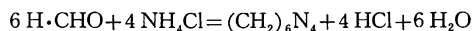


塩化アンモニウム法によるユリア樹脂 接着剤中の遊離ホルムアルデヒドの定量 (記録式自動滴定装置の応用)

松 本 庸 夫⁽¹⁾

1. ま え が き

ユリア樹脂接着剤の研究において、それに含まれる遊離ホルムアルデヒドを測定する必要がしばしばあるが、これを定量する方法としては塩酸ヒドロオキシルアミン法、亜硫酸ソーダ法、シアン化カリ法、塩化アンモニウム法などがある。このうち塩化アンモニウム法はホルムアルデヒドと塩化アンモニウムとの接触時間を 20 分以上とれば接触時間による分析値の変化がない点が特色とされ、岩塚³⁾、藤井²⁾ らによって推奨されている。この方法の原理は、遊離ホルムアルデヒドと塩化アンモニウムが反応してヘキサメチレンテトラミンを作り、同時に塩酸を遊離する反応、すなわち、



を応用したものであり、あらかじめ水酸化ナトリウムを遊離する塩酸に対して過剰に入れておき、この過剰の分を塩酸で滴定するものである。したがって、実際には NH_4Cl と NaOH を加えて生成するアンモニアとホルムアルデヒドを反応させ (ヘキサメチレンテトラミンの生成)、残留アンモニアを塩酸で滴定することになる。指示薬としては普通 B. T. B. (Bromthymol blue) が用いられ、青から緑に変わった点を終末点とするが、この変色が不明確で終末点を判定し難く、この方法の欠点とされている。そこで、この滴定終点が判定し難いために起こる滴定誤差を少なくするため、記録式自動滴定装置 (平沼産業 K. K. 製、RAT-1 型) によって測定したところ、簡単に、しかも広い濃度範囲にわたって正確な数値が得られたので、その概要を報告する。なお、この自動滴定装置の概要は三宅⁴⁾ によって記述されている。

この報告をとりまとめるにあたり、適切な助言をいただいた材質改良研究室高木 純技官および同研究室の方々に深く感謝いたします。

2. 滴定条件の検討

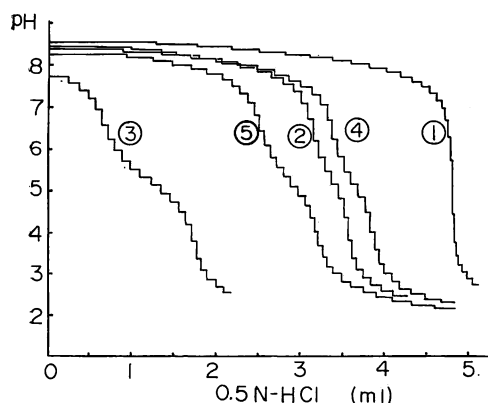
2.1 滴定曲線

この方法でユリア樹脂中の遊離ホルムアルデヒド (free $\text{H} \cdot \text{CHO}$) を定量する場合、反応液のアルカリ度が高いと、ユリアーホルムアルデヒド初期縮合物のメチロール基が分解して $\text{H} \cdot \text{CHO}$ として定量されるため、試料液と塩化アンモニウムおよび水酸化ナトリウムを反応させる際の試薬の混合割合が問題となる。これを文献により調べてみると、Table 1 のようである。岩塚³⁾は塩化アンモニウムと水酸化ナトリウムの量比を、約 0.2 g の $\text{H} \cdot \text{CHO}$ を含む液に対し 15% NH_4Cl 20 ml, 0.5 N- NaOH 20 ml とすればメチロール基の分解は抑えられ、良好な結果が得られると報告しているので、ここでは岩塚の量比にした

(1) 木材部材質改良材質改良研究室・主任研究官

Table 1. 文献にみられる試薬混合比の比較
Comparisons of mixing ratio of chemicals found in references
in ammonium chloride method

著者 Author 混合割合 Mixing ratio	BÜCHI, J. ¹⁾	藤 井 ²⁾	岩 塚 ³⁾	JIS K6801 ⁴⁾	滴定記録 Recording autotitrator
H·CHO (g)	0.5 (25 ml)	0.2 (50 ml)	0.2	0.3 (50 ml)	0.02~0.08 (20ml)
NH ₄ Cl (g)	1.5 (Solid)	1.0 (10 ml)	3.0 (20 ml)	1.0 (10 ml)	0.75 (5ml)
NaOH (g)	1.0 (25 ml)	0.4 (10 ml)	0.4 (20 ml)	0.4 (10 ml)	0.1 (5ml)
全液量 (ml) Total volume	50	70		70	30
放置時間 (min) Delay time	90	30	20	30	20
NaOH の消費量 (%) NaOH consumption	Near 45	Near 45	Near 45	Near 67	ca. 20~70
指示薬 Indicator	B. T. B.	B. T. B.	B. T. B.	M.R.+M.B.	(pH=6.5)



