

赤外線分光によるトリレンジイソシアナート 異性体比率の迅速定量法

浅井 正 友

A Rapid Infrared Spectroscopy for Tolylene Diisocyanate Isomer Ratio Determination

Masatomo ASAI

The quantitative determination of isomer ratio in tolylene diisocyanate can be effected by using infrared methods with a precision of 0.1 ~ 0.3%.

In order to obtain this fairly high degree of accuracy over the entire range of isomer content, the absorption band intensity ratio at 813 cm^{-1} (2,4-isomer) and 781 cm^{-1} (2,6-isomer) is measured repeatedly by two methods, A and B.

The results are studied by statistical analyses. Undiluted sample are placed in a demountable cell without a spacer. Thus operator exposure time is considerably reduced.

1. 緒 言

ウレタンフォーム等の原料であるトリレンジイソシアナートは異性体トリレン-2,4-ジイソシアナート（以下2,4-TDIと略記）とトリレン-2,6-ジイソシアナート（以下2,6-TDI）の混合物が使用されているがその異性体比率測定法として従来、赤外線分光分析¹⁾²⁾、比誘電率測定³⁾、ガスクロマトグラフィー⁴⁾⁵⁾、赤外ATR分光⁶⁾等の分析方法が報告されている。特に赤外線分光分析についてはASTM標準試験法⁷⁾に認定されている。ASTM法では2,4-TDIを5 ~ 95%含有する試料——残余は2,6-TDI——をシクロヘキサン溶液とし、液体セルで2成分系の通常法で定量している。このため溶液調製、液体セルへの充てん、セルの洗浄等にかかなりの時間を要しさらにTDIは大気中で湿気を吸って変質し易く毒性も相当激しいのでその取扱いには充分な注意が必要であった。

ウレタンフォーム等の原料となる2,4-TDI、2,6-TDIの混合物は比較的高純度のものであるが、筆者は従来からの赤外線分光分析法の改良を企図し、分析操作の迅速化・簡易化等を考案検討した結果、検量線を用いる2成分系の対比法（ratio method）によって、測定所要時間を従来法より大幅に短縮し、かつ比較的精度良好に2,4-TDI、2,6-TDI混合物の異性体比率の定量を行なうことができたので報告する。

2. 分析実験

試料 本実験に使用した純粋な2,4-TDIと2,6-TDIはそれぞれ相当する純粋なアミンすなわち2,4-トリレンジアミンと2,6-トリレンジアミンを合成し、イソシアナート化したのち減圧蒸留によって精留した本留分である。両者とも無色透明、純度99.9%以上、沸点は2,4-TDI: 103 ~ 104°C / 5 mmHg, 2,6-TDI: 102 ~ 103°C / 5 mmHgである。また分析精度の検討用に上記の純粋な両異性体を混合調製して標準TDI試料を用意したがこれらは2,4-TDI / 2,6-TDIの異性体比率が約94 / 6, 79 / 21, 66 / 34, 40 / 60 および 10 / 90 のものであり、いずれもTDIとして純度99.9%以上の試料である。

分光装置 日本分光DS-301型赤外分光光度計、本装置は複光束・複プリズム・トリプルパス方式でこの実験ではNaClプリズム2個を装着して使用した。

key bandの選定 2,4-TDI, 2,6-TDIの赤外吸収スペクトルを測定し、異性体比率の定量分析に最適の吸収帯を検討した結果2,4-TDIでの 813 cm^{-1} ($12.30\text{ }\mu\text{m}$), 2,6-TDIでは 781 cm^{-1} ($12.80\text{ }\mu\text{m}$) を peak とするベンゼン核のCH面外変角振動に帰属する吸収帯をそれぞれの異性体の key band と選定した。

セル 定量分析では通常は試料を適当な溶媒を選んで溶液とし、厚さの明確な液体用固定セルを使用するのが常法である。TDIは相当激しい毒性がありまた空気中の湿気と反応して容易に白色物質に変化する。よって分析操作では可能な限り湿った空気との接触を避け、かつ出来るだけ迅速に sampling する必要がある。そこで本実験ではASTM法の様にTDIをわざわざシクロヘキサン溶液に調製することなく、やゝ粘稠なTDIをそのまま組立セルの2枚の岩塩結晶窓材にスペーサーを使用せずにサンドイッチするキャピラリー法で測定した。

