

フェノール樹脂中の遊離ホルムアルドヒドおよびフェノールのガスクロマトグラフィーによる定量

阿 部 勲 窪 田 実

フェノール系樹脂中の遊離ホルムアルドヒドおよびフェノールの定量は、生産管理試験、ポリマーの性質におよぼす残留成分の影響、または縮合反応の動力学的考察を行う上に重要な事項である。我々も天然有機化合物とホルムアルドヒドとの反応性を検討する必要上、これら残留成分の定量法に関する文献を調査した。これら遊離成分の定量は主として滴定法によって行われているが、最近フェノール系の合板用接着剤中に残留する成分のガスクロマトグラフィーによる定量方法に関する報文が発表されたので⁽¹⁾、これを中心として残留成分、特にホルムアルドヒドの定量法について紹介する。

1. はじめに

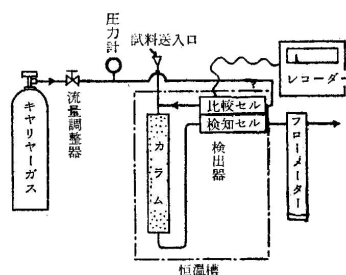
ホルムアルドヒド（以下Fと略記する）の定量法としては、亜硫酸ソーダ法、アルカリ性過酸化水素法、ヨードメトリー法、シアンカリ法、比色法等多手法があげられ、そのうち樹脂状物質の存在下に於ては塩化アンモニア法等が有用であると記載されている⁽²⁾⁽³⁾。

しかし工業用ホルマリンおよび樹脂中には、不純物、または副反応生成物として、メタノール、蟻酸等が含有しているためFの定量のみで不十分な場合数種の成分を夫々定量しなければならない。又樹脂中の遊離フェノールは、一般に水蒸気蒸溜によって抽出後臭素法により定量するが、蒸溜操作の際縮合の促進が危惧され、適当な分析手法が望まれる。

これらの要望を満足させる手法として、最近急速な発展をみせているガスクロマトグラフィーによる分析手法がとりあげられている。本手法によると数種の成分を比較的短時間に同時定量しうる可能性があり、F、フェノールおよびフェノール樹脂に関する試みも多い。⁽¹⁾⁽⁴⁾⁻⁽¹¹⁾

周知のように現在一般的に広く採用されている熱伝導度セルを検出器としたガスクロマトグラフの基本的装置は第1図の如くであり、⁽¹²⁾⁻⁽¹⁴⁾流速を調整されたキャリアー・ガスは予熱カラムによって所定温度に

達し、検出器の補償側（比較セル）を通り、試料送入口より注入された試料蒸気を混合し分配カラムを通る間に各成分に分別され、検出器の検知セルを通して順



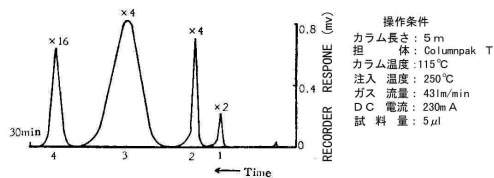
第1図 ガスクロマトグラフの基本的装置

次恒温槽から排出されるものである。このガスクロマトグラフを用いて定量分析を行う前には使用カラムの分離能についての検討を行はねばならぬが、分離に影響を及ぼす要素として、カラム充填剤の種類、カラムの直径および長さのほかにキャリアー・ガスの種類および流速、カラムの操作温度、試料注入量、試料注入温度等があげられ、更に気相-液相クロマトグラフィー（以下G.L.C.と略記）では固定相液体の添着量も問題となってくる。これら操作条件を含め、FおよびフェノールのG.L.C.による定量分析に関しては既往の文献に綜説として解説されているので参照されたい。^{(10),(11)(15)}本稿では最近発表された報文中三文

第1表 使用担体および固定相液体

担体			固定相液体	
品名	製造会社名	備考	品名	備考
Floropak 80	Florocarbon Co. du Pont deNeumorous & Co	四弗化エチレン系	Ethofat 60/25	ポリオキシエチレン・モノステアレート
Teflon 6			dl-Sorbitol	
Calumn pak T	Fischer Scientific Co	ケイ藻土系	Mannitol hexaacetate	ポリエチレン・グリコール
Chromosorb W			Sucrose octaacetate	
" (永醋酸処理)	Johns-Manville ProductsCorp.		Carbowax 6000	
	"		Apiezon N	ポリエチレン・グリコール・サクジネート
	"		Lac 296	

献(7)(9)(1)について要約紹介する。



第2図 Ethofat によるクロマトグラム

2. その1 (文献7)

