

精密化学品の工程管理におけるホルムアルデヒド分析法

住友化学工業(株) 精密化学品研究所

田 口 敏
山 本 潔
吉 田 優 美
吉 村 千 鶴
広 瀬 崇

筑波研究所

滝 川 宏 司

Study on Methods for Determination of Formaldehyde in Synthetic Process of Fine Chemicals

Sumitomo Chemical Co., Ltd.

Fine Chemicals Research Laboratory

Satoshi TAGUCHI

Kiyoshi YAMAMOTO

Masami YOSHIDA

Chizuru YOSHIMURA

Takashi HIROSE

Tsukuba Research Laboratory

Hiroshi TAKIGAWA

Determination methods of formaldehyde in synthetic process of fine chemicals were studied. Titration, absorptiometry, gas chromatography and liquid chromatography methods were applicable, but the choice must be sure to prevent the products, which exist in samples, from degradation not to release formaldehyde.

As far as we investigated, the combination of derivatization with acetylacetone under mild conditions and absorptiometry or liquid chromatography can suppress the liberation of formaldehyde from the matrix. By this method, formaldehyde was determined sensitively and selectively.

はじめに

今日、環境に対する意識の高まりから、環境汚染物質やその疑いのあるものの話題に触れない日はないといっても過言ではない。かつてその話題の中心は、水銀やカドミウムなどの重金属やイオウ酸化物、窒素酸化物等であったが、現在は、ダイオキシン、ホルムアルデヒド(ホルマリン)、環境ホルモン類が注目されるようになってきた。我々化学メーカーは、その製品に環境汚染物質を含まないことはもちろん、その製品が使用され、廃棄される過程においても環境を汚染しないように製品開発を行っていく責任があり、さらには化学反応の課程においても、環境汚染物質の排出を抑制していく姿勢が求められる。

中でもホルムアルデヒドは、環境の面からは嫌われ者であるが、化学工業においては極めて重要な化合物であり、精密化学品の分野においても中間の工程を含めると種々の製品で利用がされており、これからも

その重要性は変わらないと考えられる。本稿では、このホルムアルデヒドを対象物質として取り上げ、合成反応工程でその挙動を解析し、収支把握をする上で必要なホルムアルデヒドの分析法について紹介したい。

精密化学品合成におけるホルムアルデヒドの利用

ホルムアルデヒドは、その反応性、価格の点から種々の化学合成に利用される。主な反応は、反応活性点を分子に導入するためのメチロール化やフェノール骨格を重合させるノボラック化、また、アミノ基の反応活性をコントロールするための保護化などである。その生成物の安定性も多様であり、pHの変動や加温で容易に分解してホルムアルデヒドを遊離するものから、ノボラック樹脂のようにかなり安定なものまで様々である。従って、一口に工程管理や収支把握の分析といっても、対象物の性質を十分に把握しておく必要がある。

第1表 ホルムアルデヒド分析法の例

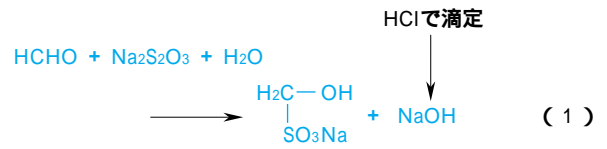
分類	分析法	分析時のpH
滴定法	亜硫酸ソーダ法	アルカリ性
	過酸化水素法	アルカリ性
	ヨウ素法	アルカリ性
	塩化アンモニウム法	アルカリ性
	ネスラー試薬法	アルカリ性
	シアン化カリウム法	酸性
	塩酸ヒドロキシルアミン法	酸性
	吸光光度法	アセチルアセトン(アンモニア)法
吸光光度法	3-メチル-3-ベンゾチアゾリノヒドラゾン法	酸性
	メチルバイオレット法	酸性
	スルファミン酸法	酸性
液体クロマトグラフ法	ジニトロフェニルヒドラジン法	酸性
その他	ガスクロマトグラフ法	-
	ポーラログラフ法	アルカリ性

