

# ブナ材に注入された P. C. P. Na の分光分析について

中村 忠雄・高橋 成直

Studies on Spectrochemical Analysis of P. C. P. Na  
Injected into Beech Wood.

TADAO. NAKAMURA · SHIGENAO. TAKAHASHI

## 緒 言

木材防腐剤としての P. C. P. 及び P. C. P. Na は強い殺菌力を有することと、夫等を油溶或は水溶の場合無色であることから汚染を嫌う用途に好適なものとして注目せられ、既に多くの研究がなされている。然し処理材中防腐剤の滲透状態の確認には特別な考慮が必要であり、しかも猶 P. C. P. Na 水溶液は処理材中にあつて原液のまゝでないと考えられることが報ぜられているので<sup>(1)</sup>、更に検討を加へねばならない。

筆者等は前報に於て<sup>(2)</sup>、落差式注入法による P. C. P. Na 水溶液注入ブナ材の比較耐朽性の優秀なことを認めているのであるが、防腐剤の滲透状況の再検討並に防腐剤の滲透機構の解明を試みることにし DU型 Beckman Quartz Spectrophotometer を用い、紫外外部吸収スペクトルの測定及び蛍光分光分析を行い、材中の防腐剤含有量を定量したので、その一部をこゝに報告する。

## I 定 量 法

### A. P. C. P. 及び P. C. P. Na の紫外外部吸収スペクトルによる定量

P. C. P. の微量定量については、既に M. H. Swanu の報告がある<sup>(3)</sup>。即ち試料を NaOH で抽出し、HCl により沈澱した P. C. P. を Benzene で抽出、10N HNO<sub>3</sub> と 10% HCl で処理してその黄色を比色定量する方法であるが、筆者等は、DU型 Beckman Quartz Spectrophotometer を用い P. C. P. 及び P. C. P. Na の紫外外部吸収スペクトルを測定し、それらの示す最大吸収波長を知り、P. C. P. 及び P. C. P. Na を測定した。その定量法を述べれば次の通りである。

#### 1. 供 試 薬 品

##### (a) P. C. P.

市販 P. C. P. Na の水溶液に H<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> を加へ沈澱する P. C. P. を Ether 及び Methanol で処理し、最後に Benzene より再結晶して mp 188°C の P. C. P. を得た。

##### (b) P. C. P. Na

1N NaOH 水溶液を加温し、上記 P. C. P. の理論量を加へ蒸發乾固し、P. C. P. Na を得た。

##### (c) Methanol

市販 Methanol を蒸溜し使用した。

#### 2. P. C. P. 及び P. C. P. Na の Methanol 溶液における紫外外部吸収スペクトル

P. C. P. 或は P. C. P. Na 100 $\gamma$  を含む Methanol 溶液について、波長別に吸光度を測定したスペクトルは Fig. 1 の通りである。即ち P. C. P. は 304m $\mu$  に最大吸収があり、P. C. P. Na は 322m $\mu$  及び 304~308m $\mu$  の2箇所に最大吸収がある。それ故以後の実験に於ては、P. C. P. は 304m $\mu$  を、P. C. P. Na は 322m $\mu$  及び 304m $\mu$  の両波長について測定する事にした。

#### 3. P. C. P. 及び P. C. P. Na の Calibration curve

P. C. P. 或は P. C. P. Na 10~150 $\gamma$  を含む Methanol 溶液について 上記各波長に於ける吸光度を測定し、各濃度に対する吸光度をプロットすれば、Fig. 2 の如く原点を通る直線となる。それ故 Methanol

中に含まれる純 P.C.P. 及び P.C.P. Na の定量が可能である。

Fig. 1. Ultraviolet absorption curves of P.C.P. and P.C.P. Na.

