

パルプ・紙中のイオウの迅速定量法

桜 井 孝 一⁽¹⁾Kôichi SAKURAI: Rapid Determination of Sulfur in Pulp and
Paper by Combustion in Flask

要 旨: パルプ・紙中に含まれるイオウの定量に、フラスコ燃焼法を用いて分析することを検討した。

燃焼分解により生成するイオウ酸化物を吸収液中で硫酸イオンとし、0.01 N 酢酸バリウムで滴定を行った。滴定にはメトローム社製の自動滴定装置にコンダクトスコープを接続して使用した。被滴定液中の硫酸イオン量と液量との関係および pH について検討した。採用した条件下では溶液が40% イソプロピルアルコール、pH 6~7のときが最適であった。被滴定液中に滴定妨害イオンの存在が考えられるときは、得られる吸収液をあらかじめイオン交換樹脂 IR 120 (H) カラムを通してから滴定を行った。実験に採用した範囲の邦産針葉樹および南方材広葉樹パルプ中には妨害イオンはなく、これを行わなくとも一定の定量値が得られたが、邦産材のブナパルプでは妨害イオンがあり、イオン交換樹脂カラムを通して滴定を行った。

この方法による4検体の分析所要時間はおよそ60分であった。

1. は じ め に

イオウを含む薬液で蒸解製造したパルプ中には常に微量のイオウが含まれている。主としてパルプ中に残存するリグニンと結合しているものと考えられる。また故紙再製紙では、ときとして残留インクに由来するイオウのためにその含量はさらに高いと想像される。

近年、リグニンの化学反応性の解明や、パルプ蒸解機構の検討、ならびに公害面から、パルプ・紙中のイオウ含有量が問題となり、これらの物質中のイオウの簡易迅速定量の必要性が著しく増加したといえる。現在有機化合物中のイオウ分析法として、PREGL 法や CARIUS 法および銀吸収法などがあるが、一般に用いられているのは銀吸収法である。著者は先に木材やパルプ・紙中の塩素の定量に当たって、比較的最近開発されたフラスコ燃焼法を採用し、その操作の簡易、迅速性など多くの点で在来法より実用性のあることを明らかにした。今回、パルプ・紙中のイオウ定量にも本法を採用し、種々の分析条件を検討したところ、塩素定量と同様に本法が在来法より多くの優れた点を持つと考えたので報告する。

実験に当たり御助言を頂いた、当场林産化学部パルプ研究室長宇佐見国典氏に、また試料の提供をお願いしたパルプ研究室のかたがた、および貴重なトシルセルロースの試料を頂いた化学加工第1研究室の黒須博司技官に深く謝意を表する。

2. 分析法の検討

一般にイオウを定量する場合は、重量法か容量法によるものが多く、比色法の例はほとんどみられな

い。フラスコ燃焼法による場合、試料中のイオウは最終的には SO_4^{2-} として吸収液中に存在する。通常はこれを適当な試薬を用いて滴定を行っている。

Fritz²⁾らは、トリン指示薬を用い、80% アルコール溶液中で滴定を行ったが、福井³⁾はトリン法では終末点の変色が見分けにくく、 SO_4^{2-} 濃度が高いとき生成する硫酸バリウムの沈殿のため、終末点の色調が不明瞭であるとしてアルセナゾIIIを指示薬に用い、80%アルコール溶液中で滴定を行った。さらに太田⁴⁾はこの滴定法では色もどりがあるとして、この溶液を無水に近いイソプロピルアルコールにかえて滴定を行った。

一方、Dixon¹⁾は白金電極を用い酢酸バリウムで電導度滴定を行い、滴定の妨害となるイオン除去についても報告している。奈良⁴⁾はこの Dixon¹⁾の行った実験を追試し、滴定時の pH および添加するアルコール量について検討し、リン酸イオンやカルシウムイオンの存在はこん跡でも滴定を妨害するので避けなければならないとしている。

