

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—Ⅱ クペロン抽出法により鉄・チタン等を除去した 後のアルミニウムの定量 —土壌分析への応用—

新 名 謹 之 助⁽¹⁾

1. 序 言

第Ⅰ報⁷⁾において、土壌粘土中のアルミニウムを直接比色定量するために鉄を α -フェナンスロリンで隠べい・定量した後、鉄を除去することなくアルミニウムをオキシ・クロロホルム抽出して定量する方法について実験・考察した。その結果、チタンがアルミニウムに比して無視することができないほどの量に存在する場合は、全く安心してこの方法を採用するわけにいかないことを確認した。この欠点をなくすため、次に(a)鉄・チタン等をクペロン錯塩としクロロホルム抽出して除去する方法²⁾⁵⁾と、(b)アルミニウムをオキシ・クロロホルム抽出して定量する方法³⁾⁵⁾⁷⁾をくみあわせて、土壌粘土の分析に応用してみた。

鉄を硫化物として除去した後チタンをクペロン錯塩として沈殿・除去したり、鉄とチタンを同時にクペロン錯塩として沈殿・除去する方法は、従来ケイ酸塩分析においてもしばしば用いられてきているが、クペロン・溶媒抽出法はまだあまり利用されていない。また、この鉄・チタン等の除去法とオキシ・クロロホルム抽出によるアルミニウムの定量法をくみあわせたケイ酸塩中のアルミニウム定量の例は、さらに少数であろう。筆者の知ることができた類似例には次のようなものがある。

STRAFFORD-WYATT⁹⁾は有機物中の少量の Al を定量するため、試料を H_2SO_4 - HNO_3 - HClO_4 で分解した後 H_2SO_4 について 5~6 N の酸性溶液とし、クペロン・クロロホルム抽出により Fe を除去し、Al はアルミノン法で比色定量した。

MILLER-CHALMERS¹⁾は、ケイ酸塩中の Al のマイクロ定量法として、次のような操作法を示している：試料を $\text{HF}+\text{H}_2\text{SO}_4$ 処理して分解し、蒸発残渣を $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ と熔融し、熔融物を HCl に溶解する。溶液中の Fe・Ti・V および Zr をクペロンで沈殿し、これらクペロン錯塩を α -デクロロ・ベンゼンで抽出し、水層をアセチル・アセトンで処理して Al と Be をアセチル・アセトネイトとし、これをデエチル・エーテルで抽出する。

CLASSEN-BASTINGS-VISSER¹⁾は鉄・鋼中の Al の定量法として次のような操作法を示している：試料溶液を EDTA および KCN の存在でアルカリ性においてオキシ・クロロホルム抽出すると、Fe と少数の金属以外の元素はオキシネイトとしてクロロホルム抽出液中に分離される。以後は Al と共存する元

(1) 土壌調査部土壌分析室長

素の種類のかんによつてクベロン・クロロホルム抽出を含む数種の異なる処理をし、最後に Al をオキシネイトとして比色定量する。

筆者は、試料を本質的には MILLER-CHALMERS⁴⁾ と同じ分解法により溶液とし、STRAFFORD-WYATT⁹⁾ の操作法にならつてクベロン・クロロホルム抽出をおこなつた。ただ応用を広くするため、STRAFFORD-WYATT⁹⁾ のように H_2SO_4 性ばかりでなく HCl 性における抽出も試みた。オキシシ・クロロホルム抽出法は第 I 報⁷⁾ のままである。

2. クベロン・クロロホルム抽出による鉄・チタン等の除去法

2.1 クベロン抽出時の酸度と抽出用溶媒

FURMAN-MASON-PEKOLA²⁾ のクベロン・溶媒抽出法に関する文献の review, STRAFFORD-WYATT⁹⁾ の記述および筆者の若干の経験から、クベロン錯塩をつくるときの酸度として、 H_2SO_4 のときは約 6 N (1+5), HCl のときは約 1.2 N (1+9) を選定した。試料中に通常、 Fe_2O_3 として数 % から 25% 前後まで存在する鉄、および TiO_2 として 10 分の数 % から 3% 近くまで存在するチタンを、 Al_2O_3 として 20% 前後から 30% 前後まで存在するアルミニウムから分離・除去するのがおもな目的であるから、鉄とチタンのクベロン錯塩の抽出に好適な溶媒としてクロロホルムを採用した。オキシシ抽出とも同種の溶媒なので、取り扱ううえにも便利である。

以上の条件のもとでクベロン抽出により除去しうる元素⁹⁾ で、ケイ酸塩岩石あるいは天然産粘土等土壤に近親的な関係にあるケイ酸塩中に認められるほどの量に存在する可能性のあるのは、ジルコニウムとバナジウムである。ジルコニウムは ZrO_2 として普通 100 分の数 %, まれに 10 分の数 %, バナジウムは V_2O_5 として普通 100 分の数 % 含まれているようである。土壤粘土中のこれら元素の定量値を筆者は見たことがないので、含量についてなにも知らないけれども、おそらくこれと同じくらい、あるいはそれ以下ではないかと思う。

2.2 分析用器具・容器類

2.2.1 抽出用分液漏斗

第 I 報⁷⁾, p. 100 の Fig. 1 に示したものをを用いる。

2.2.2 鉄製スタンド

リング架をつけ、抽出用分液漏斗を静置するのに用いる。

2.2.3 ビーカー類

100 ml ビーカーと時計皿のふた……試料溶液の容器

2.2.4 その他

廃液だめ……2 あるいは 3 l 細口試薬瓶にコルク栓をしたもの。クベロン・クロロホルム抽出液 (廃液) をうけいれ、回収するまで保存しておく。

溶媒回収用器具……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留装置 (共通すりあわせ硝子器具の市販品から, フラスコ分留頭・温度計および冷却器を適当にえらんでくみあわせたものが非常に使いやすい), 丸型銅製水浴, 2 l 三角フラスコ等。

