

オキシ錯塩のクロロホルム抽出液の光度測定を 応用するアルミニウムの定量法について— SPRAIN-BANKS 法の改変法による鉄および アルミニウムの定量 —土壤分析への応用—

新 名 謹 之 助⁽¹⁾

1. 序 言

土壤や土壤抽出物の無機化学分析においては、アルミニウムの定量は従来間接的な方法によつておこなわれるのが普通のものである。

たとえば、PIPER の分析書¹²⁾ では土壤粘土の分析を大要つぎのようにおこなっている。

土壤粘土を炭酸塩と熔融してから融塊を塩酸酸性溶液とし、蒸発・乾涸してシリカを脱水・分離し、重量法により定量する ($\% \text{SiO}_2$)。シリカを分離した濾液を 2 分し、(1) 一方でクベロンにより鉄とチタンを沈澱させ、灼熱・秤量後 ($\% \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$)、残渣の硫酸酸性溶液をつくり、過酸化水素法によりチタンを比色定量する ($\% \text{TiO}_2$)。 (2) 他方で塩化アンモニウムの存在においてアンモニアによりいわゆる混合酸化物を沈澱させ、灼熱・秤量する ($\% \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$)。後者 (2) の秤量値から前者 (1) の秤量値を差し引いてアルミナの定量値 ($\% \text{Al}_2\text{O}_3$) とし、前者 (1) の秤量値からその後求めた比色定量値を差し引いて鉄の定量値 ($\% \text{Fe}_2\text{O}_3$) としている。

また筆者のところで土壤粘土の分析法として現在採用しているのは、大要つぎのようなものである。

シリカと混合酸化物の定量は、大体 KOLTHOFF-SANDELL の操作法³⁾ に従つて重量法によつておこなう。別に試料を弗化水素酸—硫酸—過塩素酸処理してから酸性溶液とし、ティロン法¹¹⁾ により鉄とチタンの比色定量をおこない、それぞれの酸化物としてのパーセンテージを算出する。その含量を混合酸化物のパーセンテージから差し引いた値をアルミナのパーセンテージとする。

このような差による間接的なアルミニウムの定量法を採用するのは、(1) 古典的な方法ではアルミニウムだけを定量する比較的簡易な良法がみあたらないこと、および (2) 間接的な方法の採用により、厄介なアルミニウムの直接定量をおこなうことなく、分析の系統をきわめて簡易にすることができることに主としてよつている。けれども、その採用にあつては、場合により相当重大な影響を分析結果におよぼす、つぎのような短所のあることを忘れてはいけない。

(1) 分析方法の誤差がすべてアルミナの値にもちこまれる。

(2) たとえば、アンモニアによる沈澱形成の場合は、磷がもし共存すれば、それが酸化物の形でアルミナに合算される。したがつて、アルミニウム含量に比べて磷の含量を無視できないような試料の場合は、

(1) 土壤調査部土壤分析室長

別に適当な方法によつて磷を定量して補正する必要がある。クペロンによる沈澱形成の場合も、これに類した誤差をまぬかれることはできない。

筆者は、この種やや古典的な分析法とは別途に、アルミニウムを直接・正確・迅速に定量できる方法の出現を切望するものであるが、近時、とくに金属分析の方面で良好な結果を与えている、アルミニウムのオキシソクロホルムをクロロホルムで抽出し、その抽出液の光度測定をおこなつてアルミニウムを定量する方法（簡単のため、今後たんに“オキシソクロホルム法”とよぶことにする）が、それに相当するものの1つではないかと思つている。オキシソクロホルム法が従来著名であつたアルミノン法に比べてすぐれていると思われる主要な点をあげると、つぎのようである。

(1) アルミノン法におけるようにレーキの発色によらないで、有機溶媒中の真の溶液の色そのものの強さを測定するのであるから、きわめて簡単である。

(2) 測定できる濃度限界がアルミノン法の約2.5倍である。

(3) 有機溶媒で抽出するため、適当な工夫をすれば、アルミニウム定量の最大の妨害元素である鉄を隠蔽(mask)して水層中へ残留させることができ、それをあらかじめ除去しないで済む（オキシソクロホルム法についての綜括的な記述は、文献4）および13）を見られたい）。

筆者の見るところでは、土壤分析の領域におけるこのオキシソクロホルム法の応用例は、今のところ皆無ではないまでもきわめて少数である。また大多数のオキシソクロホルム法は直接土壤を分析の対象としていない。そこで、筆者は、調査することのできた従来の報告のうちから、土壤分析に適用できそうな主要なもの2、3をえらんで、とくにアルミニウムに分析上関連の深い鉄とチタンに対する処置に注目しながら分析法を検討し、改変するほうがよいと思われる点は改変して、操作の簡単なわりには正確・迅速な分析法をみいだしたいと思つて、この仕事をはじめた。

2. オキシソクロホルム法の実験操作についての概要

2.1 オキシソクロホルム法の形式による大別

共存する鉄を隠蔽あるいは除去する前処理に用いられるテクニクによつて大別すると、つぎのようになる。

A. 鉄を錯化合物として隠蔽してからアルミニウムを抽出定量する。

i) 鉄を o-フェナンスロリンとの錯化合物として隠蔽すると同時に定量もし、つぎにアルミニウムの抽出・定量をおこなう：

SPRAIN-BANKS 法¹⁵⁾

ii) 鉄をフェロシアン化物として隠蔽してから、アルミニウムを抽出・定量する：

GENTRY-SHERRINGTON 法²⁾ KASSNER-OZIER 法³⁾

B. 鉄を低い pH においてオキシソクロホルムとして抽出・除去してから、pH を高めアルミニウムを抽出・定量する：

KENYON-BEWICK 法⁷⁾

C. 鉄を水銀陰極電解装置により電解・除去してから、アルミニウムを抽出・定量する：

WIBERLEY-BASSETT 法¹⁶⁾

D. 鉄とアルミニウムの同時定量——鉄とアルミニウムを同時にオキシソクロホルムとして抽出し、鉄錯塩の

方が $390\text{ m}\mu$ と $470\text{ m}\mu$ の両波長のところで吸収を示すのに、アルミニウム錯塩の方は $390\text{ m}\mu$ だけでしか吸収を示さないという性質を利用して、それぞれの吸光度から計算により量を算出する：

本島法¹⁰⁾

2.2 採用してみたい形式

上記諸方法は、それぞれ対象とする分析試料に適應するよう妨害元素に対する処置のし方が変つてはいるだけで、アルミニウムを抽出・定量する操作の部分については本質的に同一である。オキシソ法を土壌分析に応用するために、採用すべき操作法を選定するときまず考慮しなければならない妨害元素は、鉄とチタンである。上記諸方法のうちチタンの妨害を顧慮しているのは KASSNER-OZIER 法だけである。他はどれもその用意がないから、アルミニウムとともにチタンが抽出されるかもしれない。けれども、問題を簡単にするため、まず鉄に対する処置からだけ考え、つぎにチタンの妨害排除を考えたいと思う。

