

木材・パルプ・紙中の塩素の迅速定量法

桜 井 孝 一

Kôichi SAKURAI : Rapid Determination of Chlorine in Wood,
Pulp and Paper by Combustion in Flask

要 旨 木材・パルプ・紙中の塩素の定量に、フラスコ燃焼法を用いて分析することを検討した。これらの試料を分解するには、CARIUS の封管法が一般的であるが、分解に時間を要するのが難点である。

フラスコ燃焼法は分解に要する時間が短く、また、試料の燃焼にあたってフラスコの器壁を過熱しないように十分注意すれば、爆発の危険もなく、格別の習練も必要としない簡便な方法である。燃焼によって生成したガスの吸収促進に振とう器を用い、また滴定に自動電位差滴定装置を使用することで分析時間を短縮した。使用した電極は銀-塩化銀系で、指示電極にはメトローム社製の E246 電極内の塩化カリ溶液を純水で入れかえたものを用い、基準電極には 1.0 mm の銀線で作ったものを使用した。

この方法で分析した結果は、再現性もよく、一度に 4 検体の処理ができ、試料の秤取から滴定終了までおよそ 40 分を要するのみであった。

1. はじめに

木材・パルプ・紙中に含まれる塩素量を、簡単な操作で、しかも正確に測定することを目的としてこの実験を行なった。

海水中に貯木した木材を製材加工する場合、高濃度の塩分のため鋸や加工機械などを腐蝕する危険があり、またパルプ製造にあたってパルプミルマシンを腐蝕することも考えられる。さらに塩素漂白パルプ中に残留する塩素が製品の紙質におよぼす影響の研究や、木材を塩素を含んだ薬剤で防腐処理する場合の研究などに、簡易な塩素の定量法の確立が是非必要である。

木材や木材繊維中の塩素を定量するには、通常分析試料をまず灰化し、ついで得られた灰分を水溶液とし塩素を定量的にイオン化する必要がある。従来灰化法では試料の完全酸化はむずかしく、燃焼中に塩素の損失も考えられ、微量の塩素定量法としては不適當である。一般には接触還元法か CARIUS の封管法が用いられているが、前者では、塩化物の溶解が不完全で灰分中に残留するおそれがあり、また、後者では試料の分解に要する時間も多くその上分析者の習練が必要である。赤金¹⁾は、セルロース中の塩素をニュートロン流中で照射し、試料から放射されるガンマ線量から塩素の量を算出したが、あまり一般的方法とはいえない。

近年 SCHÖNIGER のフラスコ燃焼法が発展するにしたがい²⁾³⁾¹¹⁾、多方面に利用されている。この方法は試料を酸素中で燃焼分解させるため、分解所要時間が短い特色がある。燃焼分解によって生成したガスは、吸収液に吸収させ、得られた溶液について重量法あるいは容量法で塩素を定量するが、現在では専ら

容量法が用いられ、これに電位差滴定法を併用し⁸⁾⁷⁾¹⁰⁾、分析を容易にしている。著者は木材・パルプ・紙などの試料に対して本法を適用、検討を重ねた結果極めて効果的な分析法であることを認めたので取りまとめて報告する。

実験にあたり、助言をいただいた当场林産化学部主任研究官阿部房子氏、分析試料を提供された林産化学部パルプ研究室長宇佐見国典氏、木材部主任研究官松岡昭四郎氏に、謝意を表する。

2. 分析法の検討

2.1 器具および装置

1) 燃焼フラスコ：フラスコの形状や大きさおよび材質については、いくつかの報告⁶⁾⁷⁾⁸⁾¹¹⁾が紹介されている。BETHGE⁹⁾は、1 l の丸型共栓フラスコに、タングステン線をらせん状に巻いた試料ホルダーを付けたものを使用し、PAULSON⁴⁾は20 l の試薬ビンを用い、白金線で試料を吊り下げて燃焼を行なった。しかし、これらの方法では、試料が不完全燃焼のまま吸収液中に落下するおそれがあり、好ましくない。