- ① ブランクテスト Blank test
② H·CHO 40 mg
③ H·CHO 100 mg
④ ユリア樹脂接着剤 Urea resin adhesive
⑤ ④+H·CHO 19.3 mg

Fig. 1 滴定記録例

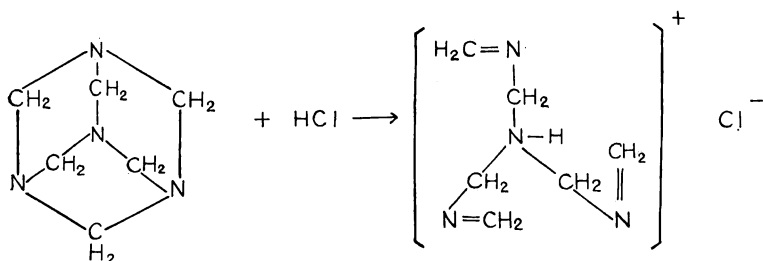
Some examples of recorded titration curve.

がい、全体を $\frac{1}{4}$ のスケールで行なった。

まずこの滴定に上記装置を応用したところ、H·CHO を含む場合の滴定記録は Fig.1 の②、③のごとくなり、第1当量点が pH 6.5 付近にあるので以後の実験では pH 6.5 の滴定量で計算することとした。

つぎに、純水 20 ml, 15% NH₄Cl 5 ml, 0.5 N-NaOH 5 ml を混合し、密栓して30分放置後上記装置を用いて 0.5 N-HCl ($f=1.041$) で滴定し、pH 6.5 の滴定量を読んでブランク滴定量を求めると Table 2 のようになり、変化係数 ($100\sigma/\bar{X}$, ただし σ は標準偏差, $\bar{X}$ は平均値) は 0.25 であった。

なお、H·CHO をふくむ滴定曲線において pH 3.8 付近にある第2当量点はヘキサメチレンテトラミンの一塩基性アミンとしての行動⁶⁾, すなわち、



によるものと思われるが、定量された $\text{H}\cdot\text{CHO}$ から算出した生成ヘキサメチレンテトラミン量と、第1当量点から第2当量点までの消費 HCl のモル比は、Table 3 にみられる B/A のようにこの実験範囲内の濃度の低いところでは1とはかなり異なっており、この点については、アミンとしての解離の問題などをふくめて別途に検討する必要がある。

Table 2. ブランク滴定量の比較
Comparison of blanc titer

薬品 Chemicals	滴定法 Method of titration	記録式自動滴定装置 Recording autotitrator		指示薬 Indicator	B.T.B. B.T.B.
Water	(ml)	20			50
15% NH_4Cl	(ml)	5			20
0.5N- NaOH	(ml)	5			20
0.5N- HCl ($f=1.041$) 滴 定 量 Titer (ml)	X_1	4.78	(6.5)* ¹	19.25	(6.9)* ²
	X_2	4.77	(6.5)	19.20	(6.7)
	X_3	4.80	(6.5)	19.34	(6.2)
	X_4	4.78	(6.5)	19.30	(6.5)
	X_5	4.76	(6.5)	18.97	(7.0)
	X_6	4.78	(6.5)	19.00	(6.9)
	$\bar{X}$	4.78		19.17	
変 化 係 数 Coefficient of variation ($100\sigma/\bar{X}$)		0.25		0.81	

*¹ 滴定量を読みとった第1当量点の pH

pH value at the 1st equivalent point at which the titers are read.

*² 滴定終了液の pH (ガラス電極 pH メーター)

pH value of mixture after titration measured by glass electrode pH meter.

