サブリマトグラフィーによるメラミン、メラム及びメレムの分離

斎 藤 貞 一*

(1977 年 10 月 26 日受理)

メラミンの脱アンモニア縮合物であるメラム、メレムは水及び他の溶媒に難溶性な物質で、その単離や定量は困難であるが、 $(10^{-3}\sim 10^{-4})\text{mmHg}$ の減圧で融点以下の温度 (300°C) で加熱した場合分解することなく昇華するので、サブリマトグラフィー¹⁾²⁾ によって分離を行った。

まず垂直型昇華装置により、それぞれの VCP³⁾⁴⁾ (vacuum condensing point) を測定し、次に精製メラミン中に微量のメラム、メレムを混入した混合試料について分離性を検討した。これら三成分はいずれも紫外部に強い吸収を有するので、分離された凝縮帯を紫外吸収スペクトルによって確認した結果、本法によって良く分離されることが分かった。

アンモニア加圧法によってジシアンジアミドより製造された工業用 2 号メラミン (純度 93% 以上) には多少のメラム、メレム及びアンメリンが混在しているので、それぞれ異なる 4 社の製品について本法により分離を試みた。その結果少量 (50mg) の試料を用いて短時間 (30 分) でメラミン中のこれら三つの不純物を分離確認することができた。又不純物同士のおおよその比較量が分かったので、本法が 2 号メラミンの品質判定の一助になることが分かった。

1 緒 言

既報¹⁰⁾のように、サブリマトグラフィーは昇華性物質を VCP の差を利用して、温度こう配を有するガラス管内に凝縮させる一種の分別蒸留である。先にメラミンの加水分解物とみなされるアンメリン、アンメリド及びシアスル酸のサブリマトグラフィーによる分離について報告したが、今回はメラミンの脱アンモニア縮合物と考えられるメラム及びメレムについて同様な研究を行った。

メラム及びメレムはジシアンジアミド⁵⁾ やメラミン⁶⁾ を $(250\sim 500)^{\circ}\text{C}$ で溶融分解して生成するもので、次のような構造式⁷⁾ が与えられている。

又これらは極めて難溶性の物質で、その単離や定量は困難であるが、これらの混在している物質を微量溶解した水溶液は紫外部に強い吸収を有しており、陽イオン交換樹脂アンバーライト IR-112 によるクロマトグラフィーでメレムは 0.5N の、メラムは 2N 塩酸溶離液中に分離検出することができる⁸⁾。これらを使用して滝本⁸⁾は単離することに成功した。更に滝本⁸⁾はメラミン、アンメリンを含む 4 成分系試料につき、0.1N 塩酸酸性溶液で 220, 230, 250, 260nm の 4 点の吸光度を測定し、4 元連立方程式を用いて各成分を求めている。

メラミンの製造法にはジシアンジアミドの液体アンモニア溶液をオートクレープに圧入し、加温して反応させるアンモニア加圧法がある。この方法で製造された粗製メラミン (2 号メラミン) の中には少量のメラム、メレム及びアンメリンが不純物として混在している。これらは用途によってメラミン製品の品質に悪い影響を及ぼす

* 上智大学理工学部：東京都千代田区紀尾井町 7

ことが知られている。そこであらかじめメラミン中のこうした不純物の存在や、おおよその存在量を知ることが必要である。このような場合、既報¹⁰⁾の経験よりサブリマトグラフィーによる分離が有効な手段であると考えられたので、上述の混合物の分離を試みた。

まず、ジシアンジアミドより合成精製したメラム、メレムについて VCP を測定した。次に、既報¹⁰⁾で精製した高純度メラミンに、メラム、メレムを微量混入した混合試料を作り、これについて分離性を検討した。分離されたおのおのの成分は紫外吸収スペクトルによって確認した結果、よく分離したことが分かった。

上述と同様な方法で、市販の粗製メラミン（2号メラミン）の4種（いずれも異なるメーカーのもの）について分離を行った。その結果、メラミン中の不純物としてのアンメリン、メラム及びメレムを分離し確認することができ、凝縮帯の状態よりそのおおよその量的関係も判断することができた。

2 装置及び試薬

2.1 装置

2.1.1 垂直型昇華装置 既報⁹⁾と同じものを用い、VCP の測定に使用した。

2.1.2 水平型昇華装置 既報¹⁰⁾と同じものを用い、分離用に使用した。

2.2 試 薬

2.2.1 メラム及びメレムの調製 ジシアンジアミドから次のような方法で合成した。

2.2.2 メラム及びメレムの 紫外吸収 スペクトル

メラムの 5 µg/ml 及びメレムの 4 µg/ml を含む 0.5N 塩酸性水溶液、0.5N 水酸化ナトリウムアルカリ性水溶液及び中性水溶液について紫外吸収スペクトルを調べた。これらの結果を Fig. 1, Fig. 2 に示した。

