

オキシム誘導体, メラミン-ホルムアルデヒド樹脂  
およびエチレンイミン付加木粉中の窒素の  
定量へのアンモニア電極の適用

平 林 靖 彦<sup>(1)</sup>

Yasuhiko Hirabayashi: Use of An Ammonia Electrode for Determination  
of Nitrogen in Oximes, Melamine-formaldehyde Resin  
and Ethylenimine-added-Wood Meal

要 旨: グリシン, 尿素, メラミン, アセトキシム,  $\alpha$ -ベンゾインオキシム, サリチルアルドキシム,  $\alpha$ -ベンジルジオキシム, メラミン-ホルムアルデヒド樹脂および所定量のエチレンイミンを付加した木粉を分析用試料として, ケルダール窒素分析におけるアンモニウム定量へのアンモニウム電極法の適用を試みた。分析値は理論値とほぼ一致した。窒素の定量限度は 1.4 mg/l であった。

1. は じ め に

元素分析で一般的に用いられるデューマ法は, 化学構造のいかんにかかわらず, 全ての形態の窒素を定量できるが, 操作にある程度の熟練を要し, 多数の試料を短時間で測定することが困難であり, また取り扱う試料は微量であるので不均一な試料の分析に不適当である。

ケルダール法は優れた分析法であるが, 蒸留操作と滴定操作の組み合わせなので能率的な分析法とはいえない。

近年, オリオン社は水溶液中のアンモニアを直接測定するアンモニア電極を商品化した。この電極をケルダール窒素の分析に応用し, 蒸留操作と滴定操作を省略して土壌中の窒素を定量できることが報告された<sup>(2)</sup>。

化学加工木粉中の窒素は人為的に導入されたものであるから, 土壌中に多様で複雑な形態で存在するといわれる窒素と異なって比較的単純である。またその量も比較的多量である。このような化学加工木粉中の窒素の分析には, アンモニア電極によるケルダール窒素の定量法は適した方法と考えられる。

木材の化学加工に関する研究の過程で, 木粉に導入したイオン交換基またはキレート官能基の定量の一手段として, それらの中の窒素を能率的に測定する必要がある。このような背景から, アミノ化合物であるグリシン, 尿素, メラミン, オキシム誘導体であるアセトキシム,  $\alpha$ -ベンゾインオキシム, サリチルアルドキシム,  $\alpha$ -ベンジルジオキシム, 合成により理論窒素量算出の可能なメラミン-ホルムアルデヒド樹脂および所定量のエチレンイミンを付加した木粉等のケルダール窒素の分析にアンモニア電極法の適用を試み, 理論値との一致性を検討した。

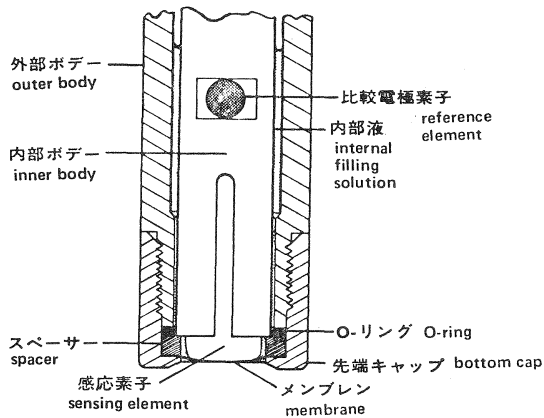


Fig. 1 アンモニア電極の構造  
An ammonia electrode construction.

## 2. 実験方法

### 2.1 サンプルの分解

1.4 mg~140 mg の窒素を含むサンプルを 30 ml 容分解フラスコに入れ、これに 0.8~1.0 g の触媒 ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{K}_2\text{SO}_4$  を 1:9 の割合で磨碎混合したもの) または上記触媒に 0.1 g のセレンを加えたものと、5 ml の濃硫酸を加えて、加熱、煮沸して分解した。完全分解後放冷し、冷水または氷水で冷却しながら 20~25 ml の純水 (ここではイオン交換樹脂で脱塩した水のことを指す) を分解フラスコに少しずつ入

