紫外吸収法によるアセトグアナミン中のモノグアニルメラミンの定量法

(昭和44年12月4日受理)

古沢源久^{*1}・武内次夫^{*2}・山田澄子^{*1}・永地嘉徳^{*3}

アセトグアナミン中の少量のモノグアニルメラミンを強酸性陽イオン交換樹脂を使用して分離したのち、紫外吸収をスペクトル測定して定量する方法を考案し、0.05%まで定量可能な操作法を確立した。試料100mgを水に溶解し、陽イオン交換樹脂Dowex 50 WX8を充てんしたカラム(0.8φ×15cm)に吸着させる。1mol/l塩酸20mlを流したのち、最初2.2mol/l塩酸250mlで展開し、アセトグアナミンなどを除去する。つぎに溶離液を3.2mol/l塩酸にきりかえ、モノグアニルメラミンを溶離させる。溶出液250mlをとり、223mμにおける吸収を測定して定量する。試料中にジシアンジアミド、メラミン、アセトグアナイド、アセトグアナミド、シアノメラミン、ジグアニルメラミンが不純物として含まれていても影響しない。

1 緒 言

アセトグアナミンの合成方法として、アセトニトリルとジシアンジアミドとを溶媒ならびに触媒の存在下で加熱する方法が行なわれている。溶媒としては2-メトキシエタノール¹⁾、メタノール²⁾、液体アンモニア³⁾等の使用が提案されており、触媒は主として水酸化カリウムが使用されている。これらの方法により合成されたアセトグアナミン中には不純物としてモノグアニルメラミンが含まれているので、この定量法が必要である。現在のところアセトグアナミン中の少量のモノグアニルメラミンの定量法を研究した報告は見当たらない。

著者らはアセトグアナミン中のモノグアニルメラミンを陽イオン交換樹脂を使用して分離し、その紫外吸収スペクトルを測定する定量法を考案したので報告する。本法により0.05%までの少量が定量可能である。

2 装置および試薬

分光光度計：日立分光光度計124型を使用した。石英セルは10mmの厚さのものを使用した。ただし、図2、3の場合には5mmの厚さのものを使用した。

イオン交換カラム：樹脂は強酸性陽イオン交換樹脂、Dowex 50 WX8、100~200メッシュのものを使用した。樹脂をアセトンで洗浄した後、水洗し、内径8.0mmのジャケット管付クロマトグラフ管に15cmの長さ充填した。さらにこれを6mol/l塩酸、水で洗浄して使用した。

モノグアニルメラミン塩酸塩：ピリジン40%とニトロベンゼン60%との混合溶媒に塩化水素を飽和させ、110℃で塩化水素ガスを通じながらジシアンジアミドを少量ずつ添加して合成した⁴⁾。約50℃まで冷却して、析出した結晶を分離し、メチルエチルケトンで洗浄した。1mol/l塩酸中に加熱溶解し、冷却して析出した結晶を分離した。これを水に加熱溶解し、活性炭処理を行ない、3回再結晶を行なって精製した。

アセトグアナミン：2-メトキシエタノールを溶媒として使用し、水酸化カリウムを触媒として、ジシアンジアミドとアセトニトリルから合成した¹⁾。これを水を溶媒として8回再結晶により精製した。

塩酸：市販特級品を使用した。

メラミン：市販品を水を溶媒として、再結晶をくりかえして精製した。

アセトグアナイド：アセトグアナミン25gを水100mlに溶解し、水酸化カリウム50gを加えて、90分間沸騰状態で加熱して合成した⁵⁾。硫酸で中和した後、析出した結晶を分離し、水から3回再結晶を行なって精製した。

アセトグアナミド塩酸塩：アセトグアナミン50gを200mlの濃硫酸中に加熱溶解し、150℃で3時間加熱して合成した⁶⁾。冷却後エタノール中に注ぎ、1週間放置した。生成した沈殿を分離し、水に溶解した。塩化バリウムを加えて硫酸イオンを除去し、過剰のバリウムイオンは陽イオン交換樹脂で除去した。このようにして得られた水溶液を濃縮し、冷却して析出した結晶を分離した。