著者は、これらの実験を検討した結果、操作性や妨害イオン混在による誤差解消の点で、電導度滴定がすぐれていることを認め、この方法について詳細に実験を行った。

3. 装置および試薬

3.1 器具および装置

燃焼用フラスコは500 ml 三角型で、栓の先端に白金ネットの試料ホルダーのついたものである。滴定はメトローム社製の自動滴定装置（これらは塩素分析⁶⁾で使用したもの）に、同社製のコンダクトスコープ E 365 B を接続して行った。電導度セルは同社製の EA 608 ($c: 0.73 \text{ cm}^{-1}$) を、また滴定セルには内

径30 mm、高さ80 mm のガラス円筒を使用した

(図1 a, b)。その他100 ml の広口ナス型フラスコと、妨害イオンを除去するためにイオン交換樹脂 IR 120(H) カラム (内径10 mm、長さ300 mm)

図2を用意した。

3.2 試薬

滴定試薬には、硫酸アンモニウムで標定した40% イソプロピルアルコール性0.01 N 酢酸バリウム溶液を使用した。また被滴定液の pH 調整には0.03 N アンモニア水を用い、指示薬にメチルレッドおよびメチレンブルーの1%アルコール液を各2滴ずつ使用した。

燃焼分解で生成したガスの吸収液には10 ml の純水に3%過酸化水素水5~6滴添加して使用した。

3.3 生成ガスの吸収促進

燃焼分解で生成したガスはそのまま静置しても液に吸収されるが、完了までに時間を要する。そこで塩素分析の場合と同じように、振とうして吸収時間

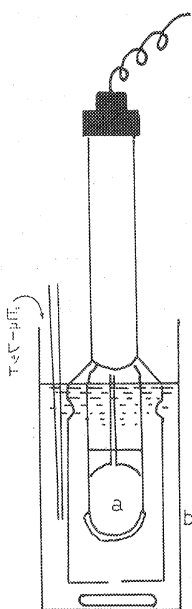


図1. 滴定用セル
aは電導度セル
bは滴定セル

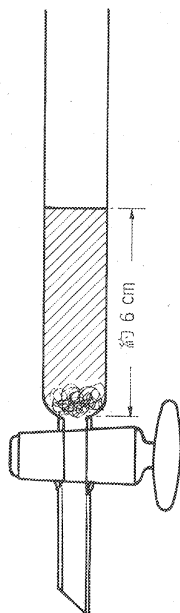


図2. イオン交換樹脂
用カラム

を短縮した。振とう時間は5分間では定量値にバラツキがあり、10分間で一定の値を示した。

4. 滴定条件の検討

奈良ら⁴⁾は pH とアルコール量、および SO_4^{2-} の低濃度における滴定について検討し、pH 6~7, 45% イソプロピルアルコールのとき終点が明瞭な滴定曲線を与え、そのときの SO_4^{2-} 測定可能な最低濃度は $7.2 \mu\text{g/ml}$ ではあるが、終点はややプラス側に移行することを指摘している。そこで著者は、硫酸イオン量と液量の関係について検討を行った。

