

p-tert ブチルフェノール (PTBP), 水酸化テトラエチルアンモニウム (TEAH) 及び 水酸化トリメチルアダマンチルアンモニウム (ADAH) の分析

坂東 健太郎*, 幸地 佑介*, 石崎 哲章*, 佐々木 良祐*, 安藤 利典*, 柴田 正志*

A study of methods for analyzing *p*-tertiary-butylphenol, 1-adamantyl trimethylammonium hydroxide and tetraethylammonium hydroxide (Analysis of three organic chemicals)

Kentaro BANDO*, Yusuke KOCHI*, Noriaki ISHIZAKI*, Ryosuke SASAKI*, Toshinori ANDO* and Masashi SHIBATA*

*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance 6-3-5, Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-0882 Japan

Three items for which new statistical code numbers were introduced by a tariff revision request in fiscal 2018 are *p*-tertiary-butylphenol, which is used for manufacturing polycarbonate, and 1-adamantyl trimethylammonium hydroxide (ADAH) and tetraethylammonium hydroxide (TEAH), which are materials of synthetic zeolite. We studied methods of analyzing them, and found that PTBP can be analyzed by GC-MS and IR, TEAH by TLC or LC-MS, and NMR, ADAH by TLC or LC-MS, and NMR. The precipitation reaction with AgNO₃ aqueous solution is effective for confirming hydroxide ions in TEAH and ADAH.

1. 緒 言

2. 実 験

平成 30 年度関税改正により, 「*p-tert* ブチルフェノール (以下「PTBP」という.)」, 「水酸化テトラエチルアンモニウム (以下「TEAH」という.)」及び「水酸化トリメチルアダマンチルアンモニウム (以下「ADAH」という.)」の 3 品目について, 細分が新設される。

PTBP は主にポリカーボネート樹脂の原料として利用され, この樹脂はその強度, 耐衝撃性, 透明性, 耐熱性, 難燃性, 寸法安定性などといった特性を活かし, 自動車のヘッドランプレンズやドアハンドル, 液晶の導光板, CD・DVD などの光メディア, 医療や保安関係部品, 建材向けの透明樹脂シートなどの幅広い産業分野で使用されている。

ADAH, TEAH は主に自動車ディーゼルエンジン排ガス中の窒素酸化物を浄化する触媒の原料である合成ゼオライトの原料として利用される。なお, ADAH はチャバザイト型ゼオライトの原料, TEAH はベータ型ゼオライトの原料として用いられる。これらを原料とするゼオライトを用いた触媒は, 排ガス中の窒素酸化物 (NO_x) をアンモニア等の還元剤と化学反応させることで窒素 (N₂) と水 (H₂O) に分解する特性があり, ディーゼル自動車のエンジンの排ガスインに取り付けられている。

本研究では有機化学品を分類するうえで必要となる, ①単一性の確認, ②物質の同定を行うため, 各品目に対し様々な分析手法を用い, 分析条件を検討したので報告する。

2.1 試料及び試薬

2.1.1 分析試料

試料 1 *p-tert* ブチルフェノール (PTBP)

試料 2 水酸化テトラエチルアンモニウム (TEAH 水溶液)

試料 3 水酸化トリメチルアダマンチルアンモニウム (ADAH 水溶液)

いずれも経済産業省より提供を受けたものを使用した。

これらの試料の化学構造式を Fig.1 に示す。

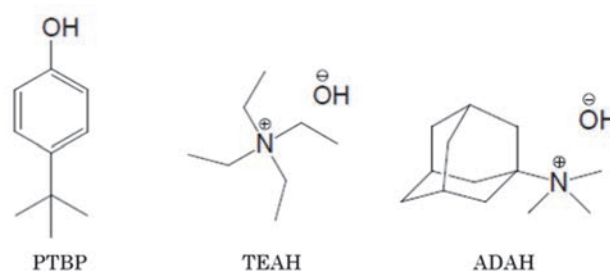


Fig.1 Chemical structures of the three organic chemicals.

