メトキシ基のセミ・マイクロ分析法 (第1報)

木材中のメトキシ基の分析法

東京工業試験所 御田 昭雄 生源寺 延
新潟県工業センター 菊 地 孝 之

Semimicro Determination of the Methoxyl Content of Wood

Akio Mita, Tadashi Shogenji, and Takayuki Kikuchi

The semimicro determination of the methoxyl content of wood was studied, and a method for this determination was developed. The wood samples used in this study were 20-mesh powders of red pine and cedar, the sulfur contents of which were very small or negligible.

The procedure developed is similar in principle to Tappi methods, and the apparatus employed is a modification of the one designed by Neumann for micro methoxyl determination. In the present method, about 10—30 mg. of wood powder is heated with 2 ml. of hydriodic acid (b.p. 126—127°C) for 40 min. and the reaction mixture is then allowed to cool to room temperature in 20 min. During the heating and cooling periods, carbon dioxide or nitrogen gas is passed through the apparatus at a rate of 20—30 ml./min. The distillate is collected in an absorption trap (contg. 2 ml. of Br-AcONa-AcOH soln.) and titrated with 0.02N-thiosulfate solution. In the above treatment, solvents (such as conventionally used) may be added to the sample. Also, scrubbers may be used, but are dispensable if the sample contains scarcely any sulfur. In all cases, however, blank tests must be conducted by employing the same amounts of reagents as used in the sample analysis. This is because blank values are so great that they cannot be ignored.

In so far as blank corrections are made, results of determination are reproducible. In experiments with wood powders, such results were obtained with or without the use of solvents and scrubbing reagents. Also, in experiments with vanillin and acetyl vanillin, the methoxyl contents thus determined agreed with the theoretical values. Choice between carbon dioxide and nitrogen gases is immaterial.

1. 緒 言

メトキシ基は木材およびリグニンに大量に含まれる主要な基で、これの迅速正確な定量分析法は、木材化学の研究、パルプの蒸解、リグニンおよびパルプ廃液利用の研究に必要である。薬学、生化学等の分野でのメトキシ基の分析法に関する報文はかなりの数に上るが、当分野で、これに関する研究報文は極めて少ない。

従来メトキシ基の定量法は、硫酸加水分解によって生ずるメタノールの量から算出する方法と、80年前 S. Zeisel¹⁾ によって始められ、F. Vieböck らによって容量法化され²⁾、さらにマイクロ化された³⁾、ヨウ化水素酸による分解によって生ずるヨウ化メチルの量から算出する方法に大別されるが、硫酸による加水分解法は、煩雑な操作を要する割に正確な分析値が望めないため、主に後者のヨウ化水素酸による分析法の迅速化、微量化等に努力が払われている。現在、薬学、生化学等の分野では、主にマイクロ分析法を、木材化学

および紙パルプの分野では、主にマクロ分析法が行なわれているが、セミ、マイクロ分析法についての報告は極めて少ない。マイクロ分析法ではマイクロ天秤を用いなければならぬうえ、種々微妙な操作が要求される。マクロ分析法では比較的大量の分析試料を要するうえ、高価なヨウ化水素酸を大量に用いなければならない。セミ・マイクロ分析法は木材化学および紙パルプ工業における研究の分野でも比較的均一な試料を用いるならば試料およびヨウ化水素酸の使用量が比較的少なくてすみ、かつ高度の技術を要しないと考えられるので、以下セミ・マイクロ化するのに必要な諸条件を求めた。すなわち、

(1)分析試料をヨウ化水素酸で分解する際に添加する種々の溶剤の効果および、これらの与えるブランク^{註1)}の検討。(2)セミ・マイクロ分析に、F. Neumann のマイクロ分析装置を使用しうるか否かの検討。(3)ヨウ化水素

註 1) ある種の溶剤をヨウ化水素酸で加熱処理すると、試料が全くなくとも可成りのメトキシ⁸⁾基に相当すブランクを与える、という報告がある。

酸による分解で、得られるガス洗浄に、使用する各種液体スクラッパの効果を検討。(4)分解ガスを吸収装置に導くための通気ガスに窒素ガスも使用しうるか否かの検討。をそれぞれ行なった。