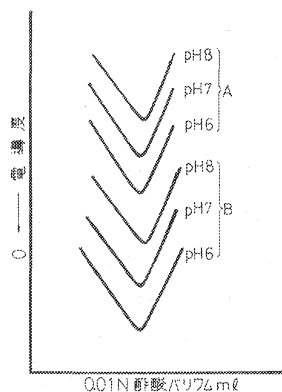


図 3. 液量 30 ml (40%イソプロピルアルコール液) における SO_4^{2-} 濃度と pH の影響

Aは 0.01 N 硫酸アンモニウム 2 ml 添加
Bは同上 3 ml 添加

注 図 3, 4, 5, 6 における曲線は、 SO_4^{2-} 濃度によってずれがあるが、滴定時の終点を比較する上で便宜的に作図したものである。

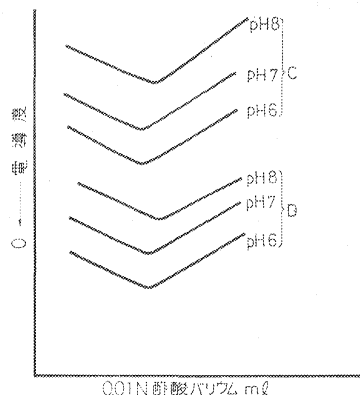


図 4. 液量 30 ml (40%イソプロピルアルコール液) における SO_4^{2-} 濃度と pH の影響

Cは 0.01 N 硫酸アンモニウム 4 ml 添加
Dは同上 5 ml 添加

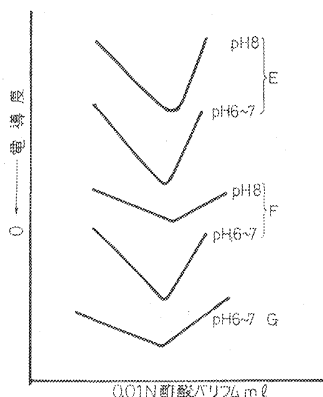


図 5. 液量 40 ml (40%イソプロピルアルコール液) における SO_4^{2-} 濃度と pH の影響

Eは 0.01 N 硫酸アンモニウム 2 ml 添加
Fは同上 5 ml 添加
Gは同上 6 ml 添加

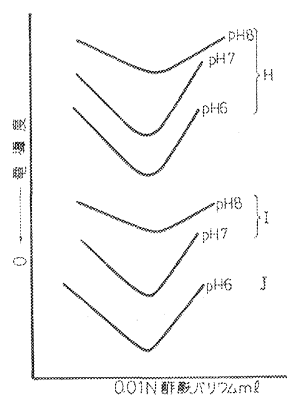


図 6. 液量 50 ml (40%イソプロピルアルコール液) における SO_4^{2-} 濃度と pH の影響

Hは 0.01 N 硫酸アンモニウム 2 ml 添加
Iは同上 5 ml 添加
Jは同上 6 ml 添加

表 1. 標準試料の分析結果

試料	試料 (mg)	振とう時間 (分)	N/100酢酸バリウム (ml)	実測(S%)	対理論値誤差
Sulfanilamide 理論値 S% 18.62	2.864	15	3.29	18.42	-0.20
	3.430	"	3.94	18.42	-0.20
	2.784	10	3.20	18.43	-0.19
	3.784	"	4.42	18.73	+0.11
	3.617	静置50	4.26	18.82	+0.20
	2.486	" 40	2.91	18.77	+0.15
Sulfatiazole 理論値 S% 25.12	3.360	10	5.23	24.95	-0.17
	3.020	"	4.72	25.06	-0.06
	4.498	静置40	7.00	24.95	-0.17

標準試料 0.01 N 硫酸アンモニウム液をそれぞれ 2, 3, 4 および 5 ml とり, イソプロピルアルコールを加えて全体を 40% 溶液 30 ml (SO_4^{2-} /ml 32, 48, 64, 80 μg) に調製した。ついで 3.2 で述べたアンモニア水で pH 6, 7, 8 の 3 段階をとりそれぞれ 0.01 N 酢酸バリウム液で滴定を行った。図 3, 4 に示すように pH 8 では他にくらべ終点がプラス側に移動するが, これは奈良⁴⁾の実験結果と一致する。また被滴定液中の SO_4^{2-} 量が少ないとき終点は鋭角を示したが, 濃度が 64 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 以上ではやや鈍角を示した。つぎに液量を 40, 50 ml に変えて滴定を行ったところ, 図 5, 6 に示すような結果を得た。これらの実験では被滴定液が少なく SO_4^{2-} 濃度が低いとき, 滴定曲線は鋭角になるが, 濃度が高くなるに従って鈍角を示し, また液量を 40 ml および 50 ml としたときの曲線はそれらの中間になる。液量が 50 ml (SO_4^{2-} 19.2 $\mu\text{g}/\text{ml}$) のときの滴定曲線は終点付近でやや湾曲を示した。しかしその場合でも実際の滴定に当たっては定量値を求める上で影響がなかった。したがって上述の器具を使用する場合, 40% イソプロピルアルコールで液量 30~40 ml 付近のとき, pH 6~7 で滴定するのが適当であると判断される。

以上 3, 4 で述べた方法にしたがい標準試料に Sulfanilamide, Sulfatiazole を用いて分析を行った結果を表 1 に示す。得られた分析結果は, 標品中のイオウの理論含有率に対し誤差がいずれも $\pm 0.3\%$ 以内に入っており, この方法がイオウ含有率を求めるのにすぐれた分析法であることを示すものである。