著者は、もっとも取り扱いやすい500 ml のバイレックス製共栓三角型フラスコに、白金ネット蝶番型ホルダーのついたもの(図1)を使用して実験を行なった。この燃焼フラスコは、燃焼途中に試料が落下することもなく、350 mg の試料を完全に燃焼させることができる。しかし特に堅い木材や薬剤処理したものでは、不完全燃焼をおこすことが認められるので、秤取量は処理・未処理を問わず、200~300 mg とするのが安全である。この場合燃焼は数十秒で完了し、その間爆発等の危険は全く感じられない。

2) 滴定装置：BETHGE¹⁰⁾はラジオメーターを、COGBILL³⁾や奈良⁷⁾は、ベックマン pH メーターモデル G を用いて滴定を行なっているが、この実験では、スイスメトローム社製のポテンショングラフ E436 を使用した。電極に同社製の EA246 を用いたところ、電極内の塩化カリ液の漏出のため、分析値の再現性が悪かった。奈良らの用いた指示電極⁷⁾では、滴定時攪拌子や試料から生じた灰分の妨害のため、滴定曲線に乱れがおきることがあった。

著者は、EA246 電極内の塩化カリ液を純水と入れ替えて、指示電極とし、基準電極は市販の銀線(径 1.0 mm)で作製したものを用いた。電極の組立ては奈良らの方法に従い(図2)、滴定装置に接続して滴定を行なったが、得られた滴定曲線は乱れがなく、分析値の再現性において良好な結果が得られた。滴定用セルは50 ml ピーカーが適当であった。

2.2 試薬および滴定条件

1) 規定液：滴定標準液として、塩化ナトリウムで標定した 0.01 N の硝酸銀水溶液を使用した。

2) 滴定条件：BETHGE は 4 M の硝酸で被滴定液を酸性とし、COGBILL は 1:10 の稀硫酸で酸性とした。奈良らは 1:1 (v/v) の硫酸を用い、pH と液量の関係や、添加するアルコール量について検討し

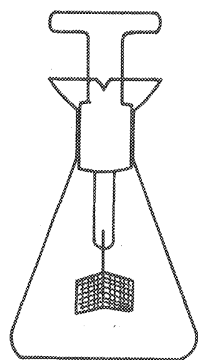


図1. 燃焼用フラスコ

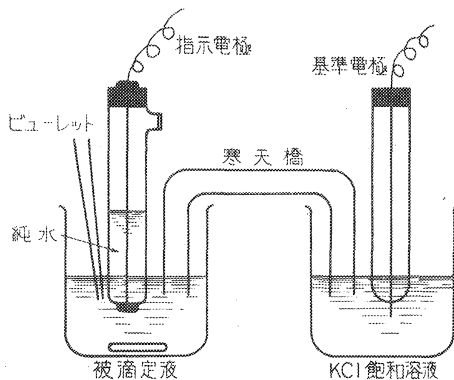


図2. 銀-塩化銀系電極

ている⁷⁾。

著者は、硝酸と硫酸の酸性液について比較検討したところ、硝酸酸性液の方が若干ではあるが、滴定曲線の立ちあがりの方がよかった。

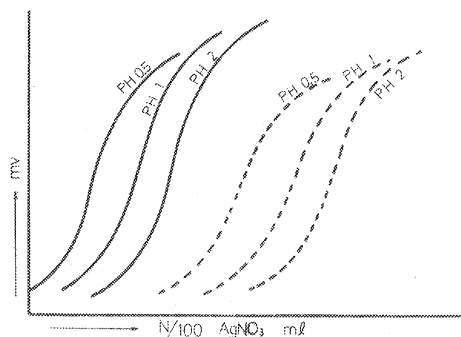


図 3. pH と液量の関係
0.01 N NaCl 5 ml 添加
—— 液量（純水）20 ml
----- “（ ” ） 30 ml

注 実際の滴定曲線は、重なりあったりずれがあるが滴定曲線の比較上、見やすくするため立上り部分のみ並列した（図 3, 4, 5, 6）
滴定は装置付属の 500 mV レンズを選択使用した