2.3 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。)

2. 3. 1 クベロン溶液, 6% w/v 水溶液

6% w/v 水溶液をつくり、東洋濾紙 No. 5 A で濾過したものを用いる（濾過前は少なくとも微褐色・ほぼ透明、濾過後は透明でかすかにムギワラ色をした程度でなければならぬ。濾紙上にはチョコレート色の分解物が少量残る。最初水にとかしたとき著しく混濁するものは、保存不良だったもので、用いられない。筆者は和光純薬・最純品を用いた）。2, 3 日ごとにつくり直す（クベロン溶液をより安定にする試案が2種類、WELCHER の著書¹¹⁾ の p. 360 にあげられているが、筆者は必要最低限だけつくって新鮮な溶液を用いる方がよいと思う）。1つの抽出に約 3 ml を要する。

固体保存法 クベロンはアンモニア気中に保存する。市販品の瓶中には通常、炭酸アンモニウムをいれ綿栓をした小瓶が試薬と同封されている。この小瓶中の炭酸アンモニウムが、試薬瓶の開封後揮発してなくなるおそれがあるので、筆者は次のようにして保存している：試薬の瓶と同じくらいの瓶に炭酸アンモニウムをいれてゆるく綿栓をし、これと試薬の瓶を、乾燥剤をいれないデシケーター中に同居させておく。

2. 3. 2 クロロホルム

1 級品を（3. 2. 3）と同様にして精製し、光化学的分解を抑制するため 2% v/v のエチル・アルコールを添加したものを用いる。

廃液回収法 筆者がしらべた限りでは、この廃液の精製・回収について記述がなかつたし、筆者もどうしてもさしあたり次のようにしている：オキシシンの廃液と同様にして、まず酸で、次にアルカリで洗い、最後に石灰で脱水後、蒸留して精製・回収し、2% v/v のエチル・アルコールを添加して保存する。ただし、クベロン抽出の場合はオキシシン抽出の場合と異なり、1 回蒸留しても留液がかすかに青緑色をおびているし、フラスコ内の残液は液容の減少するにつれ緑褐色がだんだんこくなる。注意して見ていて適当なところで蒸留を止めないと、留液の方へかなりこい青緑色の液がまざってくる。第1回の留液をきれいな乾いたフラスコで再留すると、ほとんど無色のクロロホルムがえられる。それでも特有の臭がかすかに残っているから、オキシシン抽出の方のクロロホルムと区別して、クベロン抽出専用とする。

2. 3. 3 硫酸あるいは塩酸

試料溶液を抽出に必要な酸度にもたらすためには濃酸を用いる（比重 1.84, 96%（重量）の conc. H_2SO_4 を 36 N；比重 1.19, 37%（重量）の conc. HCl を 12 N として計算する）。所定の酸度にした試料溶液を抽出用分液漏斗へうつしいれた後、ビーカーを洗いこむ洗液としては、相当する希酸を洗瓶にいれて用いる（硫酸は（1：5）の 6 N H_2SO_4 ；塩酸は（1：9）の 1.2 N HCl ）。また、試料溶液の酸度が不明であつたり、液容が大きすぎたりしたとき、ほとんど蒸発・乾固する場合は、この希酸を残渣の溶解とビーカーの洗浄の両方に用いる。

2. 3. 4 標準溶液

実験（4. 1）をおこなうために標準溶液を用意した：

a. アルミニウム標準溶液, 原液 (1 ml $\equiv$ 500 μg Al)

硫酸アルミニウム・カリウム（明ばん, $\text{Al}\cdot\text{K}(\text{SO}_4)_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}=474.39$) 4.3975 g を conc. H_2SO_4 約 1.4 ml を添加した水にとかし、水でうすめ液温 20°C において 500 ml とする（ H_2SO_4 について約 0.1 N）。

b. 鉄標準溶液, 原液 (1 ml ≡ 1,000 μg Fe)

硫酸第 2 鉄アンモニウム (鉄明ばん, $\text{Fe} \cdot \text{NH}_4 (\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O} = 482.21$) 4.317 g を conc. H_2SO_4 約 1.4 ml を添加した水にとかし, 水でうすめ液温 20°C において 500 ml とする (H_2SO_4 について約 0.1 N)。

c. チタン標準溶液, 原液 (1 ml ≡ 600 μg Ti)

シユウ酸チタニル・カリウム ($\text{K}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, 英国 BDH 社製 A. R. 級) 4.436 g を 200 ml ケルダール・フラスコ中に秤取し, $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$ 8 g と conc. H_2SO_4 50 ml を加え, 徐々に熱していつて 10 分間煮沸しつづける。冷えたら注意して水 500 ml 中に注入し, フラスコを十分に洗い, 溶液と洗液を 1 l メス・フラスコにうつし, 水でうすめ液温 20°C において定容とする。

2. 4 クベロン抽出のための試料溶液のとりわけと酸度調整

試料溶液は, HNO_3 を含まない, HCl あるいは H_2SO_4 性溶液で, とりわける一定分量の溶液中には, $\text{Fe} \cdot \text{Ti}$ 等除去しようとする元素の含量が 10 mg 以上にあつてはいけない。また抽出用分液漏斗中でクベロン溶液を反応させるときの試料溶液は, 液容が多くも 50 ml をこえず, なるべくなら 30 ml 前後で, 液性は HCl については約 1.2 N, あるいは H_2SO_4 については約 6 N でなければならない。

原試料溶液の酸性は試料の前処理によつてきまるが, 一般には HCl 性の方が分析操作上利点が多い。 HCl 性のときは, 酸度が不明であつたり, 1.2 N よりこかつたり, または液容が大きすぎたりした場合, 水浴上ではほとんど蒸発乾固し, 残渣を 1.2 N HCl に溶解すればよい。 H_2SO_4 性のときはホット・プレートを使えば同様のことができなくもないが, HCl のときほど簡単にはいかない。筆者は粘土分析の場合の 1 例として (4. 2. 2) のようなやり方をとつた。各人がそれぞれの場合に適当に工夫する必要がある。