5. 在来法との比較

試料に Tosylcellulose を用い, フラスコ燃焼法と在来の銀吸収法によって分析した結果を表 2 に示した。これから判るように両者の値は 0.02~0.24% の範囲で, この場合も仮りに許容誤差を 0.3% と考えれ

表 3. PREGL 法との比較

表 2. 銀吸収法との比較					試料	フラスコ 燃焼法	PREGL 法	パルプ中の リグニン量
試料	トシル化 反応時間	フラスコ 燃焼法	銀吸収法	両者の差				
Tosylcellulose	3	1.72	1.76	0.04	N・NSSCP	0.65	0.63	—
	6	3.00	3.02	0.02		0.69	0.65	—
	11	3.65	3.41	0.24	N・U・KP	0.10	0.10	6.47
	33	6.24	6.09	0.15		0.06	0.05	4.25
					L・U・KP	0.08	0.08	5.77
						0.08	0.07	"
						0.06	0.07	5.31

ば、両者の値はよく一致しているといえることができる。

つぎにパルプ試料について銀吸収法とフラスコ燃焼法との比較実験を行ったところ、銀吸収法では予想しうる値よりかなり低い値となった。そこで銀吸収法の場合に生ずる灰分にイオウの一部がとりこまれていたものと推定し、あらためて灰分を分析したところ、N・NSSCP でおよそ0.15%、L・UKP で0.03%程度のイオウが残留していることがわかった。そこで銀吸収法を PREGL 法に替え、燃焼分解のあと吸収液にその試料から生じた灰分を合せたものについて定量を行った。この場合の両分析法による結果を表3に示したが、いずれもよく一致する値がえられた。

6. 供試材料および調製

供試材料は当場のパルプ研究室で試験用に製造したパルプおよび市販の二、三の用紙類である。

試料の調製は前報⁶⁾の塩素分析法に準じ、パルプは円柱状に固め、また紙は短冊状小片とした。

7. 分析操作

調製した試料を精秤し、燃焼フラスコの栓につけた白金ホルダーに点火用汙紙とともにさみ込む。フラスコに10 ml の純水と3%過酸化水素水5～6滴を加え、フラスコの空気を酸素に置換後、ただちに汙紙の先端に点火しフラスコ内に手早く挿入して燃焼を完了させる。これらの操作は前報⁶⁾と同様4検体を同時に行う。

燃焼終了後フラスコを軽く振り廻し、熱せられた器壁を吸収液で冷し、振とう器で10分間振とうする。ついで100 ml の広口ナス型フラスコに吸収液を移し、約5 ml の純水で洗って上記ナス型フラスコに加え、液の飛散が起らないように注意しながらおよそ1分間沸騰し、添加した過酸化水素を完全に分解させる。冷後イオン交換樹脂 IR 120(H) カラムに通し、得られたおよそ20 ml 流出液にイソプロピルアルコール16 mlを加え、さらに水を足して全量を40 mlとする。これを滴定セルに移し、スターラーでかく拌しながら3.2で述べた指示薬各2滴加え、0.03 N アンモニア水で pH を調整後滴定する。終点は図7によって求め、イオウの量は次式によって計算した。

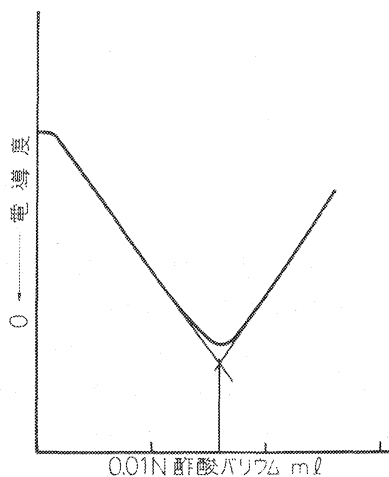


図7. 滴定終点

なお、この実験では滴定装置中の500 mV レンズを選択使用した。

$$S\% = \frac{0.01 \text{ N Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \text{ ml} \times 0.16032}{\text{試料 (mg)}} \times 100$$