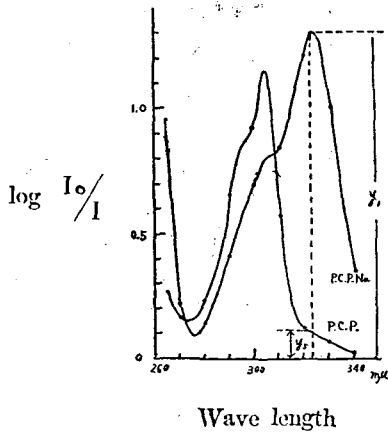
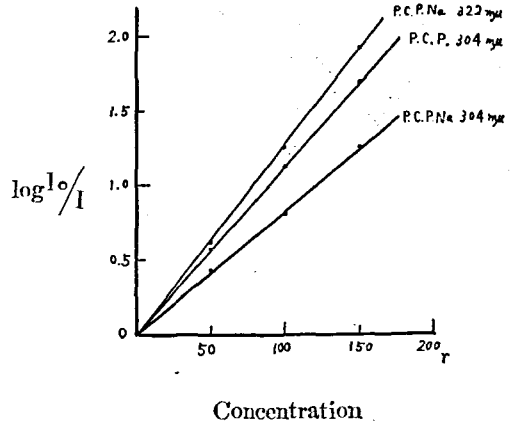


Fig. 2. Calibration curves of P.C.P. and P.C.P. Na



#### 4. P.C.P. 及び P.C.P. Na が共存する場合の定量について

Arther Simon 及び Heinz Tönjes は木材に P.C.P. Na 水溶液を浸潤させた場合、P.C.P. Na は材中において  $C_6 Cl_5 ONa + HA \rightleftharpoons NaA + C_6 Cl_5 OH$  となると報じている (H…木材中水素イオン A…陰イオン)。従つて P.C.P. Na 水溶液注入ブナ材には、P.C.P. と P.C.P. Na が共存している場合もあると考えられる。それ故同一 Methanol 溶液中に共存する P.C.P. 及び P.C.P. Na の定量について検討する必要があるので次の如き方法を採用した。即ち Fig. 3 に於て

- $y_1$  ……322m $\mu$ に於ける P.C.P. Na の吸光度
- $y_2$  …… $y_1$  より計算される304m $\mu$ に於ける P.C.P. Na の吸光度
- $y_3$  ……304m $\mu$ に於ける P.C.P. + P.C.P. Na の吸光度
- $y_4$  …… $y_3 - y_2$  即ち304m $\mu$ に於ける P.C.P. の吸光度
- $x_1$  ……P.C.P. Na の濃度 ( $\gamma$ )
- $x_2$  ……P.C.P. の濃度 ( $\gamma$ )

とすれば、

$$x_1 = \frac{y_1}{0.0128} \dots\dots(1) \quad y_2 = 82.2x_1 \dots\dots(2)$$

$$x_2 = \frac{y_3 - y_2}{0.01133} \dots\dots(3)$$

故に (1)式及び (3)式より P.C.P. Na 及び P.C.P. の分別定量が可能である。然るに Fig. 1より明かな通り 322m $\mu$ に於ける P.C.P. Na の吸光度 $y_1$ には共存する P.C.P. の 322m $\mu$ に於ける吸光度 $y_5$ が含まれており、しかも  $y_5$ は P.C.P.の濃度に比例しない。

仍つて P.C.P. の各種濃度に対する 322m $\mu$ に於ける吸光度を測定した處 Table. I の如き結果を得たこの実験結果は Fig. 4 の如き直線となり  $y_1 - 0.114 = 0.0128x$  なる方程式を得る。それ故 (1)式は

$$x_1 = \frac{y_1 - 0.114}{0.01284} \dots\dots(4)$$

となり、(4)式より  $x_1$ を近似的に求める事が出来る。更に P.C.P. 及び P.C.P. Na を種々な割合に含む Methanol 溶液について測定した値を本式に代入して得た P.C.P. 及び P.C.P. Na の実験値は、Table II の通りであり充分満足する結果が得られた。

