

クリスタルバイオレットラクトン及び炭酸エステル(炭酸ビニレン, 炭酸フルオロエチレン, 炭酸エチルメチル, 炭酸プロピレン 及び炭酸ジエチル)の分析方法の検討

山下 健太*, 井原 智徳*, 南舘 正知*, 佐々木 良祐*, 松下 孝也*, 柴田 正志*

A study of methods for analyzing crystal violet lactone and carbonate esters (vinylene carbonate, fluoroethylene carbonate, ethyl methyl carbonate, propylene carbonate and diethyl carbonate)

Kenta YAMASHITA*, Tomonori IHARA*, Yoshitomo MINAMIDATE*,
Ryosuke SASAKI*, Takaya MATSUSHITA* and Masashi SHIBATA*

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

The general tariff rates of crystal violet lactone (CVL) and carbonate esters (vinylene carbonate (VC), fluoroethylene carbonate (FEC), ethyl methyl carbonate (EMC), propylene carbonate (PC) and diethyl carbonate (DEC)) were amended to be duty-free from April, 2019 by request for Tariff revision of FY 2019. In Japan, crystal violet lactone is mainly used as a dye of pressure-sensitive paper, and carbonate esters including vinylene carbonate, fluoroethylene carbonate, ethyl methyl carbonate, propylene carbonate and diethyl carbonate, are commonly used for solvents and additives dissolved in the electrolytic solution for lithium ion batteries. In this study, we studied the analytical methods for these six substances and as a result, we found that it is possible to analyze them for tariff classifications by using Fourier Transform Infrared Spectrometer (FT-IR) and Gas Chromatograph - Mass Spectrometer (GC-MS).

1. 緒 言

平成 31 年度関税改正により、「クリスタルバイオレットラクトン (以下, CVL と略記.)」及び「炭酸エステルのうち炭酸ビニレン (以下, VC と略記.), 炭酸フルオロエチレン (以下, FEC と略記.), 炭酸エチルメチル (以下, EMC と略記.), 炭酸プロピレン (以下, PC と略記.) 及び炭酸ジエチル (以下, DEC と略記.)」の計 6 物質は, 関税率表第 29 類 (有機化学品) 中に細分が新設され, 平成 31 年 4 月 1 日から基本税率が無税となった。

CVL は主に, 筆圧による印字で一度に複数枚の複製が可能な感圧紙の原料として使用される染料であり, 複製が必要な各種の用紙に利用されている。感圧紙が発色する機構としては, CVL が顔色剤と接触すると分子内に電子の移動が起こり, ラクトン環が開裂して, イオン構造をとることによって発色する仕組みである¹⁻³⁾。

炭酸エステルのうち VC, FEC, EMC, PC 及び DEC は, 主にリチウムイオン電池用電解液の溶媒及び添加剤として, 電気自動車や携帯電話などの電子機器に用いられている。リチウムイオン電池には, 一般的に電解液として誘電率の高い環状カーボネート (PC, 炭酸エチレン等) と粘度の低い鎖状カーボネート (EMC,

DEC 等) の混合溶媒が使用され, 電解質として LiPF₆等のリチウム塩が溶解している。また, 性能向上のため VC, FEC 等の各種添加剤も加えられる⁴⁻⁶⁾。

本研究では, 上記 6 物質について第 29 類に分類するうえで必要となる, 単一性の確認及び物質の同定を行うための分析条件を, フーリエ変換赤外分光光度計 (以下, FT-IR と略記.) 及びガスクロマトグラフ質量分析計 (以下, GC-MS と略記.) を用いて検討した。また, 上記 6 物質とそれらの構造類似物質であるマラカイトグリーン (以下, MG と略記.), ジメチルカーボネート (以下, DMC と略記.) 並びにエチレンカーボネート (以下, EC と略記.) の判別方法についても検討したので報告する。

2. 実 験

2.1 試料及び試薬

2.1.1 試料 (関税改正品目)

クリスタルバイオレットラクトン (CVL) (東京化成工業, 東京化成 1 級)

ビニレンカーボネート (VC) (東京化成工業, 東京化成 1 級)

* 財務省関税中央分析所 〒277-0882 千葉県柏市柏の葉 6-3-5

フルオロエチレンカーボネート (FEC) (東京化成工業)

エチルメチルカーボネート (EMC) (東京化成工業, 東京化成特級)

プロピレンカーボネート (PC) (東京化成工業, 東京化成 1 級)

ジエチルカーボネート (DEC) (東京化成工業, 東京化成特級)

これらの化学構造式を Fig. 1-1 に示す.

