

尿素樹脂の平均単量体ユニット数の分析方法の検討

都築 まどか*, 石川 友洋*, 渡邊 裕之*

Study of the Analysis Method to Estimate the Average Number of Monomer Units for Urea-Formaldehyde Resin

TSUZUKI Madoka*, ISHIKAWA Tomohiro* and WATANABE Hiroyuki*

*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance 6-3-5, Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba, 277-0882 Japan

In the Customs Tariff Schedules of JAPAN, urea-formaldehyde (UF) resin is normally classified into Subheading 3909.10 (WTO rate: 3.9 %); however, some used for fertilizers are declared as 3105.90 (General rate: free). In this case, UF resins which have the average of at least of 5 monomer units are classified as Subheading 3909.10, which has a higher tariff rate. Therefore, analysis methods to distinguish them are required. In this study, matrix-assisted laser desorption ionization-mass spectrometry (MALDI-MS) and electrospray ionization-mass spectrometry (ESI-MS) were used to analyze the fertilizer composed of UF resin. As a result, MALDI-MS could detect UF resins which have up to over 30 monomer units, but those of 5 or less monomer units were detected only in minor quantity. On the other hand, ESI-MS could properly detect UF resins of 3-9 monomer units but could not detect a single urea in addition to being unable to measure water insoluble samples. Therefore, the average number of monomer units could not be confirmed by the sole usage of either MALDI-MS or ESI-MS; however, by combining both methods, the potential to determine UF resins that are clearly over 5 monomer units has been suggested. However, to estimate the average number of monomer units in detail, other analytical methods such as nitrogen analyzers are needed.

1. 緒 言

尿素とホルムアルデヒドとの重合反応によって生成される尿素樹脂は、ユリア樹脂とも呼ばれ、様々なプラスチック製品に利用されている熱硬化性樹脂である。一方で、ポリメチレン尿素から成るウレアホルムと呼ばれる肥料（構造をFig. 1に示す。）もまた同じ原料から製造されており、土壤中で徐々に分解されることで持続的な肥料効果をもたらす緩効性窒素肥料として利用されている¹⁾。

尿素樹脂は、通常関税率表第3909.10号（協定税率3.9%）の「尿素樹脂及びチオ尿素樹脂」に分類されるが、ウレアホルム等肥料として製造された分子量の小さいものは、第3105.90号（基本税率：無税）の「その他の肥料」に分類される。この場合、第39類の類注3(c)の「平均5以上の単量体から成るもの」という規定を満たすか否かが分類を決定する上で重要となる。そのため、尿素樹脂の1つの重合体を構成する単量体ユニット数（尿素由来のユニット（ $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$ ）とホルムアルデヒド由来のユニット（ $-\text{CH}_2-$ ）の合計であり、以下、「重合度」と略記する。）が平均5以上か否かを分析によって判断する必要がある。しかし、尿素樹脂は重合度が小さければ水等に溶ける²⁾ものの、重合度が増加するにつれてほとんどの溶媒に難溶となるため、分析が非常に困難である。このような溶媒難溶性の尿素樹脂の重合度の分析方法として、ケルダール法や元素分析法を用いて測定した窒素量や炭素量から、計算によりおよその平均重合度を求めるという手法がある。しかし、

尿素樹脂が重合度の違いにより窒素や炭素含有量が異なることを利用した手法であるため、尿素樹脂以外に窒素源がある場合は使用することができない。そこで、本研究では、マトリックス支援レーザー脱離イオン化－飛行時間型質量分析法（以下、「MALDI-TOF-MS」と略記する。）及びエレクトロスプレーイオン化－飛行時間型質量分析法（以下、「ESI-TOF-MS」と略記する。）を用いた平均重合度の分析方法を検討した。