つぎに純水 50 ml, 15% NH_4Cl 20 ml, 0.5 N- NaOH 20 ml を混合し, 30 分後に B.T.B. を指示薬とし, 注意深く対照液の色と比較しながら, 0.5 N- HCl で滴定する常法によるブランクテストを6回くりかえした結果を, Table 2 にあわせて示した。このブランク滴定量の変化係数は 0.81, 滴定終了後の被験液の pH は 6.2~7.0 であり, 滴定記録から読みとる方法に比し誤差が大きいことがわかる。

2.2 $\text{H}\cdot\text{CHO}$ と NH_4Cl の接触時間 (放置時間)

$\text{H}\cdot\text{CHO}$ を含む液に NH_4Cl と NaOH を加えてから滴定を開始するまでの放置時間について, 文献では20分, 30分, 90分などがあり, 岩塚³⁾は20分以上放置すれば一定の結果を与えるとしている。そこで, ホルマリンの200倍希釈液 (0.1 N- NaOH で中和したもの) 20 ml を 15% NH_4Cl 5 ml に加え, これに 0.5 N- NaOH 5 ml を加え, 密栓して 0, 5, 10, 20, 30 および 70 分放置後, 0.5 N- HCl で滴定し, 記録上の pH 6.5 の第1当量点の滴定量から次式によりホルムアルデヒド量を計算した結果を Fig. 2 に示した。これによると混合してただちに滴定を始めると $\text{H}\cdot\text{CHO}$ 量の約 90%, 10 分後では 98~99% の測定値を示し, 20 分以上放置すれば一定値を示すことが確認されたので, 放置時間は20~30分とした。

$$\text{H}\cdot\text{CHO} = (\text{ブランク滴定量} - \text{試料滴定量}) \times f \times 22.5(\text{mg})$$

ただし, 滴定量の単位は ml, f は 0.5 N- HCl の力価

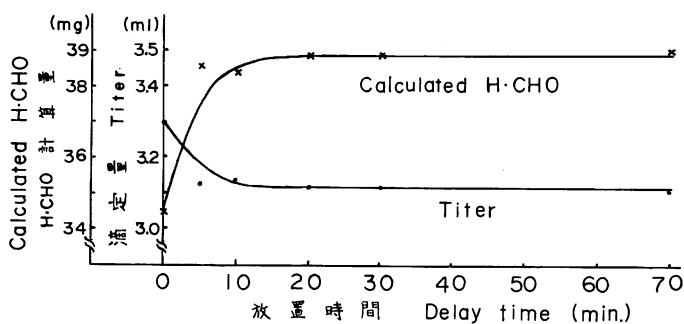


Fig. 2 放置時間の滴定量におよぼす影響
Effect of delay time on titer.

2.3 適用濃度範囲

試薬1級のホルマリンを希釈し、2.2の試料と同様に中和してH·CHO濃度20.0mg/1ml(ヨード法にて定量)とした液0.5~5mlをふくむ試験液20mlを15% NH_4Cl 5mlに注加し、さらに0.5N-NaOH 5mlを加え、ただちに密栓して20分放置後、0.5N-HClで自動滴定装置によって滴定してH·CHOを計算した結果を、Table 3およびFig. 3に示した。この結果からみると希釈ホルマリン量1~4mlの範囲で直線関係を示している。ここで、本法による値がヨード法より計算した値に比し2~3%低い値になっているが、ヨード法がいく分高い値を示すとの報告³⁾もあり、塩化アンモニウム法により定量する限りにおいては、滴定記録方式によればFig. 3で直線にのる範囲、すなわち20~80mg H·CHO/20ml試料、換言すれば加えたNaOHの消費量が約20~70%の範囲で満足すべき結果が得られるものと思われる。

Table 3. ホルムアルデヒド濃度を変えた場合の滴定結果
Results of titration with different concentration of formaldehyde

試料液 20 ml 中の希釈ホル マリン*の量 Volume of diluted formalin in 20ml sample solution (ml)	滴 定 量 Titer (ml)	NaOH消費 NaOH consumption (%)	H·CHO量 Estimated formaldehyde (mg)	生成したヘキサ メチレンテ トラミンの計 算量 Calculated hexamethylen tetramine ($\times 10^{-3}$ mol) (A)	第1→第2当量 点に要したHCl Consumed HCl from the 1st to the 2nd equiva- lent point ($\times 10^{-3}$ mol) (B)	$\frac{(B)}{(A)}$
0	4.78	(Blanc test)	0	—	—	
0.5	4.35	9	10.07	0.056	0.088	1.57
1.0	3.91	18	19.7	0.110	0.143	1.30
2.0	3.12	35	38.9	0.216	0.234	1.08
3.0	2.27	53	58.8	0.327	0.348	1.06
4.0	1.47	69	77.6	0.431	0.432	1.00
5.0	0.66	86	96.5	0.536	0.557	1.04

* 希釈ホルマリン：ヨードメトリーによれば1ml中にH·CHO 20.0mgをふくむ。

The diluted formalin contains 20.0mg of H·CHO in 1ml, and the concentration is checked up by iodometry.