鉄に対する処置から考えると、試薬による方法としては A・i の SPRAIN-BANKS 法の形式、電気化学的な装置による方法としては C の WIBERLEY-BASSETT 法の形式を、その操作法の簡単さのために採用したい。

2.3 アルミニウムを抽出・定量するときの条件

i) 定量できるアルミニウムの量

抽出液 50 ml につき $250\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{Al}$ まで定量できる。

ii) 抽出のときの pH

前処理にも関連するのでそれぞれの著者で少しずつ異なるが、一般には大体 pH 5 近辺である。

iii) 抽出法

あらかじめオキシソ錯塩をつくつておいてからクロロホルムだけで抽出する形式と、オキシソのクロロホルム溶液で錯化しながら抽出する形式がある。筆者の経験では、後者の方が操作が簡単で、しかも正確さは前者と同等である。

抽出液のとりかたも、正確に一定容(たとえば 10.0 ml)の抽出液で1回抽出し、無水の硫酸ナトリウムで脱水してから比色するのと、抽出液を何回かにわけて(たとえば大体 10 ml ずつ)抽出し、毎回抽出液でしめた濾紙を通すことにより水分を除去してからメス・フラスコにうけいれ、最後に抽出液で定容として比色するのがある。筆者は、多数の試料を分析する場合、濃度変化を心配する必要のない後者の方がよいと思う。

iv) 測定波長

$390\text{ m}\mu$ 以外に2, 3すこし異なる波長を選定している著者もある。

3. SPRAIN-BANKS 法の概要

この方法は金属カルシウム中の鉄とアルミニウムの定量のために考案されたもので、原理的にその概要を述べるとつぎのようである。

試料の微酸性溶液中の Fe (III) をヒドロキシラミンで還元して Fe (II) とし、これに *o*-フェナンスロリンを作用させて赤橙色の錯化合物とし、緩衝溶液を加えたいえ pH を 5 に調整する。ここで溶液を正確に 2 分し、一方では鉄錯化合物の光度を測定して鉄を定量し、他方正確に半量わけとつておいた溶液

* μg (マイクログラム) = γ (ガンマ) = 10^{-3} mg

は分液漏斗中でオキシンのクロロホルム溶液と振盪すると、アルミニウムのオキシン錯塩ができると同時に、クロロホルムにとけこむのでアルミニウムが抽出されたことになる。鉄錯化合物の方はそのまま水溶液層中に残留し隠蔽されたことになる。クロロホルム溶液は 395 $m\mu$ において光度測定し、検量線からアルミニウムの含量をもとめる。鉄およびアルミニウムの検量線をもとめるとき、それぞれの標準溶液に試料溶液中にあるのとほぼ当量のカルシウムを塩化カルシウムとして添加する。

4. SPRAIN-BANKS 法の改変

筆者が SPRAIN-BANKS 法を土壌分析に応用しようとして追試した際、もつと明確に指示する方が安全だと思われる点と実用分析上めんどうだと思われる点を見とめたので、つぎのような改変をほどこした。

4.1 鉄の定量

筆者は最初検量線をもとめるとき原報の記述を字面とおりに追つて、ヒドロキシラミン、*o*-フェナンスロリン、緩衝溶液をつぎつぎに加入し、pH 調整後、室温（筆者の場合 20°C 以下であつた）に 30 分間放置してから光度測定をしたら、発色はかなり不十分であることをみとめた。SNELL-SNELL の比色分析書¹⁴⁾にしたがつて、ヒドロキシラミンを加えて“15 分間放置”後 *o*-フェナンスロリンを加え、“20°C を下らない温度で 30 分間たつてから”光度測定をしたら発色が必ず充分であつた。そこで SNELL-SNELL の指示に従うほうが安全だと思う。なお、FORTUNE-MELLON¹⁵⁾の研究に従つて、光度測定の波長 515 $m\mu$ を 508 $m\mu$ とし、*o*-フェナンスロリンの量は 0.1% 水溶液 20 ml を半減して 10 ml とした。また鉄の検量線における最高濃度を原報の 2.5 倍の 500 μgFe とした。

4.2 アルミニウムの定量

アルミニウムの抽出は、原報ではオキシンのクロロホルム溶液の正確な 10 ml を用いてただ 1 回振盪し、その抽出液を無水の硫酸ナトリウム 1 g を入れた 25 ml 共栓三角フラスコ中にうけ入れ、1 時間放置して硫酸ナトリウムで脱水したのち、溶液の光度を測定している。クロロホルムは沸点約 61°C でかなり揮発性であるから、多数の試料をとりあつかう実用分析においては、よほど注意しても一定容の揮発性溶媒で抽出をおこなつたうえ、溶液の濃度変化を防止するのは容易でないと思われる。そこでアルミニウムの抽出は、たとえば KENYON-BEWICK¹⁷⁾の採用しているテクニクのように、抽出液をやや多く用い、何回かにわけて抽出し、抽出した溶液は抽出液であらかじめめしておいた濾紙を通して水分を除いてからメス・フラスコにうけ、最後に抽出液でうすめて定容とするやりかたをとつて、操作法を簡易にした。下記操作法においては、抽出液は約 10 ml ずつで 3 回抽出し、最後に全容 50 ml としているから、試料溶液の測定濃度は原報とおりに操作した場合の 1/5 となるので、微量のアルミニウムについてはグラフのよみとり誤差が大となる短所があるが、これは試料の採取量を多くして補うことができよう。他方 BEER の法則のなりたつアルミニウムの最大濃度は、原報では抽出液 10 ml について 60 μg 、本報では抽出液 50 ml について 250 μg で大差ないが、測定しうる量からいうと本報の方が 4 倍以上となつて有利である（途中で 2 分しているから、測定しうる量は、原報が A1 として 120 μg まで、本報が A1 として 500 μg までである）。

光度測定の波長は 395 $m\mu$ を 390 $m\mu$ に変えた。

5. 改変された SPRAIN-BANKS 法

5.1 試薬類

とくにことわつているもの以外はすべて信用あるメーカーの JIS 規格特級品を用いるものとする。

5.1.1 鉄標準溶液

a. 原液 (1 ml ≡ 1000 μg Fe)*

硫酸第2鉄アンモニウム（鉄明ばん, $\text{Fe} \cdot \text{NH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} = 482.21$) 4.3165 g を約 0.1 N H_2SO_4 (conc. H_2SO_4 を 360 倍にうすめる) にとかし, 0.1 N H_2SO_4 でうすめて正確に 500 ml とする。

b. 使用液 (1 ml ≡ 50 μg Fe ≡ 71.55 μg Fe_2O_3)

