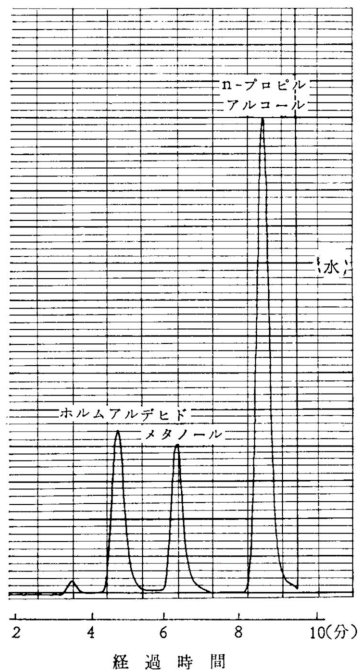


第1表 ガスクロマトグラフの分析条件

装置	日立ガスクロマト	KGL-2型
担体	ダイアソリッドS	60~80メッシュ
固定相	ポリジエチレングリコールサクシネート	
液添着率	15%	
カラム	ステンレス	φ 3mm × 6m
カラム温度	110°C	
試料注入温度	200°C	
キャリアガス	He	25ml/分
相対保持容量	ホルムアルデヒド	0.25
	メタノール	0.57
	n-プロピルアルコール	1.00
理論段数	836	



使うガスクロマトグラフでの定量限界を考慮0.5%とし、水素化ホウ素ナトリウムの添加量はホルムアルデヒド4モルに対し0.2~2モル、苛性ソーダの添加量は0~2モルとする。

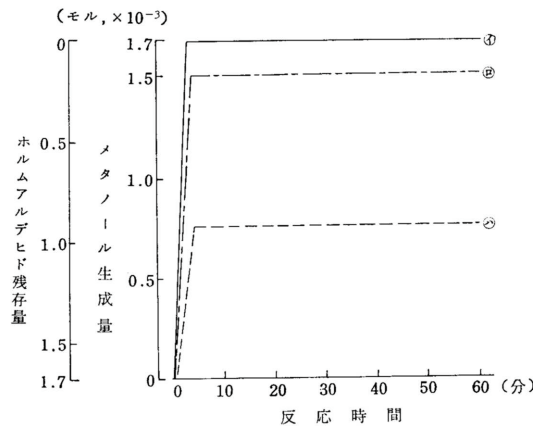
ホルムアルデヒド水溶液はパラホルム水溶液の蒸留により調製し、水素化ホウ素ナトリウムは第一化学薬品K.K.製の試薬をそのまま使用した。

ガスクロマトグラフは阿部ら³⁾の報告に従い、ポリジエチレングリコールサクシネートを充填剤液相として用い、第1表の条件に従って定量分析をおこなった。得られるクロマトグラムの一列を第2図に示す。

3. 結果と考察

3.1 反応時間の影響

室温で5~60分還元をおこないホルムアルデヒド残存量とメタノール生成量を測定し、還元におよぼす反応時間の影響を調べた。結果を第3図に示す。

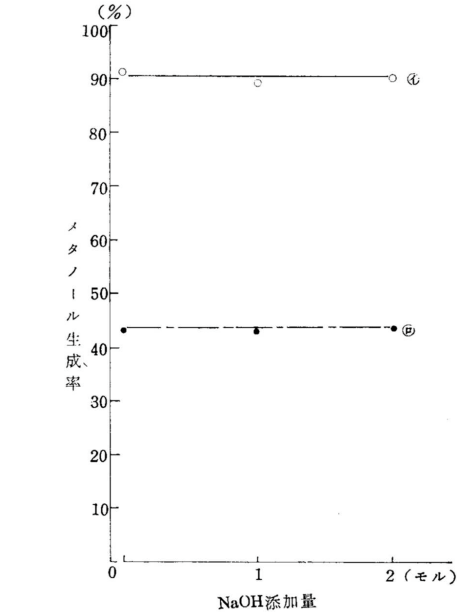


配合割合(モル比)
 $\text{HCHO} : \text{NaBH}_4 : \text{NaOH}$
 { ① 4 : 2 : 2
 ② 4 : 1 : 2
 ③ 4 : 0.5 : 1

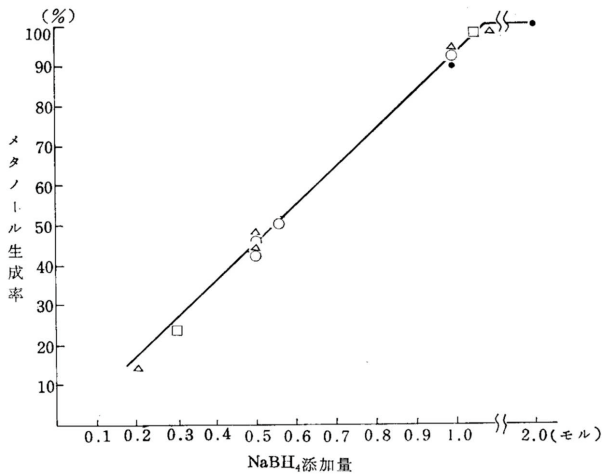
図からわかるように反応はいずれも混合後5分以内で終了しており、この還元反応は非常に速いことがわかる。またメタノール生成モル数とホルムアルデヒド残存モル数の和は、常に出発物質のホルムアルデヒドモル数に一致するので、カニツアロ反応のような副反応は起っていないと思われる。

3.2 か性ソーダ添加量の影響

室温で10分間所定量のか性ソーダを加え反応をおこなった結果を第4図に示す。図からわかるようにか性ソーダは反応に影響を与えないが、これはホルムアルデヒド含量が少なく、反応も初めのごく短時間で終了するほど速やかな性格の反応であるためと思われる。