Fig. 3

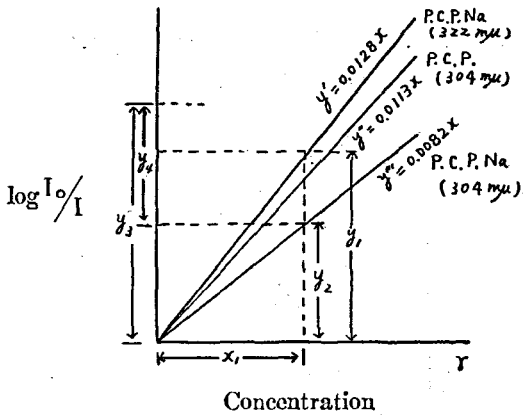


Fig. 4

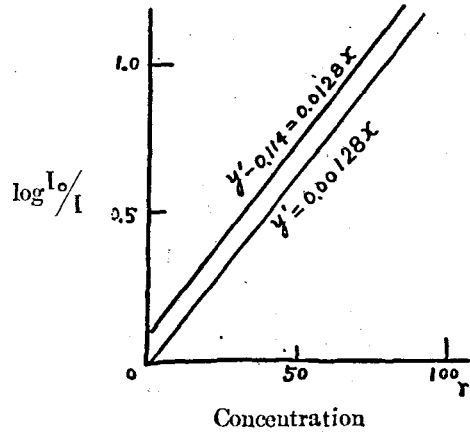


Table I

Concentration of P. C. P.	$\log \frac{I_0}{I}$	Average
150 $\gamma$	0.153	0.114
130	0.149	
100	0.124	
50	0.091	
10	0.052	

Table II

Theoretical Values			Experimental Values		
P. C. P.	P. C. P. Na	P. C. P. + P. C. P. Na	P. C. P.	P. C. P. Na	P. C. P. + P. C. P. Na
130 $\gamma$	20 $\gamma$	150 $\gamma$	133 $\gamma$	23 $\gamma$	156 $\gamma$
100	50	150	95	53	148
50	100	150	49	104	152
20	130	150	22	128	150

B. 試料に含まれる Naの蛍光分光分析による定量

P. C. P. Na 水溶液注入ブナ材中に於ける Naの所在を確かめる必要があるので、試料中の Naを蛍光分光分析により定量する事にした。

仍つて NaCl を Standard とし各種濃度に於ける Naの蛍光輝度をプロットし各点を結んで Fig. 5の如き検量線を得た。尚使用波長は 589m $\mu$ . Slit 0.1mmである。

II 供試材料

A. 供試材

長野縣飯山営林署極野伐木事業所管内より、昭和27年9月伐採せる、長さ約 1m、直径約30cmのブナ丸太(伐倒後2日経過)を現地に於て中央より鋸断し、その一方の丸太材の元口にタイヤチューブを被せ、落差約3mとして所謂落差式注入法により、約3時間半に亘つて P. C. P. Na 5%水溶液を注入した。

注入操作終了後、実験室に持帰り、約2年間放置した。鋸断せる他方の丸太材は無處理材として同様に実験室に保存した。

Fig. 5 Emission by Na in the Hydrogen Flame at 589 m $\mu$

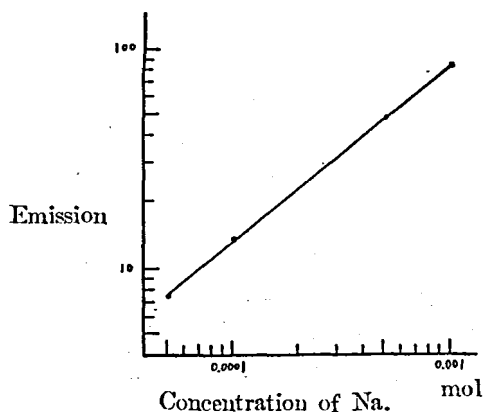
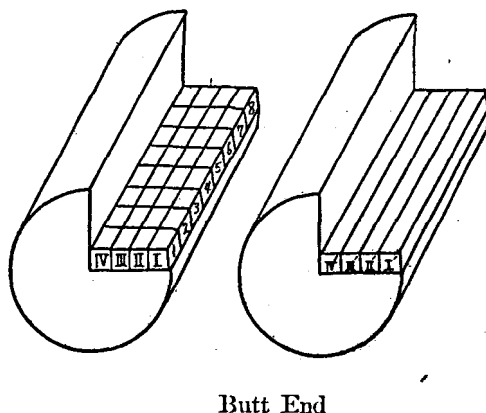


Fig. 6 Position of samples  
Top End



(a) P.C.P. Na treated Beech Wood (b) Untreated Beech Wood

B. 試料の調製

前記各丸太を、夫々 Fig. 6. (a) (b) に示す通り、P.C.P. Na 5%水溶液注入丸太は 樹幹の外側より樹心に向い、I~III の4つに分割し、その各々を更に 元口より末口に向い、1~8に分割して約 3<sup>2</sup> × 6(cm) の木片とした。無処理材は樹幹の外側より樹心に向い、I'~III' の4つに分割し約 3<sup>2</sup> × 50(cm) の木片とした。

