

ノート

紫外吸光光度法による碎木パルプの定量

藤田桂一，嶋田 勝，水城勝美*

1. 緒 言

Cross Bevan Briggs 法^{1)・2)}による新聞用紙中の碎木パルプの定量分析法についてはさきに報告³⁾した。今回は紫外吸光光度法による碎木パイプの定量分析について検討してみた。その結果，Cross Bevan Briggs 法の場合に問題になった滴定終点の確認の困難性及びそれに基づく個人誤差が本法では全く除かれた。さらに定量操作も簡単で，客観的な測定値が得られるという特徴もあり，碎木パルプ定量分析法の一つとして考慮し得るものであると思われるので報告する。

2. 実 験

2・1 試 料

試料として碎木パルプ含有量の多い低質更紙（JIS P3104 印刷用紙 D 級に相当）を使用した。また，碎木パルプの標準品として国産の碎木パルプ，化学パルプの標準品としては亜硫酸パルプを使用した。

2・1 装 置

紫外スペクトル及び吸光度を測定するために島津自記分光光度計 MPS - 50 形を使用した。

2・3 試 薬

フロログルシン溶液

特級フロログルシン（ $C_6H_3(OH)_3 \cdot 2H_2O$ ）5 g を比重 1.06（20℃）の特級塩酸に溶解し 1,000ml とした。

塩酸（比重 1.06 20℃）

特級塩酸を純水で希釈して調製した。

3. 方 法

試料はウィレー粉砕機で粉砕し，直径 2 mm の網目を通

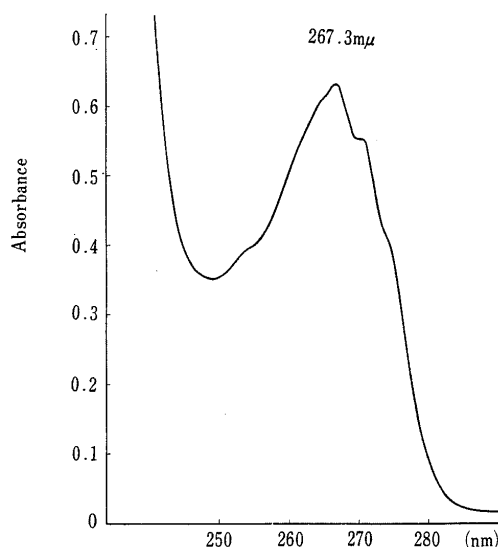


Fig. 1 UV spectrum phloroglucin solution

過したものを使用した。

粉砕した試料 1 g を 100ml 容のすり合わせ共せん三角フラスコに正確にはかり取り，これに 40ml のフロログルシン溶液を添加し，振とう機で 2 時間振とうした。同時に，同量の試料を別の 100ml 容すり合わせ共せん三角フラスコにはかり取り，40ml の塩酸（比重 1.06）を添加し，先の試料と一緒に 2 時間振とうした。これは吸光度を測定するときの対照液の調製に使用する。

振とうを終わった試料は冷暗所に 20 時間放置し，フロログルシンを試料に十分吸収させる。

吸収の終わった試料は 3 G 2 ガラスフィルターで自然ろ過し，ろ液の 9 ml をとり，比重 1.06 の塩酸で 50ml に正確に希釈する。対照液も同様に調製する。

このようにして調製した検液について，自記分光光度計により吸光度（267.3nm）を測定する。

* 大蔵省関税中央分析所 千葉県松戸市岩瀬 531

別にフロログルシン溶液 5, 6, 7, 8 ml を比重 1.06 の塩酸でそれぞれ 50ml に希釈し, その吸光度を測定して検量線を作成する。対照側には比重 1.06 の塩酸を使用する。この検量線を用い, 検液の吸光度からフロログルシン吸収量を求める。得られた値から Cross Bevan Briggs の式を用い, 碎木パルプの含有量を計算する。

4. 計 算

フロログルシン吸収量 (%) の計算

試料 1 g にフロログルシン溶液 40ml を加えて吸収を行なったので, 試料に添加されたフロログルシン量 (R) は $R = 5 \times (40 / 1,000) = 0.2(g)$