2. 5 操作法 (STRAFFORD-WYATT⁹⁾ に大体よつている)

抽出用分液漏斗の 3 個のコツクのすりあわせ面を水でぬらし, 活栓を輪 (わ) ゴムでとめておく, 100 ml ビーカーにとりわけておいた, HCl について約 1.2 N, あるいは H_2SO_4 について約 6 N の試料溶液 (2. 4 参照) を口うつしにこの分液漏斗中にうつし入れ, ビーカーを洗瓶からの少量ずつの同種の希酸 (2. 3. 3) で少なくとも 3 回洗い, 洗液を分液漏斗にうつし入れる。漏斗内の液を混和する (液容は多くても 50 ml 以下, なるべくなら 30 ml 前後にとどめる)。駒込ビベットを用いてクベロン溶液 2.5 ml を加え数秒間振とうしてよくまぜ, クロロホルム約 10 ml を加える。40 秒間はげしく振とうした後, リング架上に静置して 2 液層にわかれるのをまつ。分液漏斗の脚の先を廃液だめの口にあてがい, コツク C をひらいてクロロホルム層を少し流下してからコツク A をあける。クロロホルム層の最後の 1 滴をのこしてコツク C をとじる。分液漏斗を架上においたまま数 ml のクロロホルムを加え, 混合することなくコツク C をひらいて下層を流下し, 水層の表面と漏斗の脚中にのこつたクベロン錯塩の濃厚な溶液をとりさる。次にクロロホルム約 5 ml を加え, 30 秒間振とうした後, リング架上に静置して 2 液層にわけ, クロロホルム層を廃液だめにすてる。もう一度クベロン溶液 0.5 ml を加え, かるくゆりうごかしてまぜる。このとき生ずる混濁は白色でなければならない (この操作は最初のクベロン・クロロホルム抽出の完全さを検査するためにおこなう。筆者の経験では, 除去すべき元素の量を所定限度内にとり, しかも最初のクベロンを加えたとき, クロロホルムを加える前によくまぜておきさえすれば, ここで分離不完全が認められることはなかつた。したがつて, この確認操作をばういて直ちに洗浄へうつつてもよからうとは思ふが, 万一の場合を考え, また大したてまでもないので, はぶかなかつた)。クロロホルム約 10 ml を加え 30

秒間振とうし、同様にして抽出液をすてる。さらに相ついでクロロホルム約 5 ml ずつで 2 回、30 秒間ずつ振とうして抽出・洗浄をおこなう。最後に分液漏斗の脚から廃液だめをとりさり、100 ml ビーカーを脚の先にあてがい、コツク C をひらいて水層をビーカーにうつし入れる。液が大体きれたらコツク C をとり、脚の先にたまつた滴をビーカーの壁にふれてとる。漏斗の口から水約 10 ml を加え振とうして漏斗の内壁を洗い、洗液を同様にして先のビーカーにうけ入れる。さらに水約 10 ml ずつで 2 回洗い、洗液をビーカー内の液にあわせる。硝子三角架を介して時計皿のふたをし煮沸している水浴上で 20 ml ぐらゐまで濃縮する。クロロホルムの小滴がまだのこつていたら、しずかに煮沸して除去する。のこつていゝるかもしれないぬこん跡量の有機物を分解するため、30% H_2O_2 2 滴を加えてしずかに煮沸し、なお 2 分間ほど煮沸しつづけて過剰の H_2O_2 を追い出し、放冷する。分液漏斗は水で洗つてひきつづき次の抽出に用いる。

3. アルミニウムのオキシシ・クロロホルム抽出と抽出液の 光度測定によるアルミニウムの定量

3. 1 分析用装置・器具・容器類

3. 1. 1 抽出用分液漏斗

3. 1. 2 鉄製スタンド

3. 1. 3 ビーカー類

3. 1. 4 廃液だめと溶媒回収用器具

以上は(2. 2)と同一あるいは同様のものを用いる。

3. 1. 5 メス・フラスコとビベット

a. 200 ml メス・フラスコ....鉄・チタン等を抽出・除去した後の試料溶液を定容にする。

b. 50 ml メス・フラスコ....目的とする抽出液をいれる。ブランク・標準溶液および試料溶液の数だけ内壁の乾いた状態のものが必要。

c. 1, 2, 3, 4, 5 および 10 ml オストワルド・ホール・ビベット....標準溶液および試料溶液のとりわけ用（このビベットは、普通の長型ホール・ビベットと異なり、放出のときの残液を吹き出すことに注意）。

その他適宜

3. 1. 6 硝子電極 pH 計

東亜電波製 HM-5 型を用いた。

3. 1. 7 分光光度計

島津製 GB-50 型を用いた。キューベットは光路長 1 cm の硝子製。

3. 2 試薬類

（とくにことわつてゐ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。）

3. 2. 1 緩衝液, pH 約 5

酢酸アンモニウム 200 g を水にとかし、氷酢酸 100 ml を加え、水でうすめて 1 l とする（pH は大体 5.1~5.2 ぐらゐになる。第 I 報⁷⁾では pH を 5 に調整したが、その必要は認められないので、はぶくことにした）。ポリエチレン瓶中に保存。

3. 2. 2 酢酸とアンモニア水

緩衝液を加えた試料溶液の pH を正確に調整するために用いる。

6 N CH_3COOH氷酢酸 7 容と水 13 容をまぜてつくる。

6 N NH_4OHconc. NH_4OH 2 容と水 3 容をまぜてつくる。ポリエチレン瓶中に保存。

3. 2. 3 オキシシン溶液, 1% w/v クロロホルム溶液

オキシシン（筆者は和光純薬製 1 級品を用いたが、近頃は同じメーカーから特級品が出ている）を精製したクロロホルム中に 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、必要に応じてつくる（筆者は保存には柴田化学製“レッド”硝子瓶を用いているが、この瓶の中では長期間安定であるようである）。