マトリックス支援レーザー脱離イオン化法は、レーザー光によってイオン化されやすい物質をマトリックスとして、分析したい試料と混合し、これにレーザーを照射することで、マトリックス及びその周囲の試料をイオン化する手法である³⁾。試料を固体の状態で測定するため、溶媒に溶けない試料に対しても測定を行うことができる。一方でエレクトロスプレーイオン化法は、試料溶液を電圧が印加されたキャピラリーから噴霧することで帯電した液滴を作り、脱溶媒とクーロン斥力を利用してより細かな液滴にしていき、最終的に試料をイオン化する手法である⁴⁾。重合度の小さい尿素樹脂であれば水に可溶である²⁾ため、平均重合度が5付近の尿素樹脂の検出に利用できる可能性がある。

今回、重合度の小さいポリメチレン尿素を主成分とする肥料（ウレアホルム）を分析試料として用いて、燃焼法（改良デュマ法）⁵⁾で窒素量を測定して、およその平均重合度を確認したのち、MALDI-TOF-MSやESI-TOF-MSを用いて尿素樹脂の平均重合度が5以上か否かを判断できるか検討をしたので結果を報告する。

* 財務省関税中央分析所 〒277-0882 千葉県柏市柏の葉 6-3-5

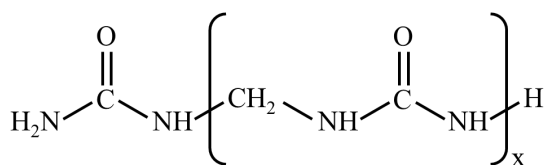


Fig. 1 Chemical structure of urea-formaldehyde resin.

2. 実験

2.1 試料及び試薬

2.1.1 試料

ウレホルム (ホルムチッソ 3 モル (サンアグロ社))

2.1.2 試薬

標準エチレンジアミン四酢酸 (EDTA) (Gerhardt 社)

尿素 (富士フィルム和光純薬)

α -シアノ-4-ヒドロキシケイ皮酸 (CHCA) (富士フィルム和光純薬)

塩化ナトリウム (NaCl) (富士フィルム和光純薬)

アセトン (富士フィルム和光純薬)

メタノール (富士フィルム和光純薬)

2.2 分析装置及び条件

2.2.1 燃焼法 (改良デュマ法) 窒素・たんぱく質分析装置の測定条件⁵⁾

装置: Dumatherm (Gerhardt 社製)

キャリアガス: 高純度ヘリウム (99.9999 % 以上)

燃焼ガス: 高純度酸素 (99.999 % 以上)

燃焼管温度: 980 °C

還元管温度: 650 °C

二酸化炭素吸着管温度: 300 °C

ヘリウム流量: 200 sccm (cc/min 1 気圧)

燃焼時の酸素量: 200 sccm (cc/min 1 気圧)

2.2.2 MALDI-TOF-MS の測定条件

装置: SYNAPT G2 Si (Waters 社製)

発振波長: 337 nm (窒素レーザー)

測定モード: positive

2.2.3 ESI-TOF-MS の測定条件

装置: SYNAPT G2 Si (Waters 社製)

測定モード: positive

溶媒: 水: メタノール = 50 : 50

2.3 実験方法

2.3.1 改良デュマ法によるホルムチッソ 3 モルの窒素量の定量及び平均重合度の算出

試料 (ホルムチッソ 3 モル) 50 mg をスズ箔に採取して行い、窒素量の算出は EDTA を用いて作成した検量線を使用した。5 回測定の平均値を窒素量とした。

そして、重合度 n の尿素樹脂 (ポリメチレン尿素) は、Fig. 1

より、下記に示す構造式で存在していると仮定し、

$$n = 2k+1 \quad \text{NH}_2\text{-CO-NH}_2 + k(-\text{CH}_2\text{-NH-CO-NH-}) \quad (k \geq 0)$$

炭素、水素、酸素、窒素の原子量をそれぞれ C, H, O, N とすると、尿素樹脂中の窒素量 α (%) は、

$$\alpha = \frac{(2k+2)N}{(2k+1)C + (4k+4)H + (k+1)O + (2k+2)N} \times 100$$

$$\alpha = \frac{(n+1)N}{nC + (2n+2)H + \frac{n+1}{2}O + (n+1)N} \times 100$$

これより、尿素樹脂の平均重合度を以下の式で算出した。

$$n = \frac{-\left(2H + \frac{O}{2} + N\right) \times \frac{\alpha}{100} + N}{\left(C + 2H + \frac{O}{2} + N\right) \times \frac{\alpha}{100} - N}$$