原液を水で 20 倍にうすめる。たとえば, 原液 25 ml をピペットでとり, 500 ml メス・フラスコにうつし入れ, 水でうすめて定容とする。

5.1.2 アルミニウム標準溶液

a. 原液 (1 ml ≡ 500 μg Al)

硫酸アルミニウム・カリウム（明ばん, $\text{Al} \cdot \text{K}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} = 474.39$) 4.3975 g または硫酸アルミニウム・アンモニウム（アンモニウム明ばん, $\text{Al} \cdot \text{NH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} = 453.33$) 4.2025 g を水にとかし, 水でうすめて正確に 500 ml とする。

b. 使用液 (1 ml ≡ 50 μg Al ≡ 94.45 μg Al_2O_3)

原液を水で 10 倍にうすめる。たとえば, 原液 50 ml をピペットでとり, 500 ml メス・フラスコにうつし入れ, 水でうすめて定容とする。

5.1.3 ヒドロキシラミン溶液 (10% 水溶液)

ヒドロキシラミン・塩酸塩 10 g を水 100 ml のわりあいにとかし。使用前直前に必要なだけつくる。

5.1.4 o-フェナンスロリン溶液 (0.1% 水溶液)

o-フェナンスロリン・1 水化物（特級品はないようである。筆者は和光純薬製最純を用いた）0.5 g を 80°C くらいの温湯約 450 ml にとかし, 冷えてからだいたい 500 ml とする（冷水にはとけにくい）。少しでも着色してきたらすててつくりなおす。やや高価な試薬であるから, あまり大量つくつておかないほうがよい。

5.1.5 緩衝溶液 (pH 約 5)

醋酸アンモニウム 200g と氷醋酸 100 ml を水にとかし, 水でうすめてだいたい 1 l とする。硝子電極 pH 計を用いて, アンモニア水で pH をだいたい 5 に調整してから, ポリエチレン製細口試薬瓶中に保存しておく。

5.1.6 アンモニア水 (1:3)

5.1.7 クロロホルム

原報は次の精製法だけを記述し, 使用後の回収法は記述していない。

GENTRY-SHERRINGTON²⁾ に従つて, まず NH_4OH と NH_4Cl のそれぞれについて 2 M の水溶液の等体積とクロロホルムを振盪して酸分を除去してから水洗し, 蒸溜後 2 v/v% の無水アルコールを添加する（クロロホルムの光化学的分解を抑制するため）。

* ≡ という記号は“含有する”または“相当する”を意味するものとする。

回収・精製法 1 級品クロロホルムを 1 l 分液漏斗にいれ、約 6 N $H_2SO_4^{9)}$ あるいは約 2 N $H_2SO_4^{10)}$ と振盪し、つぎに約 1 N $NaOH^{10)}$ ($NaOH$ 40 g を水 1 l にとかす)、さらに水で洗つたのち (必要ならそれぞれ数回くりかえす)、 $CaO^{9)}$ あるいは $CaCl_2^{10)}$ で脱水してから蒸溜する。このように精製したクロロホルムに 2 v/v% の無水アルコールを添加して保有しておく。

分析中あるいは分析後いらなくなつたクロロホルム溶液はすべて大瓶に保存しておき、適時上記のようにして回収・精製する。

5.1.8 抽出液 (オキシンのクロロホルム 1% 溶液)

オキシシン (精製すれば一層結構であるが、筆者は和光純薬製 1 級品をそのまま用いて不都合な点のみとめなかつた) をクロロホルム中に 1 w/v% にとかす。オキシシンはクロロホルムにきわめてよくとけるから使用直前につくればよい。

5.2 測定器械および器具・容器類

5.2.1 分光光電光度計

島津製作所製分光光電光度計 GB-50 型を用い、硝子製 1 cm セルに被検液をいれ光度測定をした。

5.2.2 硝子電極 pH 計

東亜電波製 HM-5 型を用いた。

5.2.3 抽出用分液漏斗

抽出法にもつとも大切な容器である。クロロホルムをいれるため、すりあわせ部にグリース類を用いるわけにいかないで、すりあわせだけで液洩れしないことが必要である。筆者は最初柴田化学製共通摺栓付 250 ml 分液漏斗を用いてみたが、これはコックからは全く液がもれないが、蓋からはもれて役にたたなかつた。そこで Fig. 1 のようなものと同じ製作者につくらせた。これらコックは水でしめらせておくと全く液洩れをしない (コックさえよければ、普通の液状アマルガム還元器を流用してもよい)。

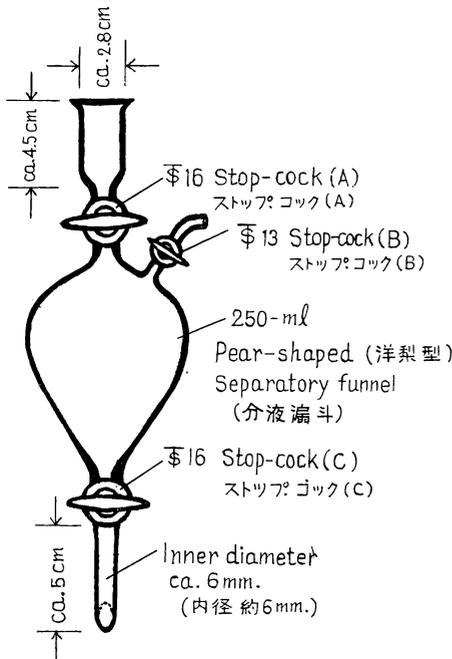


Fig. 1 クロロホルム抽出用分液漏斗
Chloroform extraction funnel.

5.2.4 メス・フラスコ類

- i) 500 ml メス・フラスコ...標準溶液調製用
- ii) 100 ml メス・フラスコ...鉄の検量線作成および試料分析用
- iii) 50 ml メス・フラスコ...アルミニウムの検量線作成および試料分析用。これは乾かしてから用いるので、相当多数用意しておく必要がある。

5.2.5 ピペット類

- i) 50 ml ホール・ピペット...アルミニウムの検量線作成および試料分析用。これも乾かして用いるので多数用意する。
- ii) 1-, 2-, 3-, 4-, 5- および 10 ml オストワルド・ホール・ピペット...検量線作成および試料溶液

のわけとり用（普通のビベットと異なり、放出し終つてから、最後の滴はしずかに吹いて出す用いかに留意）。

その他適宜

5.2.6 ビーカー類

100 ml ビーカーと時計皿の蓋...標準溶液および試料溶液の容器

5.2.7 その他

クロホルム溶液の回収・精製用に普通の 1 l 分液漏斗, 2 あるいは 3 l 丸底フラスコをそなえた蒸溜装置（筆者は共通すり合わせ硝子器具の市販品からえらびだして組み合わせたものを便利に用いている）など。