2.1.2 試料 (関税改正品目の類似物質)

マラカイトグリーン塩酸塩 (MG) (東京化成工業, 東京化成特級)

ジメチルカーボネート (DMC) (東京化成工業, 東京化成特級)

エチレンカーボネート (EC) (東京化成工業, 東京化成 1 級)

これらの化学構造式を Fig. 1-2 に示す.

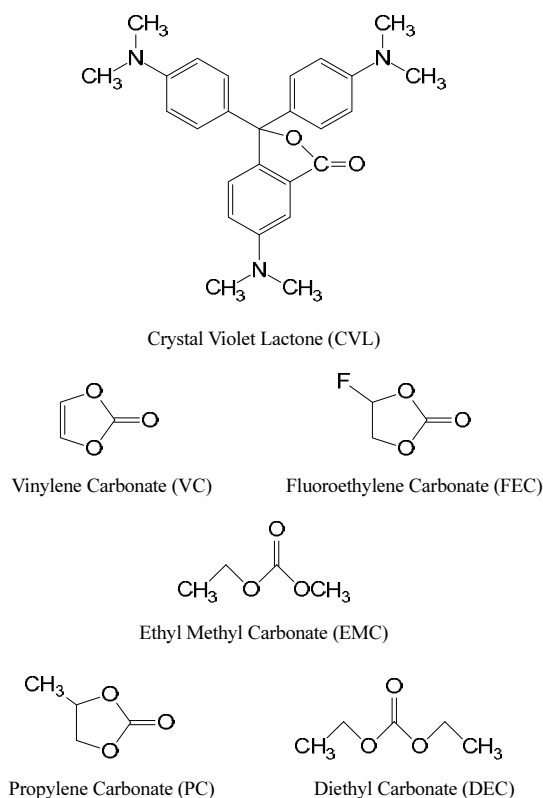


Fig. 1-1 Chemical structure of the substances requested for Tariff revision

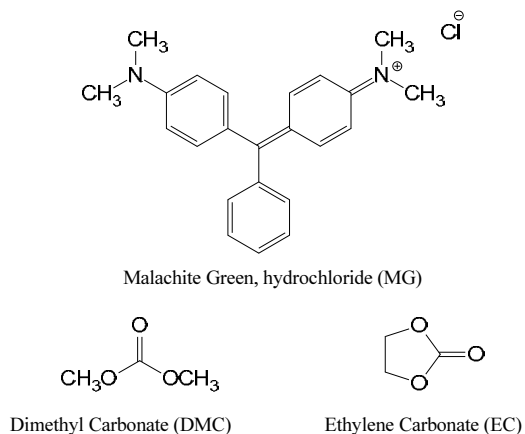


Fig. 1-2 Chemical structure of the substances which have similar structure to the substances requested for Tariff revision (cf. Fig. 1-1)

2.1.3 試薬

クロロホルム (富士フィルム和光純薬, 試薬特級)

ジエチルエーテル (富士フィルム和光純薬, 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 Scientific 社製)

調製方法 : KBr 錠剤法又は KBr プレート法

2.2.2 GC-MS

2.2.2(1) CVL の測定条件

装置 : ガスクロマトグラフィー7890B/質量分析計 5977B

(いずれも Agilent Technologies 社製)

カラム : DB-5MS(30 m×0.25 mm I.D., 膜厚 0.25 μm)

(Agilent Technologies 社製)

オープン温度 : 100 °C (4 min hold) - 昇温[20 °C/min] - 320 °C (15 min hold)

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

キャリアガス平均線速度 : 37.3 cm/s

調製方法 : 分析試料をクロロホルムに溶解し, 約 1 mg/mL の溶液を調製した.

2.2.2(2) 炭酸ビニレン等の炭酸エステルの測定条件

オープン温度 : 40 °C (3 min hold) - 昇温[8 °C/min] - 320 °C (2 min hold)

注入口温度 : 250 °C

トランスファーライン温度 : 200 °C

調製方法 : 分析試料をジエチルエーテルに溶解し, 約 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.