2.3.2 MALDI-TOF-MS の試料調製

CHCA 10 mg をアセトン 1 mL に溶解させ、10 mg/mL のマトリックス溶液を調製する。試料 2-3 mg と NaCl 1 mg をインサートバイアルに入れ、マイクロピペットを用いてマトリックス溶液を 50-100 μ L 加えて混合したのち、サンプルプレートに滴下した。アセトンが揮発したのち、MALDI-TOF-MS を用いて 2.2.2 の条件で測定した。

2.3.3 ESI-TOF-MS の試料調製

試料を 1000 mg/L の濃度で超純水に溶解させ (超音波 30 min)、メンブレンフィルターでろ過したもの (水可溶分) を使用し、以降は水: メタノール = 50 : 50 を溶媒とした希釈によって 10, 1.0, 0.1 mg/L の濃度の検液を各 1 mL 調製した。その後、ESI-TOF-MS を用いて 2.2.3 の条件で測定した。

3. 結果及び考察

3.1 改良デュマ法によるホルムチッソ 3 モルの窒素量の定量及び平均重合度の算出

2.3.1 の式より算出した、尿素樹脂の各重合度における分子量及び窒素量を Table 1 に、尿素樹脂の重合度と窒素量の関係をグラフ化したものを Fig. 2 に示す。改良デュマ法によるホルムチッソ 3 モルの全窒素量は 43.2 % であり、2.3.1 に示した尿素樹脂の重合度と窒素量の関係式から算出された平均重合度は、2.3 であった。

Table 1 Number of monomer units, molecular weight and nitrogen content (%) of urea-formaldehyde resin.

Methylene urea (MU)	Monomer unit(s)	Molecular weight	(+ Na)	Nitrogen weight	Nitrogen content
0M1U	1	60.06	83.05	28.01	46.65 %
1M2U	3	132.12	155.11	56.03	42.41 %
2M3U	5	204.19	227.18	84.04	41.16 %
3M4U	7	276.25	299.24	112.06	40.56 %
4M5U	9	348.32	371.31	140.07	40.21 %
5M6U	11	420.39	443.38	168.08	39.98 %
6M7U	13	492.45	515.44	196.10	39.82 %
7M8U	15	564.52	587.51	224.11	39.70 %
8M9U	17	636.59	659.58	252.12	39.61 %
9M10U	19	708.65	731.64	280.14	39.53 %
10M11U	21	780.72	803.71	308.15	39.47 %
11M12U	23	852.79	875.78	336.17	39.42 %
12M13U	25	924.85	947.84	364.18	39.38 %
13M14U	27	996.92	1019.91	392.19	39.34 %
14M15U	29	1068.98	1091.97	420.21	39.31 %
15M16U	31	1141.05	1164.04	448.22	39.28 %
16M17U	33	1213.12	1236.11	476.23	39.26 %