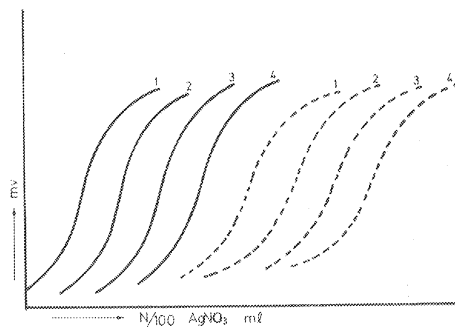


図 4. 液量と塩素量との関係
pH 0.5
—— 液量（純水）20 ml
----- “（ ” ） 30 ml
1. 0.01 N NaCl 0.5 ml 添加
2. “ “ 1.5 ml “
3. “ “ 3 ml “
4. “ “ 5 ml “

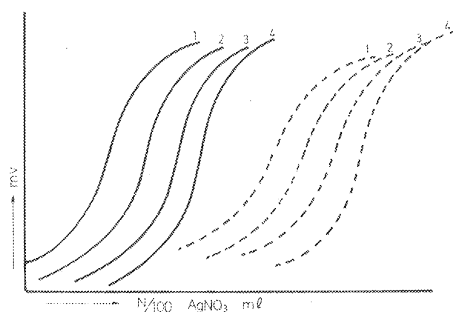


図 5. 被滴定に加えるアルコールの影響
0.01 N NaCl 5 ml pH 0.5
—— 液量 20 ml
----- “ 30 ml
1. 純 水
2. アルコール 15%
3. “ 30%
4. “ 50%

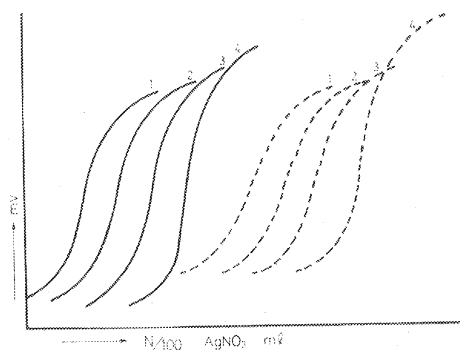


図 6. 被滴定液中塩素の少ない場合のアルコールの影響
0.01 N NaCl 0.5 ml pH 0.5
—— 液量 20 ml
----- “ 30 ml
1. 純 水
2. アルコール 15%
3. “ 30%
4. “ 50%

また、pH と液量および塩素の量を変えて検討したところ、図 3, 4 に示したような結果が得られた。また滴定時添加するアルコール量と、液量および塩素の量について、検討した結果を図 5, 6 に示した。これらの結果から、pH 値が低く液量が少ないとき、電位差滴定曲線の立ちあがりの方がよいといえる。添加するアルコール量は 50% でよい結果を示した。これは、奈良らの実験結果⁷⁾と一致するが、被滴定液中の

塩素の量が少ないときは、添加するアルコールの影響が大きかった（図6）。

しかし、実際に塩素の定量を行なう場合に、pH 値は 1.0 付近であれば硫酸酸性でも硝酸酸性でもよい。著者は 1:1(v/v) の硝酸を用いて pH を調整した。アルコールの添加は、液量を 25 ml 以下にすれば、特にその必要はない。

2.3 吸 収 液

燃焼によって生成するガスの吸収には、アルカリ性液か、過酸化水素水の添加液を用いる。Colson²⁾は塩素の定量の場合、純水のみで十分であるとしている。著者は、10 ml の純水を用い、標準物質に *p*-chlorobenzoic acid を用い実験を行なったところ、生成したガスが完全に吸収されることが認められた。