2.1.2 試薬

p-tert ブチルフェノール (PTBP) (和光純薬工業, 試薬 1 級)
 臭化カリウム (和光純薬工業, 試薬特級)
 クロロホルム (和光純薬工業, 試薬特級)
 テトラエチルアンモニウムヒドロキシド (東京化成工業, 35 % 水溶液)
 メタノール (和光純薬工業, 試薬特級)
 ヨウ素 (和光純薬工業, 試薬特級)
 アセトニトリル (和光純薬工業, 高速液体クロマトグラフ用)
 ギ酸 (和光純薬工業, 高速液体クロマトグラフ用)
 ヘプタフルオロ酪酸 (東京化成工業, EP)
 重水 (和光純薬工業, NMR 用)
 重クロロホルム (和光純薬工業, NMR 用)
 硝酸銀水溶液 (和光純薬工業, 容量分析用)
 25 % アンモニア水 (和光純薬工業, 試薬特級)

2.2 分析装置及び測定条件

2.2.1 FT-IR

装置 : Nicolet 6700 (Thermo Fisher Scientific 社製)
 調製方法 : KBr 錠剤法

2.2.2 GC-MS

2.2.2(1) PTBP の測定条件

装置 : 7890B/5977B (Agilent Technologies 社製)
 カラム : DB-5MS(30 m×0.25 mm I.D., 0.25 µm) (Agilent Technologies 社製)
 オープン温度 : 50 °C(1 min)→(25 °C/min)→320 °C(5 min)
 注入口温度 : 320 °C
 注入量 : 1 µL
 スプリット比 : 50:1
 トランスファーライン温度 : 320 °C
 イオン化法 : EI 法
 イオン源温度 : 230 °C
 キャリアガス : ヘリウム
 調製方法 : 分析試料をクロロホルムに溶解し, 約 1.0 mg/mL の溶液を調製した。

2.2.2(2) ADAH の測定条件

注入口温度 : 320, 290, 260, 230, 200 °C
 調製方法 : 分析試料の水分を後述の方法 (3.3.1 参照) で除去し, 結晶化させた ADAH をクロロホルムに溶解し, 約 0.1 mg/mL の溶液を調製した
 その他の条件は 2.2.2(1) と同様。

2.2.3 TLC

プレート : Kieselgel 60 (MERCK 社製)
 展開溶媒 : メタノール/水/ギ酸 = 70/30/0.5
 呈色 : ヨウ素蒸気

2.2.4 LC-MS

2.2.4(1) TEAH の測定条件

装置 : ACQUITY UPLC (Waters 社製)
 検出器 : 質量分析計 SYNAPT G2-Si (Waters 社製)

カラム : ACQUITY UPLC BEH C18 1.7µm(2.1mm×150mm) (Waters 社製)
 温度 : 40 °C
 流量 : 0.3 mL/min
 移動相 : 超純水 / アセトニトリル = 90 / 10 ヘプタフルオロ酪酸 (5.0 mM)
 イオン化法 : ESI 法
 イオン化条件 : ポジティブモード
 イオン源温度 : 120 °C
 キャピラリー電圧 : 1.2 kV
 調製方法 : 分析試料を超純水で希釈し, 約 100 µg/mL の溶液を調製した。

2.2.4(2) ADAH の測定条件¹⁾

移動相 : 0.1 % ギ酸水溶液 / アセトニトリル = 90 / 10
 調製方法 : 分析試料を超純水で希釈し, 約 10 µg/mL の溶液を調製した。

その他の測定条件は 2.2.4(1) と同様。

2.2.5 NMR

装置 : ASCEND 500 (Bruker Biospin 社製)
 観測核 : ¹H, ¹³C
 溶媒 : 重水(TEAH 測定用), 重クロロホルム(ADAH 測定用)

2.2.6 水酸化物イオンの確認

硝酸銀水溶液に分析試料を滴下した後, アンモニア水を過剰量加えた。

3. 結果及び考察

3.1 PTBP の分析方法の検討

3.1.1 FT-IR

試料 1 及び標準の PTBP について 2.2.1 の条件で赤外吸収スペクトルを測定した結果を Fig.2-1 及び Fig.2-2 に示す。試料 1 の赤外吸収スペクトルは, 標準の PTBP の赤外吸収スペクトルと同様のスペクトルを示す。また, いずれの赤外吸収スペクトルにも, 820 cm⁻¹ に 1,4 置換ベンゼン環の δ_{CH} (面外) に由来する吸収が認められ, ベンゼン環の置換基の位置の違いによる他の異性体との判別が可能である。