溶媒の精製・回収法 1 級品クロロホルムあるいは分析の廃液を 1 l 分液漏斗にいれ、約 2 N H_2SO_4 、次に約 1 N NaOH 、さらに水で洗った後（必要に応じそれぞれ数回くりかえす）、 CaO で脱水してから蒸留する。留液に 2% v/v の無水エチル・アルコールを添加して保存しておく。

3. 2. 4 無水硫酸ナトリウム

抽出液が万一混濁したときの脱水剤。

3. 2. 5 アルミニウム標準溶液

a. 原液 (1 ml $\equiv$ 500 μg Al)

2. 3. 4 (a) と同じ。

b. 使用液 (1 ml $\equiv$ 50 μg Al)

液温 20°C において、原液 50.0 ml をとり、約 0.1 N H_2SO_4 でうすめて 500 ml とする。

3. 3 抽出の操作法

(2. 5) の処理後の試料溶液を 200 ml メス・フラスコにうつしビーカーを水で十分に洗いこみ、水で定容とする。250 μg 以下（光度測定のための最適範囲は大体 150~200 μg Al) の Al を含む一定分量を 100 ml ビーカーにわけとる。同時に Al 標準溶液、使用液 (1 ml $\equiv$ 50 μg Al) の 0, 1, 2, 3, 4 および 5 ml をそれぞれ 100 ml ビーカーにわけとる。これらに緩衝液約 15 ml ずつを加えてまぜる。これらに順次、pH 7 と 4 で 2 点検度した pH 計の電極部を挿入して pH を測定し、6 N NH_4OH あるいは 6 N CH_3COOH を添加して pH を 5 に規整する。電極部を液からとりだし、なるべく少量の洗瓶からの水の細流でよく洗い、洗液はビーカーにうける。

pH を 5 に規整した液は (2. 5) のときと同様にして抽出用分液漏斗にうつし入れ、ビーカーはなるべく少量ずつの水で 3 回洗い、洗液を毎回漏斗内にうつし入れ、最後に全体を混和する（液容はなるべく 50 ml 以下にとどめる）。オキシシン溶液約 10 ml を加え、1 分間振とうしてからリング架上に静置する。その間に乾いた 5 cm 漏斗に東洋濾紙 No. 5 A, 5.5 cm をおつてはめ、少量のオキシシン溶液を注入して全体を洗いながらしめす（液はオキシシン用廃液だめにうける）。この漏斗を 50 ml メス・フラスコにはめ、分液漏斗の脚の先端が濾紙の上縁近くにふれるよう、リング架の高さを加減する。コック C をひらいて、抽出液を濾紙を通してメス・フラスコ中にうけ、しばらくしてからコック A をひらいて流出をつづけ、極少量をのこしてコック C をとじる。同様にして約 10 ml ずつのオキシシン溶液でさらに 2 回、1 分間振とうして抽出をおこない、毎回抽出液を同一の濾紙を通してメス・フラスコにうける。最後に約 15 ml のオキシシン溶液の小部分で分液漏斗の脚の外側を洗った後、メス・フラスコと漏斗を脚の下からとりだし、オキシシン溶液の大部分を濾紙の上縁へ注入して濾紙を洗う。メス・フラスコに栓をして測定するまで

とつておく。分液漏斗は水で洗い、ひきつづき次の抽出に用いる。小漏斗は水で洗うことなく、濾紙だけかえて用いる。以上のようにして、1 回に光度測定する 1 群のブランク・標準溶液および試料溶液の抽出を終る(筆者の経験では、習熟すれば実働 7 時間ぐらいとして 1 日に 1 人で 25~30 点ほどの抽出ができるけれども、なるべくならブランクと標準溶液をもふくめて 20 点前後の抽出をおこない、その日のうちに光度測定もしてしまう方がよい。オキシネイトのクロロホルム溶液の吸光度的な安定性については、HOLLINGSHEAD の著書³⁾にも記述がないようだし、筆者も吸光度の時間による変化をまだ実験的に追跡していないので、なん日以上放置したらいけないかわからない。少なくとも翌日測定するのはさしつかえないようである)。

3.4 光度測定の操作法

清浄な乾燥したキューベツトと蓋を用意しておく(キューベツトの取り扱い方については武者⁶⁾氏のすぐれた記述がある)。1 群の抽出が終わったら 50 ml メス・フラスコ中の抽出液をオキシネイト溶液で定容とする(万一混濁したのがあつたら、定容にしてから耳かき半杯ほどの無水硫酸ナトリウムを加えて振とうするとすぐ透明になる)。測定は最後の抽出が終わってから少なくとも 1 時間後¹⁾におこなう。まずキューベツトをすべてブランクすなわち 0 Al で 2, 3 回洗った後(洗った液は廃液のためにすてる)、7 分目ほどみだし、キューベツトの外面の汚れはガーゼ(使いふるしたやわらかいものがよい)にアルコールをしめたものでしづかにぬぐいさり、蓋をして光度測定をし、キューベツト補正をする。次に 100% T あわせのための 0 Al をのこし、同様に他のキューベツトに 1 Al, 2 Al, 3 Al, 4 Al および 5 Al をみだし、順次光度測定をおこなう。キューベツトは次の測定液で少なくとも 3 回洗ってからそれをみだし、外面を清拭して次の測定にうつる。試料溶液の抽出液についても同様にして光度測定をする。