2.4 生成ガスの吸収促進

燃焼終了後、フラスコの中に白煙を生ずるが、一般に、燃焼後のフラスコは、白煙の消失するまで、倒立のままおよそ 30 分放置しているが⁽⁷⁾⁽¹⁰⁾、著者の実験では、白煙の完全消失するまでには 40~50 分を必要とした。

生成ガスの吸収を促進させるため、通常、手ではげしくおよそ 7~8 分振り動かすが、検体試料が多い場合には、かなりの疲労を感じる。著者はこれに、三田村製振とう器（アジテーター）を使用した。この振とう器は、偏心軸による円運動を容器保持具に伝え、容器の内液のみを攪拌させ、一度に 4 検体の試料を処理することができる。

燃焼フラスコは、倒立のまま振とう器に保持させる。フラスコ内は陰圧になるので、振とう中に栓の落下はおこらず、5 分間の振とうで吸収が完了することを認めた。5 分間の振とうでは、フラスコ内の白煙

が完全に消失しない場合でも、分析値に影響がなかった。また、燃焼によって生じた灰分は以後の滴定に妨害とはならなかった。

以上に述べた器具や装置を用い、既知試料 *p*-chlorobenzoic acid, 5-chlorovanillin について分析を行なった結果を表 1 に示したが、いずれの場合も得られた結果は理論値に一致し、また振とう時間も 5 分で十分であることがわかる。

表 1. 振とう時間による吸収結果

化 合 物	試 料 mg	振とう 時 間 (分)	N/100 AgNO ₃ (m/l)*	分析値
<i>p</i> -chlorobenzoic acid Cl%(理論値)22.64	3.122	7	1.96	22.86
	5.306		3.31	22.72
	3.714	5	2.33	22.84
	3.451		2.16	22.79
5-chlorovanillin Cl%(理論値)19.01	5.251	7	2.76	19.14
	3.584		1.85	18.80
	4.507	5	2.38	19.23
	6.466		3.42	19.26

* f 1.0272

3. 試料の調製

3.1 木材および木粉

供試木片は、およそ 5×5×20 mm の大きさにし、一方をくさび状にする。これは、試料をホルダーに固定したとき、白金ネットが湾曲しているため、燃焼が進むにつれて試料はやせほそり、燃焼途中で吸収液中に落下するのを防ぐことと、またこれによって試料への着火を容易にするため（図 7a, b）である。

木粉試料の場合は、常法の手段では固めにくい。ゼラチンカプセルを用いる方法もあるが、むしろ、ろ紙に包んで燃焼させるのが簡便である。

3. 2 パルプおよび紙

小さい固まりのパルプは、ピンセットで解きほぐす。粉碎機にかけると微粉を生じ固めにくく、秤量時天秤を汚したホルダーに固定しにくい。内径およそ7 mmの肉厚ガラス管を用い、あらかじめ秤量した300 mgの試料をつめ、数回上から強く圧して円柱に成型したものを供試する(図7c)。

紙類は短冊型に適當の大きさに切り、使用するとき、ロール状にかたく巻いてホルダーに固定する。

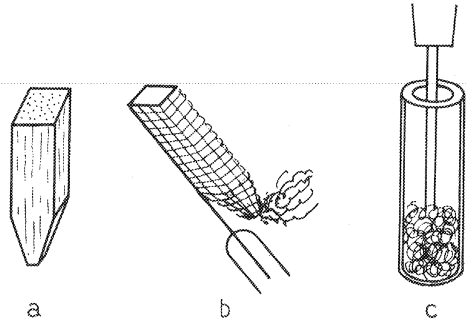


図7. 試料の調製

3. 3 着 火

試料への着火は、ろ紙を用いるのがもっとも簡単で、東洋濾紙 No. 5A 径7 cmのものを16等分した一片を用いる。点火には、ガスバーナーを使用するのが便利であった。