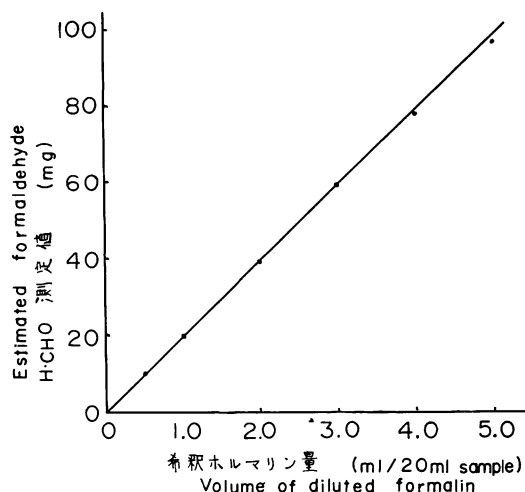


Fig. 3 ホルムアルデヒド濃度と測定値の関係

Formaldehyde concentration *vs.* estimated formaldehyde (Diluted formalin contains 20 mg of H·CHO in 1 ml solution, and the concentration is checked up by iodometry).

3. ユリア樹脂接着剤への応用

この方法をユリア樹脂接着剤中の free H·CHO の定量に応用する場合、まず接着剤約 10 g を正確にはかり取り、水約 100 ml を加えて攪拌し、もし必要ならば（一般にユリア樹脂接着剤は合成後縮合反応を抑えるために Na_2CO_3 などでも中和してある）0.1 N-HCl、または 0.1 N-NaOH で中和（B.T.B.試験紙）したのち正確に 200 ml (Vml) に希釈する。つぎにこの試料液 20 ml (v ml) を 15% NH_4Cl 5 ml に注加し、手早く 0.5 N-NaOH 5 ml を加え、ただちに密栓して 20~30 分放置後、記録式自動滴定装置によって 0.5 N-HCl で滴定する。滴定曲線の 1 例を Fig. 1 の④に示す。この場合の H·CHO 含有量は上記試料液 20 ml 中 33.5 mg と算出された。さらに、試料液中に free H·CHO と共存するユリアーホルムアルデヒド初期縮合物が定量値におよぼす影響をみるため、同じ試料液に H·CHO 19.3 mg (ヨード法) を含むホルマリン希釈液 1 ml を追加して、同様に滴定したものが Fig. 1 の⑤であり、H·CHO は 52.6 mg, 差 19.1 mg と算出され、また上記ホルマリン希釈液 2 ml を追加したものは 71.5 mg, 差 38.0 mg であり、初期縮合物の妨害作用はみられず、ほぼ満足すべき結果を示した。以上の手順によれば接着剤中の free H·CHO は次式により算出される。

$$\text{Free H·CHO} = \frac{(\text{ブランク滴定量} - \text{試料の滴定量}) \times f \times 0.0225 \times V/v}{\text{樹脂採取量 (g)}} \times 100(\%)$$

ただし、滴定量の単位は ml, f は 0.5 N-HCl の力価, V は希釈した量（ここでは 200 ml）, v は滴定に用いた希釈試料液の量（ここでは 20 ml）

つぎに、free H·CHO 0.5~4 % をふくむユリア樹脂接着剤数種についてこの方法を適用し、滴定を 2 回ずつくりかえしたときの結果を Table 4 に示す。この際の 2 滴定量間の差は 0.02 ml 以下であり、これは樹脂の H·CHO 含有量に換算して約 0.04 % (樹脂採取量 10 g の場合) に相当する。しかし、H·CHO

含有量が約 1.5 % 以下の場合には滴定試料液の濃度が、2.3 で述べた濃度範囲より小さくなり、その上滴定誤差の割合が大きくなるので、最初に採取する樹脂量を多くする必要がある。また、自動滴定装置を用いず B.T.B. 指示薬による場合でも、終末点近くで滴定量と pH を数点測定し、pH 6.5 の点を読みとることによって精度を高めることができる。