れて溶解し、これを 200 ml 容メスフラスコ (または 100 ml 容) に全量移して標線まで希釈した。

### 2.2 アンモニア電極による測定

装置 (Fig. 1 を参照)

Digital Ionalyzer Model 801 A (Orion Research 社)

Digital Printer Model 751 (Orion Research 社)

Electrode Switch Model 605 (Orion Research 社)

Ammonia Electrode Model 95-10 (Orion Research 社)

Magnetic Stirrer

試 薬

0.1 mol/l-塩化アンモニウム標準原液 (市販特級試薬 5.4 g を精秤して純水に溶かし、1 l メスフラスコに入れ純水を加えて全量 1 l にして調製)

約 10 mol/l-水酸化ナトリウム水溶液 (市販特級試薬を用いて調製)

測 定

検量線を作製するために、100 ml のメスフラスコを用いて、0.1 mol/l-塩化アンモニウム標準原液から、 $10^{-2}$ 、 $10^{-3}$ 、 $10^{-4}$ 、 $10^{-5}$ 、 $10^{-6}$  mol/l の標準溶液を順次調製し、各標準溶液 (100 ml) を 200 ml 容のビーカーに入れ、アンモニア電極を挿入し、マグネチック・スターラーで攪拌しながら約 10 mol/l-水酸化ナトリウムを 2 ml 加えてアルカリ性にし、1~3 分たって安定した電極電位 (mV) を記録した。

サンプルの測定では、2.1 で調製した 200 ml (または 100 ml) のサンプル溶液から 20 ml (または 10 ml) ホールピペットで採り、100 ml のメスフラスコにて純水で標線まで希釈して標準液と同じ方法で電極電位を記録した。この電位と検量線からサンプル溶液のアンモニア濃度を求めた。

サンプル中の窒素含有量 N (%) は次式で算出される。

$$N(\%) = \frac{14 \times A \times F}{s} \times 100$$

A : サンプル溶液のアンモニア濃度, mol/l, F : 検量線用標準原液のファクター, s : サンプルの重量, g

### 2.3 サンプル

含窒素標準化合物として、グリシン、尿素、メラミン、アセトキシム、 $\alpha$ -ベンゾインオキシム、サリチルアルドキシム、 $\alpha$ -ベンジルジオキシムを分析した。含窒素高分子化合物として、メラミン-ホルムアルデヒドを合成し<sup>9)</sup>、これを分析した。含窒素木質材料として、木粉(ブナ)にエチレンイミンを所定量付加した試料を調製し、これを分析した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 純水に溶存するアンモニアの影響

アンモニアの検量線の1例を Fig. 2 に示す。 $10^{-2}$ ~ $10^{-4}$  mol/l の範囲では極めて良い直線性を示すが、 $10^{-4}$  以下では次第にこの直線から外れる。この原因は次の考察によって説明できる。

純水の電極電位を測定し、 $10^{-2}$ ~ $10^{-4}$  mol/l の範囲の検量線(直線部分)を外挿してこの電極電位におけるアンモニア濃度を求めると  $1.15 \times 10^{-6}$  mol/l となる。これを純水に溶存するアンモニアとすると、 $10^{-6}$  mol/l および  $10^{-5}$  mol/l とした標準溶液は、実際にはそれぞれ  $2.15 \times 10^{-6}$  mol/l,  $1.115 \times 10^{-5}$  mol/l と考えられる。外挿直線におけるそれぞれの濃度の電極電位を求めると +130 mV, +91 mV となり、実測値 +129.9 mV, +91.2 mV とよく一致する。したがって、アンモニアが全く含まれていない理想的純水で希釈すれば、検量線は  $10^{-6}$ ~ $10^{-2}$  mol/l の範囲で直線になるはずである。