である。

試料に吸収されなかったフロログルシン量 (S) は

$$S = 50 \times (40 / 9) T(g)$$

である。ただし, T は検量線から求めた検体溶液 1 ml 中のフロログルシン量 (g) である。

試料 1 g に吸収されたフロログルシン量 (Z) は

$$Z = 0.2 - 50 \times (40 / 9) T(g)$$

である。

試料は別に 105 ° で 2 時間乾燥し, 揮発分 (水分) を求めておく。

乾燥試料 1 g に対するフロログルシン吸収量 (V) は $V(\%) = [Z / \text{試料採取量} \times (100 - \text{揮発分}(\%))] \times 10^4$ である。

碎木パルプ含有量の計算

碎木パルプ含有量の計算は Cross Bevan Briggs の式を準用する。

碎木パルプ含有量(%) = $[(V - m) / (n - m)] \times 100$

ただし, m は試料に使用されている化学パルプのフロログルシン吸収量である。Cross Bevan Briggs 法では亜硫酸パルプのフロログルシン吸収量(%)を 1.0 としている。また, n は碎木パルプのフロログルシン吸収量で, Cross Bevan Briggs 法では 8.0 としている。

5. 測定条件の検討

5・1 試料採取量と定量値との関係

試料採取量を 0.5g から 2.5g まで 0.5g 刻みに定め, それぞれにフロログルシン溶液 40ml を添加して, 同一条件で本法により碎木パルプの定量を行なった。試料としては低質更紙を使用した。その結果, Cross Bevan Briggs 法を検討した時に得た結果と同様に, 試料量の増加とともにその定量値は減少してくる。これは試料に対するフロログルシンの吸収効率が試料量の増加とともに

に低下することによるものと思われる。したがって, 採取する試料量はできるだけ少なく, 常に一定量に定める必要がある。本法では試料採取量を 1.0g とした。0.5g では碎木パルプ含有量による吸光度の差が小さく, かえ

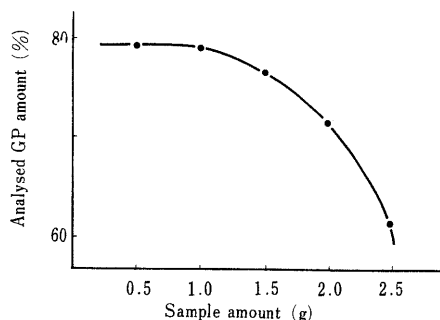


Fig. 2 Relationship between sample amount and GP value

って測定誤差が大きくなるものと考えられる。

5・2 フロログルシン吸収時間と吸収量の関係

試料 1 g にフロログルシン 40ml を添加した後, 2 時間振とうし, 2 時間ごとに試料のフロログルシン吸収量を測定した。その結果, フロログルシン添加後, 5 時間前後から吸収量の変化は少なくなり, 15 ~ 20 時間前後

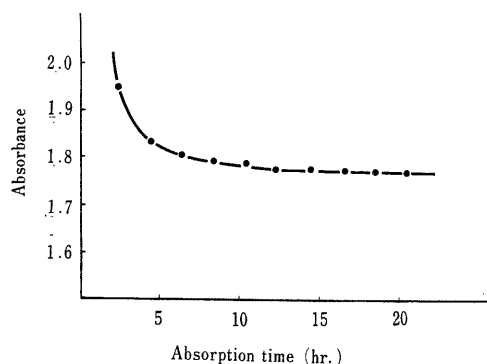


Fig. 3 Relationship between absorbance and absorption time

では吸収量はほとんど一定していた。本法では 20 時間放置してフロログルシンの吸収を行なわせた。

5・3 フロログルシン吸収溶液の経時変化

フロログルシン吸収を終ったあと, 検液をろ過し, 放置しておくと, 溶液は黄色に変色してくる。この検液の変色が吸光度にどのような変化を及ぼすかを検討してみた。試料には低質更紙を使用した。その結果, 窓ぎわの明るい場所に放置すると, 3 時間後には碎木パルプの定

量値として 5 % 程度の変化が認められた。冷蔵庫内に放置した場合も少し変化は認められるが、その値は 1 時間で約 0.7% 程度である。したがって吸収液をろ過し、検