4. 分 析

4. 1 供試材料

供試の紙類は、文献カード(白色、淡黄色)の2種、ゼロックス複写用紙および模造紙で、日常使用しているものである。晒パルプは、ラワン、リツェア、スポンジマス、プランツォネラの南方材より當場で調製した試料である。また、木材のラワン、ナラは、板目面または木口面の片側をそれぞれ2%のクロールデン液で防腐処理したもので、図8に示した部分を試料とした。ホベアは伐採後一度も海水に触れていないものである。

4. 2 操 作

調製した試料を精秤し、木片は図7aおよびbに示すように、細く切り込んだ方を栓の方に向け、着火用紙とともにホルダーにはさみ、燃焼させる。パルプおよび紙類は、上下いずれからでも着火は容易である。一方、燃焼フラスコには10 mlの純水を入れ、フラスコ内の空気は、酸素ポンプを用い酸素と交換する。この場合、フラスコ内の純水が飛散しない程度の強さで、およそ10~15秒ゴム管を少しく左右に回しながら送入すれば十分である。このようにして4検体の試料を準備し、ホルダーにはさみ込んだろ紙の先端にガスバーナーで点火し、直ちにフラスコ内にそう入する。燃焼フラスコは斜め倒立に保ち、フラスコの器壁を過熱しないよう静かに左右に回しながら燃焼をつづける。フラスコ内は、燃焼により一時的に陽圧となり、栓を押し出すので、手の平でしっかりと固持する。パルプや紙類は燃焼後ただちに灰化するが、木片は炎をあげて燃えたあと、さらに十数秒の間“おき燃焼”をつづけ、灰化する。もし、試料が炎をあげて燃えず、燻焼をつづけた後灰化した場合は、不完全燃焼のためタール分

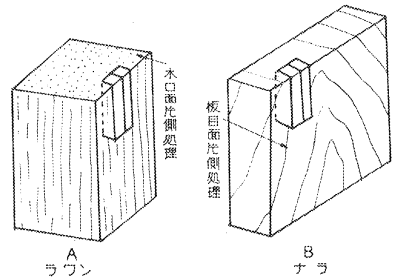


図8. 防腐処理木片

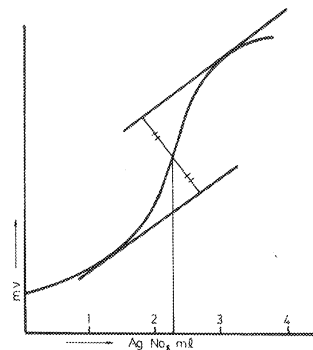


図9. 滴定終了点

の溶出によって吸収液は淡黄色となる。この場合の分析値はマイナスの値を示し、実際の定量には供し得ない。

4 検体を順次燃焼し、燃焼の終わったものより逐次倒立のまま振とう器に保持、5 分間振とうする。ガスの吸収が終わった溶液は、滴定セル (50 ml ビーカー) に移し、さらに燃焼フラスコと栓は、およそ 5 ml の純水で 2 回洗い、灰分とともに前記ビーカーに移す。

得られた溶液に、2—2.2 で述べたように希硝酸 1 ml を加えて酸性にし、径 2 mm のガラス製攪拌子を入れ滴定装置付属のスターラー上にのせ、攪拌下に 0.01 N 硝酸銀で滴定する。滴定の終点を図 9 で求め、次式によって塩素量を計算した。

$$\text{Cl}\% = 0.01 \text{ N AgNO}_3 \text{ ml} \times 0.3545 \times \frac{1}{\text{試料 mg}} \times 100$$