Fig. 2 の場合、純水中のアンモニアはアンモニア濃度範囲  $10^{-6}$ ~ $10^{-5}$  mol/l に対して 115~11.5%

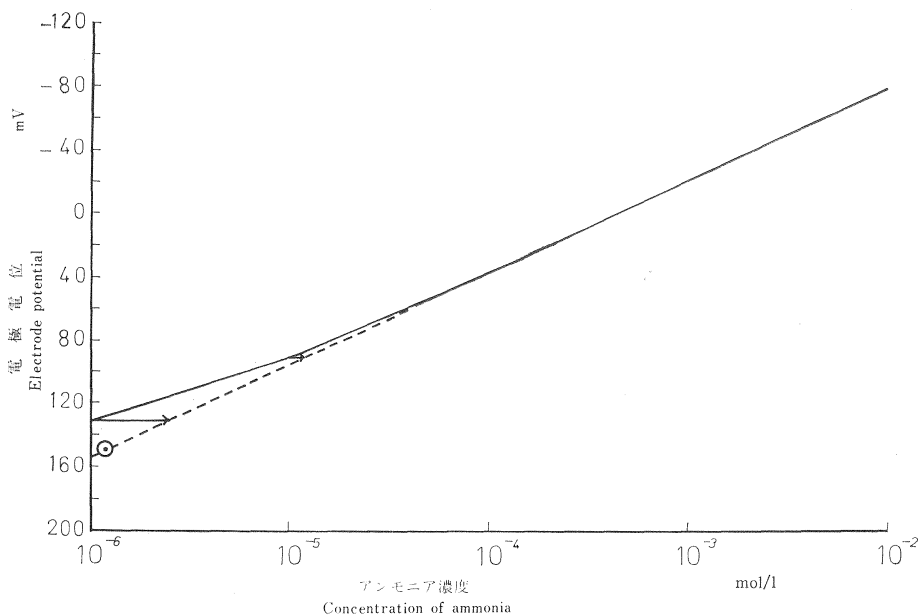


Fig. 2 検量線への純水中のアンモニアの影響

Effect of ammonia in distilled water on calibration curves.

- 検量線 Calibration curve.
- 検量線 ( $10^{-2}$ ~ $10^{-4}$  mol/l) の外挿線  
Extrapolating the calibration curve in the range of  $10^{-4}$  from  $10^{-2}$  mol/l.
- ⊙ 純水の電極電位 Electrode potential of distilled water.

のアンモニア濃度の変動に相当し、 $10^{-5}$ ~ $10^{-4}$  mol/l に対して 11.5~1.15%,  $10^{-4}$ ~ $10^{-3}$  mol/l に対して 1.15~0.115% に相当する。これらの変動で測定誤差を生じる。実際にはサンプル溶液中にも純水中に含まれていたアンモニアが入り込むので誤差は相殺されるが、純水中のアンモニアの濃度は常に一定とは限らないので、検量線はアンモニア濃度  $10^{-4}$ ~ $10^{-2}$  mol/l の直線範囲 (窒素として 1.4~140 mg/l) を用いるべきである。すなわち秤量したサンプル中に 1.4 mg 以上の窒素を含む必要がある。 $10^{-4}$  mol/l 以下の低濃度のアンモニアを定量する場合には、アンモニアを完全に除去した純水を用いなければならないが、手数のかかることであり、多数のサンプルを簡易に定量する本法の目的に合わない。

### 3.2 分解剤 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> および触媒の影響

サンプル溶液中の分解剤および触媒と濃度が等しくなるように、標準液に硫酸と触媒を計算量加えて検量線に与える影響を検討した結果を Table 1 に示す。

Table 1. 検量線への触媒の影響  
Effect of catalyst on calibration curves

| 標準液濃度 mol/l<br>Concentration of<br>standard solution    | 10 <sup>-6</sup> | 10 <sup>-5</sup> | 10 <sup>-4</sup> | 10 <sup>-3</sup> | 10 <sup>-2</sup> |
|---|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 触媒<br>Catalysis   |                  |                  |                  |                  |                  |
| —   | + 116.8          | + 84.7           | + 30.6           | - 27.4           | - 85.7           |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                          | + 120.9          | + 84.7           | + 29.3           | - 28.9           | - 87.6           |
| CuSO <sub>4</sub>                                       | + 115.8          | + 84.2           | + 30.1           | - 27.4           | - 85.3           |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , CuSO <sub>4</sub> , Se | + 112.0          | + 80.8           | + 30.8           | - 26.8           | - 85.3           |