本報は、水 - メタノール溶液、水 - ブタノール溶液
或いはガス状のFをG.L.C. によって迅速且つ精度
良く定量する目的のため、数種の担体、固定相液体、
操作条件等について検討を行った試験結果であり、新
しい固定相液体 (Ethofat60/25) によってF - 水 - アル
コールの均勢のとれたピークを得ている。Ethofat
60/25は Armour Industrial Chemical Co. 製の
ポリオキシエチレン・モノステアレートであり、この
固定相液体による分析試験の結果30%のF溶液に対
する標準偏差は±0.34%であった。

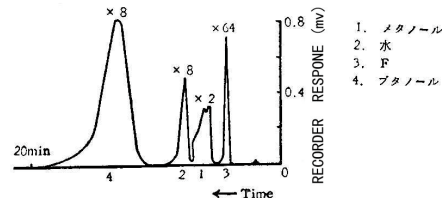
(i) 実験の部

実験は大部分 Aerograph Model A - 100 - C ガスク
ロマトグラフによって行はれ、直径6mm、長さ5m
の銅製カラムに次に示す数種の担体および固定相液体
を充填して用いた。

固定相液体の添着量は、すべて四弗化エチレン系担
体に対して10%、Chromosorb 担体に対しては20%
に規制した。また、Fの標準溶液 (F含有量23.83%)
はパラホルムアルデヒドを蒸留水とともに煮沸後濾
過しF含有量を過酸化水素法で決定後各種検液を調整
した。

() 試験結果および考察

上述の各種充填剤で行った比較試験の結果、Colu
mpak T に Ethofat 60/25を塗布した充填剤の分離
能が最も良好であった (第2図参照)。Sucrose oc -
taacetate によっても比較的良好的なピークが得られる



第3図 Sucrose Octaacetate によるクロマトグラム

が、第3図に示す如くFとメタノールのテーリングが
みられる。

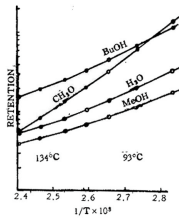
これら固定相液体について比較検討を行った結果を
総括すると第2表のごとし。

次に Ethofat 60/25 を固定相液体とし、Fの分離
能におよぼすカラム温度の影響について検討を行い、

第2表 各種固定相液体による分離能

固定相液体	分離順*	分離能
Ethofat	M, W, F, B	優
Sorbitol	(M, B) W, F	不良
Lac 296	F, M, W, B	良
Mannitol hexaacetate	F, M, (WB)	変則
Sucrose octaacetate	F, M, W, B	優
Carbowax 6000	F, M, W, B	良
Apiezon N	(F, M, W), B	不良

*注 M:メタノール W:水 B:ブタノール



第4図 カラム温度と保持時間

-F系溶液を分離したところ Columnpak T が最も良い結果を与えた。

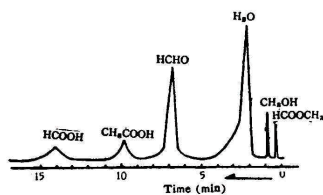
3. その二(文献9)

Fと酸(鉱酸および有機酸)との反応に関する知見をうるため、G.L.C.によって、F、メタノール、蟻酸メチル等を定量している。従来FのG.L.C.分析用固定相液体としてトリアセチンを用いてきたが、高純度のものが得られがたく、また使用期間が短いという欠点より新しい充填剤について検討を行った結果、ジエチレングリコール・サクシネートを選択し精度よく分析定量しうることを見出した。

(i) 実験の部

G.L.C.分析に用いた装置はコタキGU-21型で、ジエチレングリコール・サクシネートを担体(ダイヤベースA)に10%塗布した充填剤を使用、その他の操作条件は次の如くである。即ちカラムサイズ:ステンレス製直径5.5mm長さ1m、キャリアーガス:ヘリウム、ガス流量:48ml/min、カラム温度:92℃、D.C.電流:90ma。

この条件によるクロマトグラムの一列を第5図に示す。



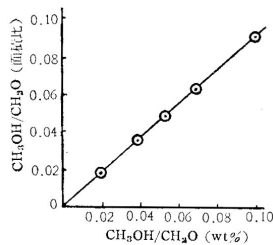
第5図 基準物質のクロマトグラム

最も適当なカラム温度は118であることが判明したが、110~125で良好な結果が得られた。カラム温度と各成分の保持時間との関係は第4図の通りであった。

また前述の担体5種に Ethafat60/25を塗布し水

G.L.C.により液体試料中の成分を定量する際、適当な物質が見出されるならば、内部標準法の適用が望ましいが、本報告では適当な内部標準物質を見出しできなかったのであらかじめFとメタノールの検量線を作成し、亜硫酸ソーダ法によるFの定量値よりメタノールを定量した。

