

ノート

新聞用紙中の碎木パルプの定量 Cross Bevan Briggs 法の検討

藤 田 桂 一 , 三 輪 三 郎

1. まえがき

紙の中の碎木パルプ(以下 GP という)の定量法には JIS 法¹⁾, Cross Bevan Briggs 法²⁾³⁾, Hales 法³⁾ 等がある。JIS 法は紙繊維を適当な染色液によって染色し, その色相を顕微鏡によって観察し, 標準試料と比較して GP を定量する方法である。Cross Bevan Briggs 法はフロログルシンの一定量を試料に加え, 試料中に含まれているリグニンと反応させ, 過剰のフロログルシンをホルムアルデヒドで滴定して, 試料中の GP 量を求める方法である。Hales 法は試料紙を濃塩酸および濃硫酸によって分解させ, 試料中のリグニンを不溶性物質として分離, 秤量し, その量から GP 量を算出する方法である。

筆者らは紙中の GP の定量法として, 上記の方法のうち, 定量操作が簡単で且つ最も実施し易いと考えられる Cross Bevan Briggs 法について, その実験条件, 定量値の誤差等について検討を行なったので, その結果について報告する。

2. Cross Bevan Briggs 法

Cross Bevan Briggs 法について文献³⁾に記載されている操作手順は下記のとおりである。

粉末状にした試料を 100 で乾燥してから, 2g を秤り取り, フラスコに入れてフロログルシン溶液(フロログルシン 2.5g を比重 1.06 の塩酸 500ml に溶解) 10ml を加え, フラスコにせんをして充分振ったのち, 1 夜放置する。次いで, フラスコの内容物をろ過し, ろ液の 10ml を採って比重 1.06 の塩酸 20ml を加えて希釈した後, 液温を 70 に保ちながら, ホルムアルデヒド溶液(40%ホルムアルデヒド 1ml を比重 1.06 の塩酸 500ml に溶解)で滴定する。液の 1 滴を採って碎木パルプ含有紙に滴下して見て, フロログルシンによる呈色反応が生じなくなったときを終点とする。フロログルシン溶液 10ml について空試験を行ない, 以上 2 回の滴

定の差から碎木パルプによって吸収されたフロログルシン量を計算する。

試料が GP と SP(亜硫酸パルプ)とからなるとすれば, 碎木パルプ含量は次式で計算できる。

$$\text{碎木パルプ含量 (\%)} = \frac{100 (P - 1)}{8.0 - 1.0} \dots\dots\dots (1)$$

ただし, P は式(2)より求めたフロログルシン吸収量(%), 8.0 および 1.0 はそれぞれ碎木パルプおよび亜硫酸パルプのフロログルシン吸収量の平均値である。

フロログルシン吸収量 (P) の計算

$$P = \frac{0.05 \left(\frac{A-B}{A} \right) \times 4 \times 100}{W} \dots\dots\dots (2)$$

A: 空試験に要したホルマリン溶液の ml 数

B: 過剰のフロログルシンを滴定するに要したホルマリン溶液の ml 数

各種パルプのフロログルシン吸収量

GP	7.87 ~ 8.15%
晒 SP	0.90 ~ 1.00
未晒 SP	0.90 ~ 1.03

3. Cross Bevan Briggs 法の検討

3・1 水分の測定

試料(新聞用紙)をウイレー粉碎機を用いて粉碎し, その約 6g を採取し, 102 の電気定温乾燥器中で 30, 60, 90 および 120 分乾燥し, その減量の状況を見た。その結果は Table 1 のとおりで, 大体 60 ~ 90 分で恒量になることが認められた。

3・2 滴定条件

3・2・1 滴定温度と反応速度

フロログルシンとホルマリンの反応は他のイオン反応と比較すると非常に遅い。この反応の終点の確認は試料溶液の 1 滴を GP 含有紙に滴下して, その発色(桃

Table 1 Moisture in newsprint paper

Drying time Sample ₁₁₀	30 min.	60 min.	90 min.	120 min.
1	8.99%	9.21%	9.32%	9.34%
2	9.03	9.29	9.31	9.38
3	9.04	9.13	9.08	9.02

Table 2 Sample solution temperature and end point confirmation

※ Constant temperature bath temp. (°C)	78	74	70	65	60
The period which pink colour is clearly identified (sec)	<20	<20	<30	<40	<50
The period which pink colour is not identified (sec)	>70	>80	>80	>90 (?)	>90 (?)
The manner of pink colour disappearance	Disappearance of pink colour is clear			Disappearance of pink colour is not clear	

Sample solution temperature may be lower
then the temperature.