試料を溶液にする前処理に用いる試薬や器具類については必要に応じ記述することにし、ここには省く。

5.3 操作法

5.3.1 鉄の定量

100 ml ビーカー 11 個以上を用意し、外壁に 0; Fe の 2,4,6,8,10; Al の 2,4,6,8,10; および試料溶液の記号をかいておく。鉄およびアルミニウムの標準溶液（それぞれ 5.1.1.b および 5.1.2.b）を、ビーカーに表記した数字に相応する ml 数ずつとり入れる。試料溶液はシリカを除去（濾別あるいは揮発）した酸性溶液を水で一定容にうすめたもの（pH 2~3 くらいが適当）で、Al として 500 μ g まで、Fe として 500 μ g までを含有する一定分量をわけとる（土壤粘土の分析では、試料溶液を 6.3.1 のようにしてつければ、チタン以外に妨害作用を現わすものはない。妨害イオンについての詳細は文献 1）と 4）を参照されたい）。0 番のビーカーにはなにもいれないで、つぎの試薬類を他のビーカーと同様に加えてゆき、これをのちに光度測定ブランクとする。

まずそれぞれにつくりたてのヒドロキシラミン溶液 1 ml ずつを加え、混合してから放置し、約 15 分間たつたら o-フェナンスロリン溶液 10 ml を加える。さらに緩衝溶液 30 ml を加え、あらかじめ検度しておいた硝子電極 pH 計を用い NH₄OH(1:3) を滴加し pH を 5 に調整する。ビーカーをしずかにゆりうごかしながら駒込ビベットから NH₄OH を加えてゆき、pH 計の指針が 5 に達したら電極をぬきだし、洗瓶からしずかに水をふきつけて電極をよく洗い、洗液をそのビーカーにうけ入れる。水で液容を大体 70~80 ml までにし、蓋をして 20°C 以下でない温度に約 30 分間放置する。この赤橙色の鉄錯化合物はきわめて安定である¹⁾。それからそれぞれ同じ数字や記号をつけた 100 ml メス・フラスコ中に溶液をうつし、水でビーカーを洗つては洗液をフラスコに加入する。2, 3 回洗つたら水で定量とする。鉄標準溶液以外の 100 ml ビーカーと同数の 50 ml ビベットをあらかじめ清浄にしてから乾かしておく。鉄標準溶液以外の溶液（ブランク 0; Al の 2,4,6,8,10 および試料溶液）をそれぞれ直ちにビベットで 50 ml ずつとり（すなわち、ここで液容が半減される）、前に用いた水洗してある対応する記号のビーカーにうつし、アルミニウムの抽出用に保存しておく。メス・フラスコ中のアルミニウム標準溶液の残液は、もういらなくなつたからすててよい。

メス・フラスコに残っている鉄標準溶液および試料溶液の赤橙色の光度をブランクを対照として 508 m μ において測定する。よみは透過率 (% T) でとつておき、それぞれにセル補正值を加減してから吸光度

(E)に換算する*。方眼紙の縦軸に吸光度、横軸に鉄の量を、とつた標準溶液の ml 数とこれに相応する Fe_2O_3 の μg 数を併記してとると、鉄の標準溶液についてのよみは実験誤差の範囲内で原点を通る直線となるはずである。試料溶液の吸光度に対応する Fe_2O_3 の量は、この検量線からもとめる。試料溶液を一定分量わけとつたときの稀釈のファクターを F とすると (たとえば、500 ml にして 5 ml わけとつたとすると $F=500/5=100$):

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ としての Fe の含有率(\%)} = \frac{\text{検量線からもとめた } \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ の } \mu\text{g 数} \times F}{\text{試料の重量 (mg)} \times 10}$$

試料の重量は習慣や目的によつて乾燥重量または灼熱重量を用い、それぞれ乾燥重量または灼熱重量をもとしたパーセンテージなることを明記しておく (Al_2O_3 の場合も同様)。

5.3.2 アルミニウムの定量

さきに 100 ml ビーカーに正確に半量ずつわけとつておいた鉄標準溶液以外の溶液 (ブランク 0; Al の 2, 4, 6, 8, 10; および試料溶液) を抽出用分液漏斗にうつし入れ、少量ずつの水で 2, 3 回ビーカーを洗つては洗液を分液漏斗にうつし入れる。液容は全体で 70~80 ml くらいまでになつてもよい (分液漏斗は使用前水で洗い 3 つのコツクのすりあわせ面を水でぬらし、活栓は輪 (わ) ゴムでとめておく。溶液をいれるには、コツク C をとじ、コツク A と B をあけ、B が上にゆくようにしてややかたむけて分液漏斗をもち、ビーカーのくちばしを直接漏斗の口にあてて溶液を流し入れてゆく。抽出液をいれるときも同様)。乾いた 20 ml 円錐形硝子榊から抽出液約 10 ml を分液漏斗に加入し、コツク A と B をとじ、コツク A と C のところを左右の掌で保持し、1 分間激しく振盪したのち、漏斗をややかたむけてからしずかにコツク A をあけて圧をぬき、A をあけたまま鉄製スタンドのリング架上に静置して 2 液層にわかれるのをまつ。その間に径 4.5 cm の漏斗に 5.5 cm の東洋濾紙 No. 5 A をはめ、抽出液 2, 3 ml で濾紙をしめす。廃液をいれる瓶中へ液をしたたりおとしてから、あらかじめ乾かしてビーカーに対応する記号を表記しておいた 50 ml メス・フラスコにその漏斗をはめ、メス・フラスコを分液漏斗の下にもつてゆき、その脚の先端が濾紙の上縁より少し下のところにふれるようにリング架の位置を調節する。分液漏斗中の 2 液層がわかれたらコツク C を適当にあけて下のレモン黄色の層を濾紙を通してメス・フラスコにうつし入れる。同様にして、約 10 ml ずつの抽出液を用い、さらに 2 回抽出をおこない、抽出溶液をメス・フラスコにうけ入れる (最終回の抽出溶液がほとんど全く黄色味をおびていないことにより抽出の完了を知る。この抽出法を採用した著者達および筆者の実験では 1 分間ずつ 3 回の抽出で充分である)。最後に約 10 ml の抽出液で分液漏斗の脚の外端を洗い、つぎに濾紙を洗う。抽出を終つた分液漏斗内の液はすて、水で内部をよく洗い、水をきつてから、前回同様にして抽出をつづける。抽出がすべて終つたら、測定直前に抽出液を加えて定容とし、390 m μ においてこれらアルミニウム・オキシソルフェートのクロロホルム溶液の光度を測定する (上記のようにすればメス・フラスコ内の抽出溶液が水分のため混濁することとはほとんど全くないが、万一混濁するようなことがあつたら定容にしてから少量の無水硫酸ナトリウム