() 試験結果および考察



第6図メタノールの検量線

第6図に示した検量線を最小二乗法により計算したところ、その相対誤差は2%程度となり比較的精度よくメタノールを定量することが出来た。しかもトリアセチン・カラムシ

比して寿命がはるかに長く、得られたFピークの相対的鋭さ(保持時間/半値幅*)が他の液担のものよりすぐれていた。またFのピークが水より後に出るため低沸点物の検出が容易であった。但し微量検出には必ずしも有利でないのでトリアセチン・カラムも併用した。

*註 保持時間: 試料注入点よりピークの頂点までの時間

半値幅: ピークの高さの半分の点の間

以上の数値で理論数を計算しうる。

(註: 本試験の目的は、従来半定量的手段によりFと酸との反応をカニツアロー反応またはティシエンコ反応として報告されていたものを、G.L.C.分析法によって定量的考察を加えたものであり興味深いものであるが、Fの分析方法の調査とは直接関係がないため反応に関する考察は省略する。)

4. その三(文献1)

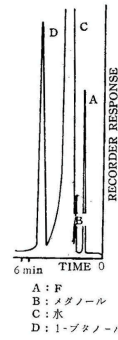
本報は通常強いアルカリ水溶液と共存しているフェノール系の合板用接着剤のために開発されたもので、複式カラムのガスクロマトグラフ装置を用い、接着剤中に残留する少量のフェノールおよびFを比較的精度よく定量しており、迅速定量の可能性を強調している。

(i) 実験の部

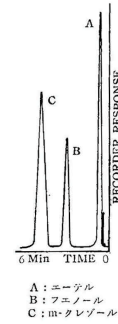
装置はWilkins Aerograph A-350 複式カラムのガスクロマトグラフを、またカラムは下記の二種類

第3表 使用カラムおよび操作条件

種類	カラム A (フェノール分析用)	カラム B (F分析用)
項目		
チューブ	直径1/4吋, 長さ12呎, 銅製	直径1/4吋, 長さ16呎, 銅製
担体	Floropak	Teflon 6
固定相液体	G.E. シリコン SF-96	サツカローズ, オクタアセテート
固定相液体添量	10%	10%
操作条件		
d. c 電流	200m. a.	200m. a.
注入温度	250°C	250°C
カラム温度	130°C	130°C
He 流量	120ml/min	59ml/min.



第7図 Fのクロマトグラム



第8図 フェノールのクロマトグラム

によって実験を行った。

分析試験には市販の合板用接着剤を用い、また標準樹脂液としては分析用Fおよびフェノールより調整した。

供試物質は熱硬化性樹脂であるため、水希釈によって粘性を低下させても装置の試料導入口を閉塞させる原因となるので、下記手法の如く樹脂分を酸中和処理によって中和沈澱させてから分析に供した。尚内部標準物質として1-ブタノール(F分析用)およびm-クレゾール(フェノール分析用)を選定した。

線を用いて容易に行はれ、必要な濃度範囲(0~3%)内での誤差範囲はフェノールで±0.05%, Fで±0.06%以下であった。

以上の方法によってフェノールおよびFの迅速定量が可能であり(約15分間で試料の調製, 分析が完了)樹脂製造の管理試験法としても容易に採用しうる。

5. おわりに

以上最近の文献を数種抄訳して紹介したが、ガスクロマトグラフ分析法の発展に伴って、水溶液中のホルムアルデヒドおよびフェノール類をG.L.C.により迅速に定量しようとする試みは多く、各研究者は一応その目的を達しているようにみうけられる。

然し文献に示された充填剤および操作条件を模倣し同一手法で分析しても同一分離能を示さない場合もあり、充填剤の製造法、分子量、純度の違いによって差異を示すので、この点注意しなければならないようである。

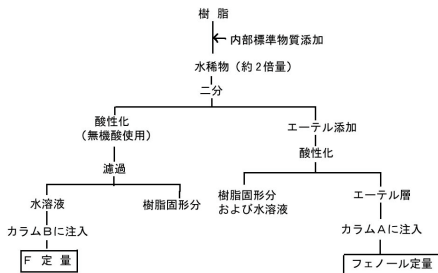
例へば文献(11)によるとホルムアルデヒドの微量検出に適当した固定相液体としてトリアチンを選定し詳細な試験を行った結果、国産品とEastman製品とは異ったクロマトグラムを得ている。即ちEastman製トリアセチン(純度約99.8%)を用いるとF-メタノール-水と完全に分離するが、国産トリアセチン(純度約96%)では、Fは水又はメタノールのピークと重複し分離不能であった。原因追求の結果、分離能はトリアセチン中の不純物(ジアセチン, モノアセチン)