色)の全く認められなくなった点によっているが、常

温での反応の進行は特に遅く、定量的な終点の確認は困難である。このため、文献³⁾に示された 70 付近の温度で終点確認の検討を行なった。

フロログルシン標準溶液 10ml をとり、これにそれと当量のホルマリン溶液を添加し、添加後一定時間(10秒)ごとに GP を含む紙片を試料溶液に浸し、その発色の様子を反応液と温度を種々変えて試験した。この結果は Table 2 に示すとおりで、試料溶液の温度が低くなると桃色が完全に消え難く、終点が不明瞭になる。このため試料溶液の温度は文献値の如く 70 近辺に常を保っておく必要がある。

3・2・2 恒温水槽温度と試料温度

100ml ビーカーに 30ml の塩酸(S.G. 1.06)を入れ、これを一定温度の恒温水槽の中に浸し、塩酸の温度の上昇の様子をみた。この結果は Table 3 に示すとおりである。恒温水槽の温度が 70.5 では 10 分後においても塩酸の温度は 65~66 であった。塩酸の温度を 5 分後に 70 にするには、恒温水槽の温度は 78 付近にする必要がある。

また、30ml の塩酸を 78 の恒温水槽に 5 分間浸し、70 としたのち、5ml および 10ml の塩酸を添加し、再びもとの 70 に戻るまでに要する時間をみた。その結果は Table 4 のとおりで、添加後 1~2 分でもとの温度まで上昇する。ホルマリン溶液で滴定する場合、最初

Table 3 Constant temperature bath temp. and sample solution temperature

Immersing (min) time Constant temperature bath temp. (°C)	Sample solution temperature (°C)											
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
70.5 (not stirred) ※	25	47	56	61	63.5	64.5	64.9	65.1	65.4	65.5	65.7	
70.5 (stirred every one minute) ※	25	47	58	62.5	64	64.8	65.2					
70.5 (stirred every one minute) ※	25	47.5	58	62	63.7	64.5	64.8	64.9	65	65.1	65.2	
70.5 (stirred, the sample surface is the same level as water surface)	25	47	57	61.5	63.4	64.2	64.3	64.3				
75.5 (stirred every one minute) ※	25	47	58.5	64	66	68.3	68.8	69	69			
78.1 (stirred every one minute) ※	25	51	64	68	69.5	70.5	70.9	70.9				

※ The sample solution surface is 1 cm higher than the surface of the bath water.

終点近くまでホルマリン溶液を添加し、1～2 分間試料溶液を放置し、反応の進行、溶液温度の上昇をまって滴定を続ける方がよいと考えられる。

3・2・3 終点の確認

ホルマリン溶液を試料溶液中に滴下しながら、その少量をガラス棒を用いて GP 含有紙に浸みこませ、その発色（桃色）の変化を観察し、全く発色が認められなくなった点を終点とする。

終点の約 1ml 前からホルマリン溶液は 0.1ml（或いはそれ以下）づつ滴下し、そのたびに GP 含有紙上で発色を観察し、全く発色が認められなくなった後も更に数回滴下を繰返し、滴定終了後全体の発色の变化から終点をみると、正確な終点を求める事ができる。他の容量分析に較べると非常に終点がわかりにくい、このような方法で滴定を行なうと、同一試料による繰返し実験においても、大体 0.1ml 以内で終点を一致させることができる。

上述のように試料溶液をガラス棒で取り出す代りにホルマリン溶液を少量滴下することに試料溶液中に GP 含有紙の細片の端を浸し、その発色が認められなくなった点を終点とする方法についても試験を行なったが、前者の方が終点の確認が容易であった。