3.1.2 GC-MS

試料 1 及び標準の PTBP について 2.2.2(1) の条件で GC-MS の測定を行い得られたトータルイオンクロマトグラムを Fig.3-1 及び Fig.3-2, 保持時間 6.0 分の EI マススペクトルを Fig.4-1 及び Fig.4-2 にそれぞれ示す。

試料 1 のトータルイオンクロマトグラムには, 保持時間 6.0 分にピークが検出され, その EI マススペクトルにおける主要なフラグメントイオンは m/z107, 135, 150 である。

EI マススペクトルから考えられる開裂機構を Fig.5 に示す²⁾。m/z135 は tert ブチル基の C-C 結合が切断されメチル基が 1 つ脱離したフラグメントイオン, m/z107 は②' から CO が脱離したフラグメントイオンと考えられる。

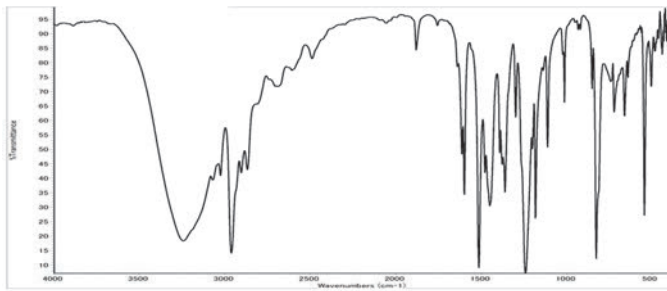


Fig.2-1 IR spectrum of sample 1 (PTBP).

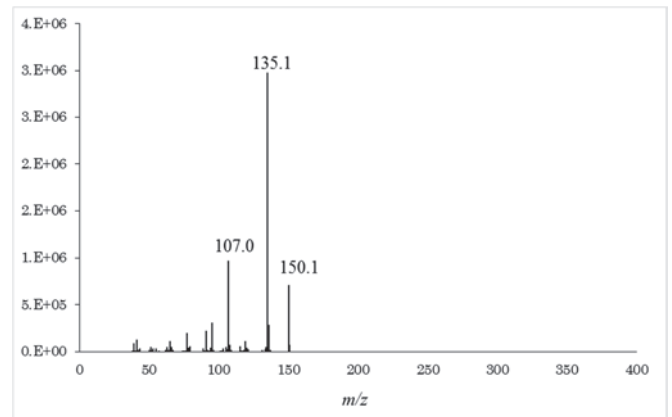


Fig.4-1 EI mass spectrum of sample 1 (PTBP) (Retention time: 6.0 min.).

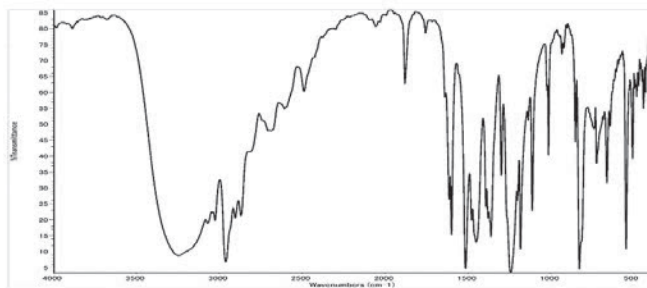


Fig.2-2 IR spectrum of PTBP.

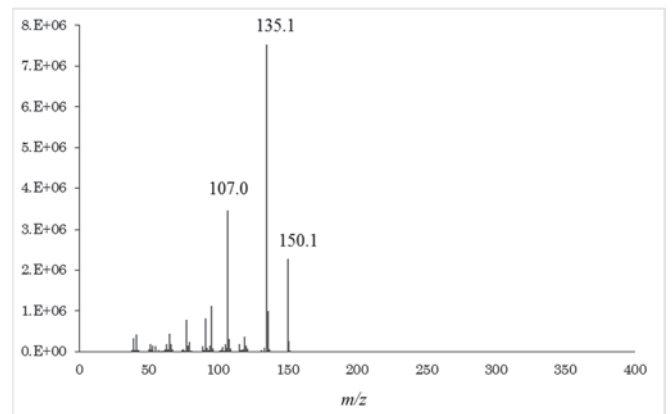


Fig.4-2 EI mass spectrum of PTBP (Retention time: 6.2 min.).

