白 液 自 動 分 析 装 置

堀場製作所研究部 遠 藤 治 郎

Automatic Analyzer for the White Liquor

Jiro Endo, M.D.

Research Division, Horiba, Co. Ltd. Kyōto

The automatic analysis for the each alkaline content of the white liquor was investigated by the method of potentiometric titration. As a result, an automatic analyzer was tentatively developed. The white liquor can be analyzed automatically at the set up intervals of option, then, the each alkaline content is calculated easily from the titration curves.

抄 録

パルプ蒸解液，ことに白液のアルカリ成分を，電位差滴定法によって，自動分析する検討が行なわれ，その結果，白液中アルカリ成分の自動分析装置が試作された。この装置によって，白液は任意に設定された時間間隔で分析され，滴定曲線から，各アルカリ成分は容易に算出される。

1. 緒 言

クラフト・パルプの製造に用いられる蒸解液中の，主なアルカリ成分は， NaOH ， Na_2S および Na_2CO_3 である。これらの成分変動は，蒸解の工程と密接な関連を有していて，パルプの品質に多大の影響を与える。蒸解液には，白液，緑液および黒液などがあるが，これらのうちで，とくに分析を必要とされているのは，白液と緑液とである。これらの分析は，もっぱら手分析によって行なわれている現状であって，その測定間隔はほとんどの場合に，4時間程度のものである。したがって，測定点の多い場合には，かなりの作業量となっている。

一方，近年に至って，工業プロセスの中に自動分析機器を適用する試みが，広く行なわれつつある。分析が自動化されることによって，単に経費が節減されるに止まらず，個人誤差の解消や，再現性の向上に少なからず寄与している。しかしながらこれら自動分析を適用するには，個々に困難な問題を含んでいるがために，それぞれの工業プロセスによく適合するものを開発する必要がある。

パルプ蒸解液，ことに白液を主体にする自動分析装置を試作し，満足すべきものが得られたので報告する。

2. 分 析 方 法

上述の3成分を含めて，パルプ蒸解液の分析結果を表示する項目の主なものは，つぎのとおりである。

水酸化ナトリウム $= \text{NaOH}$ (g/l, Na_2O 換算)

硫化ナトリウム $= \text{Na}_2\text{S}$ (g/l, Na_2O 換算)

炭酸ナトリウム $= \text{Na}_2\text{CO}_3$ (g/l, Na_2O 換算)

滴定全アルカリ $= \text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ (g/l, Na_2O 換算)

活性アルカリ $= \text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$ (g/l, Na_2O 換算)

有効アルカリ $= \text{NaOH} + \frac{1}{2}\text{Na}_2\text{S}$ (g/l, Na_2O 換算)

活性度 $= \frac{\text{活性アルカリ}}{\text{滴定全アルカリ}} \times 100 (\%)$

硫化度 $= \frac{\text{Na}_2\text{S}}{\text{活性アルカリ}} \times 100 (\%)$

苛性化率 $= \frac{\text{NaOH}}{\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3} \times 100 (\%)$

すなわち， NaOH ， Na_2S および Na_2CO_3 それぞれの量を知れば，これらの項目はすべて算出し得る。

従来用いられている手分析法は，主としてつぎの2方法である。

(1) TAPPI (Technical Association of the Pulp and Paper Industry) 標準法

メチル・オレンジを指示薬として， HCl で滴定すると， $\text{NaOH} + 2\text{Na}_2\text{S} + 2\text{Na}_2\text{CO}_3$ が求められる。炭酸塩を BaCl_2 で沈澱させて，メチル・オレンジを指示薬として， $\text{NaOH} + 2\text{Na}_2\text{S}$ が滴定される。ヨード滴定によって Na_2S が求められる。

(2) SCAN (スカンジナビア・パルプ・紙・板紙試験委員会) 法

炭酸塩を BaCl_2 で沈澱させたのち，チモルフタレ

インを指示薬として、 $\text{NaOH} + \frac{1}{2}\text{Na}_2\text{S}$ を滴定する。ついでフォルムアルデヒドを添加し、フェノルフタレインを指示薬として、 $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$ を滴定する。最後にプロモフェノルブルーを指示薬として、 $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ を滴定する。