3. 結果及び考察

3.1 CVL の分析方法の検討

3.1.1 FT-IR

CVL 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 に示す. 3000 cm^{-1} , 2900 cm^{-1} 及び 2800 cm^{-1} 付近には窒素に直結するメチル基の C-H 間の伸縮振動に由来する吸収, 1750 cm^{-1} 付近には C=O 伸縮振動に由来する吸収, 1520 cm^{-1} 付近にはベンゼン環の環振動に由来する吸収, 1360 cm^{-1} と 1195 cm^{-1} 付近には芳香族第 3 級アミンの C-N の伸縮振動に由来する吸収, 1080 cm^{-1} , 750 cm^{-1} 及び 700 cm^{-1} 付近にはベンゼン・モノ置換体の C-H 面内変角振動に由来する吸収, 1120 cm^{-1} 及び 750 cm^{-1} 付近には α -二置換基を有するベンゼン環の C-H 面外変角振動に由来する吸収が観測される.

3.1.2 GC-MS

CVL について、2.2.2(1)の条件のもと GC-MS によって得られた測定結果を Fig. 3 に示す。

測定した結果、保持時間 26.4 分に単一のピークが検出され、熱分解や熱反応をせず分析することが可能であることがわかったため、GC-MS による単一性の確認が可能である。

次に、CVL とその類似物質である MG の混合溶液を調製し、2.2.2(1)の条件で GC-MS による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. 4 に、また、MG の質量スペクトルを Fig. 5 に示す。CVL と MG の保持時間はそれぞれ 26.4 分及び 15.6 分であり、いずれも質量スペクトルが異なるため、両者は判別可能であった。なお、MG には複数のピークが得られている。

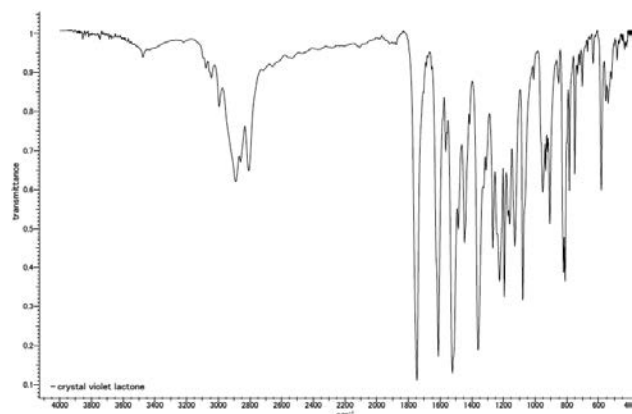
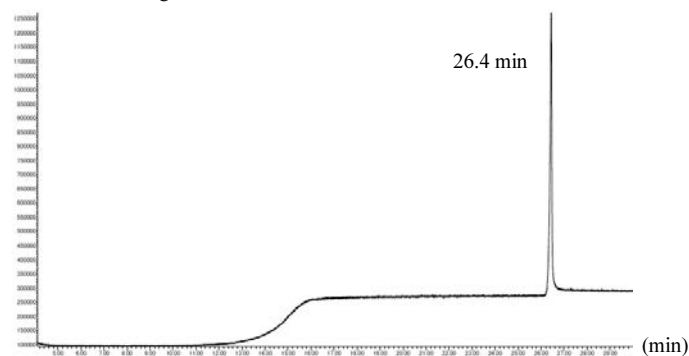


Fig. 2 IR spectrum of CVL

Total ion chromatogram of CVL



EI mass spectrum of CVL

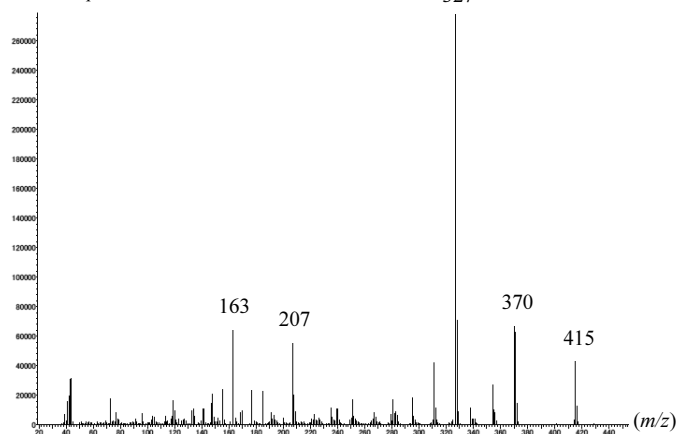


Fig. 3 Total ion chromatogram and EI mass spectrum of CVL (retention time: 26.4 min)