2. 実 験

2.1 装置および実験操作法

Fig. 1. Apparatus for methoxyl determination

- A Reaction flask with a tapered joint (ratio 10/30)
- A-1 Gas inlet
- B Reflux condenser
- C Scrubber
- C-1 Stopper
- D Ground glass ball joint (Size: 12/3)
- E Clamp
- F Absorption trap (contg. Br-AcONa-AcOH soln.)
- G Funnel
- G-1 Stopper
- H Cotton wool

装置は Fig. 1 に示すような、マイクロ分析において現在量も多く使用されている、F. Neumann の容量分析装置の改良型の市販品（共通摺合せ装置）を用いた。現在マイクロ分析法で最も標準的な操作法は⁵⁾、下記のように、分解フラスコAの中に試料（3～5 mg 位）を入れこれに溶剤（0.5 ml 位）およびヨウ化水素酸（b. p. 126～127°C のもの 2 ml）を加え、側管より炭酸ガスを通気しながら約 30 min 煮沸（ヨウ化水素酸の蒸気は空気冷却管Bの下から $\frac{1}{2}$ ～ $\frac{1}{3}$ 位の処で凝縮還流するよう調節）し、(1)式の反応を行なわせ、メトキ

シル基をヨウ化メチルとする。分解ガスはチオ硫酸ナトリウムおよび硫酸カドミウム混合溶液の液体スクラッパCで洗浄され、吸収管F（酢酸ナトリウム、氷酢酸および臭素からなる混合液が入れてある）に導かれ、(2)および(3)式のように反応を行なわせ、ヨウ化メチルをヨウ素酸塩にする。なお過剰の遊離臭素は、ギ酸で除去した後これにヨウ化カリウムを加え、酸性にし、(4)式のようにヨウ素を析出させ 1/100 N チオ硫酸ナトリウムで滴定する。

上記のようにメトキシル基 1 個が最終的には、ヨウ素 6 原子に相当する。この方法を基本的には利用したが、分析試料の秤量には Mettler, H16 型セミ・マイクロ天秤を用い、滴定には 2/100 N $\cdot Na_2S_2O_3$ を用いる他、種々実験条件を変え、セミマイクロ分析実験を行なった。

2.2 各種溶剤を添加するヨウ化水素酸による分析

通常メトキシル基の分析において試料をヨウ化水素酸で熱分解する際、溶剤^{註2)}を用いるよう指示している^{4), 5), 6), 7)}。福田氏⁸⁾は、これら溶剤は、分析試料が全くないときでも、ヨウ化水素酸と共に熱処理を行なうと、かなりのメトキシル基に相当する分析値（ブランク）を与えることを認め、マイクロ分析において、溶剤の選定の必要を説いた。その一例として、ヨウ化水素酸：氷酢酸＝100：30（重量比）の 2 ml を予め通気を行ないながら 2 hr 煮沸を行なった液を、分解試薬としたものでも、ブランクはメトキシル基として 157～487 γ を示し、他の溶剤を混入した分解試薬でも、かなり大きなブランクが測定されたと報告しているが、これはマイクロ分析において、メトキシル基 15% を含有する分析試料 3 mg を分析したときの値 450 γ に匹敵し、かつこのブランクは再現性がないと言われているのでマイクロ分析は行なう意味がなくなる。セミ・マイクロ分析を同様試料 30 mg について行なった場合はメトキシル基の含有量 4,500 γ の 10% にも達することであるから、とても精度の高いセミ・マイクロ分析は望めなくなる。

一方 JIS の木材中のメトキシル基の分析法⁹⁾においては、溶剤としてフェノールを使用することを規定し、Tappi 法でも、パルプの分析の際には¹⁰⁾、フェノールを使用することを規定したが、その後木材の分析の際