3.5 計 算

検量線は透過率 % T 対濃度をセミ・ログ紙にプロットしてもよいが、% T を吸光度 E に換算*して普通のセクション紙に E 対濃度をプロットする方がよみとりやすいであろう。濃度はアルミニウム標準溶液(1 ml ≡ 50 μg Al ≡ 94.5 μg Al₂O₃)の ml 数を目盛つておいて、次式により試料溶液の抽出液 50 ml 中のアルミニウムの量を算出する:

$$\mu\text{g Al} = \left\{ (E \text{ に対応する Al 標準溶液の ml 数}) \text{ あるいは } \left(\frac{E \text{ の測定値}}{\text{検量線の勾配からとめた 1 ml あたりの E 値}} \right) \right\} \times 50$$

$$\mu\text{g Al}_2\text{O}_3 = \left\{ (E \text{ に対応する Al 標準溶液の ml 数}) \text{ あるいは } \left(\frac{E \text{ の測定値}}{\text{検量線の勾配からとめた 1 ml あたりの E 値}} \right) \right\} \times 94.5$$

原試料中の % Al₂O₃ は次式により算出される:

$$\% \text{ Al}_2\text{O}_3 = \frac{\mu\text{g Al}_2\text{O}_3 \times F \times f}{\text{試料の乾燥重量 (mg)} \times 10}$$

* 第 I 報⁷⁾, p. 102 脚注に、数字の記述の誤りがあつたので、ここに訂正するとともに % T → E の換算法を再録しておく: 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 桁の対数表からとめ、これを 0 からひけばよい。% 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、その 1/100 である 0.523 (= I/I₀) の対数は表から 1.7185 ととめられる。0.523 の逆数の対数 (= log(I₀/I)), すなわち吸光度は 0 - 1.7185 = 0.2815 となる。これを小数点以下 3 桁目に丸めて 0.282 とする。同様な計算を 99.9 以下 5.0 ぐ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くつておくとう便利である。

F... オキシシ・クロロホルム抽出の際の希釈のファクター
 (たとえば, 200 ml にして 5 ml とつたら $F=200/5$ とする)
 f... クベロン・クロロホルム抽出の際の希釈のファクター
 (たとえば, 200 ml にして 50 ml とつたら $f=200/50$ とする)

4. 実 験

4.1 鉄・チタンおよびアルミニウムの標準溶液を混合してつくった溶液の分析

(2.3.4) に記述した鉄・原液 (1 ml $\equiv$ 1,000 μ g Fe) 5 ml, チタン・原液 (1 ml $\equiv$ 600 μ g Ti) 1 ml およびアルミニウム・原液 (1 ml $\equiv$ 500 μ g Al) 10 ml を混合し, Fe 5.0 mg, Ti 0.6 mg および Al 5.0 mg をふくむ溶液をつくった (最後にオキシシ・クロロホルム抽出液を 50 ml メス・フラスコ中で定容とする場合 (液温はなん度でもかまわない) と特記している場合以外はすべて, メス・フラスコやピペット等の測容器を使用するときの液温を $20 \pm 3^\circ \text{C}$ 以内に保つた)。これを H_2SO_4 について約 6 N (試料 S 1~4), HCl について約 1.2 N (試料 C 1~4) とし, 操作法 (2.5) により Fe と Ti を除去した後, 200 ml 定容とし, そこから 7 ml ずつわけとつて操作法 (3.3, 3.4 および 3.5) により Al を定量した。結果を Table 1 に示す。

第1表 鉄・チタンおよびアルミニウムの混合溶液中のアルミニウムの定量
 Table 1. Determination of aluminum in synthetic solutions containing 5.0 mg of iron, 0.6 mg of titanium and 5.0 mg of aluminum by the proposed procedure

試料番号 Sample No.	クベロン抽出の ときの酸度 Acidity at the cupferron extraction	オキシシ抽出の ための希釈率 Dilution for the oxine extraction	アルミニウム Aluminum	
			見いだした量 Found, μ g Al	とつた量 Taken, μ g Al
S1	ca. 6 N in H_2SO_4	7/200	175.4	175.0*
S2	"	"	175.4	"
S3	"	"	174.9	"
S4	"	"	175.9	"
C1	ca. 1.2 N in HCl	"	175.4	"
C2	"	"	176.3	"
C3	"	"	175.9	"
C4	"	"	174.2	"

$$* = 5000 \times \frac{7}{200}$$

4.2 天然産粘土および土壌粘土の分析

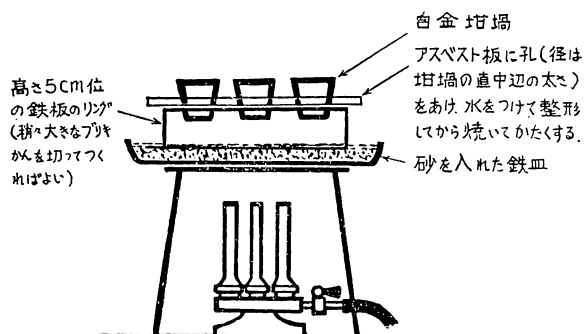
4.2.1 粘土を溶液にする操作法

秤量済の 25 あるいは 30 ml 容白金ルツボに “風乾粘土” 150~200 mg を秤取し, $105 \sim 110^\circ \text{C}$ の電気定温器内の磁製板 (吸収板として市販されているもの, ルツボを机上におくときも必ずこれを用いるとよい) 上にのせ, ふたを少しずらし, その温度に 5, 6 時間あるいは 1 夜放置後, デシケーター中で 30 分間放冷してから秤量し, “乾燥粘土” の重量をもとめる (NBS 標準試料のように, 特に乾燥の温度と時間を指定しているものはもちろんそれに従う。No. 97, No. 98 とともに 140°C で 2 時間乾燥)。

次にふたをしたまま石英三角架をつけたリング・スタンド上にのせ, 最初小さな炎で, 漸次炎をつよめ粘土のある部分が外から見て暗赤色になるまで熱し, 15 分間前後その温度に保つてから, デシケーター中で