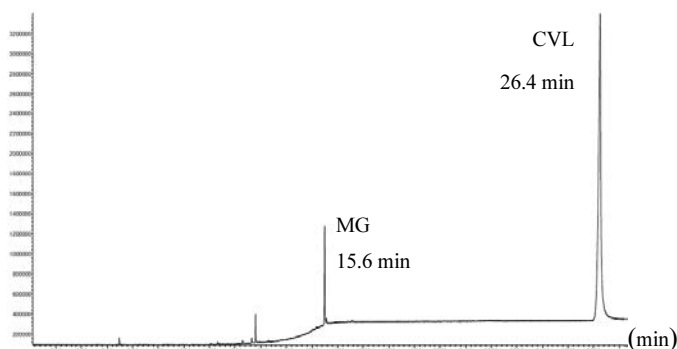


Fig. 4 Total ion chromatogram of mixture of CVL and MG

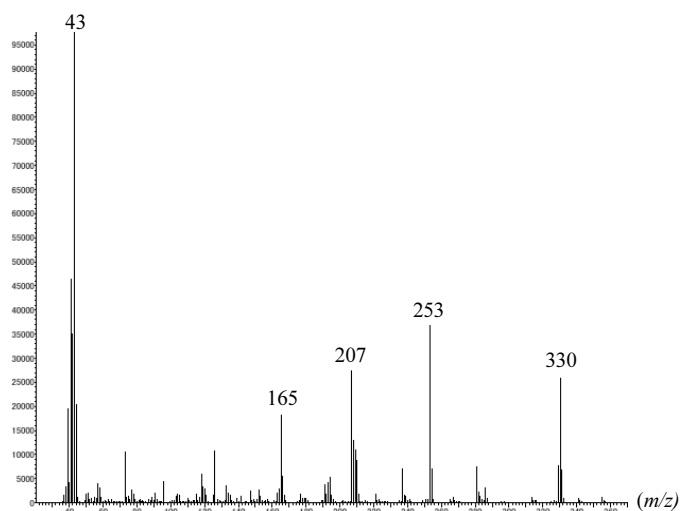


Fig. 5 EI mass spectrum of MG (retention time: 15.6 min)

3.2 炭酸ビニレン等の炭酸エステル分析の検討

3.2.1 FT-IR

VC, FEC, EMC, PC 及び DEC 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. 6 に示す。五員環をもつ VC, FEC 及び PC は 1800 cm^{-1} 前後に、また、アルキル基をもつ飽和エステルである EMC 及び DEC は $1750\sim 1735\text{ cm}^{-1}$ 付近に C=O 伸縮振動に由来する吸収が観測される。また、 1000 cm^{-1} 付近には FEC において C-F の伸縮振動に由来する吸収が、 1375 cm^{-1} 付近には DEC において C-H の面内対称変角振動に由来する吸収が観測される。

3.2.2 GC-MS

VC, FEC, EMC, PC 及び DEC について、2.2.2(2)の条件のもと GC-MS によって得られた測定結果を Fig. 7-1 から 7-5 に示す。

測定した結果、それぞれ保持時間 3.8 分、6.1 分、3.0 分、9.2 分及び 4.7 分に単一のピークが検出され、いずれも熱分解や熱反応をせず分析することが可能であったため、GC-MS により単一性の確認が可能であった。

次に、VC, FEC, EMC, PC 及び DEC の 5 物質に、EMC 及び DEC の類似物質である DMC と PC の類似物質である EC を加えた混合溶液を調製し、2.2.2(2)の条件で GC-MS による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. 8 に、これらの保持時間を Table 1 に、類似物質である DMC 及び EC の質量スペク

トルを Fig. 9-1 及び 9-2 にそれぞれ示す。DMC と EC の保持時間はそれぞれ 2.0 分及び 8.4 分であり、いずれも質量スペクトルが異なるため、VC, FEC, EMC, PC 及び DEC の 5 物質とその類似物質との判別が可能であった。