註 2) フェノール、氷酢酸、無水酢酸、プロピオン酸、無水プロピオン酸または、これらの混合溶液

には¹¹⁾、フェノールを使用すれば分析結果が過少値を示すとして、フェノールと無水プロピオン酸混液をすすめるようになった。

S. Zeisel¹⁾ や、F. Vieböck ら^{2), 3)} の実験では、これら溶剤は使用されてない。これらは恐らく 1932 年 V. Bruckner¹²⁾ の研究で、ヨウ化水素酸に難分解性の分析試料のメトキシ基を重量法または容量法でマイクロ分析するとき、異状に小さな分析値が得られるが、フェノールと無水酢酸、または無水プロピオン酸とフェノールの混合溶剤を用いることにより、良い結果が得られると報告したことに始まり、その後、R. Kuhn ら¹³⁾ は、ラクトフラビンのメチル誘導体の分析で、同様にヨウ化水素酸と溶剤の併用は良結果をもたらすと報告したことに因るものと思われるが^{5), 6)}、E. P. Samsel¹⁴⁾ や、A. Elek¹⁵⁾ らはフェノールの使用は分析値が低く出るので用いぬ方がよいと主張し、このように必ずしも諸家の意見は一致せず、これらがまずメトキシ基を始めて定量する者に困惑を与えていた。

2. 2. 1 各種溶剤のブランクテスト

各種溶剤とヨウ化水素酸の与えるブランクの測定を Table 1 のように行なった。

Table 1. Results of blank test¹
(A)

Expt. No.	Solvent ²	Scrubbing reagent ³	Blank determinations (as MeO equivalent, r)	
			First distillation	Second distillation ⁴
I-1	PPA-4	CSST	58	3
I-2	"	"	57	3
I-3	"	"	57	4
I-4	"	"	59	4
I-5	"	"	56	3
I-6	"	"	60	3
I-7	"	"	58	4
I-8	"	"	57	—
			Av. 58	Av. 3

(B)

Expt. series	Solvent ²	Scrubbing reagent ³	Average of blank determinations (as MeO equivalent, r)	
			First distillation	Second distillation ⁴
II	PPA-4	SBC	59	—
III	PPA-1	CSST	110	3
IV	P	CSST	9	3
V	PPA-1	CSST	6	2
VI	PA-1	CSST	9	3
VII	None	CSST	9	5
VIII	PPA-1	None	5	4

1 In all cases, 2 ml. of hydriodic acid (b.p. 126–127°C) was used, and carbon dioxide gas was passed through the apparatus during the heating and cooling periods (40 and 20 min., respectively). The distillate was titrated with 0.02N Na₂S₂O₃.

2 P: Phenol (ca. 0.5 g) PPA-1: 1:1 mixture of phenol and acetic acid PAA-1: 1:1 mixture of phenol and acetic anhydride PPA-4: 4:1 mixture of phenol and propionic acid PPA-1: 1:1 mixture of phenol and propionic acid The quantity of mixed solvent used was 0.5 ml.

3 CSST: CdSO₄ (5%)+Na₂S₂O₃ (5%)
SBC: NaHCO₃

4 The reaction mixture remaining in the reaction flask after the first distillation was treated in the same manner as in the first distillation.

2. 2. 1 (1) ヨウ化水素酸だけが与えるブランク

ヨウ化水素酸だけ 2 ml を分解フラスコ中に入れ、2・1 の分析実験法に基づいて実験操作を行ない、ヨウ化水素酸だけが与えるブランクを求めた。

2. 2. 1 (2) 各種溶剤とヨウ化水素酸混合液のブランクテスト

フェノールのブランクの測定は、フェノール約 0.5 g とヨウ化水素酸 2 ml とを分解フラスコ中に入れ、2. 2. 1 (1) と同様の操作を行なった。なおフェノールにプロピオン酸、氷酢酸、または無水酢酸を加えて作った種々の混合溶剤は、各 0.5 ml を正確に分解フラスコ中に採り、ヨウ化水素酸 2 ml を正確に加え、上記と同様の実験操作を行なった。

2. 2. 1 (3) 前処理分解試薬のブランクテスト

炭酸ガスによる通気を行ないながら煮沸処理を予め行なって得た液すなわち、実験 2. 2. 1 (1) および 2. 2. 1 (2) の残液を前処理分解試薬と名付け、これらの 2. 1 による実験法に基づいた実験操作を再び行ない、福田氏と⁸⁾ 同様にブランクを求めた (Table 1 の Second distillation の項に相当)。