ホルムアルデヒドの分析法

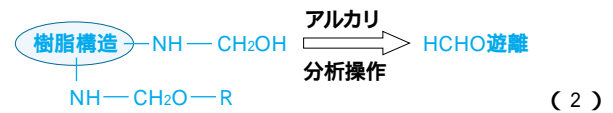
ホルムアルデヒドの分析法として知られるものは数多く、その主なものを第1表に掲げる¹⁻⁸⁾。大気や水質、土壌を分析対象とした環境分析の技術に関することは他稿に譲るとして、合成反応での工程管理、工程解析分析の立場から考えると、以下の2点に注意しなければならない。まず第1には、ホルムアルデヒドは様々な反応で利用がされているだけに、試料の形態や性質が多様である。すなわち、測定濃度は環境分析ほど低レベルを要求されないものの、測定範囲が%からppmオーダーと大きく変わることに加え、試料の水/油相による差、有機・無機夾雑物等マトリクスの存在、極端なpH域にある場合等々、ひとつの工程でも複数の種類の試料形態が存在する。第2には、工程管理分析では、簡便で迅速な分析が要求される。すなわち、分析開始から1時間以内で結果が得られること、工場等の分析室に配備される汎用性の分析機器で対応できることが望ましい。従って、これらの要求を満たすためには、個々のケースに対応して適切な分析法を選択ないし改良して適用してゆかねばならない。本稿では、筆者らが精密化学品の工業化においてホルマリンを使う工程に遭遇し、試料の特質に対応して分析法を開発してきた実例をもとに、実用的なホルマリン分析法を紹介する。

滴定法

原理は式(1)のように、亜硫酸ナトリウムとホルムアルデヒドの反応を利用し、遊離する水酸化ナトリウムを塩酸で中和滴定するもので、水溶液中のホルムアルデヒドを簡便に分析できる⁹⁾。



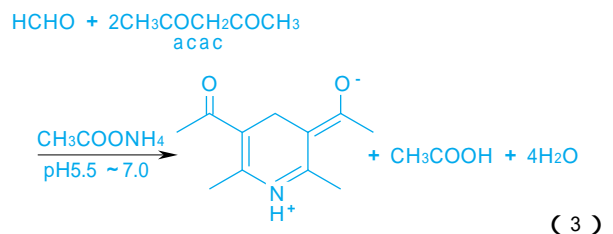
従来より、指示薬を用いる中和滴定法を、紙や繊維用途の加工樹脂のメチロール化後の遊離ホルムアルデヒドの定量に採用していたが、分析の効率化を図るために電位差滴定法による自動化を試みたところ、電位差滴定法では過大値を示す現象が見られた。検証した結果、上記の反応式にあるように、生じてくる水酸化ナトリウムのために樹脂からメチロール基が分解し(式(2))、ホルムアルデヒドが遊離して過大値を示すことがわかった。このような分析時や誘導体化時に起きる周囲の化合物からのホルムアルデヒド遊離は、本稿で扱う分析目的からすると致命的な問題となる。第1表には、筆者らが調査・検討したホルムアルデヒド分析法の、分析時や誘導体化時のpHについてもその区別を示した。



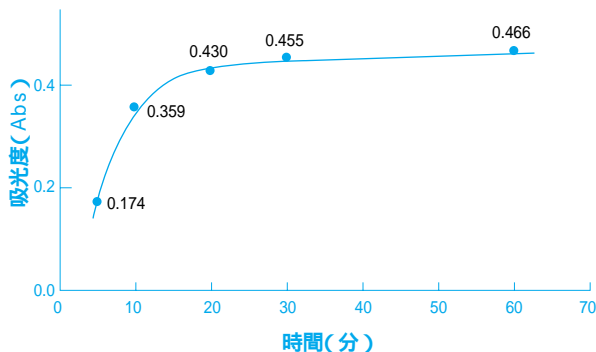
電位差滴定(自動滴定)で特に過大値を示したのは、自動ビュレットの滴下速度が遅いため分解が進んだためであった。また、同様の原因により手動で指示薬滴定を行う場合も、ビュレット操作の速度に起因する分析者間の差が見られた。このように、副反応の問題があるので、操作を素速く行う必要があり、微量分析に向かない、他にも指示薬滴定のため着色試料に適用できないなどの問題があるが、滴定器具と試薬があればどこでも短時間で分析ができる簡便な方法であるため、水溶液試料の遊離ホルムアルデヒド分析に現在も利用されている。