Table 4. ユリア樹脂接着剤中の遊離ホルムアルデヒドの測定例

Some examples of determined free formaldehyde in
urea resin adhesives

接着剤番号 Adhesive No.	記録式自動滴定装置 Recording autotitrator				指示薬 Indicator B.T.B.		
	接着剤中の H·CHO 量 Estimated H·CHO content in adhesives (%)			滴定試料液中の大概 の H·CHO 量 Approximate H·CHO content in 20 ml sample solution (mg)	接着剤中の H·CHO 量 Estimated H·CHO content in adhesives (%)		
	X_1	X_2	$\frac{ X_1 - X_2 \times 100}{\bar{X}}$		X_1	X_2	$\frac{ X_1 - X_2 \times 100}{\bar{X}}$
1	4.17	4.13	0.97	40	3.98	4.14	3.94
2	4.08	4.04	0.99	40	4.02	3.97	1.25
3	3.15	3.11	1.28	30			
4	3.07	3.07	0	30			
5	2.58	2.62	1.53	25			
6	1.91	1.89	1.05	20			
7	1.45	1.47	1.37	15			
8	0.77	0.77	0	8			
9	0.51	0.49	4.00	5			
10					4.05	4.23	4.36
11					3.83	3.92	2.32
12					3.80	3.82	0.53
13					3.60	3.44	4.54
Ave.			1.24				2.82

比較のため B.T.B. 指示薬を用いて 2 回ずつ滴定した結果を、Table 4 にあわせて示した。この場合、各平均値に対する 2 数値の差の割合 ($|X_1 - X_2| \times 100 / \bar{X}$) の平均値は 2.8 % である。これに対し、記録式自動滴定装置によって測定した場合、供試試料の中に H·CHO の少ない、したがって相対誤差は大きく算出される樹脂をふくむにもかかわらず、上記の値は 1.24 % であり、指示薬による方法に比較してかなり小さい値を示している。

4. 摘 要

ユリア樹脂接着剤の研究において、それに含まれる free H·CHO を測定する必要がしばしばあるが、これを塩化アンモニウム法で行なう場合、指示薬 (B.T.B.) の終末点近くでの変色が不明確なために誤差が大きくなりやすく、色を対照液と比較する際には細心の注意が要求される。しかし、記録式自動滴定装置を用いることによって滴定の精度が上がり、そのため広い濃度範囲にわたって簡単に定量することができる。

文 献

- 1) BÜCHI, J. (Refer to "WALKER, J.F.): Formaldehyde, Reinhold Publishing Co., New York, pp. 386~387, (1953)"
- 2) 藤井賢三・根来春雄: 高分子実験学講座, **11**, 共立出版, pp. 88~91, (1961)
- 3) 岩塚新平: 尿素樹脂液中のホルムアルデヒドの定量について, 樹脂加工, **1**, 9, pp.25~28, 45, (1952)
- 4) 三宅信午: 基礎分析化学講座 **30**, 共立出版, pp. 26~28, (1965)
- 5) 日本工業規格, ユリア樹脂木材接着剤, JIS K 6801—1966
- 6) WALKER, J.F.: Formaldehyde, Reinhold Publishing Co., New York, pp. 404~407, (1953)

**Free Formaldehyde Determination in Urea Resin
Adhesives by Ammonium Chloride Method
(An application of "Recording autotitrator")**

Tsuneo MATSUMOTO

(Résumé)

In the determination of free formaldehyde in urea resin adhesives by the ammonium chloride method, the color change of indicator B.T.B. (Bromthymol blue) near the end point is so indistinct that a titration error can not be avoided in spite of the highest caution. In order to diminish the titration error and to simplify the titration, a "Recording autotitrator (made by Hiranuma-sangyo Co., Type RAT-1)" is used. In titration curves shown in Fig. 1, the first equivalent point is found at pH about 6.5 and basing on the titer at this point, the formaldehyde content is calculated accurately.

Analytical procedure is as follows:

Ten grams of neutralized urea resin adhesive is diluted with water to 200 milliliters (V ml), then 20 milliliters (v ml) of the urea resin solution is mixed with 5 milliliters of 15% NH_4Cl and 5 milliliters of 0.5 N-NaOH and the mixture is plugged tightly; then, after 20~30 minutes, it is titrated with 0.5 N-HCl by the "Recording autotitrator". The free formaldehyde content in the adhesive is calculated with the following formula:

$$\text{Free H}\cdot\text{CHO} = \frac{(\text{Blanc titer} - \text{sample titer}) \times f \times 0.0225 \times V/v}{\text{Weight of urea resin adhesive}} \times 100(\%)$$

Unit of titer: milliliter

f : Factor of 0.5 N-HCl

V/v : Volume ratio between total sample solution and titrated sample solution.