2. 2. 2 各種溶剤を用いる分析実験

ヨウ化水素酸に各種溶剤を添加することにより、実験結果 3. 1 に示すように、ブランクは、ある種のものについては非常に大きい。一定量の溶剤とヨウ化水素酸から一定量の、ブランクが極めて再現性の高い値で得られることを知ったので、Table 2 に示すような各種分析試料を分解フラスコ中に採り、これに各種溶剤を正確に 0.5 ml ずつ (フェノールは約 0.5 g ずつ) 加え、さらにヨウ化水素酸を 2 ml ずつ添加し、2. 1 の実験法で実験操作を行ない、ブランクを差引きさえすれば、一定の分析値が得られるか否かを検討した。

2. 3 通気ガスとして窒素ガスの使用

通気ガスとしては、JIS 法⁹⁾ や Tappi 法¹⁰⁾ 等通常炭酸ガスの使用が規定されているが、セミ・マイクロ法において窒素ガスが使用出来れば、つぎに述べる (実験 2. 4 参照) スクラッパーに各種アルカリ性溶液も使

Table 2. Effect of solvents¹

Sample	Solvent ²	Methoxyl content, %			
		uncor.	cor. ³ (I)	Theoretical (II)	Dif. I-II
Vanillin	P	20.39	20.31	20.37	- 0.06
	PA-1	20.33	20.27	20.37	- 0.10
	PPA-1	20.37	20.33	20.37	- 0.04
	PPA-1	21.10	20.39	20.37	- 0.02
	PPA-4	20.93	20.42	20.37	- 0.05
Acetyl vanillin	None	16.03	15.99	15.98	+ 0.01
	PPA-4	17.18	15.96	15.98	- 0.02
	PPA-1	16.61	16.06	15.98	+ 0.08
	PPA-4D	16.11	16.05	15.98	+ 0.07
Wood powder of red pine	PA-1	4.80	4.75	—	—
	PPA-1	4.75	4.72	—	—
Wood powder of cedar	None	5.80	5.75	—	—
	PA-1	5.87	5.78	—	—
	PPA-1	6.35	5.76	—	—

1 Sample size: 5-26mg. Other experimental conditions were the same as those described in Footnote 1 to Table 1.

2 P: Phenol (ca. 0.5g) PA-1: 1:1 mixture of phenol and acetic acid PAA-1: 1:1 mixture of phenol and acetic anhydride PPA-4: 4:1 mixture of phenol and propionic acid PPA-1: 1:1 mixture of phenol and propionic acid PPA-4D: Obtained by heating the mixed solvent PPA-4 with HI under conditions of blank test.

3 Corrected for blanks.

用出来るので検討を行なった。窒素ガスは通常の窒素ガスをボンベより導き途中アルカリ性ピロガロールの洗気ビンを置きガス洗浄を行なったものを、通気ガスとし、2. 1 実験法に基づいて実験操作を行なった。

2. 4 各種の液体スクラッパーの使用

試料をヨウ化水素酸で分解して生ずるヨウ化メチルは、他の気体と共に Fig. 1 に示す吸気管Bに導かれるが、現在では通常その中間に液体スクラッパーを置きガス洗浄を行なう⁹⁾。なお JIS では硫酸カドミウムを⁹⁾、内田氏は¹⁶⁾ その研究で赤燐の懸濁液を用いた。Tappi法では、初めは硫酸カドミウムとチオ硫酸ナトリウム溶液を用いていたが¹⁰⁾、最近では赤燐の懸濁液を用いることになった¹¹⁾。しかし、D.M.W. Anderson ら¹²⁾ は水および炭酸水素ナトリウム、酢酸ナトリウム、アンチモニル酒石酸ナトリウム、硫酸カドミウムおよびチオ硫酸ナトリウムの各水溶液のスクラッパーとしての効果を検討し、試料にイオウが殆んど含まれていない場合は、水だけでもスクラッパーとして効果があると報告した。また福田氏¹⁶⁾ は、F. Neumann の装