100%透過率線・0%透過率線 定量分析でまず必要な100%透過率線は、前記の組立セル用の岩塩窓材を分光計の試料光路と対照光路に1枚ずつ装着し 833 cm^{-1} ($12.0\text{ }\mu\text{m}$) における透過率が正確に記録紙上で100%となる様に光源側で調整し、所定の走査条件で $833 \sim 769\text{ cm}^{-1}$ ($13.0\text{ }\mu\text{m}$) の波数域を scanning させて100%透過率線とした。0%透過率線は試料光路に厚さ3mmの板ガラスを装着して $833 \sim 769\text{ cm}^{-1}$ 域を記録した。なお板ガラスの代わりに試料光路をシャッター閉鎖した場合も上記0%線と完全に一致することを確認した。吸収強度の測定は頂点強度法によることにした。

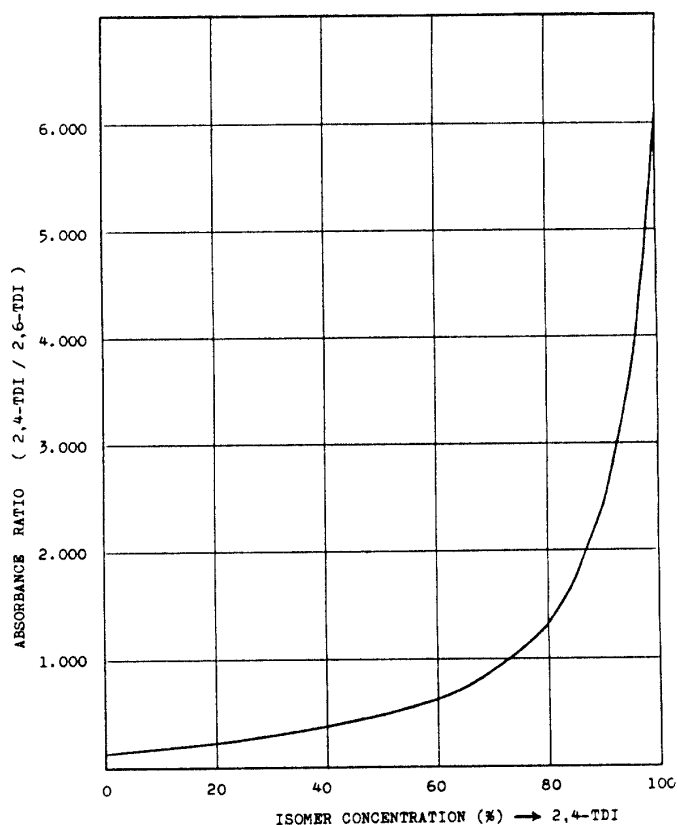
走査条件 定量分析の目的で分光計の走査条件を検討の結果下記の様に定めた。

測定領域: $833 \sim 769\text{ cm}^{-1}$ ($12.0 \sim 13.0\text{ }\mu\text{m}$) 駆動速度: 70秒 / $833 \sim 769\text{ cm}^{-1}$

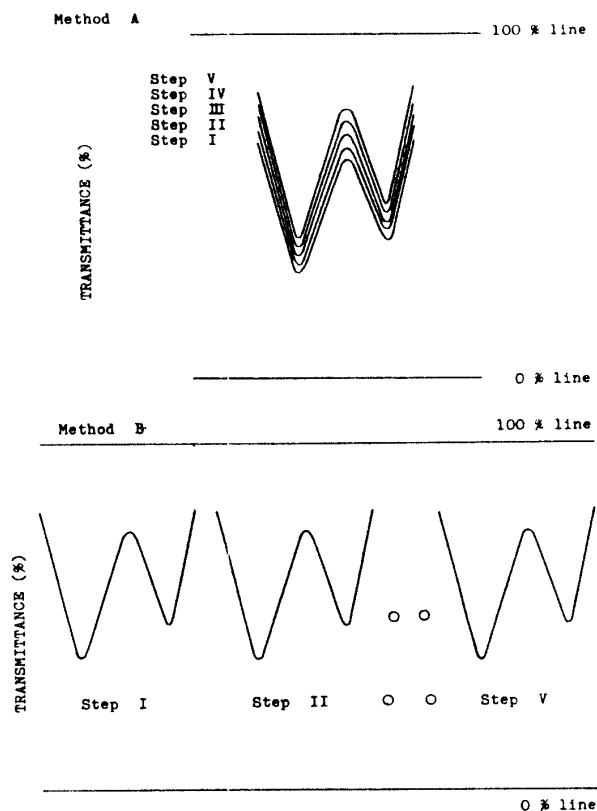
スリット: 連動, $0.301\text{ mm} / 813\text{ cm}^{-1}$, $0.329\text{ mm} / 781\text{ cm}^{-1}$