3・2・4 滴定条件の設定

以上 3・2 の 1, 2 および 3 の実験結果から Cross Bevan Briggs 法による滴定条件を下記のように定めた。

試料溶液を 78 の恒温水槽中に浸し、時々攪拌して 5 分後にホルマリン溶液を終点の約 1ml 前までビュレットから滴下し、1～2 分間放置後、0.1ml(或いはそれ以下) づつ滴下して滴定を続け、3・2 の 3 の方法により終点を求める。

3・3 以下の実験はすべて、この条件で行なった。

3・3 フロログルシン試薬

フロログルシン試薬 ($C_6H_6O_3 \cdot 2H_2O$) は特級試薬をそのまま使用したが、メーカーによる試薬の品質に差があるかどうかを検討するため、メーカーの異なる数種のフロログルシンを用いてフロログルシン標準溶液を調製し、同一のホルマリン溶液で滴定し、その消費量を比較してみた。その結果は Table 5 のとおりである。

特級試薬はいづれのメーカーのものも滴定値にあまり差がなく、定量分析上影響は少ないが、試薬 1 級品では著しい差が認められた。これは試薬中のホルマリ

Table 4 Required time to get back to initial temperature

a) 5ml add

Time (min.)	0	1	2	3
Temp. (°C)	65	69.5	70.5	70.5

b) 10ml add

Time (min.)	0	1	2	3
Temp. (°C)	61	68	70.5	70.5

Table 5 The titre of formalin HCl sol, using various maker's phloroglucin reagent

maker	Reagent No.	Titre (formalin HCl sol. ml)
Tokyo Kasei (GR grade)	1	11.97
	2	11.96
	3	12.04
Wako Pure Chemical (special grade)	1	11.67
	2	11.79
Merck (min. 99.5% guaranteed)	1	12.06
Daiichi Kaga ku Chemical (1st. grade)	1	14.39
	2	14.98

ンと反応する不純物によるものと考えられる。

3・4 標準試料によるフロログルシン吸収量の検討

Cross Bevan Briggs 法では、GP, SP のフロログルシン吸収量をそれぞれ 8.0%, 1.0% として、紙の中の GP 含有量の計算を行なっているが、これらの数値が妥当であるかどうかを検討するため、Table 6 のような標準試料を用いてフロログルシンの吸収量を測定した。

Table 6 Phloroglucin absorption value
in various kinds of pulp

Sample	Phloroglucin adsorption value (%)	
GP (1)	8.46	7.89
GP (2)	7.87	
GP (3)	7.33	
CGP	3.98	
SP (unbleached)	0.98	0.87
SP (bleached)	0.75	
KP (unbleached)	1.23	1.03
KP (bleached)	0.82	
Filter paper (for qualitative)	0.77	

試料は何れもウイレー粉碎機により粉末にしたものを用いた。なお、GP 標準試料は通常 70%程度の水分を含有しているので、空気浴中で或程度乾燥、脱水したのち粉碎した。定性ろ紙（東洋ろ紙製）以外はいずれも J 製紙(株)より提供されたものを用いた。

Table 6 から明らかなように、フロログルシン吸収量は GP で 7.89% SP は 0.87% KP(硫酸パルプ)は 1.03% と文献値³⁾に比較よく一致した値が得られた。GP では試料の種類（製造工場が異なるもの）、SP、KP では未晒、晒によって吸収量に多少の差が認められた。

3・5 試料採取量

試料採取量は無水物として 2g をとることになっているが、この量が添加するフロログルシンとリグニンが定量的に反応するために、妥当な量であるかどうかをみるため、GP 標準試料、新聞用紙を用いて試料採取量とフロログルシン吸収量および GP 含有量の関係について検討を行なった。

この結果は Fig.1, Fig.2 に示すように、GP 標準試料では試料採取量の減少によってフロログルシン吸収量が徐々に増加し、約 0.5g の試料量でほぼ一定の値を示した。又新聞用紙では試料採取量約 1g で GP 含有量(%)が一定の値を示した。新聞用紙は GP 含有量約 60%のものを用いたので、これを GP 標準試料に換算すると、試料採取量は約 0.6g となり、両者の結果はよく