吸光光度法

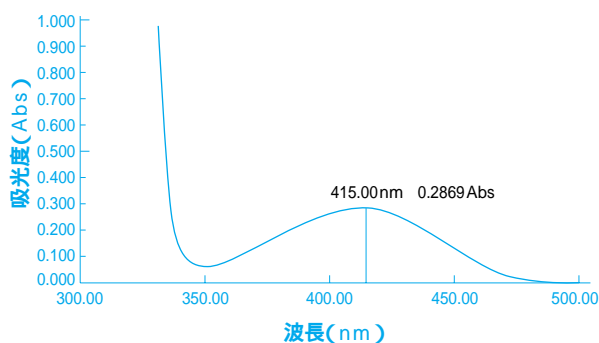
本法の原理は、ホルムアルデヒドがアンモニアの存在下、アセチルアセトン(acac)と式(3)のように反応して発色団を形成することを利用する分析方法である^{10,11)}。



第1図 アセチルアセトン誘導体化条件検討結果



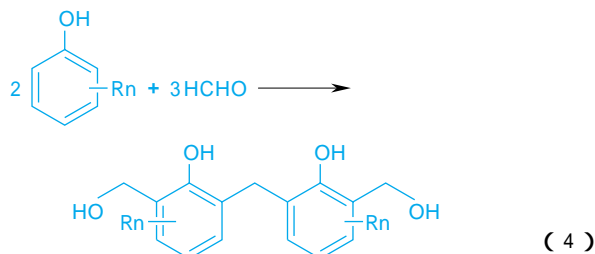
第2図 アセチルアセトン誘導体化物の吸光スペクトル



反応条件等の検討の結果、反応時間は30分で十分であり、可視領域に415nmの極大吸収を持つことを確認した。この様子を第1図、第2図に示す。滴定法と比べて分光光度計が必要となり、操作もやや複雑となるが、温和な条件で反応させるため、滴定法のようなメチロール基の分解がほとんどなく安定な分析が可能となった。また、吸光光度法であるため感度も高く、検量線を作成した0.01%まで十分な感度と直線性が確認できた。現在、紙や繊維用途の加工樹脂など水溶液試料を対象にその応用を図っている。但し、本法は吸光光度法であるため、試料自体が強く着色しているような場合は適用が困難となる。

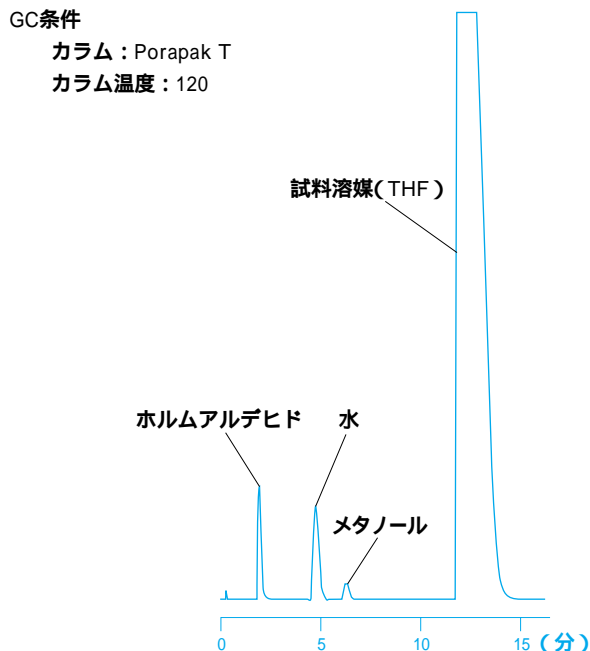
ガスクロマトグラフ(GC)法

GC法は、試料の前処理が少ない簡便な方法であるが、試料導入部でどうしても熱がかかるため、周囲の化合物が熱分解してホルムアルデヒドを生成してしまうような場合には適用できない。従って、工程管理への適用例としては、フェノール系化合物のメチロール化工程(式(4))や回収溶媒中のホルムアルデヒド分析など、工程の生成物や周囲の化合物が熱的に安定な場合に限られる。