検量線 純粋な2,4-TDIと2,6-TDIを配合してその混合物中の2,4-TDIの含有量が0 ~ 50%の範囲については10%間隔となるよう、50 ~ 100%の範囲では5%間隔になるようにセミマイクロ天秤で両異性体を精秤し、異性体比率の明確な合計16試料を調製した。この16試料について、前項の走査条件で2つのkey bandにおける吸光度比 A_{813} / A_{781} を求め、2,4-TDI, 2,6-TDI混合

物中の異性体比率定量用の検量線を作成した。(第1図) なおスペクトルで2つのkey bandのうち吸光度の大きい吸収帯のpeakが透過率37%を記録する様に組立セルのホルダーのナットの締め具合で調節する。定量分析的測定では透過率の測定誤差が分析値に及ぼす影響の最小となるのは、透過率37%とした場合だからである⁸⁾。



第1図 Calibration Curve Toluene Diisocyanate



第2図 Methods of Reiterated Scanning

3. 繰り返し測定と分析精度

本分析法の分析精度を検討するため第2図に示した2種類の繰り返し測定法A, Bを行なった。

A 法: 組立セルのホルダーのナットの締め加減微調整で試料層の厚さを調節し、2個のkey bandのうち吸光度の大きい方の吸収のpeakを透過率約30～40%の範囲内で約2.5%程度の間隔を保ちつゝ、すなわち組立セルに1回試料をはさむと試料厚さを5段階に変えたいわゆる5 Stepの測定I, II, III, IV, Vを行なった。2成分系の定量分析で2個のkey bandを利用する時に両方の吸収のpeakを同時に透過率37%に合わせられるのはまれである。25～60%の範囲内ならば一応定量用に使えるとされているが、A法はその実証を求めるものである。

B 法: 2個のkey bandのうち吸光度の大きい吸収帯のpeakをホルダーのナットの締め加減微調整で透過率37%に合わせ、833～769 cm⁻¹の波数域を所定の走査条件で測定し終ると、セルはそのまゝで記録紙ドラムを少しフリー回転してから最初と同一の波数域を走査させる。この

様に連続して5回反復しB法のStep I, II, III, … Vとする。B法は主として赤外分光光度計の光学系・機械系・電気系を総合した分光計の再現性・安定性のcheckを行なうものである。(第2図)

(1) Stepの繰り返しと分析精度

2,4-TDIと2,6-TDIの2種類の異性体を調査して第1表に記載した7種類の混合水準の試料を準備した。これらのうちの1種類を選んで組立セルに数滴をはさんで分光計にセット出来るようにする。この作業を本報告ではPreparationと称する。1回Preparationする度にA法またはB法の5 Stepの測定を行う。第1表の中の6種類の試料についてはPreparationをそれぞれ10回繰り返して行なった。なお混合水準10/90の試料だけはPreparationを16回繰り返した。

第1表 Stepの繰り返しと分析精度

方法	2,4-TDI 2,6-TDI	統計記号	Step 繰返 I n=10 n'=16	I + II 2	I + II + III 3	I + … + IV 4	I + … + V 5
A	78/22	\bar{x}	78.11	78.08	78.03	78.01	77.97
		σ	0.27	0.30	0.26	0.26	0.24
	67/33	\bar{x}	67.15	67.17	67.15	67.16	67.13
		σ	0.37	0.39	0.37	0.37	0.37
B	94/6	\bar{x}	93.77	93.77	93.74	93.74	93.76
		σ	0.26	0.25	0.23	0.21	0.22
	79/21	\bar{x}	79.42	79.41	79.42	79.44	79.42
		σ	0.12	0.07	0.12	0.11	0.10
	66/34	\bar{x}	65.61	65.60	65.56	65.55	65.53
		σ	0.17	0.11	0.11	0.11	0.12
	40/60	\bar{x}	39.82	39.75	39.76	39.74	39.75
		σ	1.26	1.25	1.36	1.38	1.43
	10/90	\bar{x}	9.59	9.76	9.90	9.96	10.00
		σ	1.48	1.41	1.46	1.40	1.42