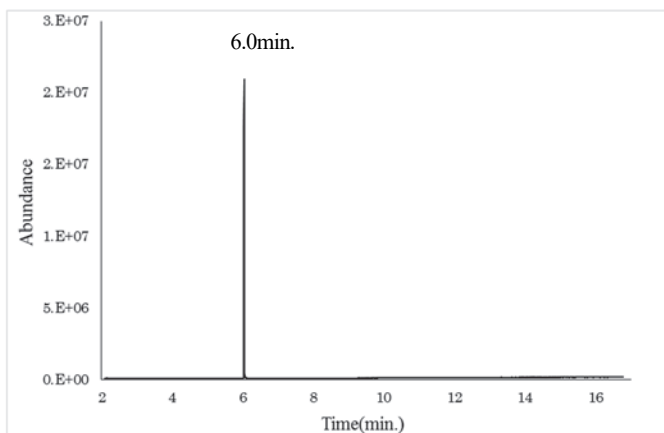


Fig.3-1 Total ion chromatogram of sample 1 (PTBP).

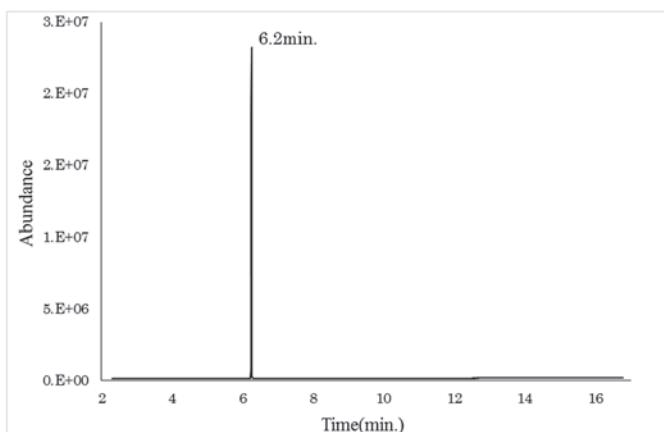


Fig.3-2 Total ion chromatogram of PTBP.

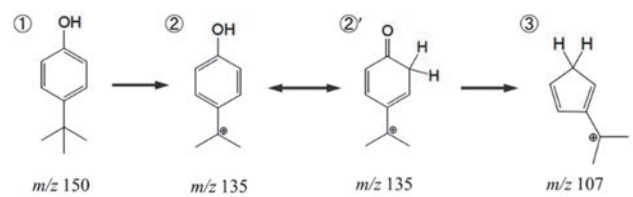


Fig.5 Proposed fragmentation pathway for sample 1 (PTBP).

3.2 TEAH の分析方法の検討

3.2.1 水分除去方法の検討

TEAH は水溶液又は水和物としてのみ存在することが知られており³⁾, 一般的に水溶液や水和物の状態で流通している. 経済産業省より提供された試料についても水溶液の状態であった. IR や GC-MS 等の測定の際には水分を除去する必要があるため, 減圧乾燥による水分除去の方法を検討したが, 分解物を生じることなく水分を除去することは困難であったため, 水分を除去しなくても分析可能な TLC や LC-MS による分析条件を検討した.

3.2.2 TLC

試料 2 及び標準の TEAH について, 2.2.3 の条件を用い TLC を行った結果を Fig.6 に示す.

その結果, いずれも TEAH によるものと考えられる 1 つのスポットが検出され, その R_f 値はいずれも 0.22 であった.

3.2.3 LC-MS

試料 2 について 2.2.4(1)の条件で LC-MS の測定を行い得られたトータルイオンクロマトグラムを Fig.7, 保持時間 4.4 分の ESI マススペクトルを Fig.8 にそれぞれ示す.

試料 2 のトータルイオンクロマトグラムには, 保持時間 4.4 分にピークが検出され, その ESI マススペクトルにおける主要なイオン m/z 130.16 はテトラエチルアンモニウムイオンの分子量と一致する.

3.2.4 NMR

試料 2 について 2.2.5 の条件で ¹H-NMR 及び ¹³C-NMR を測定した結果を Fig.9 に示す.