上記反応のホルムアルデヒドの挙動を解析したときのガスクロマトグラムを第3図に示す。ホルムアルデヒドは、通常のカラム液相にはほとんど保持されず、またGCの検出器として一般的な水素炎イオン化検出器(FID)に対して感度がないため、吸着系のカラムと熱伝導度検出器(TCD)の組み合わせが用いられる。この他、試料形態が水溶液である場合や、アルコールを多量に含む場合には、水和物等を形成してGCのピーク形状が悪くなる場合があるので注意を要する。

第3図 GCによるホルムアルデヒド分析例

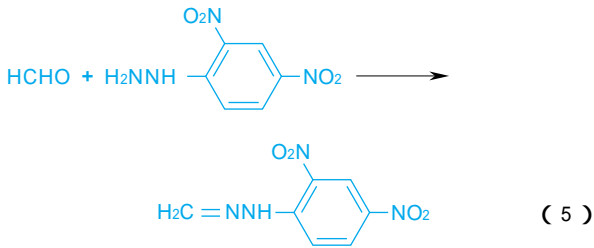


液体クロマトグラフ(LC)法

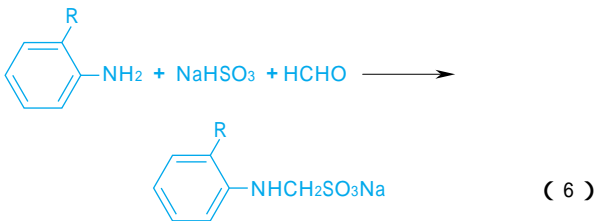
LCで分析する場合には、GCのような試料導入時の熱分解の心配がないが、ホルムアルデヒドには紫外部に有効な吸収がないので誘導体化が必要になる。従って、操作が複雑になる難点があるが、適当な誘導体化条件とLCの組み合わせで、試料の分解や他のマトリクスからの妨害を回避でき同時に高感度化を図れる利点がある。

ホルムアルデヒドのLC分析法では、誘導体化法と

して式(5)のような反応を利用する2,4-ジニトロフェニルヒドラジン(DNPH)法^(12,13)が環境分析の分野でも広く利用され、大気中のホルムアルデヒドを捕集・誘導体化する分析キットなども市販されている。



筆者らもDNPH法を、前述の加工樹脂のメチロール化や芳香族アミノ基の保護化工程(式(6))へ適用を試みたが、DNPHの誘導体化反応時間を延長するとホルムアルデヒドの分析値が高値を示す現象が観測された。



この原因は、DNPHとの反応が硫酸酸性下で行われるために(第1表参照)、工程の反応生成物が分解し、ホルムアルデヒドを遊離するためであった。このようにDNPH法は工程管理用のホルムアルデヒド分析法としては、適用範囲が限定されることがわかったため、筆者らは前述の吸光光度法で検討したアセチルアセトン誘導体化とLC法を組み合わせる方法を開発した。分析例を第4図に示したが、誘導体化物は通常の逆相LC条件で良好に分析できた。また、誘導体化物は可視領域(415nm)に吸収を持つようになるが、アセチルアセトンその他の試薬ブランクはこの領域にはほとんど吸収がないため、選択性の高い検出が可能になった。この点もDNPH法にはなかった利点として挙げることができる。本分析法の開発にあたっては、先の吸光光度法で検討したアセチルアセトン誘導体化に関する知見が有効に利用できた。その意味でも本分析法は、誘導体化と検出の原理を吸光光度法と共有しており、その派生法と見ることができる。

本法の適用は実績的にはまだ少ないが、簡便さでは滴定法や吸光光度法に劣るものの選択性や感度の面で優れており、強く着色した試料などの他、不均一な試料などに対しても有効であると考えられる。今後、複雑な工程の解析用に応用を拡げてゆきたい。