Table 1 Retention time of carbonate esters measured by GC-MS

Retention time (min)						
DMC	EMC	VC	DEC	FEC	EC	PC
2.0	3.0	3.8	4.7	6.1	8.4	9.2

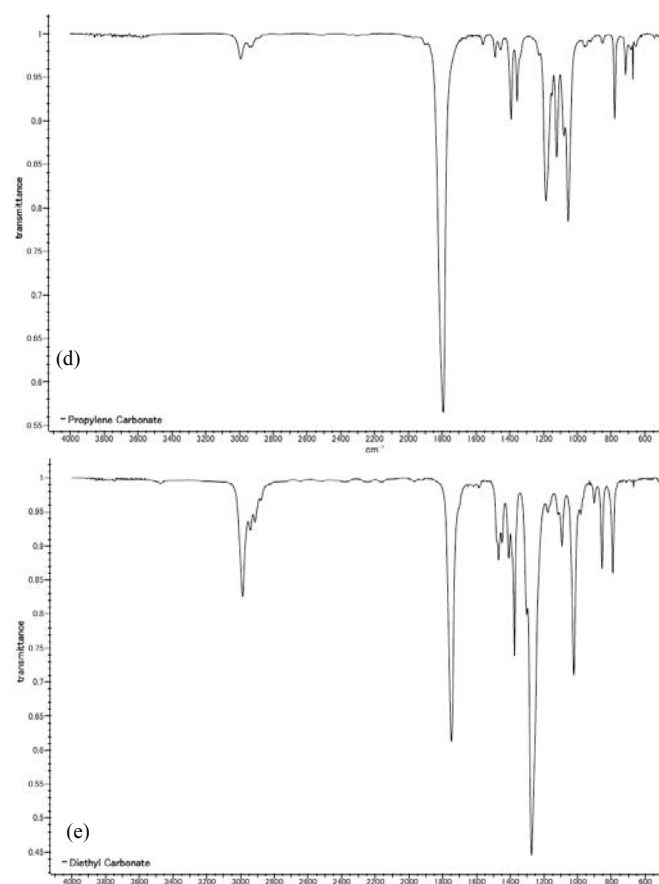
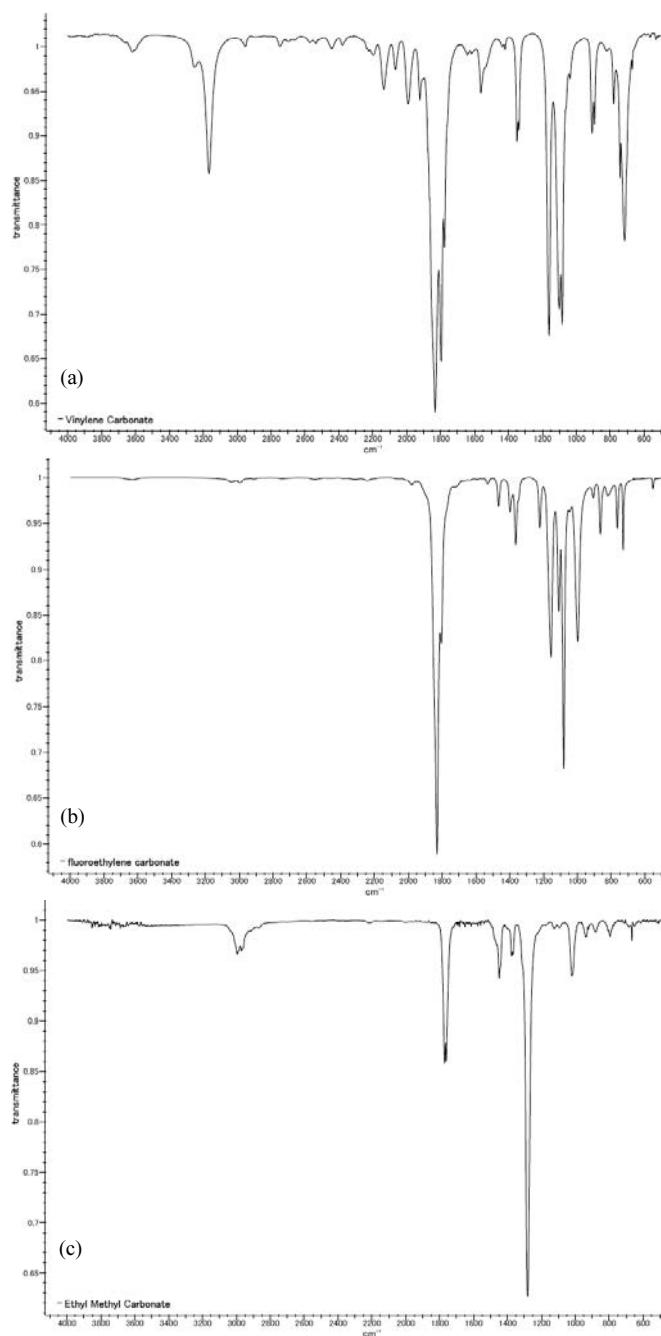
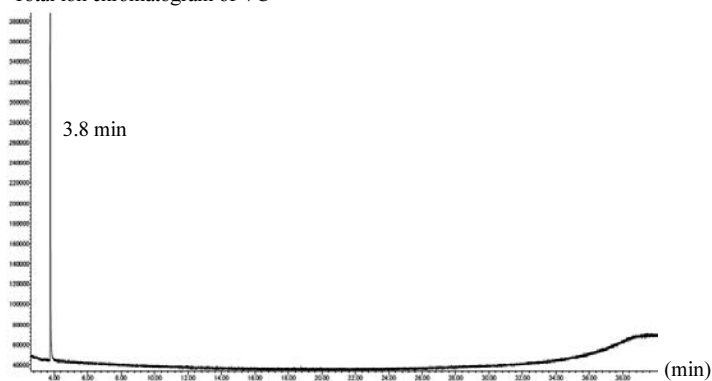