試料 2 の ¹H-NMR スペクトル及び ¹³C-NMR スペクトルの各シグナルは Fig.9 に示すように帰属され, テトラエチルアンモニウムイオンによるものであることを示す.

3.2.5 水酸化物イオンの確認

水酸化物イオンの確認のため, 2.2.6 に示したとおり, 硝酸銀による沈殿反応を試みた結果, 褐色の沈殿が観察され, さらにアンモニア水を過剰量加えると沈殿は消失した(Fig.10) .

ここで生じる褐色沈殿は酸化銀(I)であると考えられ, 水酸化物の他に酸化銀(I)を生ずる物質にはアンモニア水やアミン類などの水中で水酸化物イオンを発生させる物質がある. しかし, LC-MS, NMR の測定結果から試料 2 のカチオンはテトラエチルアンモニウムイオンであることが分かり, 第 4 級アンモニウムイオンは水中で水酸化物イオンを生じさせないため, 酸化銀(I)はテトラエチルアンモニウムイオンが原因で生じていたものではないと判断できる. また, 酸化銀(I)と判別しにくい硫化銀(I)は, アンモニア水を過剰量加えても沈殿は溶解しないため, 硫化銀(I)の可能性も否定できるので, 水酸化物イオンが存在することが推測できる.

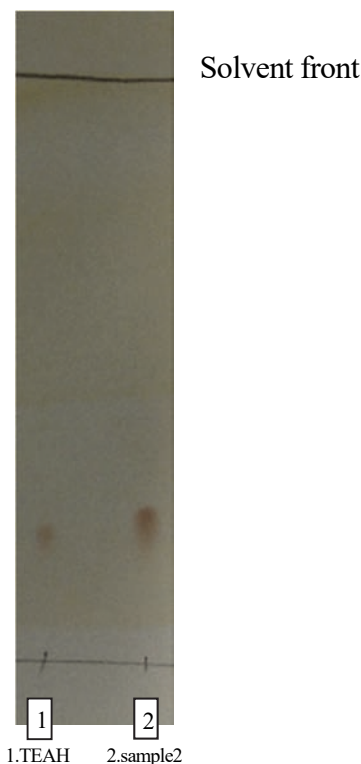


Fig.6 TLC of sample2 (TEAH).

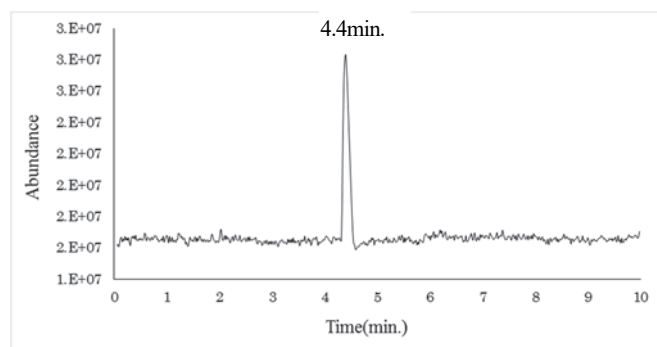


Fig.7 Total ion chromatogram of sample2 (TEAH).

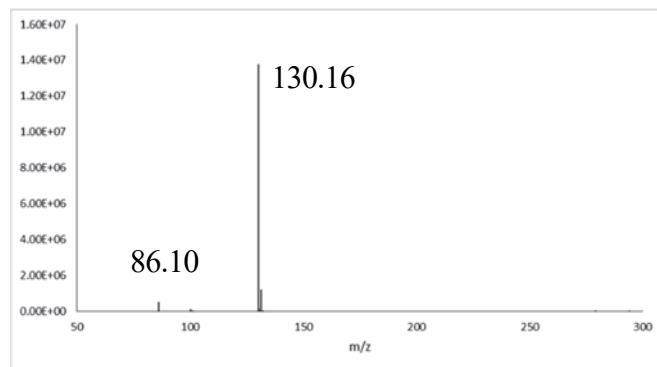


Fig.8 ESI mass spectrum of sample2 (TEAH) (Retention time:4.4min.).