ジグアニルメラミン硫酸塩：フェノールにジシアンジアミドを溶解し、120℃で塩化水素を通じて合成した⁴⁾。メチルエチルケトンで希釈した後沈殿をろ過した。これを乾燥後熱水に溶解し、アンモニア水で中和して生成した沈殿を除去した。ろ液に塩化第二銅とアンモニア水を加えて、ジグアニルメラミンを銅塩として沈殿させて分離した。これを塩酸に溶解し、アンモニア水を加えて再沈殿させた後、硫酸を加えて、硫酸塩の沈殿を生成させた。これを水を溶媒として活性炭処理と再結晶により精製した。

3 定 量 法

試料約100mgを正確にはかりとり、約30mlの水に溶解する。これをカラムに流し吸着させる。水洗後1.0mol/l塩酸を20ml流す。最初アセトグアナミンなどを除去するために、2.2mol/l塩酸で溶離を行ない、溶出液量が250mlになるまでつづける。次に溶離液を3.2mol/l塩酸にきりかえ、モノグアニルメラミンを溶離させる。溶出液の流出速度は100ml/hrよりあまり速くならないようにする。溶出液250mlを採取し、223mμにおける吸光度を測定する。検量線よりモノグアニルメラミンの含有量を求める。

*1 Motohisa FURUSAWA, Sumiko YAMADA 山梨大学工学部工学基礎教室：甲府市武田4丁目。

*2 Tsugio TAKEUCHI 名古屋大学工学部合成化学科：名古屋市千種区不老町。

*3 Yoshinori EIJI 現在 南部工業株式会社：沼津市大岡。

1) Brit. P., 642409 (1950).

2) 日特公, 昭 37-6846.

3) U. S. P., 2735850 (1956); 2792395 (1957).

4) U. S. P., 2537840 (1951).

5) M. Nencki, Ber., 9, 232 (1876).

4 基礎実験

4.1 アセトグアナミンおよびモノグアニルメラミンの吸収スペクトル

塩酸 (3.20 mol/l) を溶媒として測定したアセトグアナミンおよびモノグアニルメラミンの吸収スペクトルは図 1 に示すようであった。モノグアニルメラミンは 223 mμ に吸収の極大を示すので、この波長を測定波長とした。

図 1 アセトグアナミンおよびモノグアニルメラミンの吸収スペクトル

-----: アセトグアナミン, 3.00 g/ml, —: モノグアニルメラミン, 2.11 g/ml

4.2 モノグアニルメラミンの分離

モノグアニルメラミンを定量するためには多量に存在するアセトグアナミンからモノグアニルメラミンを分離することが必要である。この分離法として陽イオン交換樹脂を使用する方法について検討した。樹脂は強酸性陽イオン交換樹脂 Dowex 50 WX 8 の水素型で、100~200 メッシュのものを使用し、塩酸で展開してその分離条件を求めた。アセトグアナミン中には不純物としてメラミンが含まれており、塩酸で展開した場合、メラミンはアセトグアナミンとモノグアニルメラミンとの間に溶離してくるので、これとの分離もあわせて検討した。アセトグアナミン 100 mg, モノグアニルメラミン塩酸塩 2.0 mg およびメラミン 6 mg が水 25 ml に溶解している溶液を調製し、この溶液を 0.8 φ×15 cm のカラムに流し吸着させた。塩酸の濃度を種々変えてこれを展開し、溶出液の 223 mμ における吸光度を測定して分離状態を追求めた。2.05 および 2.28 mol/l 塩酸を使用し、20~23°C の液温で、100 ml/hr の速度で展開した結果は図 2 に示すようであった。展開の際、最初から 2 mol/l 程度の塩酸を使用すると、カラムの上部が固まるという現象がみられ、そのまま展開をつづけることは不適当であった。実験の結果、最初 1 mol/l 塩酸を約 20 ml 流せば、この妨害を防ぎ得ることが認められたので、この操作を行なった後展開を開始した。図 2 の結果から、2.05~2.28 mol/l の塩酸を溶離液として使用すれば、溶出液量が 250 ml になるまでに、アセトグアナミンおよびメラミンを完全に溶離し得ることが認められる。