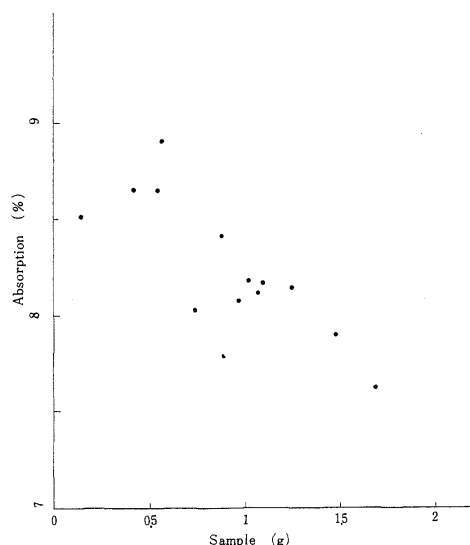


Fig.1 Correlation between SP standard sample amount and phloroglucin absorption value

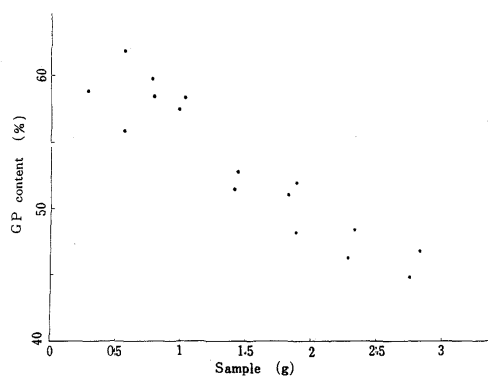


Fig.2 Correlation between newsprint paper sample amount and GP Content

一致する。

3・6 振とう時間

フロログルシンと試料中のリグニンの反応を完全に

行なわせるため、試料にフロログルシン標準溶液を添加して、一定時間振とう機にかけて振とうを行なう。

振とう時間の相異によるフロログルシン吸収量の変化を検討するため、振とう時間を変えて新聞用紙中の GP の定量を行なった。この結果は Table 7 に示すとおりで、30 分、1 時間では若干低い値を示したが、2 時間以上振とうすれば、ほぼ一定の値が得られることがわかった。

Table 7 Correlation between vibration time and GP content in newsprint paper

Vibration time	GP content (%)
30min	51.28
1 hr	50.73
2 hrs	51.83
3 hrs	52.42
4 hrs	52.29

Samples are all taken 1.7~1.8 g.

3・7 測定値の再現性

分析結果の再現性を検討するため、次のような実験を行なった。

同一試料（新聞用紙）を用い、ウイレー粉碎機で粉

Table 8 Examination of reproducibility on determination of GP content in newsprint paper

Examiner		A	B
State of Sample	Test No	GP content (%)	
Powdered sample by Wily grinder	1	59.3	58.9
	2	59.8	58.4
	3	58.7	58.4
	4	59.7	58.8
	5	60.2	60.2
	6	60.0	58.9
	7	58.1	58.1
	8	59.1	59.1
	9	59.6	59.6
	10	60.0	59.0
	\bar{x}	59.5	58.9
Cut sample into small pieces by scissors	1	60.1	59.7
	2	59.6	59.6
	3	59.7	59.7
	4	60.8	59.8
	5	59.4	59.4
	6	59.8	59.8
	\bar{x}	59.9	59.7

$\bar{x}=59.4$ $\sigma=0.63$

末にしたものと鉄で細かく細断した 2 種類の試料を調製し、別人がそれぞれ 2 種類の試料について同一条件で 6~10 回づつ GP の定量を行なった。

その結果は Table 8 に示すとおりで、試料調製方法および分析者による分析結果の相異はほとんど認められず、又標準偏差も 0.63 で新聞用紙中の GP の定量法としては極めて再現性のよい結果が得られた。