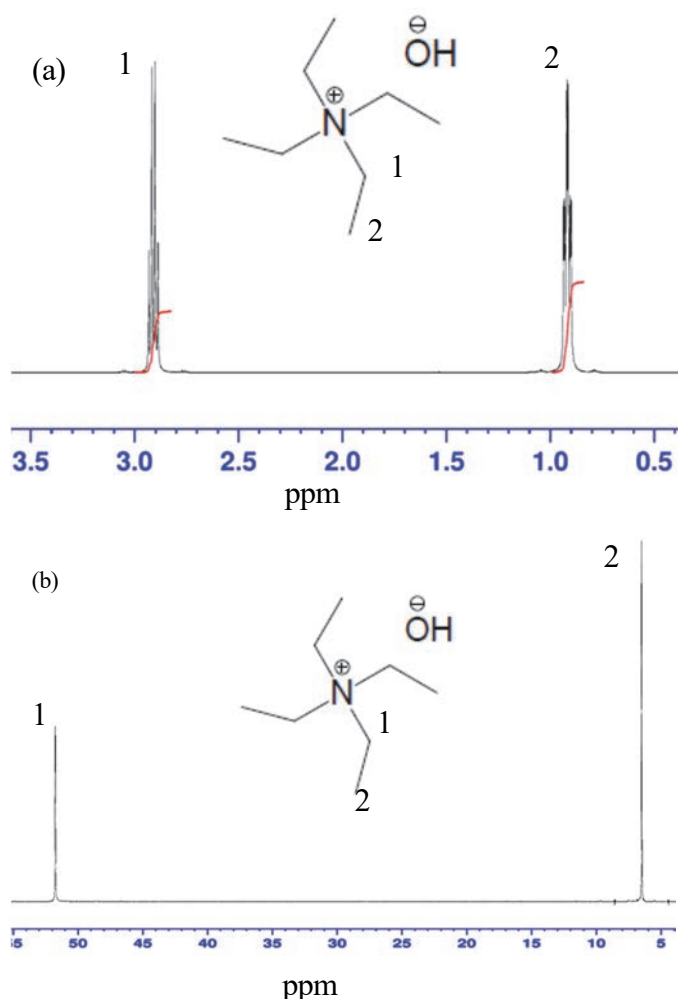
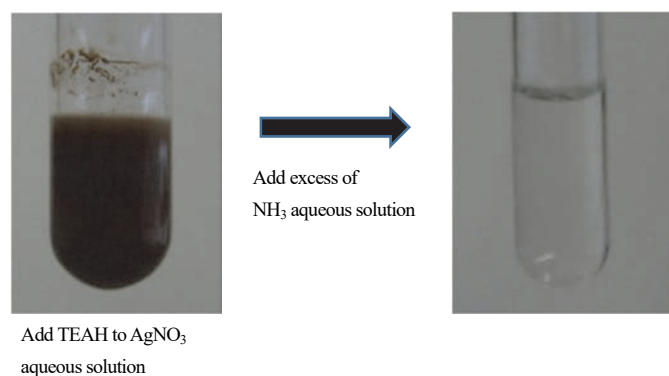
Fig.9 (a) ^1H -NMR and (b) ^{13}C -NMR spectra of sample 2 (TEAH).

Fig.10 Verification of hydroxide ion (sample2(TEAH)).

3.3 ADAH の分析方法の検討

3.3.1 水分除去方法の検討

ADAH は TEAH と同様に水溶液又は水和物として存在し、一般的に水溶液又は水和物の状態で流通している。経済産業省より提供のあった試料 3 についても水溶液の状態であった。減圧乾燥器を用いて減圧下 40°C で 2 時間乾燥させ、水分を除去し白色結晶を得た。

得られた結晶物の ^1H -NMR を測定し分解物が生成されていないことが確認されたため、GC-MS の測定には本乾燥物を用いた。

3.3.2 GC-MS

3.3.1 により得られた乾燥物について、2.2.2(2)の注入口温度 320°C , 290°C , 260°C , 230°C , 200°C の各条件で測定をおこなったところ、いずれの条件においても、熱分解物と考えられるジメチルアダマンチルアンモニウム、1-クロロアダマンタン等が検出され、ADAH は検出されなかった。

3.3.3 TLC

試料 3 について、2.2.3 の条件を用い TLC を行った結果を Fig.11 に示す。

その結果、ADAH によるものと考えられる 1 つのスポットが検出され、その R_f 値は 0.25 であった。

3.3.4 LC-MS

試料 3 について 2.2.4(2)の条件で LC-MS の測定を行い得られたトータルイオンクロマトグラムを Fig.12, 保持時間 6.6 分の ESI マススペクトルを Fig.13 に示す。