各木片は乾燥後、40メッシュの篩を通過せる木粉として試験に用いた。

II. 実験方法

A. 試料からのP.C.P 及びP.C.P. Na の抽出及び定量

各試料(絶乾) 5g宛を、ソックスレー抽出器に採り、Methanol で抽出、Table III の如く処理して、最後に得られた Methanol 溶液について紫外部最大吸収波長を測定し、定量した。

1. 抽出時間について

試料(絶乾) 5g宛をソックスレー抽出器に採り、0.5~3時間の範囲に於て抽出、定量した値は Fig. 7 に示す通りであり、抽出時間 1時間より3時間の範囲では略同様な値を示した。従つて本実験に於ては、抽出時間を 1.5時間と決定した。

2. 無処理材の吸光度について

無処理材 I'~III' について、前記定量法と同様に処理し 304

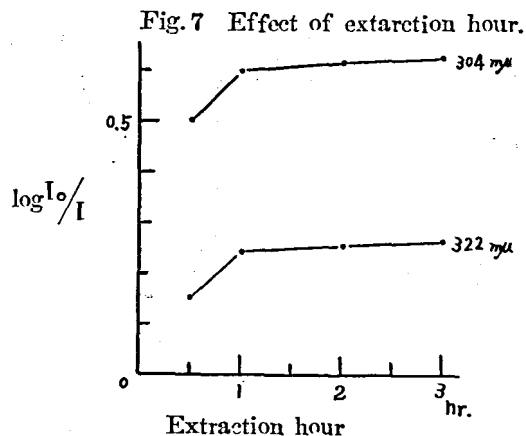


Table III

Beech wood. 5g
extracted. MeOH. 1.5hr.
let alone. 24hr.
Filt.
distil. MeOH
add. Ether
Filt.
distil. Ether
add. MeOH
Filt.
MeOH Solution

m $\mu$ 及び 322m $\mu$  に於ける吸光度を測定した値は Table III に示す通りである。即ち 304m $\mu$ 及び 322m $\mu$  に於ては、無處理材の示す吸光度は無視しても差支へない値であるので、試料の該波長に於ける吸光度は、そのまゝ P. C. P. 及び P. C. P. Naの示す吸光度とみてよい。

Table III

Wave Length	304 m $\mu$				322 m $\mu$			
Samples	I'	II'	III'	III'	I'	II'	III'	III'
$\log \frac{I_0}{I}$	0.018	0.018	0.022	0.027	0.006	0.009	0.013	0.013

### 3. 抽出率について

無處理材木粉(絶乾) 5g宛に P. C. P. 又は P. C. P. Na 25mg を含む Methanol 溶液を浸潤せしめ、3週間室内に放置した後、60°Cで24時間乾燥し、Table III の如く處理し、定量した値は、Table V に示す通りである。即ち P. C. P. 及び P. C. P. Na 共その大部分が抽出されているが、P. C. P. Naは Na鹽としてでなく P. C. P. として定量された。これは放置期間中に、P. C. P. に変化したものと思はれる。

Table V

Amounts of Penetration		Experimental Values		A Rate of Extraction	Remarks
P. C. P.	P. C. P. Na	P. C. P.	P. C. P. Na		
25 mg	mg	24.1 mg	mg	96.4 %	
	25 (※23)	22.0		95.7	※ Amounts of P. C. P.

### B. 試料より Na の抽出定量

各試料(絶乾) 5g宛を300cc三角フラスコに採り、H<sub>2</sub>O 150ccを加え、逆流冷却器を附して砂皿上で1時間抽出し濾過した後、濾液を250ccに稀釋し、その25ccを採り、1N HCl 1ccを加へ、24時間放置し再び濾過した濾液について Standard の炎光輝度より得られた檢量線により Naを定量した。猶 Standard は 0.00005~0.001mol の範圍の濃度に作製した純 NaCl 25ccに同様 1N HCl 1ccを加へたものである。又同様な方法で抽出處理した無處理材の炎光輝度は7であつた。それ故各試料の炎光輝度は測定値より7を差引いた値である。

## III 試験成績

### A. 試料中の P. C. P. 及び P. C. P. Na

各試料中に含まれる P. C. P. 及び P. C. P. Na の量は Fig. 8 及び Fig. 9 に示す通りであり、P. C. P. + P. C. P. Naの量は Fig. 10に示す通りである