置を用い、空気逆流冷却管を付した分解フラスコ中にヨウ化水素酸を入れ、空気を流入させながら煮沸実験を行ない、吸気管にヨウ化水素酸が流入しないことを確めた。本研究においても、木粉中のメトキシル基の定量に際しどの程度スクラッパーの効果があるかを確かめるため、Table 3 のように、スクラッパーとして水、炭酸水素ナトリウム溶液および、なにも用いないで実験を行ない、通常のチオ硫酸ナトリウムと硫酸カドミウム混合溶液を用いた Table 2 の実験との比較を試みた。

Table 3. Influence of sweeping gases and scrubbing reagents¹

Sample	Gas passed	Solvent ²	Scrubbing reagent ³	Methoxyl content, %	
				Found ⁴	Theoretical
Acetyl vanillin	CO ₂	PPA-4	CSST	16.01	15.98
	N ₂	PPA-4	CSST	15.96	15.98
	N ₂	PPA-4	None	16.07	15.98
	N ₂	PPA-4	None	16.07	15.98
Wood powder of cedar	CO ₂	PA-1	CSST	5.76	—
	CO ₂	PA-1	None	5.77	—
	CO ₂	None	SBC	5.78	—
	CO ₂	None	CSST	5.75	—
	N ₂	PA-1	CSST	5.69	—
	N ₂	None	CSST	5.76	—
	N ₂	None	H ₂ O	5.78	—

1 Sample size: 9-29mg. Amount of hydriodic acid used: 2m l. The gas was passed through the apparatus in the same manner as described in Footnote 1 to Table 1, and the distillate was titrated with 0.02N Na₂S₂O₃.

2 PA-1: 1:1 mixture of phenol and acetic acid PPA-4: 4:1 mixture of phenol and propionic acid

3 CSST: CdSO₄ (5%) + Na₂S₂O₃ (5%) SBC: NaHCO₃ (5%)

4 Corrected for blanks.

3. 実験結果および考察

3. 1 溶剤の与えるブランク

ヨウ化水素酸 2 ml, および、ヨウ化水素酸 2 ml と溶剤 0.5ml の与えるブランクは Table 1 のとおり数 γ から多いもので 110 γ で、福田氏⁸⁾ が報告された同様の実験の結果 (少ないもので 30 γ , 最高 480 γ) に較べ非常に小さく、また通気、加熱の前処理を行なわないものでも、溶剤添加量を一定にするならば、Table 1 の(A)に示すようにいずれもその値は再現性が極めてよいことを認めた。

特にフェノール、フェノールと氷酢酸、およびフェノールと無水酢酸を溶剤としたものは、ブランクは小さく平均 6-9 γ を示した。しかしフェノールとプロピオン酸からなる混合溶剤はかなり大きなブランクを

与えた。またその値はフェノールとプロピオン酸の混合比によって著しく異なり、フェノール対プロピオン酸の重量比 4:1 のものが 58 γ であるのに比し、1:1 のものは約 2 倍のブランク 110 γ を与えた。またスクラッパーによるガス洗浄を行わないで、フェノールと氷酢酸の混合溶剤のブランクテストを行ない、平均 4 γ の値を得た。このように皆無ではないが¹⁶⁾、スクラッパーを用いないでも吸収管 B まで到達するブランクを与える物質は僅少であり、スクラッパーを用いた場合と殆ど変りないことを認めた。

3. 1. 1 前処理分解試験薬の与えるブランク

実験 2. 2. 1 (3) に述べたように、ヨウ化水素酸と溶剤の混合液に炭酸ガスの通気を行ないながら煮沸処理を予め行なった液の与えるブランクは、Table 1 に示すようにいずれも極めて小さい値を示すことを知った。

以上のように、これら溶剤の与えるブランクは恐らく溶剤固有のものではなく、試薬中に混入する微量の不純物に由来するもので、試薬の純度により増減するものと考えられる。であるから溶剤を使用する場合は、(1)溶剤の使用量を一定にし、試薬ビンが変わるごとに、ブランクテストを予め行なうか、(2)溶剤とヨウ化水素酸混合液を予め炭酸ガスの通気下で煮沸し、与えるブランクを無視し得る程度に小さくしておく、(ただしこれは分析試料中のメトキシ基量が相当大きい事が必要)等の必要性が認められた。