試料 3 のトータルイオンクロマトグラムには、保持時間 6.6 分にピークが検出され、その ESI マススペクトルにおける主要なイオン m/z 194.19 はトリメチルアダマンチルアンモニウムイオンの分子量と一致する。

3.3.5 NMR

試料 3 について 2.2.5 の条件で ^1H -NMR 及び ^{13}C -NMR を測定した結果を Fig.14 に示す。

試料 3 の ^1H -NMR スペクトル及び ^{13}C -NMR スペクトルの各シグナルは Fig.14 に示すように帰属され、トリメチルアダマンチルアンモニウムイオンによるものであることを示す。

3.3.6 水酸化物イオンの確認

水酸化物イオンの確認のため、2.2.6 に示したとおり、硝酸銀による沈殿反応を試みた結果、褐色の沈殿が観察され、さらにアンモニア水を過剰量加えると沈殿が消失することを確認した (Fig.15)。

ここで生じる褐色沈殿は酸化銀(I)であると考えられ、水酸化物の他に酸化銀(I)を生ずる物質にはアンモニア水やアミン類などの水中で水酸化物イオンを発生させる物質がある。しかし、LC-MS, NMR の測定結果から試料 2 のカチオンはトリメチルアダマンチルアンモニウムイオンであることが分かり、第 4 級アンモニウムイオンは水中で水酸化物イオンを生じさせないため、酸化銀(I)はトリメチルアダマンチルアンモニウムイオンが原因で生じていたものではないと判断できる。

また、酸化銀(I)と判別しにくい硫化銀(I)はアンモニア水を過剰量加えても沈殿は溶解しないため、硫化銀(I)の可能性も否定できるので、水酸化物イオンが存在することが推測できる。



Fig.11 TLC of sample3 (ADAH).

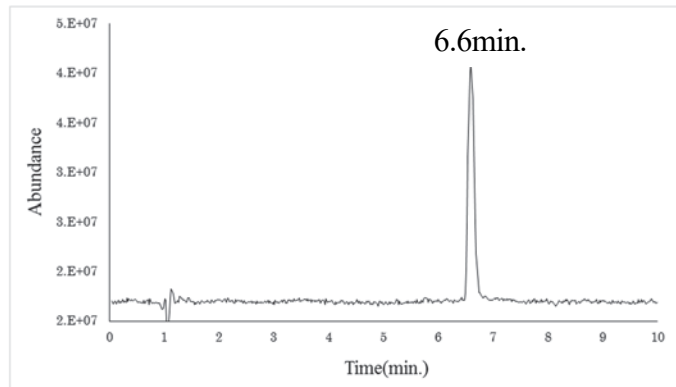


Fig.12 Total ion chromatogram of sample3 (ADAH).

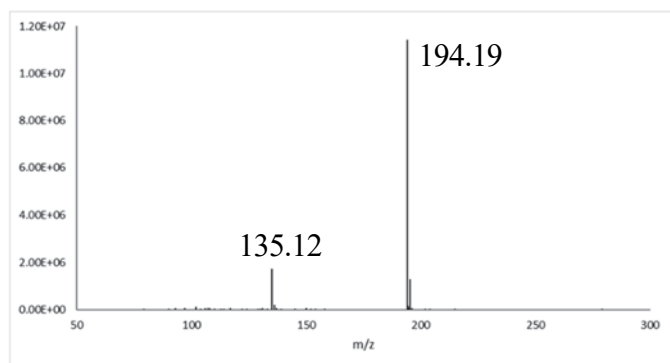


Fig.13 ESI mass spectrum of sample3 (ADAH) (Retention time 6.6min.).