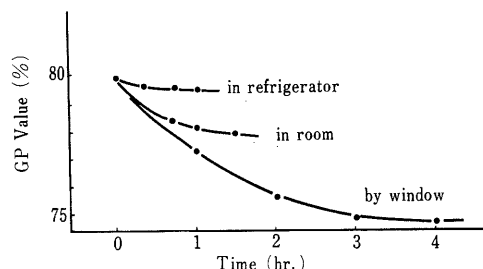


Fig. 4 Relationship between GP value and time elapsed

液の吸光度を測定するまでの時間はできるだけ短い方がよく、もしやむをえず放置する場合には、冷蔵庫内に保存する必要がある。

5・4 検量線の作成

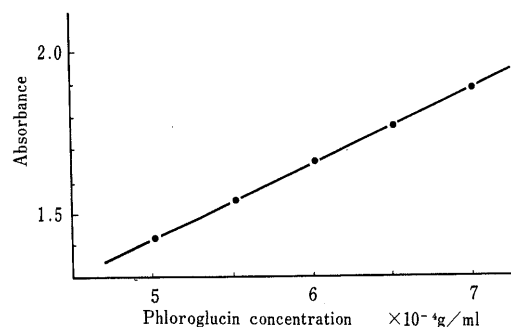


Fig. 5 Calibration curve

フロログルシン溶液 5ml, 6ml, 7ml, 8ml, をそれぞれ比重 1.06 の塩酸で正確に 50ml に希釈して、267.3nm における吸光度を測定し、検量線を作成した。検量線はほとんど一直線となる。

5・5 碎木パルプ及び亜硫酸パルプのフロログルシン吸収量

本法では碎木パルプ含有量を算出するために Cross Bevan Briggs 法の計算式を用いているが、この式に使用されている碎木パルプ及び亜硫酸パルプの平均フロログルシン吸収量（碎木パルプ 8.0%, 亜硫酸パルプ 1.0%）が本法においてもそのまま使用できるのかがどうか検討してみた。

Table 1 Phloroglucin absorption value of GP and SP

	Phloroglucin absorption value	
	By proposed method	By C.B.B. method
G P	8.74 %	7.58 %
S P	1.54	0.75

同一の碎木パルプ及び亜硫酸パルプを本法及び Cross Bevan Briggs 法の両法で測定し、その値を比較してみた。両パルプともに本法によって得られたフロログルシン吸収量の値は Cross Bevan Briggs 法による値よりかなり大きな値となった。したがって、本法で Cross Bevan Briggs の式を使用して碎木パルプの含有量を算出する場合には、それぞれのパルプのフロログルシン吸収量の値を Cross Bevan Briggs の式の場合よりもかなり大きくする必要がある。この値を決めるためには多種類の碎木パルプあるいは亜硫酸パルプのフロログルシン吸収量を測定し、その平均値を求めることが望ましい。しかし、本報では、使用したパルプの種類が少なく、その値を求めることはできなかったが、標準の碎木パルプ及び亜硫酸パルプについて、両法でフロログルシン吸収量を測定し、その両法による吸収量の差を Cross Bevan Briggs の式で使用している碎木パルプの 8.0%, 亜硫酸パルプの 1.0% に加算し、これを本法によった場合の碎木パルプ及び亜硫酸パルプのフロログルシン吸収量としてみた。その結果、碎木パルプは 9.2%, 亜硫酸パルプは 1.8% となった。この値を利用すると、本法による碎木パルプの計算式は次のようになる。

$$\text{碎木パルプ含有量 (\%)} = \frac{V - 1.8}{9.2 - 1.8} \times 100$$

ただし、V は乾燥試料 1g に対するフロログルシン吸収量である。

5・6 既知試料による定量結果

碎木パルプと亜硫酸パルプをウィレー粉碎機により粉碎した後、一定量ずつ混合して試料を調製し、本法により碎木パルプの定量を行なった。

Cross Bevan Briggs の式をそのまま利用して計算すると、測定値は理論値より 10% 程度碎木パルプ含有量が大きな値となって得られた。そこで使用した元のパルプのフロログルシン吸収量を本法によって求め、その値、碎木パルプ 8.74%, 亜硫酸パルプ 1.54% を使用して計算すると、Table 2 に示したように、測定値と理論値はよく一致してきた。

Table 2 Determination of GP amount
in standard samples

Theoretical value		By C. B. B. method	By proposed method	α
GP	SP			
80.9 %	19.1 %	91.5 %	81.5 %	+0.6 %
50.3	49.7	57.3	48.2	-2.1