* 透過率を吸光度に換算するには %T のよみを 100 でわつた値の対数を 4 桁の対数表からもとめこれを 0 から引けばよい。%T = 100(I/I₀), E = log(I₀/I) なる関係があるからである。たとえば透過率のよみが 52.3 (= 100(I/I₀)) であるとすると、その 1/100 である 0.523 (= I/I₀) の対数は表から $\bar{1}.2815$ ともとめられる。0.523 の逆数の対数 (= log(I₀/I)), すなわち吸光度は $0 - \bar{1}.2815 = 0.7185$ となる。これを小数点以下 3 桁目で丸めて 0.719 とする。同様な計算を 99.9 以下 5.0 くらいまでの数すべてについておこない、その結果を対数表と同様な体裁に配列して換算表をつつておくとう便利である。

を投入して振盪すれば、まもなく透明となる)。セルは最初乾かしておいて用いる。もし水でぬれていたら、アルコールで洗いさらに測定しようとする溶液で2, 3回すすぐ。つぎの測定溶液をいれるときも前回の測定溶液を廃液だめにすててから測定しようとする溶液で2, 3回すすぐ。クロロホルム溶液がセルの外面上につくとすぐ白色の固体が現われるから、アルコールをつけたガーゼでぬぐい、つぎに乾いたガーゼで注意してぬぐう。ただの水溶液よりも動きやすいからセル・ホルダーの持ちはこびも注意しておこなう。

鉄の場合と同様にして、吸光度対 Al_2O_3 の μg 数のグラフをつくる。検量線は原点を通る直線となるはずである。試料溶液の吸光度に対応する Al_2O_3 の μg 数のよみを検量線からもとめる。鉄の場合と同じ意味の稀釈のファクター F を用いると：

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ としての Al の含有率(\%)} = \frac{\text{検量線からもとめた } \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ の } \mu\text{g 数} \times 2 F}{\text{試料の重量(mg)} \times 10}$$

式の分子に2という倍数が加わつたのは、半減された溶液についてアルミニウムの抽出・定量をおこなつたためである。もし標準溶液“Al 10”のグラフ上のアルミニウムの量を、上のように実際とおりの 250 μg Al あるいは 944.5/2 μg Al_2O_3 としないで、形式上半減されない以前の 500 μg Al あるいは 944.5 μg Al_2O_3 と表わすなら上式の倍数2を省く。

6. 実 験

6.1 鉄およびアルミニウムの標準溶液を混合してつくつた溶液の分析

鉄およびアルミニウムの標準溶液(5.1.1.b および 5.1.2.b)を混合してつくつた溶液を前項の方法で分析して正確さを検査してみた。結果の数例を Tab. 1 に示す。操作の簡単・迅速なわりにはきわめてよい結果を与えるものと思う。

第1表 改変法による合成した溶液中の鉄とアルミニウムの定量
Table 1. Determination of iron and aluminum in synthetic solutions by the proposed modified procedure.

試料番号 Sample No.	鉄 Iron				アルミニウム Aluminum			
	Fe として as Fe		Fe ₂ O ₃ として as Fe ₂ O ₃		Al として as Al		Al ₂ O ₃ として as Al ₂ O ₃	
	とつた量 Taken μg	見いだした 量 Found μg	とつた量 Taken μg	見いだした 量 Found μg	とつた量 Taken μg	見いだした 量 Found μg	とつた量 Taken μg	見いだした 量 Found μg
I	200	199	285.9	284.5	250	250	472.2	472.2
II	100	102	142.9	145.3	200	200.5	377.3	378.7
III	350	350	500.3	500.3	150	151	283.3	285.2
IV	200	199	285.9	284.5	150	151	283.3	285.2

注：たとえば、土壌粘土 200 mg を適当な方法で溶液とし、液容を 200 ml としてその 1 ml をわけとり、分析して Tab. 1 のような結果がえられたとすると、その酸化物としての μg 数の 1/10 がそれぞれの原試料中におけるパーセンテージとなる。鉄含量の低い粘土の分析例はあとに出てくるので、ここでは筆者のところで分析したことのある鉄含量の著しくあるいはやや高い値に似せた組成の溶液をつくつて分析してみたのである。

6.2 6.1と同じ組成の試料溶液にチタンを添加したものの分析

2.2 でちよつとふれたようにこの操作法はチタンの妨害に対する処置がしてないので、チタンの共存による影響を検査しておく必要がある。土壌粘土中のチタン含有量は TiO_2 として大体 0.1~1.5% 前後であるようであるから、6.1と同じ組成の試料溶液に Ti として 5, 10 および 15 μg に相応する硫酸チタン標準溶液 (B・D・H 社製 A・R・級 硫酸チタンニル・カリウムからつくつた) を添加したが、これは Tab. 1 の注の仮定によるとそれぞれ TiO_2 として 0.8, 1.7 および 2.5% に相当する量である。分析結果を Tab. 2 に示す。鉄の定量値はチタンの全く存在しない場合 (Tab. 1) と同じで、実験誤差の範囲内で正確であるが、アルミニウムの定量値は明らかにチタンの存在の影響をうけ、しかもチタンの量が多くなるにつれアルミニウムの理論値からの偏差が大きくなつてきている。

第2表 第1表に用いた合成溶液中の鉄とアルミニウムの定量におよぼすチタンの存在の影響
Table 2. The effect of the presence of titanium on the determination of iron and aluminum in the synthetic solutions used in Table 1.

試料番号 Sample No.	チタンの 添加量 Titanium, added		鉄 Iron				アルミニウム Aluminum			
	Ti として as Ti μg	TiO_2 として as TiO_2 μg	Fe として as Fe		Fe_2O_3 として as Fe_2O_3		Al として as Al		Al_2O_3 として as Al_2O_3	
			とつた量 Taken μg	見いだ した量 Found μg	とつた量 Taken μg	見いだ した量 Found μg	とつた量 Taken μg	見いだ した量 Found μg	とつた量 Taken μg	見いだ した量 Found μg
I	5	8.34	200	199	285.9	284.5	250	251	472.2	474.1
	10	16.7	200	199	285.9	284.5	250	254.5	472.2	480.7
	15	25.0	200	199	285.9	284.5	250	257	472.2	485.4
II	5	8.34	100	102	142.9	145.8	200	206	377.8	389.1
	10	16.7	100	102	142.9	145.8	200	206.5	377.8	390.9
	15	25.0	100	102	142.9	145.8	200	207.5	377.8	391.9
III	5	8.34	350	350	500.3	500.3	150	153	283.3	289.9
	10	16.7	350	352	500.3	503.2	150	156	283.3	294.6
	15	25.0	350	352	500.3	503.2	150	162	283.3	306.9
IV	5	8.34	200	199	285.9	284.5	150	154	283.3	290.9
	10	16.7	200	199	285.9	284.5	150	154	283.3	290.9
	15	25.0	200	199	285.9	284.5	150	161	283.3	304.1