4. 考 察

4・1 実験操作

試料の水分測定は 102 で 90~120 分電気定温乾燥器中で乾燥を行なえば充分である。

試料の調製は新聞用紙ではウイレー粉碎機を用いて粉碎しても鉄で細片としたものも、ほとんど同一結果が得られた。しかし、GP、KP などのパルプ類は通常厚い(3~4 mm)板状であり、試料を鉄で細片とすることは不可能であるので、均一な試料を多量作成できる点で、ウイレー粉碎機が最もよい。

試料にフロログルシン標準溶液を添加した後の振とう時間は一応 2 時間行なう必要がある。

滴定条件はフロログルシンとホルマリンの反応を完全に行なわせ、且つ正確な終点を求めるために、3・2・4 に示した方法によって行なわなければならない。

標準試薬として使用するフロログルシンは特級程度を使用しなければならない。測定値のバラツキを少なくする意味で同一メーカーのものを使用することが望ましい。試薬の純度については検討しなかったが、高純度の有機化合物の定量は仲々難しく、又結晶水(2H₂O)を含むので、精製にも問題がある。

4・2 分析誤差

4・2・1 試料採取量その他

試料採取量は GP では約 0.5g、新聞用紙についてはその GP 含有量によって異なるが、GP50%含有紙では約 1g、50%以上 GP を含有する場合には 1g 以下の量を採取した方がよいと思われる。

滴定終点が一般の液内指示薬による容量分析に較べて、比較的不明瞭であるので、滴定誤差について検討してみた。ホルマリン溶液 0.1ml に相当する GP 量(%)と試料量との間には次のような関係がある。

$$y = \frac{2.38}{x} \dots\dots\dots (3)$$

；試料採取量 (g)
y ; GP 量 (%)

試料採取量 2g で 1.19% , 1g で 2.38% , 0.5g では 4.76% となり , 試料採取量を少なくすると分析誤差が極めて大きくなることが判る。この意味で新聞用紙の分析を行なう場合には試料は 1g 前後を採取するのが適当であると考えられる。

4・2・2 GP , SP のフロログルシン吸収量
(1)式においては GP , SP のフロログルシン吸収量をそれぞれ 8% , 1% としているが , 今回の実験においては GP , SP の種類により多少差のあることが認められた。そこで GP のフロログルシン吸収量が文献値 8.0% より 0.5% だけ多い GP を含む新聞用紙について , GP の定量を行ない , (1)式を用いて GP 含有量を算出したとすると , 計算値は真の GP 含有量より高い値を示す

ことになり , 両者の間には計算値 GP30% の新聞用紙では 2.00% , 50% では 3.33% , 70% では 4.67% の差があることになる。

以上の結果を総合すると , 新聞用紙中の GP の定量法として , 本法は 1) 標準試料を必要としない。2) 分析操作が比較的簡単であり , 特に熟練を要しない。3) 再現性が極めてよいなどの点で優れた分析法といえる。ただ , 本法では GP および SP のフロログルシン吸収量 (%) をそれぞれ 8% , 1% という平均値を用いているので , 供試品中に含まれる GP , SP が実際にこれらの数値と異なる場合には , 真の GP 含有量を示さないことになり , 多少問題がある。しかし , 本分析の目的は新聞用紙の品質検査の手段として行なうものであって , あくまでリグニン含有量を品質の基準とするものとし , GP 含有量はその表示方法の一つとして , 便宜用いるものと解釈するならば , 他の分析法に較べ極めてすぐれた分析方法といえる。

文 献

- 1) JIS.P8120 - 1963.
- 2) C. F. Cross, E. J. Bevan and J. F. Briggs : *Chemiker-Zeitvng*. 725. Nr.58 (1907) .
- 3) "紙 , パルプの種類とその試験法" P.271. 紙 , パルプ技術協会.

Determination of Ground Pulp Content in Newsprint Paper On the Examination of Cross Bevan Briggs Method

Keiichi FUJITA, Samuro MIWA
Central Customs Laboratory
531, Iwase Matsudo-shi Chiba-ken.

Received Jan. 5. 1971