Fig. 6 IR spectra of carbonate esters:

(a) vinylene carbonate (VC); (b) fluoroethylene carbonate (FEC); (c) ethyl methyl carbonate (EMC); (d) propylene carbonate (PC) and (e) diethyl carbonate (DEC)

Total ion chromatogram of VC



EI mass spectrum of VC

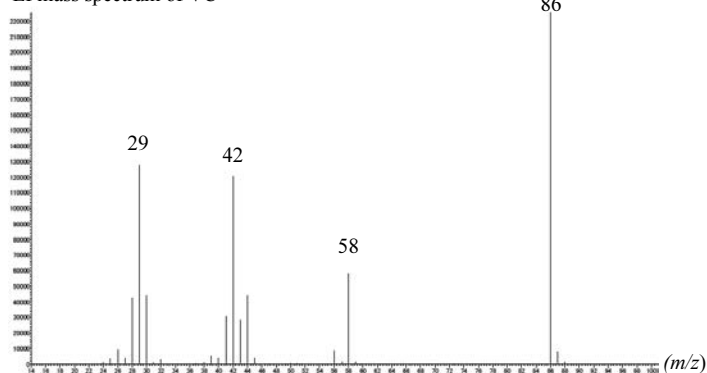


Fig. 7-1 Total ion chromatogram and EI mass spectrum of VC (retention time: 3.8 min)

Total ion chromatogram of FEC



EI mass spectrum of FEC

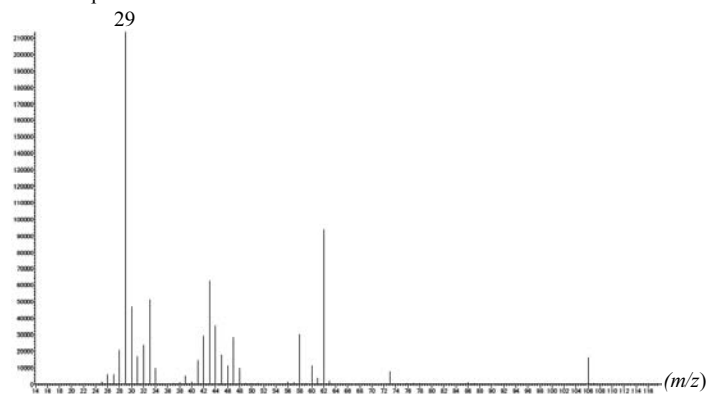
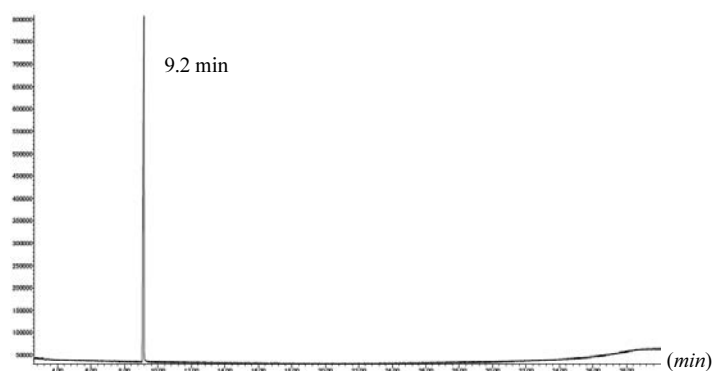