6.3 N. B. S. 標準試料 No. 97, Flint Clay および No. 98, Plastic Clay の分析

アメリカ商務省標準局 (U. S. National Bureau of Standards) からうりだしている標準試料の No. 97, Flint Clay および No. 98, Plastic Clay は、添付された分析証明書からこの分析に関連があると思われる主要成分だけ抄出するとつぎような百分組成をもっている (すべて $140^\circ C$ で2時間乾燥した試料をもとにして表わしてある)。

	No. 97, Flint Clay	No. 98, Plastic Clay
SiO_2	42.87	59.11
Al_2O_3	38.77	25.54
Fe_2O_3 (全鉄)	0.98	2.05
TiO_2	2.38	1.43
灼熱減量	13.35	7.28

これら粘土は天然に地層をなしているものからサンプリングをしたものと思われるから、われわれの分

析の対象である土壤粘土とはちよつと異なるけれども、分析化学的にはきわめて近視的であるし、信頼するにたる分析値のわかつた世界的にやや普遍的な標準試料としてここでも用いてみた。

6.3.1 試料を溶液にする前処理

試料 0.15 g 前後を 20 ml 白金坩堝に採取し、風乾重量、乾燥重量(証明書の指定とおり 140°C で 2 時間乾燥)および灼熱重量(これら試料は多少の有機物らしいものを含有していて、これを灼熱してこわしておかないと、後の HF 処理がひどく妨害される)をもとめる。坩堝をかたむけ駒込ピベットから H_2SO_4 (1:1) 2 ml をきわめて注意して(粉塵をあげないように)加え、しずかに坩堝を廻して酸で全体をしめす。ポリエチレンの小ビーカーから HF (46%, 東芝製分析用) 5 ml を加えてよくまぜあわせる。前報¹¹⁾ に図示した空気浴上で蒸発し、 SO_3 の白煙がでてきたら浴からおろして放冷し、内壁を洗いおとすようにしながら、もう 5 ml の HF を加え、前回同様蒸発・濃縮して SO_3 の白煙がでてくるまでにする。一たん放冷し、できるだけ少量の水で内壁を洗いおとし、 H_2SO_4 (1:1) 1 ml を添加し、ふたたび蒸発・濃縮・煙出し、残渣が少ししめついている程度にする。放冷してから H_2SO_4 (1:1) 1 ml と水 2 ml を加え、空気浴上で数分間熱する。内容を 100 ml ビーカーへうつし、20~30 ml の熱湯で坩堝を洗い、洗液をビーカーに加入する。ビーカーに時計皿の蓋をし、ホット・プレート上で沸点直下において透明になるまで加熱する。極微量の不溶物があつたら*、5.5 cm の東洋濾紙 No. 5 A で濾過し、濾紙を微 HCl 性熱湯で洗い、もとの白金坩堝中で灼熱・灰化する。 H_2SO_4 (1:1) 1, 2 滴でしめし、HF 1 ml を加えて空気浴上で蒸発・乾涸する。少量の Na_2CO_3 を加えて熔融し、放冷後熔融物を水で抽出し、溶液を濾過し、主溶液に合併する。濾紙を焼却し、少量の $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ と熔融し、放冷後熔融物をうすい H_2SO_4 にとかして主溶液に合併する。全溶液を 500 ml メス・フラスコにうつし、水でうすめて定容とし、No. 97 の場合 7 ml, No. 98 の場合 10 ml をとりわけて分析試料溶液とした。

このような HF- H_2SO_4 処理によつてアルミニウム定量のための試料溶液をつくる際に最も警戒しなければならないのは弗素イオンの残留である。弗素イオンはアルミニウム・イオンと安定な錯イオンをつくつて、アンモニアによる沈澱形成やたとえばオキシンのような有機試薬との錯化合物形成を著しく妨害してアルミニウムの重量法や比色法による定量をだめにしてしまうからである。したがつてこれは一般にすすめられる処理法ではないが(この問題については文献 3, p. 850 および p. 858 参照)、酸による弗素イオンの除去をていねいにおこなう注意をおこたりさえしなければ、一方でシリカの重量分析をするのと並行して、他方同一試料溶液をわけとつて比色法によりアルミニウム、鉄あるいはチタンを定量する近似的に正確な迅速分析法のためにはきわめて有利なものと思うので、ここではそれによつてみた。もし万一抽出の際最終の 3 回目の抽出溶液もみとめられるほどの黄色を呈して抽出の遅滞がみとめられたら、多分それは弗素イオンが残留しているためであるから、別に試料溶液をとりわけ、 H_2SO_4 0.5~1 ml を添加し、ホット・プレート上で蒸発濃縮し、 SO_3 として H_2SO_4 をできるだけ揮発させてから放冷し、水 10~15 ml を加え沸点直下までしばらく熱して透明な溶液とし、これで分析をやりなおせばよからう。このようにすると酸度がやや高くなつているので、のちに o-フェナンスロリンを加えてもすぐには発色不十分で、緩衝溶液を加えてはじめて十分に発色するかもしれない(発色は pH 2~9 の間で完全)けれ

* 筆者のところで今までに分析してきた種々な多数の土壤粘土の試料においては、この現象は全くみとめられていないから、土壤粘土の場合は多分以下の熔融による処理は不必要であろう。この試料のような天然産の粘土や岩石が HF 処理に頑強に抵抗するものを含んでいることについては、諸家が往々論じている。土壤の領域では、たとえば川口・松尾¹²⁾ が言及している。

ども、ここで pH を 2~3 くらいにかならずしも調整しておかなくてもよからう。

上の処理法では HCl をほとんど用いていないけれども、HCl 酸性でももちろんよく、したがって Na₂CO₃ 熔融をして HCl でシリカを分離・定量した濾液をこの分析法の試料溶液としてもよい。

6.3.2 試料溶液の分析

6.3.1 のようにしてつくつた試料溶液を 5.3 の操作法に従つて分析した結果を Tab. 3 に示す。この

第 3 表 改変法による NBS 標準試料, No. 97 フリント・クレイおよび No. 98 プラスチック・クレイ中の鉄とアルミニウムの定量
Table 3. Determination of iron and aluminum in N. B. S. standard samples, No. 97 Flint Clay and No. 98 Plastic Clay by the proposed modified procedure.