Fig. 1 UV absorption spectrum for melam

(a) 0.5 N HCl solution; (b) Distilled water as solvent; (c) 0.5 N NaOH solution; Concentration of each solution: 5 µg/ml

Fig. 2 UV absorption spectrum for meleam

(a) 0.5 N HCl solution; (b) Distilled water as solvent; (c) 0.5 N NaOH solution; Concentration of each solution: 4 µg/ml

測定に用いた分光計は日立 624 型自記分光光度計で、セルは 10 mm の石英製を用いた。

3 実験結果と考察

3.1 垂直型昇華装置によるメラム及びメレムの VCP 測定

既報¹⁰⁾と同様の方法で行った。試料は 30mg 使用し、真空度は 3×10^{-2} mmHg で、加熱温度は 310°C である。その結果次のような値が得られた。

メラム	245°C
メレム	252°C

なお、メラミンの VCP は既報¹⁰⁾と同じく 190°C である。

3.2 メラム 15 mg とメレム 15 mg の二成分混合試料の分離

既報¹⁰⁾と同様な方法で水平型昇華装置により分離を行った。真空度は 3×10^{-2} mmHg で加熱炉の温度は 320°C 一定にして 30 分間行った。分離結果を Fig. 3 に示した。

Fig. 3 の a 及び b のそれぞれを紫外吸収スペクトルで調べた結果、a はメラム、b はメレムであることが確認された。a と b は完全に分離されたことが分かった。試料室の未昇華物はメレムとメラムの混合物であることが分かった。

Fig. 3 Sublimatographic pattern

a : Melam; b : Melem; G : Glass wool

しかし未昇華物の中に、メラム以外の縮合物で溶媒にほとんど溶けない物質が混在していることが考えられるので、新たに試料 100mg (A社)、真空度 3.5×10^{-2} mmHg、加熱温度 310°C で 6 時間加熱を続けた。この結果の未昇華物は 3.2mg (3.2%) であった。このものは上記の溶媒に溶けないので紫外吸収スペクトルによる確認はできなかったが、メレムの縮合物であるトリシアノメラミン ($\text{H}_3\text{C}_6\text{N}_9$) かメロン ($\text{H}_3\text{C}_6\text{N}_9$)_n であると思われる。

3.3 粗製メラミン (2号メラミン) 4種の比較

市販の粗製メラミン 4 種 (いずれも異なるメーカーの

Fig. 4 Sublimatographic pattern

a : Melamine; b : Melem; c : Ammerine; d : Melem;
G : Glass wool

もの) について同様な実験を行った。各試料量 50mg、真空度は 3.5×10^{-2} mmHg で、加熱炉の温度は 310°C 一定にして 30 分間加熱した結果を Fig. 4 (A)~(D) に示した。分離された各凝縮帯を紫外吸収スペクトルで調べた結果、a はメラミン、b はメラム、b+c はメラムとアンメリンの混合物、d はメレムであった。(D) の b+c の凝縮帯にはアンメリンが比較的多く入っていた。試料室にある未昇華物は (A)~(D) の 4 種ともメレムであった。

4 結 言

メラミンの VCP はメラム、メレムに比べてかなり低く、昇華量も大きいので、これら三者の混合物からメラミンを分離することは容易であった。メラムとメレムの VCP は近接しているが、メレムの昇華速度がメラムに比べて小さく、凝縮帯の長さも短いので分離が可能であった。サブリマトグラフィーによる分離は、前処理など複雑な操作が不要なこと、少量の試料を用いて短時間に結果が得られるなどの優れた諸点があるので、製造現場における品質のチェックや、メラミン製品製造の際の原料メラミンのチェックなどに十分使用できるものと考ええる。

終わりに、本実験に協力いただいた電気化学工業(株)中央研究所、遠藤勝久氏に感謝します。

文 献

- 1) 柴田栄一、斎藤真一：日化，**80**，604 (1959)。
- 2) 日本化学会編：“実験化学講座”，続 2，p. 76 (1967)，(丸善)。
- 3) 柴田栄一、斎藤真一：日化，**80**，606 (1959)。
- 4) 吉村 清：本誌，**11**，400 (1962)。
- 5) H. May : *J. Appl. Chem.*, **9**，340 (1959)。
- 6) 倉林正弘，柳谷康新：工化，**62**，1872 (1959)。
- 7) 滝本雅祥，横山忠夫，沢田 昌，山下素治：日化，**66**，793 (1963)。
- 8) 滝本雅祥：工化，**64**，1452 (1961)。
- 9) 斎藤真一，田中龍彦，吉森孝良：本誌，**22**，1461 (1973)。
- 10) 斎藤真一：同上，**27**，321 (1978)。