(添加量) HCHO 4モル
NaBH₄ ① 1.0モル, ② 0.5モル
(反応条件) 室温, 10分
第4図 か性ソーダ添加量の影響



(添加量) HCHO 4モル
NaOH 0~2モル
△……0モル
□……0.1モル
(反応条件) 室温 10分
○……1.0モル
●……2.0モル
第5図 水素化ホウ素ナトリウム添加量の影響

3.3 水素化ホウ素ナトリウム添加量の影響

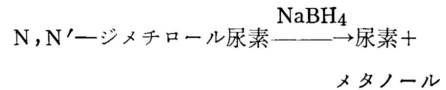
さまざまなモル比で反応をおこない水素化ホウ素ナトリウム添加量の影響について調べた結果を第5図に示す。図はか性ソーダ添加量を考慮せずに水素化ホウ素ナトリウム添加量と還元率の関係をプロットしたものであるが、完全な比例関係にありホルムアルデヒド4モルに対し1.1モルすなわち前述の予想理論量の10%増しの水素化ホウ素ナトリウムを添加するとき還元率は100%となる。還元反応が2.1の反応式にしたがって起こることはあきらかであり、理論量の1割増の添加量が必要なのは水素化ホウ素ナトリウムが一部水中で分解するためであろう。

水素化ホウ素ナトリウムによるカルボニル化合物の還元率はアニスアルデヒドで96%⁴⁾、アセトニルアセトンで86%⁴⁾というように一般に100%に達し難いが、本実験の場合には、希薄溶液であること、カルボニル化合物のなかでも最も構造の簡単なものなので立体障害がないことなどのために高い還元率を示すものと思われる。

3.4 妨害物質の影響

この測定法をホルムアルデヒド系樹脂に応用することを想定し、ユリア樹脂初期縮合物であるN,N'-ジメチロール尿素(DMU)とフェノール樹脂初期縮合物であるサリゲニン(0-メチロールフェノール)について水素化ホウ素ナトリウムによる還元をおこなった。

その結果、DMUからガスクロマトグラフでメタノールに一致するピークが認められた。念のため尿素について還元をおこなってみたが、メタノールの生成は認められなかった。さらにDMUの還元溶液を薄層クロマトグラフで調べてみると、第2表に示すように尿素に一致するスポットが得られた。これらのことからDMUのメチロール基の炭素と窒素との結合がきれて下式のような反応がおこ



第2表 ジメチロール尿素分解物のTLC

試料名	N,N'-ジメチロール尿素分解物	尿素	N,N'-ジメチロール尿素
Rf	0.25	0.25	0.02

吸着剤) シリカゲル(ヤマト,リプレート 2.6cm×7.6cm)

展開剤) アセトニークロホルム-28% NH₄OH =

30 : 20 : 1 (V/V/V)

(発色) エールリッヒ試薬, 105°C-10分加熱, 黄色はん点

ったものと思われる。この炭素, 窒素は求電子性の酸素の影響でややプラスに帯電していると思われる, したがってこの間の結合は切れやすくなっており, ヒドリドイオンである水素化ホウ素ナトリウムの水素がこれを攻撃して切断するものと考えられる。なおこの時の反応条件はDMU : NaBH₄ : NaOH = 1 : 2 : 1.5のモル比で室温で15分であり, 1.3モルのメタノールが生成した。

なおサリゲニンからはメタノールの生成が認められなかった。これはサリゲニンのメチロール基の炭素の電子はベンゼン核の電子と共鳴して安定化しているためと思われる。

3.5 メタノール用ガスクロマトグラフ充填剤

水素炎イオン化検出器を用いるガスクロマトグラフ充填剤について二, 三検討した結果, ピークの形が巾広くなって高さが低くなるという欠点はあるものの, 水の不純物の影響をうけない, エタノールなど他の揮発性低分子物質との分離が非常によいという点でエチルビニルベンゼンの重合体であるポラパックQがすぐれていた。またアセチル化したポリジエチレングリコールサクシネートは, ピーク高がポラパックQの25倍になり直線に近い感じとなるが, それだけに応答の早い記録計を使う必要がある。検出限界はカラムの長さ, 温度で変動はあるがポラパックQで10ppm濃度の溶液まではかれる。

4. まとめ

希薄ホルムアルデヒド水溶液のガスクロマトグラフによる分析法を検討した結果, 水素化ホウ素ナトリウム還元でメタノールとした後, 水素炎イオン化検出器を使うガスクロマトグラフで10ppm濃度の水溶液まで分析できることがわかった。

水素化ホウ素ナトリウムによる還元は求核的2分子反応SN₂で進行し, ホルムアルデヒドモル数の約28%のモル量を添加し, 室温で5分間攪拌すると還元率100%でメタノールが生成する。この場合アルカリの添加は必要なく, 副反応も起らない。

メタノール分析用のカラム充填剤にはすぐれた分離性を示すポラパックQがよい。

N, N ジメチロール尿素は水素化ホウ素ナトリウムとの反応で尿素とメタノールに分解されるので, 被検液中のこのような物質の存在には注意が必要である。

本報告は日本化学会・日本分析化学会北海道部支1973年夏季研究発表会で発表したものである。

文献

- 1) 功力泰碩ほか: “ガスクロマトグラフィー” 第3集(化学の領域増刊49号, 南江堂), p 89 (1962)
- 2) 井口悌三ほか: 分析化学, 17巻, p 1080 (1968)
- 3) 阿部燾, 窪田実: 北林産試研究報告 No. 50 (1968)
- 4) 日本化学会編: “実験化学講座17” 丸善, p. 69 (1956)
- 5) 大熊誠一ほか: 分析化学, 22巻, p 1075 (1973)

- 林産化学部化学利用科 -

(原稿受理48.11.10)