鉄 Iron			アルミニウム Aluminum			チタン Titanium
存在する量 Fe ₂ O ₃ , present %	見いだした量 Fe ₂ O ₃ , found %	絶対誤差 Error, absolute %	存在する量 Al ₂ O ₃ , present %	見いだした量 Al ₂ O ₃ , found %	絶対誤差 Error, absolute %	存在する量 TiO ₂ , present %
N. B. S. Standard sample No. 97, Flint Clay						
0.98	0.98	0	38.77	41.1 ₇	+2.4 ₀	2.38
	0.99	+0.01		41.2 ₃	+2.5 ₁	
	0.99	+0.01		41.2 ₁	+2.4 ₃	
平均 Av.	0.99	+0.01	平均 Av.	41.2 ₂	+2.4 ₄	
N. S. B. Standard sample No. 98, Plastic Clay						
2.05	2.06	+0.01	25.54	26.9 ₄	+1.4 ₀	1.43
	2.05	0		26.9 ₅	+1.4 ₁	
	2.05	0		26.9 ₁	+1.2 ₆	
平均 Av.	2.05	0	平均 Av.	26.9 ₀	+1.3 ₆	

場合にも Tab. 2 の結果と同様に鉄の方は正確に定量できたのに対し、アルミニウムの方はチタンの影響を明らかにうけ無視できないほどの誤差を示した。

6.4 実験結果についての考察

6.4.1 土壤粘土の溶液 (Na₂CO₃ 熔融あるいは HF-H₂SO₄ 処理のどちらによつてつくつてもよい。ただし後者によつたときの弗素についての注意は 6.3.1 参照) 中に普通存在しそうな種類と存在量の陽イオンと陰イオンのうちでは、Ti (IV) 以外はどれもこの操作法による鉄およびアルミニウムの定量に妨害をおよぼさないことがわかっている¹⁴⁾、まず土壤粘土の溶液中に存在しそうな割合の鉄とアルミニウムの混合溶液を 2, 3 つくつて、方法の正確さをしらべてみた (6.1)。Tab. 1 はチタンさえ共存しなければきわめて簡易・迅速に、鉄はもちろんアルミニウムが正確に定量できることを示している。

6.4.2 つぎにチタンが共存するとどうなるかを 6.2 と 6.3 の実験でしらべてみた。Tab. 2 と Tab. 3 は、鉄の方はチタンの存否にかかわらず正確に定量できるのに対し、アルミニウムの定量はチタンの存在量に応じた正誤差をうけることを示している。ごくおおざつばにみると、Al₂O₃ としてのパーセンテージが TiO₂ としてのパーセンテージに近いだけ増大するようであるが、はつきりした量的な関係はわからない。したがって補正もできない。

6.4.3 土壤粘土中のアルミニウムとチタンの含量は普通それぞれ Al₂O₃ として 20~30% 前後と、TiO₂ として 0.1~1.5% 前後であるようである。チタンの含量がこの下限近くから以下なら、Al₂O₃ としての分析値の正誤差となつても実用分析では許容される誤差の範囲内にあるから、他の操作法に比し

てきわめて簡易・迅速であるために、正確さをややぎせいにし、この操作法を近似的に採用してもよいと思う。けれどもチタンの含量が不明で、しかも特にアルミニウムを正確に定量したい場合には、安心して採用することはできない。

6.4.4 その中でいわゆる遊離酸化物を定量する種々な土壌抽出液中では、アルミニウムとチタンの存在量のオーダーが土壌粘土中におけるよりもずつと接近してくるであろうから、このままではなおさらその分析に採用できない。

6.4.5 かくてこの操作法はチタンの妨害を排除する手段をとらないかぎり、土壌分析に安心して用いられないことが判明したが、チタンがアルミニウムに対し無視しうるほどの量で共存することがわかっている場合には、土壌粘土中に存在しそうな相対的な量の鉄とアルミニウムを、従来の他の方法よりも簡易・迅速・正確に定量できる方法として一応ここに報告しておく。つぎの機会にチタンの妨害排除法を追求し、次報において、より完全なものとしたいと思っている（鉄の定量をしたあとで、アルミニウムを抽出する前に、過酸化水素やティロンでチタンを隠蔽できないかと、簡単な試みをしたが、うまくゆかなかつた）。

7. 結 言

金属カルシウム中の微量の鉄とアルミニウムを定量する SPRAIN-BANKS 法の原理をかりて、操作の便宜上これに若干の改変をほどこした操作法を提案し、その性能をしらべた結果、つぎのことがわかった。

(1) 文献 1) と 4) に示されているチタン以外の陽イオンおよび陰イオンの許容存在量の限度内の共存において、Al として 500 μg までのアルミニウムと Fe として 500 μg までの鉄を簡易・迅速・正確に定量することができる。

(2) チタンが共存すると、アルミニウムの定量値が TiO_2 としてのパーセンテージに近いくらいだけ Al_2O_3 としてのパーセンテージが増大するような正誤差をうけるようになる。

(3) 土壌粘土中にはアルミニウムの量に比し無視できないほどの量のチタンが存在するのが通例であるから、この操作法はこのままではそのアルミニウムの定量法として安心して採用するわけにいかない。

オキシノークロホルム法そのものはアルミニウムの現在最もすぐれた光度定量法であると思うので、今後なお特に鉄とチタンの両者の妨害排除に留意しつつ、土壌分析へ応用できる良法を追求するつもりである。

終りに、この実験中標準試料の溶液作製に従事して下さった春原敏子嬢に謝意を表する。

文 献

- 1) FORTUNE, W. B. and MELLON, M. G.: Determination of iron with o-phenanthroline. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 10 (1938), p. 60~64.
- 2) GENTRY, C. H. R. and SHERRINGTON, L. G.: The direct photometric determination of aluminium with 8-hydroxyquinoline. *Analyst*, 71 (1946), p. 432~438.
- 3) HILLEBRAND, W. F., LUNDELL, G. E. F. and BRIGHT, H. A.: *Applied Inorganic Analysis, with Special Reference to the Analysis of Metals, Minerals, and Rocks.* John Wiley & Sons, Inc., New York, 2nd ed. (1953).
- 4) HOLLINGSHEAD, R. G. W.: *Oxine and Its Derivatives. Vol. I.* Butterworths Scientific Publications, London (1954). p. 49~53, 105~108, 114~118.
- 5) KASSNER, J. L. and OZIER, M. A.: Colorimetric determination of aluminum in iron ore and steel. *Anal. Chem.*, 23 (1951), p. 1453~1455.
- 6) KAWAGUCHI, K. and MATSUO, Y.: Determination of total iron in soils. Hydrofluoric acid treatment-mercurous nitrate titration method. *J. Sci. Soil Manure, Japan*, 25 (1954), p. 154~158.
川口桂三郎・松尾嘉郎: 土壌中の全鉄の定量法, 弗化水素酸処理——硝酸水銀滴定法, 土肥誌, 25 (1954), p. 154~158.
- 7) KENYON, O. A. and BEWICK, H. A.: Photometric determination of aluminum in alkalies. *Anal. Chem.*, 24 (1952), p. 1826~1827.
- 8) KOLTHOFF, I. M. and SANDELL, E. B.: *Textbook of Quantitative Inorganic Analysis.* The Macmillan Co., New York, 3rd ed. (1952), p. 701~709.
- 9) MOELLER, T.: The chemistry of indium. A colorimetric method for the estimation of small amounts of indium. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 15 (1943), p. 270~272.
- 10) MOTOJIMA, K.: Simultaneous spectrophotometric determination of iron and aluminum with oxine. *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.*, 76 (1955), p. 903~906.
本島健次: オキシシンによる鉄とアルミニウムの同時比色定量, 日化, 76 (1955), p. 903~906.
- 11) NIINA, K.: On the colorimetric determination of iron and titanium with Tiron. Application to soil analysis. *Forest Soils of Japan, Govern. Forest Exp. Stat., Japan, Report 8* (1957), p. 137~143.
新名謙之助: Tiron による鉄とチタンの比色定量について, 林野土壌調査報告, 8 (1957), p. 137~143.
- 12) PIPER, C. S.: *Soil and Plant Analysis.* The University of Adelaide, Adelaide (1950), p. 244~250.
- 13) SANDELL, E. B.: *Colorimetric Determination of Traces of Metals.* Interscience Publishers, Inc., New York (1950), p. 152~153.
- 14) SNELL, F. D. and SNELL, C. T.: *Colorimetric Methods of Analysis. Vol. II.* D. van Nostrand Company, Inc., New York (1951), p. 316.
- 15) SPRAIN, W. and BANKS, C. V.: Spectrophotometric determination of aluminum and iron in calcium. *Anal. chim. Acta*, 6 (1952), p. 363~367.
- 16) WIBERLEY, S. E. and BASSETT, L. G.: Colorimetric determination of aluminum in steel. Use of 8-hydroxyquinoline. *Anal. Chem.*, 21 (1949), p. 609~612.