Fig. 7-2 Total ion chromatogram and EI mass spectrum of FEC
(retention time: 6.1 min)

Total ion chromatogram of PC



EI mass spectrum of PC

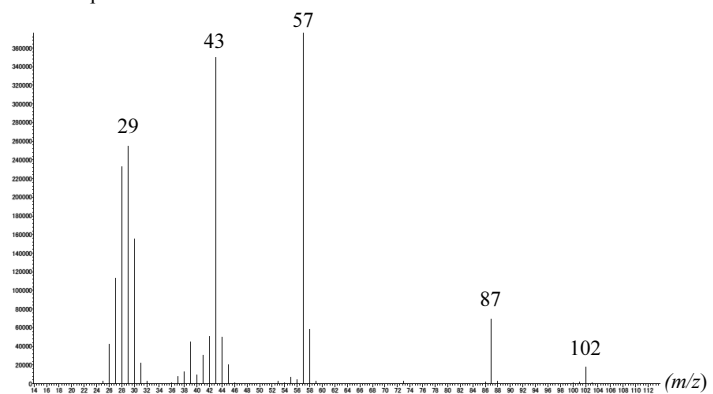


Fig. 7-4 Total ion chromatogram and EI mass spectrum of PC
(retention time: 9.2 min)

Total ion chromatogram of EMC



EI mass spectrum of EMC

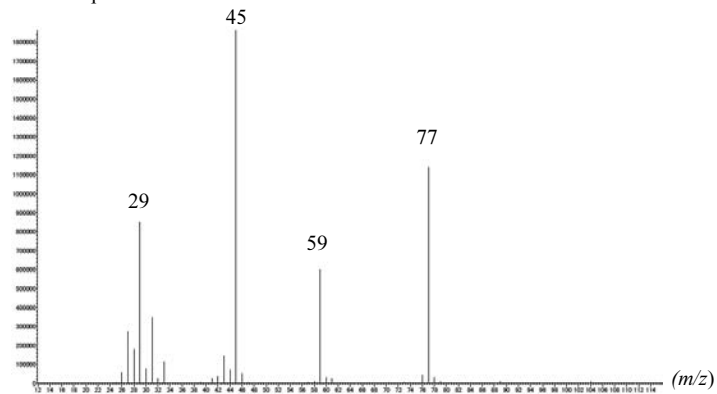


Fig. 7-3 Total ion chromatogram and EI mass spectrum of EMC
(retention time: 3.0 min)

Total ion chromatogram of DEC



EI mass spectrum of DEC

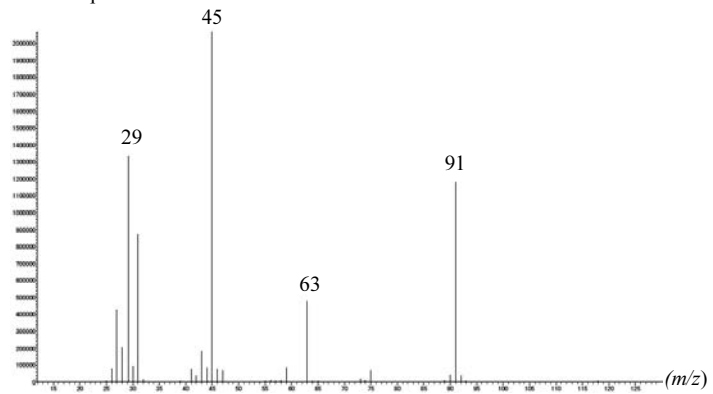


Fig. 7-5 Total ion chromatogram and EI mass spectrum of DEC
(retention time: 4.7 min)

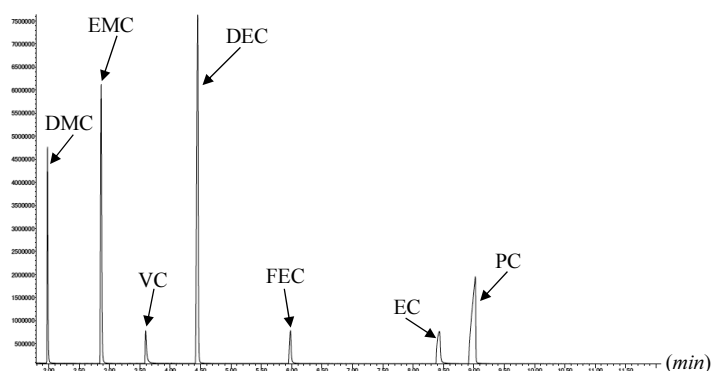


Fig. 8 Total ion chromatogram of carbonate ester mixture including VC, FEC, EMC, PC, DEC, DMC and EC