Table 3 Determination of GP content in
printing by proposed method

Test No.	GP Content	$\bar{X}$	R	σ	C
1	62.7 %	62.8 %	4.1 %	1.50	2.38 %
2	62.7				
3	61.4				
4	60.7				
5	60.9				
6	64.5				
7	64.8				
8	63.8				

Table 4 Determination of GP content in
printing paper by Cross Bevan Briggs method

Test No.	GP Content	$\bar{X}$	R	σ	C
1	67.2 %	65.8 %	3.2 %	1.31	1.99 %
2	66.9				
3	65.1				
4	64.0				

Table 5 Determination of GP content in
printing paper by JIS method

Test No.	GP Content	$\bar{X}$	R	σ	C
1	65 %	67 %	5 %	2.45	3.66 %
2	70				
3	70				
4	65				
5	65				

Table 6 Determination of GP content in
printing paper by TAPPI method

Test No.	GP Content	$\bar{X}$	R	σ	C
1	67 %	65 %	10 %	3.85	5.92 %
2	70				
3	67				
4	61				
5	60				

6. 結果と考察

低質更紙の碎木パルプ含有量を本法，JIS 法⁴⁾，TAPPI 法⁵⁾及び Cross Bevan Briggs¹⁾法によって測定してみた。

その結果，JIS 法，TAPPI 法，Cross Bevan Briggs 法は大体近似した値が得られたが，本法によった場合には，Cross Bevan Briggs の式をそのまま使用すると 10%程度高い値となった。これは碎木パルプ，化学パルプのフロログルシン吸収量を 8.0%，1.0%として使用したことによるものであり，5・5で算出した値 9.2%及び 1.8%を用いて算出すると，その値は Table 3 に示したように平均値として 62.8%となり，他の測定法によって得られた値と近似してくる。

Cross Bevan Briggs 法では碎木パルプが吸収するフロログルシン量を容量分析によって求め，その吸収量から碎木パルプの含有量を算出したが，本法ではその吸収量を紫外吸光度法によって求めた。その結果は，使用されている碎木パルプ及び化学パルプのフロログルシン吸収量が既知であれば，この種の分析法としては精度よく，簡単に，本法によって碎木パルプ含有量を測定できることがわかった。しかし，通常は，使用されている原料パルプのフロログルシン吸収量はわからない。本法においては Cross Bevan Briggs 法で使用している碎木パルプ及び亜硫酸パルプのフロログルシン吸収量の値よりもかなり大きいフロログルシン吸収値を使用する必要がある。本法の場合には，碎木パルプ及び亜硫酸パルプのフロログルシン吸収量をそれぞれ 9.2%及び 1.8%という値を使用した。しかし，この値については更に多種類の碎木パルプ及び化学パルプのフロログルシン吸収量を測定し，その平均値を使用する必要がある。

本法は JIS 法及び TAPPI 法のように直接碎木パルプの絶対量を正確に求めることはむずかしいかも知れな

い。しかし、それに近い値は得ることができる。紙中の碎木パルプ含有量の比較及びそれに関連する紙の品質を比較する目的のためには、操作が簡単で、客観的な測定値が得られ、熟練度による個人誤差が少なく、精度も比較的よい本法は、碎木パルプの定量のための一つの

方法として考慮し得るものではないかと思われる。

本報中における更紙の JIS 法、TAPPI 法、Cross Bevan Briggs 法による定量分析は、関税中央分析所三輪統括分析官、名古屋税関 前田統括審査官のご協力をいただきましたので感謝の意を表します。

文 献

- 1) C. F. Cross, E. J. Bevan and J. F. Briggs; *Chemiker-Zeitung*. 725. Nr. 58 (1907).
- 2) 紙, パルプ技術協会: "紙, パルプの種類とその試験法" P.271 (1970).
- 3) 藤田桂一, 三輪三郎: 本誌, No.11, 53 (1971).
- 4) JIS. P8120 - 1963.
- 5) TAPPI T401m - 60 (1960).

Spectrophotometric Determination of Ground Pulp Content in Printing Paper

Keiichi FUJITA, Masaru SHIMADA, Katsumi MIZUKI

Central Customs Laboratory, Ministry of Finance, 531, Iwase, Matsudo-shi, Chiba-ken, Japan.

—Received Sept. 30, 1972—