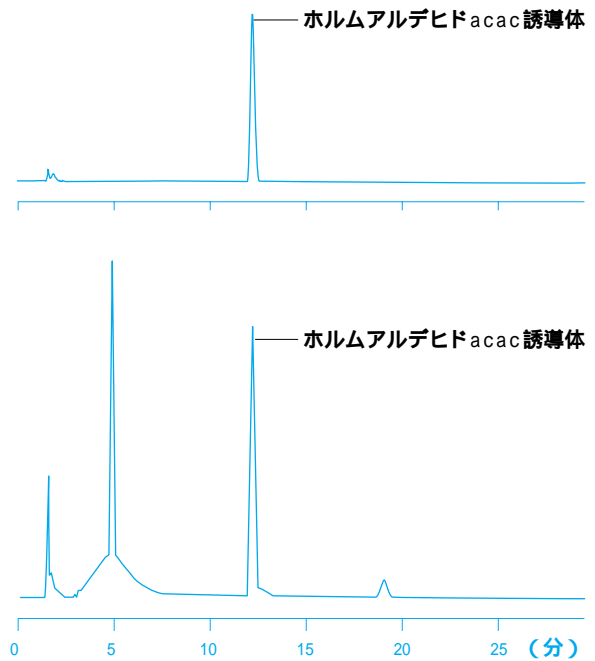
第4図 LCによるホルムアルデヒド分析例 (アセチルアセトン誘導体化法)

LC条件

カラム : L-Column ODS

移動相 : 水 / アセトニトリル(86 / 14)

検出 : 415nm(上段) 254nm(下段)



おわりに

以上、今回は、ホルムアルデヒドに焦点を当てて、筆者らが適用してきたホルムアルデヒドの分析法をいくつか紹介してきたが、世にホルムアルデヒドの分析法は極めて多く知られており、ここで紹介した方法が常に最適というわけではない。最初にも述べたように、工程管理分析でホルムアルデヒドを分析する場合には、対象試料の性質をよく知った上で方法を選択し、場合によっては改良したり、組み合わせを行うことが重要と考えられる。

環境汚染物質の分析を行うこと自体は、すぐには「環境にやさしい」ことにはつながらない。しかし、そういった化合物が、どこに、どれだけ使われ、どう消費されたのかを常知っておくことは、我々化学メーカーの責務としてみます。求められていくと考えられる。そして、こういった取り組みを通じて環境にやさしい製品を送り出してだけでなく、プロセスそのものも環境にやさしく設計できるよう、今後も研究開発に取り組んでゆきたい。

引用文献

- 1) 分析化学便覧第4版(丸善)
- 2) 高橋, 田中 : 有機工業分析(日刊工業新聞社)

- 3) 桑田 訳：官能基による有機定量分析(丸善)
- 4) 井本 他：ホルムアルデヒド(朝倉書店)
- 5) 日本工業規格：JIS L-1041
- 6) 日本工業規格：JIS K-0303
- 7) 日本工業規格：JIS K-1502
- 8) 日本工業規格：JIS K-8872
- 9) S. S. Sadtles : *Am. J. Pharm.*, 76, 84(1904)
- 10) T. Nash : *Biochem. J.*, 55, 416(1953)
- 11) T. Nash : *Nature.*, 170, 976(1953)
- 12) Shriner, R. L. ; Fuson, R. C. ; DURTIN, D. Y. :
“ The Systematic Identification of Organic
Compounds ”, P111(1956)
- 13) K. Kuwata 他 : *Anal. Chem.*, 55, 2013 - 2016
(1983)

PROFILE



田口 敏
Satoshi TAGUCHI
住友化学工業株式会社
精密化学品研究所
グループマネージャー



吉村 千鶴
Chizuru YOSHIMURA
住友化学工業株式会社
精密化学品研究所
研究員



山本 潔
Kiyoshi YAMAMOTO
住友化学工業株式会社
精密化学品研究所
主席研究員



広瀬 崇
Takashi HIROSE
住友化学工業株式会社
精密化学品研究所
研究員



吉田 優美
Masami YOSHIDA
住友化学工業株式会社
精密化学品研究所
主任研究員



滝川 宏司
Hiroshi TAKIGAWA
住友化学工業株式会社
筑波研究所
主任研究員