Table 2. 各サンプルの分析結果  
Analytical data

| 試料<br>Samples                                 | 理論値 (%)<br>Theoretical values | 分析値 (%)<br>Analytical data |      |      |      |
|---|-------------------------------|----------------------------|------|------|------|
| グリシン Glycine                                  | 18.66                         | 18.4                       | 18.5 |      |      |
| 尿素 Urea                                       | 46.64                         | 46.8                       | 47.2 | 46.0 |      |
| メラミン Melamine                                 | 66.64                         | 66.9                       | 66.8 |      |      |
| アセトキシム Acetoxime                              | 19.16                         | 19.5                       | 18.9 | 18.7 |      |
| α-ベンゾインオキシム α-Benzoinoxime                    | 6.16                          | 6.2                        | 6.1  | 6.0  |      |
| サリチルアルドキシム Salicylaldoxime                    | 10.21                         | 10.2                       | 9.9  | 10.0 |      |
| α-ベンジルジオキシム α-Benzylidioxime                  | 11.66                         | 11.4                       | 11.2 | 11.2 |      |
| メラミン樹脂 Melamine resin                         | 33.4*                         | 35.7                       | 35.9 | 35.1 | 34.5 |
| EI 付加木粉 (ブナ) 1<br>EI added wood meal (Buna) 1 | 1.94**                        | 2.01                       |      |      |      |
| EI 付加木粉 (ブナ) 2<br>EI added wood meal (Buna) 2 | 3.57**                        | 3.48                       |      |      |      |
| EI 付加木粉 (ブナ) 3<br>EI added wood meal (Buna) 3 | 4.62**                        | 4.43                       |      |      |      |

EI: Ethylenimine

\*: メラミンとホルムアルデヒドの仕込量から計算で求めた。

\*\* : エチレンイミンを付加した木粉の重量変化から計算で求めた。

硫酸は検量線の傾きに影響を与えるが、触媒の影響はあまりない。正確な測定には、サンプル液と標準液の共存イオン濃度を等しくする必要がある。

セレン触媒を用いると分解液は比較的速やかに透明になり、分解時間の短縮に有効であった。

各サンプルの分析結果を Table 2 に示す。

#### 4. 総 括

- 1) 純水中のアンモニアは測定誤差の原因となるので、よく脱塩したイオン交換水を用いるが、簡易定量法としては通常実験室で用いているイオン交換水で、1.4 mg/l 以上の窒素は定量が可能である。
- 2) 正確な測定には、サンプル液と標準液の共存イオンを等しくする必要がある。
- 3) イオン電極膜の老化や内部液の変化なども誤差や再現性に影響し、これらを交換することにより正常な値が得られることがある。
- 4) 本法は6架掛の試料分解装置1台、イオンアナライザー1式、分析者1名で行う場合、2日間で17種類のサンプルを分析することができる。

本報告をまとめるにあたり村山敏博複合化工研究室長の助言をいただいた。ここに謝意を表明する。

#### 文 献

- 1) BANWART, W. L., M. A. TABATABAI and J. M. BREMNER : Determination of Ammonium in Soil Extracts and Water Sample by An Ammonia Electrode, Comm. in Soil Sci. and Plant Anal. 3(6), 449, (1972)
- 2) BREMNER, J. M. and M. A. TABATABAI : Use of An Ammonia Electrode for Determination of Ammonium in Kjeldahl Analysis of Soils, Comm. in Soil Sci. and Plant Anal. 3(2), 159~165, (1972)
- 3) 大津隆行・木下雅悦 : 高分子合成の実験法, 化学同人, p. 351, (1972)

**Use of An Ammonia Electrode for Determination of  
Nitrogen in Oximes, Melamine-formaldehyde Resin  
and Ethylenimine-added-Wood Meal**

Yasuhiko HIRABAYASHI<sup>(1)</sup>

Summary

An ammonia electrode method was applied to the determination of nitrogen in glycin, urea, melamine, acetoxime,  $\alpha$ -benzoinoxime, salicylaldoxime,  $\alpha$ -benzyldioxime, melamine-formaldehyde resin and ethylenimine-added-wood samples.

The analytical data were in fairly good agreement with the theoretical values. The lower limit of determination of nitrogen was 1.4 mg/l.

---

Received June 9, 1978

(1) Forest Products Chemistry Division