると, 少量の M/e 16 のほか, M/e 29, 43 および 57 に再配列イオンを生成する。また, 2,2-ジメチルブタンの M/e 43 の再配列イオンは大きく, 最大ピークとなる。ネオペンタンでは M/e 28 に小さな再配列イオンがある。

オレフィンは一様に再配列イオンが多く, 枝の多いものおよび枝の位置と二重結合の位置の一致するものは多くの再配列イオンを生成する。再配列イオンとなるピークは M/e 28, 29, 42, 43, 55 および 56 ならびに少量の M/e 16 であって, このうち M/e 28 と 29, M/e 42 と 43 および M/e 55 と 56 の隣接する2ピークが再配列イオンとなる特徴があり, この特徴を示す炭化水素はイソブテン, 2-メチルブテン-1, 2-メチルペンテン-2, 3-メチルペンテン-2, 2-エチルブテン-1, および 3,3-ジメチルブテン-1 等である。これらの炭化水素は枝と二重結合が同一炭素にあるもの, もしくは二つの枝が同一炭素にあるもので, 解離過程からも推定することができる。ノルマルオレフィンでは端の炭素に二重結

合のあるものは M/e 16 の少量以外には再配列イオンはなく, また, C_6 の炭化水素で2番目の炭素に二重結合があるものも同様の結果になる。 C_7 では2番目の炭素に二重結合があれば M/e 29, C_8 では同じ場合に M/e 43, C_9 では3番目の炭素に二重結合がある場合に M/e 43 にそれぞれ再配列イオンを生成する。

ナフテンの再配列イオンはイソパラフィンおよびオレフィンと同様に種類が多い。また, 枝のないナフテンには M/e 15 に再配列イオンを生成する。再配列イオンは M/e 15, 16, 29 および 43 であって, C_9 のナフテンは M/e 29 が最高イオンとなり, C_{10} では M/e 43 が最高イオンとなる。芳香族は再配列イオンの種類は多いが, いずれも小さなピークで再配列イオンとしての判別が困難である。

一般に再配列イオンはイソパラフィン, オレフィンおよびナフテンに多く, ノルマルパラフィンおよび芳香族には少ない。したがって前者の定性分析には有効に応用できると考えられ, 再配列イオンの種類とその量が定性分析の手段となる。なお, 再配列イオンと炭化水素の構造との間には興味ある問題が多いと考えられるので, C_7 以上の炭化水素についても測定を続け

るつもりである。

3.5 ガス クロマト分離留分の同定

プロピレン カーボネートを静止相としたガス クロマトグラフによって石油分解ガスを分析するときに、C₆以上の成分が十分分離されずに、終りに数コのピークとして現われてくる。これらのピークの同定を試みたが、留出時間が41 minの留分は2成分以上が重なっている可能性があり、単に質量スペクトル比のみでは同定が困難である。その結果、再配列イオンの測定を行ない、他の定性分析法と組み合わせて同定を行なったので応用例として記述する。試料は石油分解ガスで、ガス クロマト分離の条件は静止相がプロピレン カーボネート、分析管は長さ15 m、内径が4 mmである。キャリアーは水素で、その流量は75 ml/min、温度は0°Cである。そのときの分離図を第4図に示す。留出時間が41 minの留分を液体窒素中に浸したトラップを用いて採取し、質量分析計によって測定した質量スペクトルが第5図である。

第4図 石油分解ガスの高沸点留分のガス クロマトグラム

第5図 質量 スペクトル

この質量スペクトルは標準試料のデータから考察して単一成分ではないと推定された。そこで、この試料を低エネルギーイオン化により質量スペクトルを測定した結果、 M/e 70 と M/e 86 の二つのピークが測定された。これは分子量が70と86の炭化水素の混合物と断定できる。分子量が70の炭化水素としてはシクロペンタンとC₆のオレフィンが考えられる。ナフテンとオレフィンの判別を行なうには、第2表にしたがいシクロペンタンが M/e 15に再配列イオンを有するに対しC₆のオレフィンは M/e 15に再配列イオンを有しない特性を利用する。全ピークについて測定した結果、再配列イオンとしては M/e 43

のみであった。ゆえに分子量70のものはC₆のオレフィンとみなしうる。また分子量86のものはC₆のパラフィンであろう。いま第1表の判別法を用いたところ、この試料の質量スペクトルは M/e 26~ M/e 29, M/e 50~ M/e 53, M/e 64~ M/e 67 および M/e 78~ M/e 81の領域においていずれもN字型を示し、 M/e 36~ M/e 39領域で上昇型になること、および M/e 40~ M/e 43, M/e 54~ M/e 57, M/e 68~ M/e 71 および M/e 74~ M/e 77領域の特性から推定してオレフィンとパラフィンの混合物であると考えられ、パラフィンはイソパラフィンと推定される。ここで重要なことは分子量70および86のものが、それぞれ単一成分かあるいは2成分以上であるかということである。まず分子量70のもの、すなわち、C₆のオレフィンについては、第2表から、 M/e 42に再配列イオンを有する2-メチルブテン-1は存在しないことが判明する。次に、質量スペクトル比からはペンテン-1は存在しないし、3-メチルブテン-1と2-メチルブテン-2は存在するも比較的少量と推定され、その結果分子量70のものはペンテン-2であり、共存しうるものは2-メチルブテン-2および3-メチルブテン-1である。このうち、2-メチルブテン-2はガス クロマト分離の別のピークとして質量スペクトル比から定性されている。次に、分子量86のものとしては、 M/e 43の再配列イオンの大きさおよびペンテンの再配列イオンから考察すると、 M/e 43に再配列イオンを持たない2-メチルペンタンおよび M/e 29に再配列イオンを有し M/e 43に持たない2,3-ジメチルブタンの共存の可能性は少なく、 M/e 43にベースピークとなる再配列イオンを持つ2,2-ジメチルブタンは共存するも少量であろう。また、前述のごとく、ノルマルパラフィンであるノルマルヘキサンには M/e 43に再配列イオンがないから当然共存しないであろう。その結果、3-メチルペンタンが主成分として考えられ、共存しうるものとしては2,2-ジメチルブタンの少量であろう。

以上質量スペクトルからはペンテン-2および3-メチルペンタンが主成分であり、その他の成分が少量共存しうる可能性を有することが指定された。

4. 総 括

1. C₆以下の炭化水素の再配列イオンを測定し、定性分析に必要な資料を得た。
2. 炭化水素の再配列イオンはイソパラフィン、オレフィンおよびナフテンに多く、ノルマルパラフィンおよび芳香族には少ない。
3. 質量スペクトルによる定性分析において、再配列イオンの測定を他の分析法と組み合わせて行えば有力な同定法となる。

終りにガス クロマト分離の試料を提供していただいた三宅垣氏に謝意を表す。

文 献

- 1) P. Zemany, *Anal. Chem.*, **24**, 1709 (1952).
- 2) H. Lumpkin and H. Johnson, *Anal. Chem.*, **26**, 1719 (1954).
- 3) 荒木, 分析化学, **4**, 294 (1955).
- 4) 荒木, 分析化学, **5**, 224 (1956).
- 5) 大島, 勝又, 檀, 工化誌, **62**, 646 (1959).
- 6) 荒木, 山口, 質量分析, **10**, 59 (1958).
- 7) A.P.I. Research Project 44, Mass Spectral Data.