30 分間放冷し、秤量する。同様の加熱・放冷・秤量を恒量がえられるまでくりかえし、“しやく熱粘土”の重量をもとめる(天然産粘土はもちろん、過酸化水素処理をして有機物を大体こわしてあるはずの土壤粘土でもたいいてい $\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$ 処理に抵抗する有機物をふくんでいる。したがって“しやく熱減量”を必要とするしないにかかわらず、しやく熱する必要がある。しやく熱をしないと、ひどいときは $\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$ 処理がまったくすすまないことがある)。

ルツボをかたむけてもち、ふたを少しずらし、すきまから、駒込ピペットを用い注意して少量の水を壁をつたわらせて加え、粘土全体がちょうどしめるようにする(しやく熱粘土はきわめて飛散しやすいので特に注意して操作する)。ふたをしてしばらく放置してから、(1+1) H_2SO_4 約 1 ml と HF* (東芝製特級, 46%) 約 5 ml を加え、ルツボに円運動をあたえて内容をまぜあわせる。ルツボをドラフト内の空気浴(Fig.1) 中におきふたを 1/3 ほどずらして内容を蒸発する。バーナーを加減し、しずかに連続して蒸発がすすむようにする。まもなく透明な溶液になるが、さらに蒸発がすすむとゼリー状になつてくる。この辺から液がかなりなくなってしまうまでの間は、加熱に特に注意しないと内容がはねあがる。液がほとんどなくなつたら加熱をつよめ、 SO_3 がたえずでてくるようにする。加熱をかなりつよめても空気浴上ではもう SO_3 があまりでてこなくなつたら、ドラフト内の



第1図 弗化水素処理用空気浴

Fig. 1 Air bath for hydrofluoric acid treatment

石英三角架つきリング・スタンド上にのせふたをしてから、10 cm ほどはなした 1 cm ほどの炎で注意して熱する。加熱をだんだんつよめ、過剰の H_2SO_4 からの SO_3 がでなくなつたら、炎を近づけ硫酸塩の残渣を注意してしやく熱すると、また SO_3 が激しくでてくる。 SO_3 が連続してしずかにでるようバーナーを加減し、最後にはルツボの底が暗赤色になるまでしやく熱した後、放冷する(この操作はFを大体完全に追いたすが目的であるから、徹底的にしやく熱して完全に酸化物に変換する必要はないと思って、この程度にとどめた)。

放冷したルツボに $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 約 5 g を加え、ドラフト内の石英三角架つきリング・スタンド上にのせ、ふたをしてから、10 cm ほどはなした 1 cm ほどの炎で熱しはじめる。1 分間ごとぐらいに少しずつ炎をつよめてゆき、 SO_3 がふたのすきまからでたら少しずつでつづけるように炎を加減し、その状態に 20 分間前後保つ。それから加熱をもう少しつよめさらに 20 分間ぐらい加熱しつづける($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 熔融は比較的低い温度〔 $>200^\circ\text{C}$ 〕における熔融で、反応が Spattering をおこすことなく有効にすすむ温度範囲がかなりせまいうえに、熔融物がルツボの面をはいあがる性質があるので、完全にしかもルツボの外面をあ

* HF は、水溶液はもちろん蒸気も皮膚や粘膜に対し腐蝕性がつよいので、取扱いに注意を要する¹⁰⁾。筆者は、径 2 cm ほどのポリエチレン小瓶を底から 4 cm ほどのところできつて、5 ml 容の標線をつけたものを HF 用ますとして用いているが、このようなものを使って酸をポリエチレン瓶からルツボへ加えるとき、万一指に酸がついたらすぐに多量の流水で洗う。機を失するか気がつかないかすると、1、2 日後になつて深部がづきづきいたみ、ひどいときは爪もおかされる。反応の進行を見るためしばしばドラフトをのぞかねばならぬが、そのときも蒸気をすわぬよう注意する。

まりよごすことなく熔融をおこなうには、加熱のコツを体得する必要がある)。最後にルツボの底を注意して数分間暗赤色に保つ。バーナーをとり去つたらすぐにふたをとって磁製板上におき、ルツボが大体冷えたらきれいな手で三角架からおろす。

冷却した熔融物を十分におおうぐらゐに $2\text{N H}_2\text{SO}_4$ を加え、アスベストつき金網にのせ、注意して小炎で熱するとまもなく熔融物がルツボからはなれる。内容を 100 ml ビーカーに硝子棒を使つてうつし入れ、ポリースマンと洗瓶からの熱 $2\text{N H}_2\text{SO}_4$ でルツボの外縁を洗い、次に内面を洗い、洗液はビーカーにうけ入れる。 $2\text{N H}_2\text{SO}_4$ はなるべく全量 50 ml ぐらゐにとどめる。ルツボは外面をきれいな布でぬぐつてわきにおいておく、ビーカーに時計皿のふたをし、金網上で注意して熱して固体を溶解し、煮沸するまで熱してから、煮沸している水浴上で30分間ほど digest する。完全に溶解したらこれを“試料溶液”とする。不溶物があつたら、 5 cm 漏斗にはめた東洋濾紙 No. 5 C, 5.5 cm で濾過し、濾液を 200 ml ビーカーにうけビーカーと濾紙は少量の熱 $2\text{N H}_2\text{SO}_4$ でよく洗う。濾紙をたたんでルツボにいれ、石英三角架つきリング・スタンド上においてふたをし、注意して小炎で熱し濾紙が炭化しだしたらふたをとってルツボを傾斜姿勢とし、濾紙を炭化・灰化し、最後に最強熱で1, 2分間しやく熱後放冷する。