3. 2 溶剤の効果

分析試料を、溶剤を用いずにヨウ化水素酸で分解した場合、分解フラスコのコゲ付きおよび沈澱を生じたが、溶剤を用いることにより、これらは解消し、実験操作は容易になった。分析結果の一例は Table 2 に示すとおりで、ブランクの小さい、フェノールと氷酢酸の混合溶剤およびフェノールと無水酢酸の混合溶剤を用いたバニリンの分析では溶剤のブランクを差引く必要は特に認められなかった。しかしブランクの特に大きいフェノールとプロピオン酸の混合溶剤を使用して分析を行なう際には、分析試料の小量の場合ブランクが測定値に及ぼす影響は極めて大きく、ブランクを差引かぬ場合分析値の再現性は悪く理論値からのへだたりは大きい。

フェノールのみを溶剤に用いた場合も Tappi¹¹⁾ の記述とは異なり、分析値が小さくなるような事実は認められなかった。またブランクの極めて小さい前処理分解試験薬 (3. 1. 1 参照) を用いた場合 (Table 2 中の溶剤 PPA-4D) で補正された値はいずれも理論値によく合致することが確かめられた。

以上、バニリン、アセチルバニリンのように、イオ

ウを含まず、また特殊な難分解性の分析試料でなければ、分析結果は、溶剤を全然用いなくとも、また従来用いられていた溶剤であれば、どれを用いても、各場合に得られた値は、それぞれのブランクを差引いたものであれば、いずれも理論値と一致し、また赤松木粉および杉木粉のような分析試料を用いた場合、補正された値は極めて再現性がよく、満足すべきものであることがわかった。なお溶剤を用いないでヨウ化水素酸で木粉の分解を行なう場合、特に大量の不溶性物質の生成が観察されたが、溶剤を用いた場合と完全に一致した分析値を与えるものであることを確認した。

Fig. 2 Effect of sample size

○ Not corrected for blanks

+ Corrected for blanks

The quantities of reagents used and other conditions of analysis are the same as those described in Footnotes 1 and 2 to Table 1.

Fig. 2 は分析試料としてバニリン、アセチルバニリンおよび杉木粉を数 mg から約 30mg まで種々量採り、比較的ブランクの大きい溶剤 0.5ml とヨウ化水素酸 2ml で分解実験を行なって得た測定値 (分析値) をプロットしたもので、各々下の線は理論値 (木粉は補正值) を示し、上の線は各溶剤に伴うブランクを加

算した値であるが、滴定値および分析値に完全に一致することを認めた。

3.3 通気ガスについて

Table 3 に示すように、セミ・マイクロ分析において、通気ガスとして窒素ガスを用いることは、分析結果に何等悪影響を与えないことを確かめた。

3.4 各種液体スクラッパー使用の効果

Table 3 に示すように、パニリンのように全くイオウを含まない分析試料や、木粉のように殆どイオウを含まない分析試料の分析には、通常用いられているチオ硫酸ナトリウムと硫酸カドミウム混液はもとより、炭酸水素ナトリウム溶液および水をスクラッパーにした場合、いずれも満足な結果が得られたが、なお特記されるのは全くスクラッパーを用いないでも、分解中の突沸がないよう注意すれば満足な分析結果が得られることである。

3.5 その他の知見

現在、木材の分析を行なうには、一定の大きさの木粉を試料として用いるよう通常規定している。

右田氏¹⁹⁾はその著書で木材をノコクズ(鋸屑)にし、これを乾燥後粉砕し 60 メッシュのフルイを通過し 100 メッシュのフルイに留まる部分を各種分析用の試料とすることをすすめる、JIS²⁰⁾ では厚さ 1.83mm より薄手のノコギリでノコクズを作り、250 μ (65 メッシュ) のフルイを通過し、177 μ (80 メッシュ) のフルイに留まるものを試料とすることを規定しているが、Tappi 法では、他に分析におけるような特に調製された木粉²¹⁾を使用するようには規定していない。また W. G. Campbell²²⁾ らは、60 メッシュのフルイを通過し 100 メッシュのフルイに留まる部分がよいとしている。そしてこれらは、