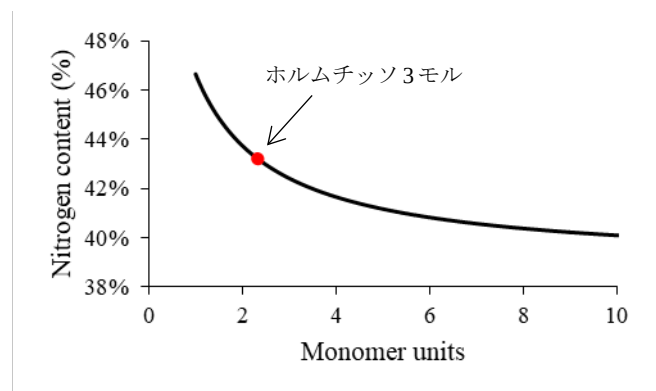


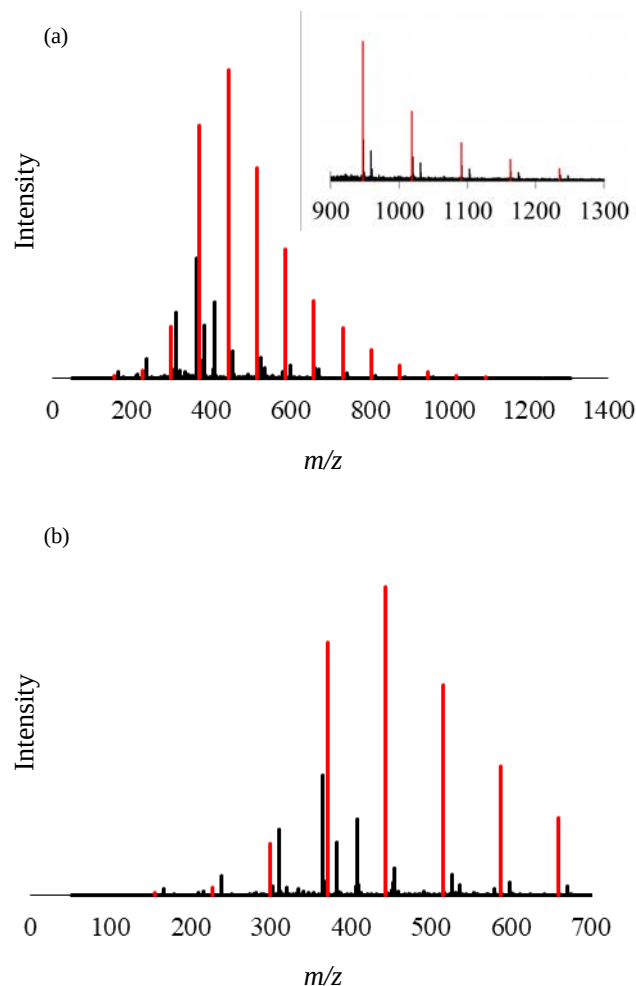
Fig. 2 Relation of Nitrogen content (%) and monomer units of urea-formaldehyde resin.

3.2 MALDI-TOF-MS の分析結果

ホルムチッソ 3 モルの MALDI-TOF-MS 測定で得られた質量スペクトルを Fig. 3 (a), (b)に示す。

ホルムチッソ 3 モルにおいて、重合度 7 に相当する 3 メチレン 4 尿素のナトリウム付加体 ($m/z = 299$) をはじめとした、重合度 31 付近までのメチレン尿素のナトリウム付加体 ($m/z = 1164$ 付近まで) の検出が確認された。一方で、重合度 5 以下の尿素樹脂のナトリウム付加体 ($m/z = 227$ 以下) は、検出自体はされているものの微弱であり、特に尿素の検出が確認できなかった。このように、MALDI-TOF-MS では非常に大きい重合度のものが感度良く検出されてい

るが、今回の試料は 3.1 の結果から平均重合度 2.3 に相当するため、分子量の小さい化合物の検出感度が低いと考えられる。分子量の小さい化合物の検出を確認するため、尿素を試料として同様の測定条件で分析したが、尿素の検出は確認できなかった。MALDI-TOF-MS では真空状態での加熱により、尿素が昇華してしまった可能性がある。

Fig. 3 MALDI mass spectra of urea-formaldehyde resin. ((a) $m/z = 0-1400$, (b) $m/z = 50-700$)

したがって、MALDI-TOF-MS のみでは平均重合度 5 を超えるか否かの判断はできないが、重合度 5 を超える尿素樹脂の定性には利用できることが示唆された。