\bar{x} : 2,4-TDI (%) の分析結果の平均値

σ : \bar{x} の値の標準偏差

n, n' : Preparation の繰り返し回数, n'は混合水準10/90の試料についてのみ。

(2) Preparationの繰り返しと分析精度

第1表に示した7種類の混合水準の試料についてA法, B法いずれもStep Iのみに限定し, Preparationの繰り返し回数を10 → 15 → 18または16 → 24 → 29 (混合水準10/90のみ) と増加した場合の分析精度の変化状況を第2表に示した。A, B双方ともStep Iに限定したので前記のA法, B法の設定意図は失なわれ, 第2表のA I法では吸光度の大きい方のkey bandのpeakを透過率30%に合わせ, B I法では37%に合わせてPreparationの繰り返し回数のみを増加し

た場合の効果を検討することになる。

4. 分析精度の解析

(1) Step 繰り返しの効果

① 異性体混合物中の2,4-TDI異性体比率(%)分析値の平均 \bar{x}

方法Bの混合水準79/21を始め、Bの94/6、Aの67/33の3種の試料ではA、B両方法ともStep I, II, III・・・と繰り返した場合も \bar{x} の変動は皆無ないし 3×10^{-2} %程度で極めて少なく、実験誤差範囲内で一定値を示す。Aの混合水準78/22、Bの66/34、40/60の3種の試料でもStepによる \bar{x} の変動は0.12～0.18%と少なく、かつ極くわずかながら \bar{x} が小さくなって行く傾向が認められる。

然し全般としては実験誤差程度

である。一方B法混合水準10/90における \bar{x} の変動幅は0.41%と異常である。反面この試料は第2表のPreparationの繰り返して \bar{x} の変動が全く認められない事実と総合して考察するに、混合水準10/90の試料は本実験で採用しているスパーサーなし組立セルに溶媒を全然加えずに直接数滴でPreparationした直後から、試料の90%をしめる2,6-TDIの変質(化学変化)が他の混合試料とは格段の速度で進行し、そのためB法のStepをI→II→III→と進める過程で2,4-TDIの比率が増大した可能性がある。より明確な判断をする前に補完的・直接的手法で究明する必要がある。

② 分析精度 σ の変化

一般にStepの繰り返しが増すのに伴って分析精度がわずかではあるが向上する傾向が認めらる。A法の混合水準67/33の試料では精度一定、B法の40/60試料では他の試料に比較して σ が大きく、かつ精度が少しずつ低下する傾向がある。B法の混合水準10/90でPreparationの繰り返し数を $n'=16$ としたのは $n=10$ では精度が低すぎたからである。

③ A法とB法の分析精度の比較

A法、B法の分析精度の比較を行うためF検定を行なった。結果を第3表に示す。

この結果、混合水準79/21付近でA法とB法を比較すると、両方法とも2Stepの分析操作の場合には1%の有意水準において「有意差あり」と判定され、また1, 3, 4, 5Stepの場合

第2表 Preparationの繰り返しと分析精度

方法	2,4-TDI 2,6-TDI	Preparation 繰返 統計記号	n=10 n'=16	n=15 n'=24	n=18 n'=29
A I	78/22	\bar{x}	78.11	78.12	78.07
		σ	0.27	0.22	0.12
	67/33	\bar{x}	67.15	67.16	67.23
		σ	0.37	0.30	0.23
B I	94/6	\bar{x}	93.77	93.78	93.80
		σ	0.26	0.15	0.17
	79/21	\bar{x}	79.42	79.44	79.43
		σ	0.12	0.09	0.06
	66/34	\bar{x}	65.61	65.64	65.60
		σ	0.17	0.11	0.10
	40/60	\bar{x}	39.82	39.84	40.07
		σ	1.26	1.17	1.01
	10/90	\bar{x}	9.59	9.63	9.58
		σ	1.48	1.39	1.13

n': 混合水準10/90の試料についてのPreparation繰り返し回数

第3表 A法, B法における分析精度の比較

 F 検定結果 ($F_0 = V_A / V_B$)

Step の繰返 混合水準	A, B法共に 1 St.	A, B法共に 2 St.	A, B法共に 3 St.	A, B法共に 4 St.	A, B法共に 5 St.
79/21付近	5.76*	17.06**	5.35*	5.64*	5.41*
66/34付近	4.96*	14.26**	11.92**	11.93**	10.46**