これら2方法のうち、TAPPIによる方法は、中和滴定とヨード滴定とを用いるために、操作はやや困難である。SCAN法は、反応開始に先立って BaCl_2 を添加し、反応過程でフォルムアルデヒドを加える操作があるのみで、もっぱら中和滴定によっている点で、比較的容易である。

SCAN法による中和滴定における、白液中アルカリ成分と HCl の反応は、つぎのように示される。

(i) NaOH については、

(ii) Na_2S については、

(iii) Na_2CO_3 については、

したがってこれら中和反応は、指示薬による呈色によらずに、 pH 電極による電位差滴定によって検出することができる。反応過程における、呈色と電極電位との関係を示したのが、図1である。まず、白液と BaCl_2 溶液とをあらかじめ混合すると、炭酸塩は沈澱する。

図1 呈色と電極電位の関係

この状態で HCl を注入して行くと、 pH 9.5 において第1の変曲点に達する。ここで HCHO を添加すると、 OH^- が生じ、 pH は9.5よりも高くなる。引き続いて HCl を注入しつづけると、 pH 8.0 で第2の変曲点に、 pH 4.0 で第3の変曲点に達したのちに、反応は終了する。それぞれの変曲点の示すところは、つぎのとおりである。

第1変曲点 $\text{NaOH} + \frac{1}{2}\text{Na}_2\text{S}$

第2変曲点 $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$

第3変曲点 $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{CO}_3$

したがって、それぞれの変曲点にいたるまでに注入された HCl の量から、 NaOH 、 Na_2S および Na_2CO_3 量が、容易に算出される。

3. 自動分析装置の構造と性能

写真には、本装置の前面外観、図2には、本装置の動作原理をあらわす、フローシートが示されている。写真に示される本装置の前面において、左側上から、Aは各標準液および洗滌用純水の液面計、Bは反応槽の温度計、Cはタイマー、Dは HCl 注入部、Eは分析部、右側上から、Fは記録計、Gは増幅器、Hは制

御器、Iは操作部である。白液が自動的に分析される手順は、図2のフローシートに示されるとおり、まず試料は、冷却槽で冷却されたのちに、オーバーフロー

図3 動作シーケンス

作適用して、よい成績を得ている。HCl注入器の注入速度は、1, 3および5 ml/min. の3段可変、記録計のチャートスピードは20, 40および80mm/min. の3段可変である。

現在までに得られた本装置の、主の性能はつぎのとおりである。

- (1) 測定範囲 (滴定全アルカリ量) 90~190g/l
(Na₂O 換算)
- (2) 再現性 NaOH について ±0.6g/l
(Na₂O 換算)
Na₂S について ±0.6g/l
(Na₂O 換算)
Na₂CO₃ について ±0.4g/l
(Na₂O 換算)
- (3) 測定周期 30分~6時間のあいだで任意設定および、設定時間以外の任意の時間に測定可能
- (4) 試薬補給 30分に1回の測定で、21時間ごと4時間に1回の測定で、1週間ごと6時間に1回の測定で、10日ごと

4. 結 び

以上は、今回試作した白液分析装置の概要である。従来手分析されてきた、白液中アルカリ成分は、設定された時間間隔で、自動的に電位差滴定が行なわれる結果、滴定曲線から容易に求められる。

(追記) 本装置のための基礎実験および装置の性能検討にあたり、資料を日立造船株式会社より受けた。深く感謝の意を表する。

問合せ先 京都市南区吉祥院宮の東町2 堀場製作所

J. TAPPI 試験法 No. 12 ペン書サイズ度試験法の装置および器具について

(紙パ技協誌 43年9月号 62ページに発表)

1. パイプペンの寸法の誤…次の如く訂正致します。

誤 正

9月号62頁の図 パイプペンの構造とホルダーへのセット パイプペンの拡大図

2. パイプペンの発売所

日製産業株式会社

東京都港区西新橋 2丁目15の12 (日立愛宕別館 7階精機部) 電話 (03) (503) 2231

価 格 1本 880円

3. パーカー社 (USA) 製スーパーQ赤インキの発売所

丸善。三越。松屋などの一流デパートの文房具売場

価 格 1個 150円

4. 標準にじみ見本 1部 350円 (送料協会負担)

(紙パ技術協会へ御申込み下さい)