3.3 ESI-TOF-MS の分析結果

ホルムチッソ 3 モルの水可溶分の ESI-TOF-MS 測定で得られた質量スペクトルを Fig. 4 に示す。

ホルムチン3モルの水可溶分において、尿素の検出は確認できなかったが、重合度3-9のメチレン尿素のナトリウム付加体の検出が確認された。これにより重合度が5付近のメチレン尿素の検出に関しては、MALDI-TOF-MSよりESI-TOF-MSの方が有用であることが分かった。ただし、いずれの分析方法でも尿素の検出が確認できなかったため、尿素の定性には、HPLC等の他の分析方法を使用する必要がある。

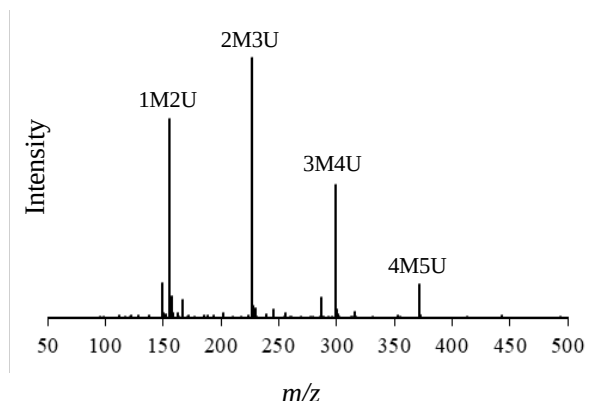


Fig. 4 ESI mass spectrum of urea-formaldehyde resin.

3.1-3.3の結果をまとめると、MALDI-TOF-MSは重合度の小さい尿素樹脂の検出感度が低いものの、溶媒に溶けないような重合度の大きい尿素樹脂の定性に適しており、反対にESI-TOF-MSでは、水可溶分の分析に限られるものの、重合度の小さい尿素樹脂の検出を行うことができることが分かった。そのため、試料の多

くが水不溶分であれば、MALDI-TOF-MSやESI-TOF-MSの結果次第で明らかに平均重合度が5以上であると言える可能性がある。しかし、今回の試料は窒素量から考慮して尿素が含まれていると推定されるにもかかわらず、いずれの分析方法でも尿素の検出が確認できなかったため、尿素を検出するにはHPLC等の他の分析方法を用いる必要がある。また、水可溶分が多くを占める試料で、ESI-TOF-MS、MALDI-TOF-MSともに尿素樹脂が検出された場合は、改良デュマ法等により窒素含有量を測定し、算出した平均重合度を含めて判断する必要がある。

4. 要 約

MALDI-TOF-MS 及び ESI-TOF-MS を使用して尿素-ホルムアルデヒド樹脂（尿素樹脂）が平均 5 以上の単量体から成るものかの判断ができるか検討した。

その結果、MALDI-TOF-MSは重合度の大きい尿素樹脂の検出に、ESI-TOF-MSは尿素単体以外の重合度の小さい尿素樹脂の検出に適していると考えられ、この2つの機器を組み合わせることで、平均5以上の単量体から成るものか否かを判断できる可能性が示唆された。ただし、尿素の検出にはHPLC等の他の分析機器を使用する必要があり、また、重合度が5付近と推定されるもの場合は、改良デュマ法等を用いて試料の窒素量を測定し、算出した平均重合度も考慮して、総合的に判断する必要がある。

文 献

- 1) BSI 生物科学研究所ホームページ：“化学的緩効性肥料” (<http://bsikagaku.jp/f-processing.html>)，(参照 2020-12-08)。
- 2) 野口弥吉，川田信一郎：“農学大事典”（養賢堂），1477-1480。
- 3) 内藤康秀：“マトリックス支援レーザー脱離イオン化のメカニズム”，*光学*，**42** (11) (2013) 545-554。
- 4) 山垣亮：“LC/MS のためのエレクトロスプレーイオン化法 基礎”，*Journal of the Mass Spectrometry Society of Japan*，**65**(1) (2017) 11-16。
- 5) 独立行政法人農林水産消費安全技術センター：“肥料等試験法（2020）” (http://www.famic.go.jp/ffis/fert/bunseki/sub9_shiken2020.html)，(参照 2021-03-08)。