The Direct Photometric Determination of Aluminum with Oxine-I
—Application to Soil Analysis—

**The determination of iron and aluminum by the modified
SPRAIN and BANKS' method**

Kinnosuke NIINA

(Résumé)

SPRAIN and BANKS¹⁵⁾ determine aluminum and iron in calcium metal by first masking and determining the iron by the o-phenanthroline method, and then extracting the aluminum as the oxinate into a chloroform phase and determining it in the iron-free solution photometrically.

The writer has slightly modified the SPRAIN and BANKS' method as shown below, chiefly for the convenience of operations in the routine analysis of soil, and tested its applicability to the analysis of clays. The results obtained are shown in Tables 1, 2, and 3.

From these results and the findings of earlier workers^{11,12)}, the writer appreciates the applicability of the proposed modified method as follows:

(1) In the absence of titanium or in the presence of it in negligible amounts compared to the amount of aluminum, iron and aluminum in soil clays can be determined simply, rapidly and accurately by this method.

(2) In the presence of titanium in not negligible amounts compared to the amount of aluminum (for example, more than several tenths per cent of titanous oxide compared to about twenty to forty per cent of alumina), the determination of aluminum becomes apparently inaccurate on account of the simultaneous extraction of titanium with aluminum, whereas the determination of iron is accurate invariably.

PROPOSED MODIFIED PROCEDURE

a) The preparation of clay sample solution:

To a 0.1—0.15 gram sample in a 20-ml platinum crucible, add 2 ml of sulfuric acid (1:1) and 5 ml of 46 per cent hydrofluoric acid. Heat to copious fumes and cool. Wash down the sides with 5 ml of hydrofluoric acid and again evaporate to copious fumes. Cool and wash down the sides with water. Add 1 ml of sulfuric acid (1:1) and heat further to wet dryness. The expulsion of fluoride should be carried out thoroughly for the determination of aluminum³⁾. Cool and take up the residue with 20—30 ml of water and 1 ml of sulfuric acid (1:1) into a 100-ml beaker. Cover and heat just to boiling until a clear solution is obtained. If any insoluble material is found in the solution, filter and ignite it in the crucible previously used, and add a drop or two of sulfuric acid (1:1) and 1 ml of hydrofluoric acid. Evaporate to dryness and fuse the residue with a small amount of sodium carbonate. Leach the melt with water and filter the solution. Ignite the filter and fuse the residue with a small amount of potassium pyrosulfate. Take up the melt with dilute sulfuric acid. Combine both solutions to the main solution. The combined solution is then to be diluted to 500 ml with water. Pipet out from it an aliquot containing up to

500 micrograms of iron and up to 500 micrograms of aluminum into a 100-*ml* beaker.

Alternatively, the filtrate from the silica separation after alkali carbonate fusion may be used.

b) The determination of iron:

Dilute the sample solution to about 20 *ml*. Add 1 *ml* of a freshly prepared 10 per cent solution of hydroxylamine hydrochloride to reduce iron to the ferrous state. Let the solution stand for 15 minutes. Then add 10 *ml* of a 0.1 per cent colorless aqueous solution of o-phenanthroline and mix well. Add 30 *ml* of ammonium acetate buffer (Two hundreds grams of ammonium acetate and 100 *ml* of glacial acetic acid are dissolved in water and diluted to 1 liter. The pH of the solution is adjusted to approximately 5 with ammonium hydroxide and stocked in a polyethylene bottle) and mix well. Adjust its pH to 5 with dil. ammonium hydroxide, using a glass electrode pH meter. Let stand for 30 minutes at not less than 20°. Then transfer the solution into a 100-*ml* measuring flask and make up to volume with water and mix well. From this solution pipet out a 50-*ml* aliquot into a 100-*ml* beaker and reserve it to determine aluminum.

Measure the extinction of the reddish-orange color of the solution remaining in the 100-*ml* flask with a spectrophotometer at 508 millimicrons using a 1-*cm* cell against the blank similarly treated.

c) The determination of aluminum:

Transfer the 50-*ml* aliquot reserved in a 100-*ml* beaker into a 250-*ml* extraction funnel (Fig. 1), wash the beaker with water two or three times and add the washings to the funnel. Add 10 *ml* of 1 per cent oxine solution in chloroform and shake for 1 minute, the excess pressure being released by carefully turning the stopper. Allow the two layers to separate. Filter the extract into a dry 50-*ml* measuring flask through a filter paper wet with the chloroform reagent to remove traces of water. Extract the aluminum with two more 10-*ml* portions of the chloroform reagent, shaking each time for 1 minute, and filter the extracts likewise. Then wash the outside of the stem of the funnel and the filter paper with about 10 *ml* of the chloroform reagent into the flask. Make up to 50 *ml* with the chloroform reagent immediately before the measurement. Measure the extinction of the yellow color of the extract with a spectrophotometer at 390 millimicrons using a 1-*cm* cell against the blank similarly treated.

d) The preparation of calibration curves:

Prepare calibration curves following the same procedure as shown above, using a standard iron solution (1 *ml* ≡ 50 micrograms of iron) and a standard aluminum solution (1 *ml* ≡ 50 micrograms of aluminum).