5. 分析結果

以上の方法で、各試料を分析した結果を表 2 に示した。

表 2. 各試料の分析結果

試料	試料の特徴	Cl%
紙	文献カード (白色)	0.10 ₄ 0.13 ₈
	〃 (淡黄色)	0.07 ₅ 0.07 ₇
	ゼロックス複写用紙	0.09 ₅ 0.09 ₆
	模造紙	0.15 ₄ 0.15 ₅
晒パルプ	ラ フ ン	0.08 ₅ 0.08 ₁
	リ ツ ェ ア	0.46 ₂ 0.44 ₈
	スポンジマス	0.10 ₅ 0.10 ₆
	ブランチョネラ	0.14 ₀ 0.15 ₇
木材	ラ フ ン	0.67 ₂ 0.63 ₈
	ナ ラ	0.04 ₄ 0.03 ₇
	ホ ペ ア	0.05 ₄ 0.05 ₀

6. おわりに

フラスコ燃焼法は、試料を完全燃焼分解しその際生成する塩素を吸収した溶液を、その目的によって比色法や重量法により定量できる、すぐれた分解法である。

従来の分析法では、分析技術の練習が必要であり、結果についても個人誤差の混入する危険があった。それにくらべての方法では、試料の秤り取り以外に天秤を使わず、滴定の読みからの誤差も入り

にくい。しかし試料の燃焼分解に当たってほんの数秒ではあるが、なれない人には危険を感じるかも知れない。そのようなときは、簡易な防護面や手袋を用いればよい。燃焼フラスコは傷のないものを使用し、また溶媒を使って洗浄してはならない。もし、必要あって溶媒を使用する場合は、よく乾かしてから使用する。著者は防護面や手袋などを用いず、数十回の分解を行なっているが、一度も危険を感じたことがなかった。

なお、分析に供した試料の塩素の量についてみると、リツェアの晒パルプは異常に高い値を示した。この樹種は、ヘキサノ抽出物が多いことが指摘⁶⁾ されていて、晒時のこれら抽出物の挙動を含め、塩素量の高い原因について今後詳しく検討する必要がある。

文 献

- 1) 赤金華津男, J. E. LAINE, G. G. ALLAN : 紙パ技協誌 28, 171 (1974)
- 2) COLSON A. F. : Analyst, 90, 35 (1965)
- 3) COGBILL, E. C. and J. J. KIRKLAND : Anal. Chem., 27, 1611 (1955)
- 4) PAULSON J. C. : Anal. Chem., 35, 1558 (1963)
- 5) HASLAM, J. J. B. HAMILTON, and D. C. M. SQUIRRELL : Analyst, 85, 556 (1960)
- 6) 香山 強, 菊地文彦, 宇佐見国典, 高野 勲, 荻野健彦, 島田謹爾, 高橋利夫 : 林試研報, 254, 148 (1972)
- 7) 奈良明雄, 伊東和子 : 分析化学, 11, 454 (1962)
- 8) 奈良明雄 : 同上, 15, 744 (1963)
- 9) 小野江敏浩 : 同上, 12, 490 (1963)
- 10) BETHGE, P. O. and T. TROENG : Svensk Papperstidn., 62, 598, (1959)
- 11) 上野景平 : 化学の領域, 12, 942 (1958)

**Rapid Determination of Chlorine in Wood,
Pulp and Paper by Combustion in Flask**

Kôichi SAKURAI⁽¹⁾

Summary

The chlorine content in wood, pulp and paper were determined by the combustion of samples in a flask. The combustion was carried out in a 500 ml Erlenmeyer flask with a ground glass stopper. The sample was held in the center of the flask by a platinum net fitted with platinum wire to a glass rod attached to the stopper of the flask.

After the combustion, the gas formed was absorbed in 10 ml of deionised water. In order to promote the absorption, the flask was vigorously shaken with an agitation shaker. The absorption was complete after 5 minutes by using this apparatus.

The chloride in the solution was titrated potentiometrically with a 0.01 N standardised silver nitrate solution using a Metrohm potentiograph E436. A Metrohm EA246 was used as the indicating electrode by replacing potassium chloride solution in the electrode with deionised water. The standard electrode was made of commercially available silver wire (diameter, 1.0 mm).

It took only about 40 minutes to analyse four samples with good reproducibility by this method.

Received September 11, 1975

(1) Forest Products Chemistry Division