第7図によって調製した試料の分析例を第8図および第9図に示すが、高さを基準として定量しうるように相対的なピークが得られた。

(ii) 試験結果および考察

カラムAおよびBで測定した各成分の保持時間を測定した結果、カラムAの場合ブタノールはエーテルと重複するためフェノールの標準物質として用いられずまたカラムBでのフェノール類の保持時間は大変長いのでF分析には干渉しない。

定量はあらかじめ内部標準法によって得られた検量



第7図 分析試料調整方法

の量と密接な関係があり、国産品使用の際は更に精製する必要のあることを認めた。また不動化学K.K. 山尾、吉見両氏の私信によると文献(6)のデータと一致した追試結果は得られなかったとのことである。

従来行はれた試験報告によるとFは異常な挙動を示すといわれているが、固定相液体中に存在している水酸基量と密接な関係があつて、水酸基が多いほどFの保持時間が遅れる傾向にあり、また吸着性の少い担体が良好なクロマトグラムを与えるようにみうけられる。

既往の文献等によるとFの検出に良好と思はれる固定相液体としてトリアセチン⁽¹¹⁾、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ⁽⁵⁾、サッカロズ・オクタセテート^(7) 1)、ジエチレングリコール・サクシネート⁽⁹⁾があげられ、更に吸着性の少ない担体（弗素系樹脂または高温焼成した珪藻土系担体）が良好なようである。

以上の調査によって入手可能なものより適当な充填剤および操作条件を選択したならば、G. L. C. の長所を生かし数種の成分（着色溶液の場合でも）を、比較的短時間に精度良く同時定量しうることが可能であらう。

本稿ではホルムアルデヒドの分析法に終始した感があるが、フェノール系接着剤の残留成分の新定量法として開発されてきたガスクロマトグラフ分析方法を紹介した。

参 考 文 献

- (1) M. P. Stevens, D. F. Percival
Gas Chromatographic Determination of Free Phenol and Free Formaldehyde in Phenolic Resin. Anal. Chem. 36, 6. 1023 (1964)
- (2) Walker J. F., "Formaldehyde", Chap 17, Chap 18, Reinhold, New York, (1944)
- (3) 高分子実験学講座11, "重縮合と重附加反応" 第1章 共立出版K.K.
- (4) A. I. Schepartz, P. E. McDowell
Gas Chromatographic Retention Time of Formaldehyde. Anal. Chem. 32, 723 (1960)
- (5) S. Sandler, R. Strom
Determination of Formaldehyde by Gas Chromatography. Anal. Chem. 32, 1890 (1960)
- (6) R. Stevens
Gas Chromatographic Retention Data Using Glycerol as Stationary Phase With Particular Reference to Formaldehyde. Anal. Chem 33 1126 (1961)
- (7) K. J. Bombaugh, W. C. Bull
Gas Chromatographic Determination of Formaldehyde in Solution and High Purity Gas Anal. Chem. 34, 1237 (1962)
- (8) 吉見, 山内, 山尾, 田中
ガスクロマトグラフと赤外線吸収スペクトルによる尿素樹脂硬化反応の考察
工化誌 65, 1131 (1962)
- (9) 吉見, 山尾, 河北, 田中
ガスクロマトグラフによるホルマリンと酸との反応の考察
工化誌 66, 283 (1963)
- (10) 功刀, 池田
化学の領域増刊, ガスクロマトグラフィー第3集 P 89 (南江堂)
- (11) 舟坂, 小島
同上 ガスクロマトグラフィー第2集 P 35 (南江堂)
- (12) 雨宮良三著
"ガスクロマトグラフィー" 共立出版K.K.
- (13) 武内次夫, 高山雄三著
"入門ガスクロマトグラフィー" 南江堂
- (14) 日本工業規格 JIS K 0114
- (15) 山尾正義
"ガスクロマトグラフィー" 化学工場 7 No13, 101 (1963)

—林産試 木材化学試験工場—

訂
正

木材の研究と普及 8月号 No. 132 16 P

各国の繊維板規格 右欄下から7行目の数式を次のように訂正します。

$$\sigma_B = \frac{3P}{2ba^2}$$