木材を分析する場合に、その組成が不均一なので混合して均一にするため、また分析試料と分析試薬との反応性をよくするため、木粉にすることが望ましく、さらに、実験操作を容易にするため、著しく微細な部分を取除くものであるとしているが、木材は粉砕される場合、粉砕されやすい細かい粒子となる部分と、粉砕され難い粗い粒子となる部分とでは、組成の違いがあるとされ、種々報告されているが、

一例として Campbell²²⁾ らはユーカリを通常の丸ノコで、ノコクズとし、それを、(I) 50 メッシュのフルイに留まるもの、(II) 50 メッシュのフルイを通過し、60 メッシュのフルイに留まるもの、(III) 60 メッシュのフルイを通過し、80 メッシュのフルイに留まるもの、(IV) 80 メッシュのフルイを通過し、100 メッシュのフルイに留まるもの、(V) 100 メッシュのフルイを通過する

ものを、それぞれ (I) 31.6%、(II) 34.0%、(III) 13.7%、(IV) 5.0%、(V) 15.7% の割合で得、それぞれの試料について分析を行なった結果、(I) または、(II) の部分が最も平均組成に近い値を示したと報告しているが、これがユーカリのみではなく、より堅い木材または、より軟らかい木材(通常の N 材にも L 材)にも、同じノコギリと同じフルイを用いて、同等の収率で各区分のノコクズが得られ、なお、60 メッシュのフルイを通過し、100 メッシュのフルイに留まる部分が木材の平均組成と、厳密に一致するという保証は得難いものと思われる。

本研究においても、(I) 20 メッシュのフルイを通過した試料を、さらに、(II) 20 メッシュのフルイを通過し、30 メッシュのフルイに留まるもの、(III) 30 メッシュのフルイを通過し、80 メッシュのフルイに留まるもの、(IV) 80 メッシュのフルイを通過し、170 メッシュのフルイに留まるものの 4 つの区分に分け、メトキシ基の分析を行なったところ、各区分内の分析値は、極めて再現性が高かったが、分析値はそれぞれ、(I) 4.75%、(II) 4.89%、(III) 4.74%、(IV) 4.58% を示した。これは分析試料が細かくなるに従って、ヨウ化水素酸による分解反応が容易に進むとも考えられるに、かえって分析値が、わずかではあるが漸次小さくなる傾向を示している。しかしこれは Campbell²²⁾ らの実験における各フルイ分け区分のリグニン含有量に平行している(もっとも同報告では、全メトキシ基量としては、どの区分もほぼ一定してはいるが)。さらに下記の理由も考慮して、メトキシ基の分析においては、同じ組成の木粉であれば、かなり粗い木粉(20 メッシュのフルイを通過する程度)でも、細かい木粉とかわりない分析値を与えるものと考えられる。すなわち、

(1) 溶剤を用いないで分解を行ない、不溶性物質が生ずる場合でも、溶剤を用いた場合と完全に分析値が一致すること(3.2 参照)、

(2) 20 メッシュのフルイを通過する程度の、粗い木粉でも、溶剤を用いて分解すれば完全に溶解するから、さらに細かい木粉を試料とした場合と分析結果に違いを生ずることは、殆ど考えられないこと、さらに微細木粉が混入しても、メトキシ基の分析の際には、分析操作が困難になることは全くないこと。

以上の諸点から、木材中のメトキシ基の分析用試料の調製法としては、

木材の分析試料とする部分を、ノコギリまたは粉砕機で、全量が 20 メッシュのフルイを通過するような木粉にして、均一になるように混合して用いる方法の方が、特に細かい部分をもフルイ分けして除いて、木

粉の一部分を用いる方法より、木材全体を代表する分析値を求めることが出来ると考えられる。

以上、数 mg から約 30mg の間で種々量の分析試料を採り、F. Neumann の装置を用い分析を行なって、いずれも満足すべき分析値を得たので、セミ・マイクロ分析にも、F. Neumann のマイクロ分析装置が使用出来ることを確認した。