☆

Sublimatographic analysis; Sublimatographic separation of melamine, melam and melem.
Shinichi SAITO (Faculty of Science and Technology, Sophia University, 7, Kioi-cho, Chiyoda-ku, Tokyo)

The sublimatographic separation of melam, melem and melamine in the commercial grade No. 2 melamine (purity over 93%) was carried out. First, VCP's for all compounds involved were measured individually on a vertical sublimation apparatus under the vacuum of 3×10^{-2} mmHg at 310°C : the measured values were as follows.

Melamine : 190°C
 Melam : 245°C
 Melem : 252°C

Next, mixtures of these compounds were separated on a horizontal sublimation apparatus. Compound deposited on each fraction was checked by UV spectrophotometric methods. (1) A two component mixture consisting of 15mg each of melam and melem was separated under 3×10^{-2} mmHg, by heating the sample for 30 minutes at 320°C. Melem and melam condensed in separated zones. The material which remained at point a+b is the mixture which did not sublime. (2) Four samples of commercial grade No. 2 melamine, all from different manufacturers, were subjected to separation by sublimatography.

The sample (50 mg) was separated under 3.5×10^{-2} mmHg by heating the sample for approximately 30 minutes at 310°C. Melamine, melam, ammerine and melem condensed in separated zones.

(Received Oct. 26, 1977)

Keywords

Melam
 Melamine
 Melem
 Sublimatographic separation
 Sublimatography

ジチゾン-2,2'-ジピリジルによる亜鉛(II) とカドミウム(II) の 協同抽出分離

赤岩 英夫, 川本 博, 小倉 和子, 小西 真*

(1978 年 1 月 27 日受理)

金属抽出分析における協同効果の応用例として, カドミウム(II)-ジチゾン錯体抽出に対する中性塩基による協同効果を検討するとともにカドミウム(II) の亜鉛(II) からの分離を試み好結果を得た. ジチゾン($\text{H}_2\text{Dz}=0.002\%$)-2,2'-ジピリジル(dipy=0.1 M) の四塩化炭素溶液で, pH 5.0 の 0.1 M の塩化ナトリウム溶液から抽出すれば, カドミウム(II) を亜鉛(II) から完全に分離できる. 抽出錯体の組成は $\text{Cd}(\text{HDz})_2(\text{dipy})$ であり, 亜鉛(II)-ジチゾン錯体抽出に対しては 2,2'-ジピリジルがマスキング剤として作用することが分かった.

1 緒 言

ジチゾン(3-メルカプト-1,5-ジフェニルホルマゼン= H_2Dz) による亜鉛(II) とカドミウム(II) の抽出光度定量法はよく知られているが¹⁾, これら二つの金属元素が共存すると両元素のジチゾンによる抽出挙動が酷似しているため, それぞれの光度定量に際しては相互に妨害し合う²⁾. 一方, マスキング剤として例えばジチオカルバミノ酢酸を用いれば, ジチゾン抽出によってカドミウム(II) などの重金属元素から亜鉛(II) のみを選択的に分離できることが報告されている³⁾. しかし亜鉛(II) 共存下でカドミウム(II) をジチゾンで選択的に抽出することは分析化学的,あるいは環境化学的に重要な意義があ

るにもかかわらず非常に困難な問題である. そこで著者らは, ジチゾン抽出における協同効果を検討し, 亜鉛(II)-ジチゾン錯体抽出ではほとんど起こらない中性塩基による協同効果がカドミウム(II)-ジチゾン錯体抽出で認められることに注目し, 協同効果試薬 (synergist) として 2,2'-ジピリジル (dipy) を用いて, ジチゾンによるカドミウム(II) の亜鉛(II) からの分離を試み好結果を得たので報告する.

2,2'-ジピリジル錯体の安定度定数は亜鉛(II)>カドミウム(II) であるので³⁾, 亜鉛(II)-ジチゾン錯体抽出に対しては 2,2'-ジピリジルが亜鉛(II) のマスキング剤として作用し, カドミウム(II)-ジチゾン錯体抽出では付加錯体形成剤として用いることができる. すなわち, 2,2'-ジピリジルはカドミウム(II) の選択的分離の目的

* 群馬大学工学部: 群馬県桐生市天神町 1-5-1