#### 1. 試料中の P. C. P. の量

Fig. 8に示す如く試料 I は P. C. P. 含有量多く、特に元口に近い部分は最大値を示し、それより末口に向い急激にその量が減少している。試料 II, III は順次僅かづつその量を減少する。猶試料 II の元口に近い部分が稍大なる値を示す外は元口より末口にかけて畧同様な値を示している。

試料 II, III について平均の一様性の檢定を行つた結果は次の通りであつて P. C. P. の含量には有為な差が認められない。

Source of Variation	Sum of Squares	Degrees of Freedom	Variance	Variance Ratio	5% F (1%)
Between Groups	218	2	109	2.37	3.47 (5.78)
Residual	968	21	46		
Total	1186	23			

## 2. 試料中の P.C.P.Na の量

Fig. 9 に示す如く試料 II, III, IV は畧同様な値を示し元口より末口にかけても大體平均した値を示している。試料 I は元口附近に於ては他の三者よりも大きな値を示しているが、それより順次減少して末口附近に於ては逆に他の三者よりも小さくなり、特に I-7, I-8 の試料は P.C.P.Na の存在が認められない。

試料 I, II, III, IV について平均の一様性の検定を行つた結果は次の通であつて P.C.P.Na の含量には有為な差が認められない。

Source of Variation	Sum of Squares	Degrees of Freedom	Variance	Variance Ratio	5% F (1%)
Between Groups	1456	3	485	1.06	2.95 (4.57)
Residual	12789	28	457		
Total	14245	31			

## 3. 試料中の P.C.P. + P.C.P.Na の量

Fig. 10 に示す如く試料 I がその含有量最も多く、特に元口に近い部分が最大値を示し、それより末口に向つて急激に減少している。元口附近に於ては I, II, III, IV の順にその量を減少しているが、末口に於ては逆に III, II, I となり順次その量が減少している。試料 II, III, IV は畧同様な値を示している。

試料 II, III, IV について平均の一様性の検定を行つた結果は次の通りであつて P.C.P. + P.C.P.Na の含量には有為な差が認められない。

Source of Variation	Sum of Squares	Degrees of Freedom	Variance	Variance Ratio	5% F (1%)
Between Groups	223	2	112	0.90	3.47 (5.78)
Residual	2621	21	125		
Total	2844	23			

## B. 試料中の Na の量

Fig. 11 に示す通り、試料 I がその含有量最も多く、元口に近い部分が稍大きな値を示す外は畧同様な値を示している。試料 I に次いで試料 II がその量多く、試料 III, IV は畧同様程度でありその量も亦最も少い。

## C. 末口流出液中の P.C.P.Na

試験材の元口より P.C.P.Na 水溶液を落差式により注入した際、末口より流出する液を 30 分毎に 7 回に亘つて採取した。その各について P.C.P.Na 含有量を定量した結果は Fig. 12 に示す通りである即ち注入操作開始後 3 時間迄は流出液中に P.C.P.Na は含まれて居らず、3~3.5 時間の間に流出液中の P.C.P.Na の量は急激に増加した。