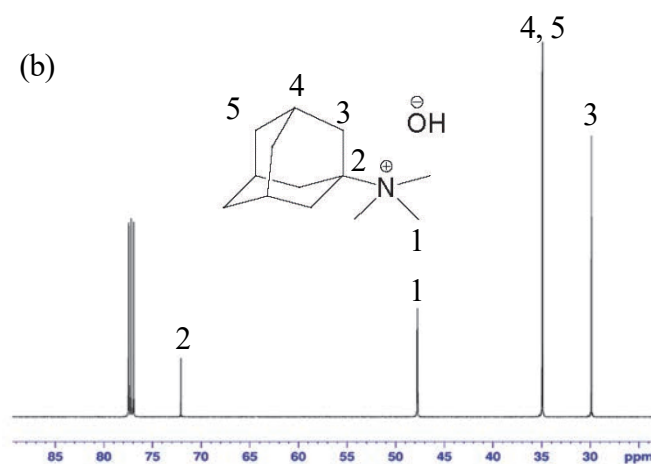
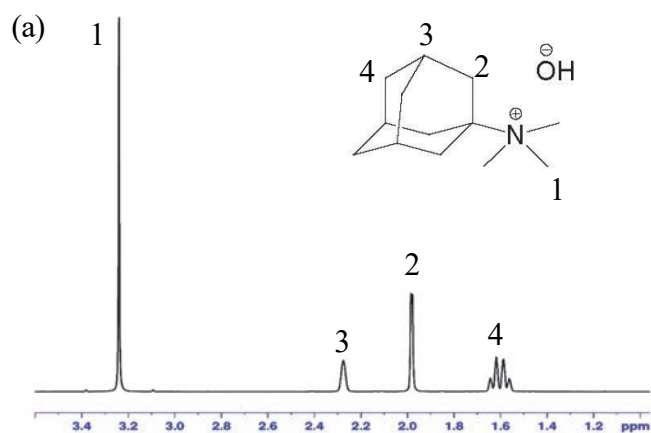
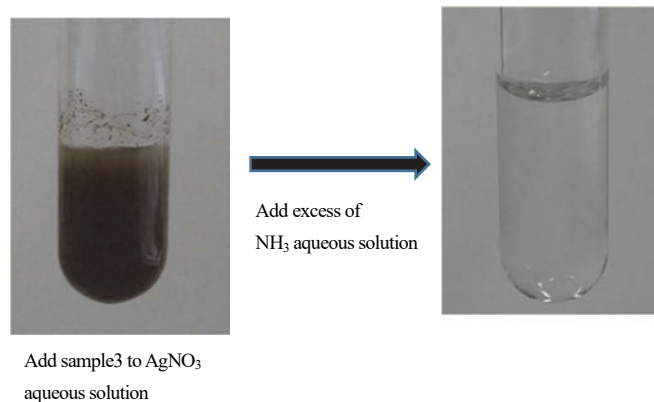
Fig.14 (a) ^1H -NMR and (b) ^{13}C -NMR spectra of sample3 (ADAH).

Fig.15 Verification of hydroxide ion (sample3 (ADAH)).

3.4 考察

3.4.1 PTBP

PTBPはGC-MSによって単一性の確認及び物質の同定が可能である。また、FT-IRによりベンゼン環の置換基の位置による他の異性体との判別も可能であり、より正確な物質の同定が可能となる。

3.4.2 TEAH

TEAHはTLC又はLC-MSにより、単一性の確認が可能であり、NMRによって物質の同定が可能である。また、LC-MSのESI法を用いれば分子量が確認できるためより正確な分析が可能となる。

3.4.3 ADAH

ADAHはTLC又はLC-MSにより、単一性の確認が可能であり、NMR

によって物質の同定が可能である。また、LC-MSのESI法を用いれば分子量が確認できるためより正確な分析が可能となる。

4. 要 約

PTBP, TEAH, ADAHの3品目について、分析方法を検討した。

PTBPについてはGC-MSとFT-IR, TEAHについてはTLC又はLC-MSとNMR, ADAHについてはTLC又はLC-MSとNMRを用いて関税分類のための分析が可能であることがわかった。

また、TEAH及びADAHの水酸化物イオンの確認は、硝酸銀水溶液による沈殿反応が有効であると考えられる。

文 献

- 1) 酒井純, 中谷 剛尚: 公開特許公報, 特開2016-23165 (2016.2.8)
- 2) Jürgen H. Gross (日本質量分析学会出版委員会 訳): “マスマススペクトロメトリー”, P.284-288, P.310-312 (2008), (シュプリンガー・ジャパン株式会社)
- 3) 大木道則, 大沢利昭, 田中元治, 千原秀昭: “化学大辞典”, P.1484 (1989), (東京化学同人).