8. 分析結果および考察

以上述べた方法で分析を行った結果は表4に示す通りである。分析操作は塩素分析にくらべやや複雑ではあるが、在来法にくらべはるかに時間が短縮され、再現性もよく、4検体の分析に要する時間はおおよそ

表4. 各試料の分析結果

試 料	No.	試 料 (mg)	S%	IR 120 (H)	パルプ中のリ グニン量
L・U・KP					
南 方 材	1	329,480	0.07	処 理	—
	"	298,310	0.07	未 処 理	—
	2	260,800	0.06	処 理	—
	3	316,430	0.07	"	—
	"	291,000	0.07	未 処 理	—
	4	293,900	0.06	処 理	—
	5	276,570	0.08	未 処 理	—
邦 産 ブ ナ	A	399,640	0.10	処 理	6.37
	B	368,310	0.04	"	2.30
	C	373,230	0.03	"	1.76
NSSCP					
エ ゾ マ ツ		286,910	0.45	未 処 理	—
		276,790	0.45	処 理	—
ア カ マ ツ		240,610	0.27	"	—
		230,140	0.27	"	—
		232,100	0.29	未 処 理	—
		273,120	0.27	"	—
電子コピー用紙		271,300	0.03	処 理	—
		290,310	0.03	"	—
タイプライター用紙		285,200	0.04	"	—
		254,060	0.04	"	—
半切洋野紙		313,640	0.06	"	—

60分であった。

1) 被滴定液中の SO_4^{2-} の濃度が $16.8 \mu\text{g/ml}$ 以上のとき正常な値を示すとの指摘⁴⁾もあるが、当然ながら SO_4^{2-} 濃度が高い方が滴定しやすく、またこの実験結果でもいえるように、被滴定液量が少ない方が滴定曲線の終点が明瞭である。さらに $7.2 \mu\text{g/ml}$ の極めて低濃度の場合には、滴定誤差が6.7%生ずるといわれているが、それも得られる定量値のおよそ10%前後の誤差にとどまり、実用的には無視できる場合が多い。しかしイオウの含量が極めて少ないとあらかじめ予想されるときは、可能な範囲でできるだけ多くの試料を秤取し、液量を小さくするよう心がけるとよいと思われる。

2) 使用した試料中、邦産針葉樹および南方材パルプでは妨害イオンの存在は無く、イオン交換樹脂カラムを通さなくとも滴定しうるが、邦産ブナパルプではイオンの妨害があり滴定できなかった。この吸収液をイオン交換樹脂カラムを通すことで図8に示すごとく満足な結果を得た。このように滴定妨害イオンの存在するパルプがあるので原則として、すべての試料についてイオン交換樹脂カラム処理が必要と考えられる。

3) 晒パルプで抄紙した二、三の用紙について分析を行ったが、この場合塩素漂白行程で脱リグニンが進みイオウの含量が少ないと予想されたが、実際にはイオウの含有が認められた。これらは抄紙時の添加薬品によるものと推定される。実際に当場で製造した晒パルプについてイオウを定量したところ、イオウはほとんど含まれておらず 300 mg の試料では図9. Aに示すように定量できなかった。

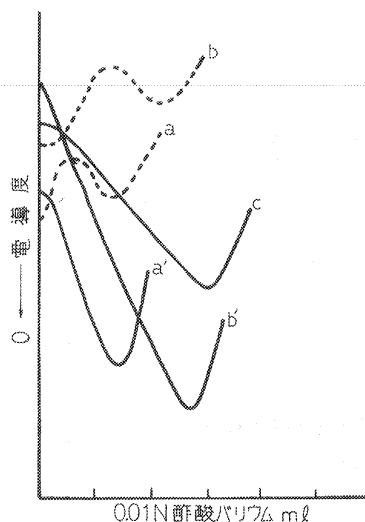


図 8. 妨害イオンの影響

..... a, b はブナパルプ IR 120(H) 未処理
 ——— a', b' は同上処理後
 ——— c はアカマツ未処理

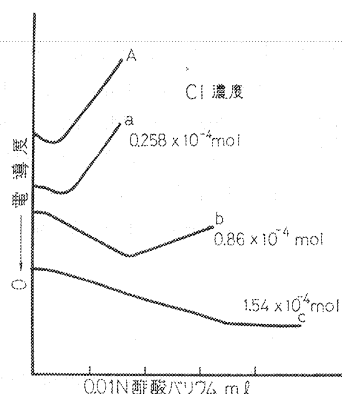


図 9. リグニン中の Cl^- による滴定干渉

12.6%Cl 含有試料

a は試料 7.260 mg

b " 24.220 "

c " 43.360 "