Fig. 8. Contents of P.C.P. in Beech wood Ig

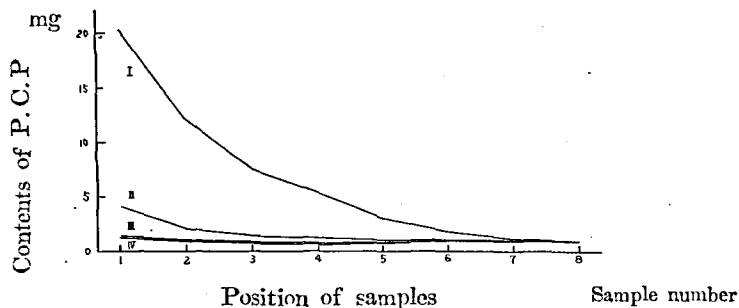


Fig.9. Contents of P.C.P.Na in Beech wood 1g

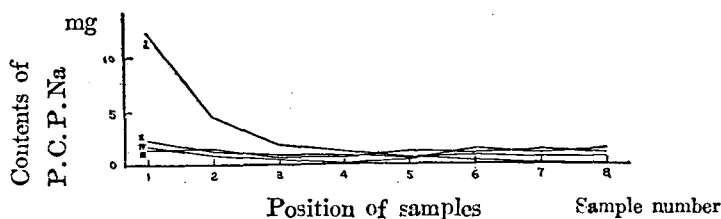


Fig.10. Contents of P.C.P.+P.C.P.Na in Beech wood 1g

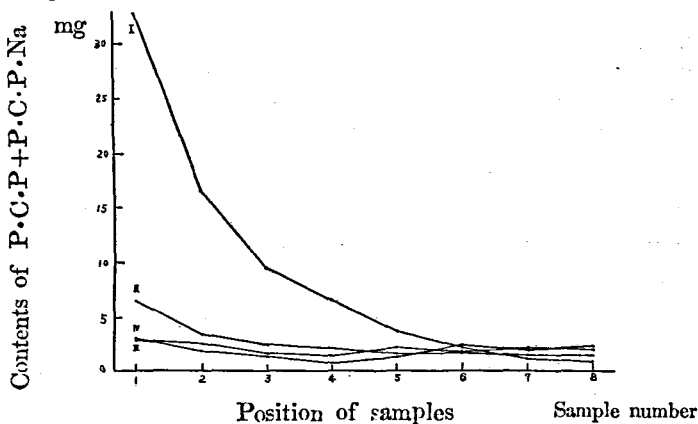


Fig.12. Amounts of P.C.P.Na in the sap by Tire Tube method.

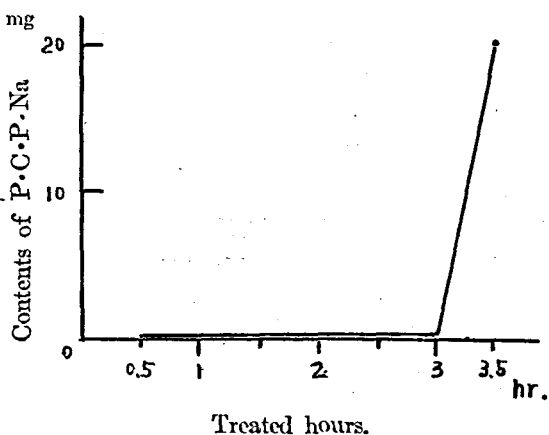
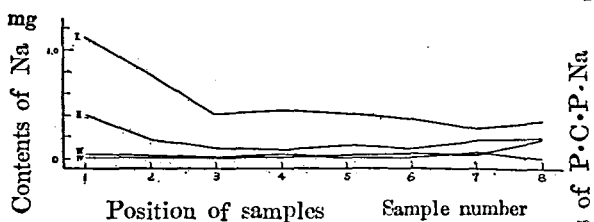


Fig.11 Contents of Na in Beech wood 1g.



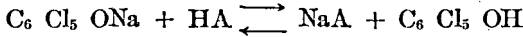
考 察

以上の成績を要約すると

1. 防腐剤含有量は、試料Ⅰが最も多くとりわけ元口に近い部分が最大値を示し、それより順次末口に向い急激にその量が減少している。試料Ⅱ,Ⅲ,Ⅳは僅かながらその差はあるが畧同様な値を示し、しかも元口より末口にかけて畧平均した値を示している。
2. Na含有量も、試料Ⅰが最も多いが、防腐剤含有量の如く元口より末口にかけての急激な変化はみられず、元口附近が僅かに大きな値を示す外は畧同程度の値を示している。試料Ⅰに次いで試料Ⅱがその量多く、試料Ⅲ,Ⅳはこれに次いで畧同程度の値である。
3. プナ材中に於て注入せられた P.C.P.Na の P.C.P.への変化率は、Fig.13に示す如くである。即ち試料Ⅰがその率最も多く、特に末口附近は100%の値を示した。試料Ⅱ,Ⅲ、と順次その率が減少する

が試料 III は稍不規則であり、しかも試料 III に較べると、大きな値を示す箇所が多い。

4. 前項試料 I の変化率を更に検討するに末口 7, 8. では P.C.P. のみであつて P.C.P. Na が認められず、しかも Na が認められることは、Arther Simon 及び Heinz Tönjes 等が指摘する如く、