アセトグアナミンなどを溶離した後、そのまま同じ濃度の塩酸で展開をつづけてもモノグアニルメラミンの溶離は可能である。

図 2 アセトグアナミンおよびメラミンの除去

—: 2.28 mol/l 塩酸, -----: 2.05 mol/l 塩酸
(1): メラミン, (2): モノグアニルメラミン

しかし、溶離液をさらに高濃度の塩酸に切りかえたほうが、モノグアニルメラミンの溶離を早めかつ高濃度の溶液が得られることが期待されるので、この方法について検討した。この場合、不純物として含有が予想されるジグアニルメラミンはモノグアニルメラミンより遅れて溶離してくるので、これとの分離も検討した。アセトグアナミン 100 mg, メラミン 6 mg, モノグアニルメラミン塩酸塩 2.2 mg およびジグアニルメラミン硫酸塩 1.2 mg を水 25 ml に溶解した溶液を調製し、これをカラムに流して吸着させた。最初図 2 の場合と同じ濃度の塩酸で、溶出液量が 250 ml になるまで展開を行ない、その後さらに高濃度の塩酸に切りかえて分離条件を検討した。最初 2.05 mol/l 塩酸で展開し、2.97 mol/l に切りかえた場合と、2.28 mol/l から 3.36 mol/l に切りかえた場合の実験結果は図 3 に示すようであった。展開速度および液温は図 2 の場合と同一条件で行なった。図 3 の結果から、最初 2.05~2.28 mol/l 塩酸で 0~250 ml まで展開し、次に 2.97~3.36 mol/l 塩酸でつづけて展開すれば、モノグアニルメラミンはメラミンおよびジグアニルメラミンに影響されることなく多量のアセトグアナミンから分離されて、250~500 ml の溶出液 250 ml 中に溶離してくることが認められる。

図 3 モノグアニルメラミンの分離

—: 250 ml まで 2.28 mol/l 塩酸, その後 3.36 mol/l で展開
-----: 250 ml まで 2.05 mol/l 塩酸, その後 2.97 mol/l で展開
(1): メラミン, (2): モノグアニルメラミン, (3): ジグアニルメラミン

4.3 不純物の影響

アセトグアナミン中に存在が予想される不純物中、メラミンとジグアニルメラミンについては 4.2 で影響のない条件を選定した。これ以外の不純物としてはアセトグアナイド、アセトグアナミド、ジシアンジアミド、アセトアミド、シアノメラミンが考えられるが、実験の結果、いずれも最初の 250 ml までの展開で分離し、影響は認められなかった。

4.4 検量線

3.20 mol/l 塩酸を溶媒とした場合のモノグアニルメラミンの検量線は図 4 に示すようであり、Beer の法則によくしたがっている。モノグアニルメラミンの吸光度が塩酸濃度により変化するかどうかを検討した。塩酸濃度を 2.0~4.0 mol/l まで変えて実験したが、影響は認められなかった。

図 4 モノグアニルメラミンの量と吸光度との関係

5 調合試料および実際試料についての測定

アセトグアナミンにモノグアニルメラミンを一定量加え、さらに不純物としてメラミン、ジシアンジアミド、アセトアミド、酢酸カリウム、アセトグアナイド、アセトグアナミド、シアノメラミンおよびジグアニルメラミンをモノグアニルメラミンの 3~5 倍量加えて調合試料を調製し、本定量法にしたがってモノグアニルメラミンを定量した。この結果は表 1 に示すようであった。この結果から、本定量法により相対誤差 $\pm 2\%$ 程度でアセトグアナミン中のモノグアニルメラミンを定量し得ることが判明した。

表 1 調合試料中のモノグアニルメラミンの分析結果

試料採取量 (mg)	モノグアニル メラミン 含有量(%)	吸光度	モノグアニル メラミン 分析値(%)	差 (%)
103.2	0.11	0.115	0.11	± 0.00
101.4	0.43	0.439	0.44	+0.01
104.9	0.63	0.660	0.64	+0.01
65.2	1.02	0.661	1.02	± 0.00
52.9	1.24	0.658	1.26	+0.02

2-メトキシエタノールを溶媒として使用し、水酸化カリウムを触媒として、ジシアンジアミドとアセトニトリルから合成したアセトグアナミン中のモノグアニルメラミンを本定量法により分析した。合成後溶媒を蒸発して得られた粗製品について定量を行なった結果は 1.50% であった。この定量のさい、吸光度測定に使用した溶液の吸収スペクトルを測定し、純モノグアニルメラミンの吸収スペクトルと比較した。この結果、吸収スペクトルは一致し、粗製品から分離したものの主体はモノグアニルメラミンであることが認められた。この結果から、本定量法はこの合成法で得られたアセトグアナミン中のモノグアニルメラミンの分析に応用し得ることが認められる。