万一さきの濾過のとき不溶物中にジャリジャリした未分解の粒子らしいものが認められたら、 $(1+1)\text{ H}_2\text{SO}_4$ 1滴と HF 1 ml ほどを加え既述のようにして弗化水素処理をくりかえし、残渣を乾固・しやく熱する。このしやく熱残渣、また未分解粒子が認められなかつたときはさきのしやく熱物に $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 約 1 g を加え、既述の要領で熔融し(ただし融剤が少なくなっているから時間も適当にへらす)、熔融物を少量の熱 $2\text{N H}_2\text{SO}_4$ にとかす。完全に溶解したら、さきの 200 ml ビーカー中の濾液に合併して“試料溶液”とする。まだ不溶物があつたら、東洋濾紙 No. 5 C, 5.5 cm で濾過し、濾紙を少量の熱 $2\text{N H}_2\text{SO}_4$ でよく洗い、もとのルツボにいれ、乾燥・炭化・灰化し、最後に最強熱で1, 2分間しやく熱後放冷する。ルツボに Na_2CO_3 約 1 g を加え、最初小炎で熱し、漸次加熱をつよめ Na_2CO_3 が泡立たなくなつたら Meker バーナーで20分間ほど最強熱してからふたをとつてわきにおき、ルツボ挟みでルツボをバーナー上からとりだし、熔融した内容が側壁上にうすい殻状に固化するようルツボにゆつくりと廻転運動を与えながら放冷する。ルツボを磁製板にのせてふたをし、十分冷却したら、熔融物をおおうだけの水を入れ、アスベストつき金網上でしずかに熱して熔融物をルツボからはなし、内容を 100 ml ビーカーにうつし洗瓶からの少量の熱湯でルツボを洗う。ルツボに $1/2$ ほど熱 $2\text{N H}_2\text{SO}_4$ をいれアスベストつき金網上でしずかに1, 2分間熱する。 100 ml ビーカーは時計皿のふたをし、ビーカーのくちばしのところのすきまから熔融物を溶解するのに必要なよりも、1, 2滴過剰の conc. HCl を滴加し、金網上で熱する。 CO_2 の泡立ちがしづまつたらルツボ内の酸溶液を合併し煮沸するまで熱する。溶液を前2回の濾液に合併して“試料溶液”とする(総液容はなるべく 150 ml をこえないよう途中の溶解・洗浄等に用いる酸や水の量を必要最低限にとどめる。 150 ml をこえたら大体 150 ml まで蒸発・濃縮しておく)。

まれにきわめて頑強でさらに $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 熔融と Na_2CO_3 熔融による処理をくりかえす必要のあるものもあるかもしれないが、以上の処理法によりたいていの試料は完全に分解されて溶液となるであろう(筆者の経験では、標準試料として用いた天然産粘土はかなり頑強で $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 熔融2回と Na_2CO_3 熔融1回を必要としたが、土壌粘土は分解が比較的容易で、最初の $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 熔融のときのこん跡量の不溶物が2回目の $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 熔融で簡単に溶解できる例が多かつた)。

溶液にするのに用いた $2\text{N H}_2\text{SO}_4$ の大体の総 ml 数は個別に記録しておいて、クベロン抽出のための

酸度調整に役立てる*。

4. 2. 2 クペロン抽出のための“試料溶液”のとりわけと酸度調整 (2・4 参照)

とりわけの規準をもとめるため乾燥試料 100 mg について次のような表をつくつてみる：

Fe ₂ O ₃ , %	1	5	10	15	20	25	30
Fe ₂ O ₃ , mg	1	5	10	15	20	25	30
Fe, mg	0.7	3.5	7	10.5	14	17.5	21

チタンは、最高 TiO₂ として 3% 含まれているとしても、Ti として 1.8 mg である。ジルコニウムとバナジウムはこの概算には無視してよからう。

筆者のところで最近 2, 3 年間に分析した森林土壌粘土 300 点近くの鉄含量は、Fe₂O₃ として数% から 20% 前後までが大多数で、30% 前後は少数である。ただ 1 例やや特殊な土の C 層であるが 44.4% というのがあつた (分析例の R 312 がそれである)。これら所見と前表をにらみあわせると、Fe₂O₃ として 25% までの鉄含量をもつ大多数の土壌粘土は一般に、乾燥試料として 200 mg とつたときの“試料溶液”を定容としてその 1/4 をとればクペロン抽出が満足におこなえることがわかる。これ以上の含量の比較的少数の場合には適宜さらにこまかくとりわけける。筆者は (4. 2. 3) および (4. 2. 4) の分析において R 312 と R 509 の 2 つの試料を除いてすべて 1/4 をとりわけた。

わかりやすくするために具体例について説明する：“試料溶液”を 200 ml メス・フラスコにうつし、ビーカーを水でフラスコ中へ洗いこみ、水で定容とし、50 ml をビベットでわけとり、約 25 ml 容のところに標線をつけた 100 ml ビーカーにいれる。“試料溶液”をつくるのに 2 N H₂SO₄ を約 120 ml 用いたとすると、この 50 ml の試料溶液は H₂SO₄ について大体 (2 N×120 ml)/200 ml=1.2 N である。この溶液に conc. H₂SO₄ を加えて約 3 N とするには、(1.2 N×50 ml)+(36 N×x ml)=3 N×(50 ml+x ml) なる式から x=30/11≒2.7 ml ともとめられるから、2 ml 駒込ビベットで conc. H₂SO₄ 約 2.7 ml を加える。それを水浴上で約 25 ml 標線まで (本当は 26.4 ml ぐらいまで) 蒸発・濃縮すると、約 6 N H₂SO₄ 性試料溶液がえられる (以上の操作で、i) dil. H₂SO₄ 溶液を水浴で濃縮しても H₂SO₄ は失われない、ii) 少量の conc. H₂SO₄ をやや多量の dil. H₂SO₄ 溶液に混じても液容は加成的であると仮定している)。同様のことを他の場合にもおこなう。

4. 2. 3 天然産粘土の分析

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化学分析用標準試料 No. 97, Flint Clay および No. 98, Plastic Clay を試料として用いた。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の百分組成だけ抄出すると、次のようである (すべて 140°C で 2 時間乾燥した試料をもとにして表わしてある)。