なる関係に基き、NaA が P.C.P. Na に先行する結果と判断される。

5. 猶亦、本実験の場合、元口に於ては 3.5 時間に亘り防腐剤に接觸していたのに対し、末口に於ては約 0.5 時間程度しか防腐剤に接觸していなかつた事と、末口流出液の分析結果とより試料 I についてもその中に含まれる防腐剤の量も元口より末口にかけて平均した値を示すようになるのではないかと考えられる。

6. 試料採取位置によつて異なる防腐剤量並にその滲透速度についての上記の傾向は、注入處理時間の決定についての検討資料を提供するものであり、夫に伴つて防腐効果判定試験に際し、試料の採取方法に考慮を要することを示唆している。

7. 本試験に示された木材中防腐剤量は、最も少ない末口部分でも 0.1% である。從來発表されている殺菌効力限度をみると<sup>(4)</sup>、その最大値は 0.01% であるから (培養基中防腐剤量、重量%) 末口部分でも充分な防腐効果を期待することが出来る。

## 要 約

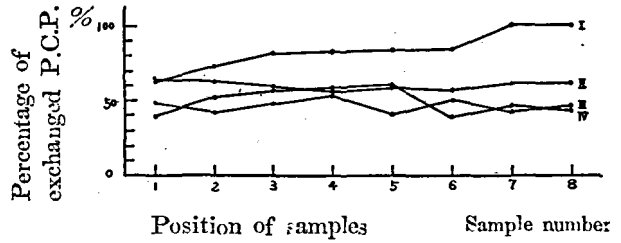
本報告は P.C.P. Na 5% 水溶液を落差式注入法により注入したブナ材中に於ける P.C.P. Na, P.C.P. 並に Na の定量分析の結果であつて、之を要約すれば次の通りである。

1. 定量には DU 型 Beckman Quartz Spectrophotometer を用い、P.C.P. 及び P.C.P. Na は紫外部吸収スペクトルにより、又 Na は NaCl を Standard として炎光分光分析により夫々定量した。
2. Fig. 1 の如く、P.C.P. は 304m $\mu$  に最大吸収があり、P.C.P. Na は 322m $\mu$  及び 304~308m $\mu$  の 2 箇所 に最大吸収がある。
3. 供試ブナ材は Fig. 6. (a). (b) の如く分割採取し、夫等から作つた 40メツシュを通過する木粉を分析試料として用いた。
4. 上記各試料について、試料中の P.C.P., P.C.P. Na 並に Na を定量した成績は、Fig. 8~11 の如くである。
5. P.C.P. Na の P.C.P. への変化率は Fig. 13 に示す如くである。
6. 材中へ P.C.P. Na が滲透するに当り、NaA が P.C.P. Na に先行する傾向が認められる。(A: 木材中陰イオン)
7. 本試験の場合、木材中防腐剤量の最も少ない末口部分でも防腐効果を期待する事が出来る。

## 参 考 文 献

- 1) A. Simon, H. Tönjes. Holz als Roh u. werkstoff 3. 1953.
- 2) 中村. 高橋. 信大農學部學術報告 3. 1954.
- 3) M. H. Swann. Anal. chem. 21. 1949.
- 4) 日本木材加工技術協会 木材工業便覧

Fig. 13 Percentage of exchanged P.C.P.





## Summary

This paper presents results of quantitative analyses of P.C.P, P.C.P.Na and Na in beech wood, which injected with 5% concentrated solution of P.C.P.Na by Tire Tube Method. The results are as follows.

1. For quantitative analyses, DU type Beckman Quartz Spectrophotometer was used, and P.C.P. P.C.P.Na by ultraviolet absorption spectrum, Na by flame spectrochemical analysis, were determined.
2. P.C.P. has maximum absorption at the wave length  $304m\mu$ , and P.C.P.Na has two maxima at the wave length  $304\sim 308m\mu$  and  $322m\mu$ .
3. The specimen were divided as Fig. 6. (a), (b), and each specimen were powdered for analysis which through out 40 meshes.
4. Amounts of P.C.P, P.C.P.Na and Na in the each specimen, were shown in the fig.8~11
5. Percentages of exchanged P.C.P. in the specimen were shown in the Fig. 13
6. In the course of penetration, Na A separated from P.C.P.Na and was more penetrable than P.C.P.Na.
7. The part of test piece in the top end, which contents minimum amount of injected preservatives, has effective toxicity.