A は晒パルプ

試料 300 mg

4) 燃焼で生じた灰分中にイオウが残留するが、これはおそらく蒸解薬液がパルプ中に残っていたものと想像される。試料中のイオウの総量と残存リグニンとの関係は、リグニン量が多いほどイオウ含有量が高い傾向が見られる。

5) 試料中に塩素が含まれる場合、滴定干渉を起すことが報告⁴⁾されている。塩素16.2%含有のパルプ漂白廃液中の塩素化オキシリグニンについてイオウの分析を行った。適定曲線は図9に示したとおり、塩素イオン濃度が高くなるにつれ干渉が大となり測定不可能となる。含まれる塩素量がわかっているときは、被滴定液中に塩素イオン濃度が 10^{-4}mol 以下になるように試料を秤取するべきである。

9. お わ り に

一般にパルプや紙中にはリン酸イオンは含まれていないと考えられる。従ってこの実験ではリン酸イオンについては論じなかったが、このようなイオンが存在する試料では、吸収液に希硝酸銀溶液を加え沈殿するリン酸銀を分別後滴定しなければならない。しかしこの場合も多量の硝酸銀を使用すると、硝酸イオンが滴定干渉を起すので注意を要する。

前報⁶⁾でも述べたように、従来の分析法ではかなりの習練を必要とするが、このフラスコ燃焼法の場合は、その操作性がはるかに簡易でありそれほどの習練を必要としない。燃焼フラスコも、洗浄後その都度乾燥する必要もなく、連続して使用できる利点もある。もし燃焼分解を行うとき危険を感じるようなことがあれば、簡易な防護面や手袋の使用で心配は除かれる。試料がパルプや紙のような場合、その操作性とともに試料の燃焼分解も在来法によるよりもはるかに簡単であり、自動滴定装置を用いることで迅速分析が可能である。今回の在来法との比較実験から、パルプ・紙中のイオウの迅速定量法として、フラスコ燃焼法の採用が最適と考えられる。

参 考 文 献

- 1) DIXON, MISS JEAN P.: *Analyst*, **86**, 597, (1961)
- 2) FRITZ, J. S. and S. S. YAMAMURA: *Anal. Chem.*, **27**, 1461, (1955)
- 3) 福井昭三: 分析化学, **14**, 832, (1965)
- 4) 奈良明雄・大江直子: 同上, **13**, 847, (1964)
- 5) 太田茂輝: 同上, **17**, 1322, (1968)
- 6) 桜井孝一: 林試研報, 第280号, 95~101, (1976)

Rapid Determination of Sulfur in Pulp and Paper by Combustion in Flask

Kôichi SAKURAI⁽¹⁾

Summary

The sulfur contents in pulp and paper were determined by the combustion of samples in a flask followed by the conductimetric titration of the sulfuric acid with barium ion.

The combustion was carried out in a 500 ml Erlenmeyer flask with a ground glass stopper fitted with platinum sample holder.

Ten ml of deionized water containing a few drops of 3% aqueous hydrogen peroxide solution was used as an absorbing reagent. In order to promote the absorption, the flask was vigorously shaken for 10 min. by an agitation shaker. In the presence of interfering cations, the sample solution was passed through a cation exchange resin column.

The titration was carried out using 0.01 N barium acetate in aqueous isopropyl alcohol by means of an automatic titrator Metrohm Potentiograph E 436 with Conductoscope E 365 B. The optimum titration was obtained when 40% isopropyl alcohol (pH 6~7) was used.

As little as 350 mg of a sample was quite enough for usual analysis. It took only about 60 min. to analyse four samples from weighing to titration.

Received March 29, 1976

(1) Forest Products Chemistry Division