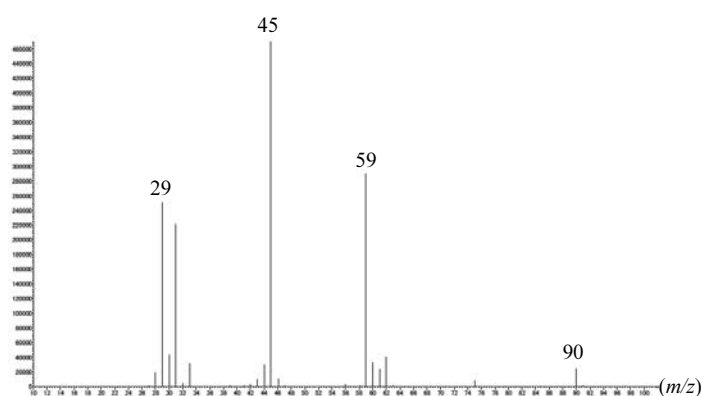


Fig. 9-1 EI mass spectrum of DMC (retention time: 2.0 min)

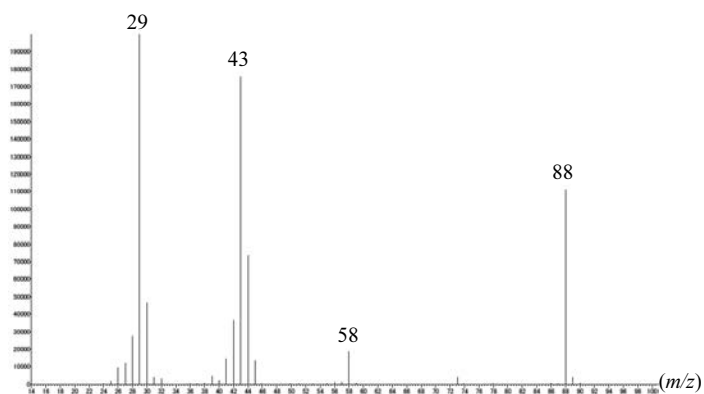


Fig. 9-2 EI mass spectrum of EC (retention time: 8.4 min)

3.3 考察

3.3.1 CVL

CVL は FT-IR かつ GC-MS により、単一性の確認及び物質の同定が可能であることがわかった。

また、類似物質である MG についても、GC-MS により得られたトータルイオンクロマトグラムの保持時間が異なり、また、いずれも質量スペクトルが異なるため、CVL と MG の判別が可能である。Fig. 3 及び Fig. 4 により、MG 由来のピークが複数検出されるが、これは MG の分解物等によるものと考えられる。

3.3.2 VC, FEC, EMC, PC 及び DEC

炭酸エステルのうち関税改正品目である 5 物質 (VC, FEC, EMC, PC 及び DEC) は、FT-IR かつ GC-MS により、単一性の確認及び物質の同定が可能である。

また、類似物質である DMC 及び EC についても、GC-MS により得られたトータルイオンクロマトグラムの保持時間が異なり、また、いずれも質量スペクトルが異なるため、VC 等の炭酸エステルとこれらの類似物質の判別は可能である。

4. 要 約

CVL 並びに炭酸エステルのうち VC, FEC, EMC, PC 及び DEC の 6 物質について、分析方法を検討した。

いずれの物質についても FT-IR かつ GC-MS によって単一性の確認及び物質の同定が可能であり、それぞれ類似物質との判別も可能であったことから、関税分類のための分析が可能であることがわかった。

文 献

- 1) 山本謙二：色材，**54**(6), 355 (1981).
- 2) 薄井耕一，今福繁久，小野金一，吉川貞雄：日本化学会誌，**1**, 34 (1983).
- 3) 長尾幸徳：色材，**73**(2), 67 (2000).
- 4) 大木道則，大沢利昭，田中元治，千原秀昭（編）：“化学大辞典”，東京化学同人，(1989).
- 5) 藤田学，森脇博文：東レリサーチセンターThe TRC News，**108**, 37 (2009).
- 6) 森脇博文，秋山毅：東レリサーチセンターThe TRC News，**117**, 17 (2013).