4. 総 括

分析試料として、バニリン、アセチルバニリン、赤松木粉および杉木粉を用い、種々分析実験を行ない、以下の知見を得た。すなわち、

(1) 溶剤は、これらの試料をヨウ化水素酸で分解する際に用いなくても、また用いた場合でも、いずれも満足すべき分析結果を与えるが、溶剤を用いない場合、黒色ガム状物質が分解フラスコに付着し、実験後の洗浄に手数がかかるようになる。溶剤を用いる場合は、必ずブランクを試薬ビンごとに測定して、これを滴定の際測定値から差引く必要性を認めた。

(2) F. Neumann のマイクロ分析装置は、上に記載したような分析試料を、セミ・マイクロ分析する場合、十分利用出来ることを確かめた。

(3) 以上のように、分析試料にイオウを全く含まないか、微量しか含まない場合は、分解中の突沸に注意するならば、ヨウ化水素酸で分解する際に生ずるガスの、液体スクラッパーによる洗浄の必要性は特に認められなかった。

(4) セミ・マイクロ分析でも、窒素ガスが通気ガスとして使用出来ることを確認した。

(5) 分析試料とする木粉は、試料とする木材をノコギリまたは粉砕機で、その全量が 20 メッシュのフルイを通過するように調製したものをよく混合して用いるならば、極めて再現性の高い分析値を与え、さらにフルイ分けを行なってその一部を用いる方法より、木材全体の平均組成を表わすものと考えられた。

付 記

メトキシル基含有の標準試薬としてフェルラ酸およ

びアセチルフェルラ酸の純品を当所の里見技官より提供されたことを厚く感謝します。

本研究の一部は日化 17 年会 (1964) で講演した。

文 献

- 1) S. Zeisel, *Monatsh.* 6, 989 (1885)
- 2) F. Vieböck und A. Schwapach, *Ber.* 63, 2818 (1930)
- 3) F. Vieböck und G. Brecher, *Ber.* 63, 3207 (1930)
- 4) F. Neumann, *Ber.* 70, 734 (1937)
- 5) 落合、津田、坂本, “有機定量分析 (微量篇)” p.181 (1955) 南山堂
- 6) L. Gattermann, “Die Praxis des Organischen Chemikers” P74 (1952)
- 7) 福田 稷, 分析化学, 8, 390 (1959)
- 8) 福田 稷, 薬誌, 80, 25 (1960)
- 9) JIS P 8013 (1963)
- 10) Tappi Standards T. 209m (1945)
- 11) Tappi Standards T 2m (1960)
- 12) V. Bruckner, *Mikrochem.* 12, 153 (1932)
- 13) R. Kuhn und R. Roht, *Ber.* 67, 1458 (1934)
- 14) E. P. Samsel and J. A. Mc. Hard, *Anal. Chem.* 14, 750 (1942)
- 15) A. Elek, *Anal. Chem.* 11, 174 (1939)
- 16) 福田 稷, 薬誌, 78, 101 (1958)
- 17) 内田潤一, 工化誌, 44, 1072 (1941)
- 18) D. M. W. Anderson and J. L. Duncan, *Talanta*, 7, 70 (1960)
- 19) 右田伸彦, “パルプ及び製紙工業実験法” P28 (1952) 共立出版
- 20) JIS P 8001 (1959)
- 21) Tappi Standards T 11m (1959)
- 22) W. G. Campbell and S. A. Bryant. *Biochem. J.* 31, 748 (1937)

(原稿受付 昭 40. 11. 5)

紙パルプ製造データシート第 2 集ただいま頒布中

第 2 集ができあがり、ただいまお申込みの方に発送中です。すでに第 1 集をお持ちでまだ第 2 集を申し込まない方はすぐお申込み下さい。

第 2 集 80 シート 350 円

第 1 集 150 シート 800 円 バインダー付

第 1, 2 集合本のものは 1,150 円 (以上会員特価)

送料は郵便料金値上りは協会で負担しますが、それ以後は実費を申し受けますのでご諒承下さい。