但し $F_9^9(0.025) = 4.026$ $F_9^9(0.005) = 6.541$

には5%の有意水準において「有意差あり」と判定された。次に混合水準66/34付近ではA法, B法ともに1 Stepの分析操作の場合には5%の有意水準で「有意差あり」と判定され, また2, 3, 4, 5 Stepの場合には1%の有意水準で「有意差あり」と判定された。総合して79/21, 66/34の両混合水準においてA法よりもB法が非常に優れていることが認められた。この判定結果はB法が本来, 分光計の再現性・安定性の検証を主にし加えてchartの読み取り精度という内容であるのに, A法はkey bandの透過率をどの程度にすれば定量目的に最適かを模索する意義をもつ事, calibration curve自体もB法と同様に透過率37%を基準として作成されている等の諸点を考慮すると, 精度の面でB法優位は順当な結果というべきだろう。

(2) Preparation 繰り返しの効果

A法, B法ともにStep Iに限定してPreparationの繰り返し効果を確認めた第2表によると, 分析精度は繰り返しを重ねると次第に顕著に向上する傾向が認められる。B法の混合水準10/90でPreparation繰り返し数を $n=16$ としたのも同様の目的からである。

(3) 統計的手法によるPreparation - Step間の効果の解析

A法における混合水準78/22のデータについてPreparation - Step間の効果を, 2元配置(1母数, 1変量)の分散分析によって検討した結果を第4表に示す。

第4表 A法, 混合水準78/22のデータの分散分析表

Source of Variation	$SS \times 10^{-2}$	ϕ	$V \times 10^{-2}$	F_0	$F(0.01)$	$E(V)$
Preparation	290	9	32	36.4**	2.959	$\sigma_E^2 + 5\sigma_P^2$
Step	40	4	10	11.4**	3.904	$\sigma_E^2 + 10\sigma_S^2$
Error	32	36	0.88	—	—	σ_E^2
Total	362	49	—	—	—	—

 $E(V)$ の構造模型より, Preparationの推定標準偏差 σ_P 0.25 (%)Stepの推定標準偏差 σ_S 0.095 (%)

Preparation + Stepの推定標準偏差 0.27 (%)

第4表の分散分析表からPreparation, StepはそれぞれErrorに対し1%の有意水準において「有意差あり」と判定された。それゆえPreparation, Stepは共に繰り返しの分析操作により,

分析精度を向上させることが期待されるが、Preparation, Step の推定標準偏差より、Preparation の繰り返しによる方が Step の繰り返しによるよりも効果の著しいことが推定される。なお、分散分析より求めた Preparation + Step の推定標準偏差 0.27 (%) という値は、実際に求めた分析精度 0.24 (%) とかなり良い一致を示していることが認められる。

次に B 法の混合水準 79/21 のデータについて同様の分散分析を行なった結果 Preparation, Step それぞれの推定標準偏差は、 $\sigma_p = 0.071$ (%), $\sigma_s = 0.037$ (%) の値がえられまた Preparation + Step の推定標準偏差は 0.080 (%) となった。前記 A 法の混合水準 78/22 の場合と比較すると B 法の混合水準 79/21 では σ_p は $1/3.52$, σ_s は $1/2.57$ と両者ともかなり値が小さくなっているが、特に σ_p の方が著しく小さな値となり明らかに Preparation の精度が向上していると認められる。この明瞭な精度向上の原因について考察した結果

- ① 方法 A で相当多数の Preparation と Scanning を反復実験し次に方法 B に移るまでに実験技術の微妙な点にわたって進歩・工夫があった。
- ② セルの窓材には表面仕上げを完全な光学平面 optical flat に作り上げた結晶板を使用することにした。
- ③ 試料をセルにはさむ作業で繊維の monofilament 等をセル窓材間に挟み込まぬ様に充分留意した。

等によるものと思われる。

B 法の σ_s が A 法の σ_s に比較して $1/2.57$ と小さい値となった点は既に、前記 F 検定結果でも記した様に B 法の各 Step は主として分光計の再現性・安定性を検証する意義をもっているので A 法の σ_s より小さくなるのはほぼ予期された結果と云えるであろう。

以上の分散分析の検討結果から、混合水準 79/21 付近の試料では B 法——すなわち key band のうち強い方の peak を透過率 37% に合わせた上で——1 Preparation, 1 Step の分析操作で $\sigma_e \approx 0.1$ にすることが可能で、この値は工業分析等実用面で十分な分析精度であると思われる。

(4) 混合物の異性体比率と分析精度

分析精度検討の実験結果から、2,4-TDI/2,6-TDI の混合水準 94/6 ~ 66/34 の領域における分析精度は B 法——強い方の key band の peak を透過率 37% に合わせて——1 Preparation, 1 Step の分析操作で工業分析等の実用上十分な精度がえられる。然し混合水準 40/60 以下では分析精度が 1 桁低下している。この原因は第 1 図の検量線の形状からも容易に推察できる事であるが、異性体比率の変化に対応する吸光度比 A_{813}/A_{781} の変化率がかなり小さくなっている事を指摘できる。結局、混合水準 40/60 ~ 10/90 の領域の混合試料については B 法、2 ~ 3 Preparation, 1 Step の分析操作で異性体比率の概略値を求めることが可能である。なお本実験で作成・使用している検量線は 2 で記した様に 2,4-TDI の異性体比率 0 ~ 100 % の範囲で 16 種の基準試料を調製して作成したものであるが、もし工業分析等の実用面で実際的な必要性が生じた場合には、本実験での所謂 Wide-range Calibration Curve の他に必要範囲に応じて Short-range Calibration Curve を作成・使用すれば、更に分析精度を高める事も充分可能であろう。

5. 結 語

2,4-TDIと2,6-TDIの混合物中の異性体比率を赤外線分光法で比較的精度良好に、かつ迅速に定量する方法について研究した。2つのkey band 813 cm^{-1} (2,4-TDI) と 781 cm^{-1} (2,6-TDI) の吸光度比を各試料で求める。この測定にはA法およびB法による5 Stepの測定を、1試料ごとにそれぞれPreparationを10回または16回繰り返して測定した。この様にしてえられた多数の測定データを統計学的手法で解析した。測定では純度99.8%以上の高品位のTDIを組立セルで2枚のoptical flatな仕上げの単結晶窓を使用し、スペーサーは使用せずセットし、検量線による2成分系Ratio Methodで定量する。セルホルダーの締めつけ微調整でkey bandの強い方の吸収帯のpeakを透過率37%に合わせるB法が選ばれた。この方法で混合水準66/34～94/6の領域では1Preparation, 1Stepの分析操作で分析精度0.12～0.26%程度の工業分析等実用面で十分な分析精度がえられた。その他の混合水準領域でもB法で2～3Preparation, 1Stepの分析操作で異性体比率の概略値がえられた。

本分析法では組立セルを前記の様に使用し、試料は溶液としないで直接セットするので、検量線を作成しておけば100% line, 0% lineのscanning・試料の測定・測定後のセルの洗浄まで含めて1試料につき約15分の所要時間で足り、従来からの赤外線分光法の測定に比較して確実に測定時間の短縮化・迅速化の点でも有利である。この点はTDIが大気中の湿気によって変質し易く、毒性も相当激しく例えば大気中の最大許容濃度0.02ppm(8時間値)であることからみても本報告の分析法の迅速性は有用であると思う。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり日本曹達株式会社理化学研究所 小田仲彬所長、堀江良男氏等の多大なご協力を頂いたことを特記して深甚な謝意を表する次第です。

参 考 文 献

- 1) S. S. Lord jun., Anal. Chem., **29**, 497 (1957)
- 2) A. I. Finkel'shtein, E. N. Boitsov, Zavodsk. Lab., **26** (8), 959 (1960)
- 3) Samuel Steingiser, Anal. Chem., **31**, 1261 (1959)
- 4) B. G. Belen Kii, V. A. Orestova, Yu. E. Eizner, Zh. Analit. Khim., **20** (9), 934 (1965)
- 5) Yu. N. Golovistikov, Zavodsk. Lab., **36** (11), 1313 (1970)
- 6) J. K. Corbett, Appl. Chem. Biotechnol., **26**, 88 (1976)
- 7) ASTM Designation: D1638-74, 1980 Annual Book of ASTM Standards, Part 36, p.178 (1980)
- 8) C. F. Hiskey, Anal. Chem., **21**, 1440 (1949)

(平成2年10月23日 受理)