	NBS 標準試料 No. 97, Flint Clay	NBS 標準試料 No. 98, Plastic Clay
SiO ₂	42.87 %	59.11 %
Al ₂ O ₃	38.77 "	25.54 "
Fe ₂ O ₃ (全鉄として)	0.98 "	2.05 "
TiO ₂	2.38 "	1.43 "
ZrO ₂	0.25 "	0.041 "
V ₂ O ₅	0.040 "	0.025 "

* 初めから終りまでほとんど 2 N H₂SO₄ を用いたのは、一つにはこのためと、もう一つには Ti や Zr を含有している溶液を水浴上で digest したり、ある期間室温に保存しておくとき、これらが加水分解するのを防ぐために少なくとも 1.5 N ぐらいにしておく方がよいためでもある。

これら試料を(4. 2. 1)によつて溶液とし、(4. 2. 2)、(2. 4)、および(2. 5)によつてクペロン・クロホルム抽出法でFe・Ti等を除去した後、(3. 3)、(3. 4)および(3. 5)によつてAlを定量した。結果をTable 2. Aに示す。

第2表 天然産粘土および土壌粘土中のアルミニウムの定量
Table 2. Determination of aluminum in natural clays and soil clays
by the proposed procedure

試料 Sample	試料溶液の番号 Sample solution No.	クペロン抽出の ときの酸度 Acidity at the cupferron extraction	アルミニウム含量 Aluminum content, % Al ₂ O ₃	
			見いだした値 Found value	対照値 Comparison value
A. 天然産粘土 Natural clays				
NBS Standard sample No. 97, Flint Clay	63	ca. 6 N in H ₂ SO ₄	38.8	38.77*
	71	〃	39.2	
	85	〃	38.4	
NBS Standard sample No. 98, Plastic Clay	72	ca. 6 N in H ₂ SO ₄	25.4	25.54*
	83	〃	25.7	
	84	〃	25.9	
B. 土壌粘土 Soil clays (<2μ)				
D 4: Brown forest soil, A ₁ horizon, Dando, Aichi	64	ca. 6 N in H ₂ SO ₄	33.9	34.3**
	〃	ca. 1.2 N in HCl	33.6	
R 312: Reddish soil, C horizon, Kashii, Fukuoka	65	ca. 6 N in H ₂ SO ₄	12.5	12.6**
	75	〃	12.2	
R 509: Reddish soil, C horizon, Kōchi, Kōchi	67	ca. 6 N in H ₂ SO ₄	29.9	30.2**
	77	〃	29.8	
R 563: Reddish soil, C horizon, Okazaki, Aichi	66	ca. 6 N in H ₂ SO ₄	32.4	33.2**
	76	〃	32.5	
	〃	ca. 1.2 N in HCl	32.5	

* 分析証明書値 (Certificate value).

** Na_2CO_3 熔融後、HCl 脱水で2回シリカ分離をした濾液からのアンモニア沈殿を恒量になるまでしやく熱した・いわゆる混合酸化物のパーセンテージから、別にチロン法⁸⁾で比色定量した Fe_2O_3 および TiO_2 のパーセンテージの和を差し引いた値 (Combined oxides minus Fe_2O_3 and TiO_2 determined with Tiron⁸⁾ on separate samples, probably includes P_2O_5 , ZrO_2 , etc., if present.)

4. 2. 4 土壌粘土の分析

前項の試料は鉄含量が土壌粘土としてはかなり低い方に相当するから、土壌粘土試料としては鉄含量が中位以上のものを、筆者のところですでに routine work 的に分析し終えたなかからえらんでみた。そのときの分析値を抄出すると次のようである：

	D 4	R 312	R 509	R 563
SiO_2	34.4%	24.2%	19.9%	31.9%
Combined oxides	45.5 "	57.3 "	61.6 "	52.8 "
Fe_2O_3	10.3 "	44.4 "	28.7 "	17.3 "
TiO_2	0.94 "	0.25 "	2.65 "	2.31 "
Al_2O_3	34.3 "	12.6 "	30.2 "	33.2 "

(分析法については Table 2, 脚注 ** 参照)

これら試料を(4. 2. 3)と同様にして Al について分析した。結果を Table 2. B に示す。D4 と R 563 については同一の試料溶液を HCl 性にしてクペロン抽出した分析例も並記してある。

4. 3 実験結果についての考察

4. 3. 1 (2. 1) に述べたようにクベロン・クロロホルム抽出により Fe・Ti・Zr および V が定量的に除去されることはすでに先人によつて確認されているが、この抽出法とオキシシソ抽出による Al の定量法をくみあわせた場合 Al が定量的に回収されることを確認しておく必要はあると思つて、実験(4. 1)をおこなつた。Zr と V の標準溶液をつくるような良質の試薬をもたなかつたので、これらについては実験していない。混合の割合は、含量が 38% Al_2O_3 , 28% Fe_2O_3 および 4% TiO_2 なる乾燥試料 100 mg を、たとえば(4. 2. 1)のような処理法で溶液としたものを、1/4 とりわけることと相当するようにした。クベロン抽出後 7/200 とりわけてオキシシソ抽出により Al を定量した。Table 1 から H_2SO_4 性でも HCl 性でも大体同等に Fe と Ti が抽出・除去され、Al の直接定量が簡易・じん速なわりにはきわめて正確におこなわれることが認められる。

なお、予備実験で、Al の抽出・定量に適するように最初から小さくとりわけた試料溶液についてクベロン抽出とオキシシソ抽出を相ついでおこない Al を定量してみたが、結果はよくなかつた。

4. 3. 2 次に予備実験として粘土を溶液にする前処理を吟味し、第 I 報⁷⁾, p. 105 に記述した SO_3 のくりかえし発煙による HF のなるべく完全な追出しは、よほど注意しておこなう必要があり、発煙がすすみすぎると、残渣を酸に溶解するとき不溶物が多くなつてくるので、(4. 2. 1)のようなやり方をとつた。 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 熔融がやや熟練と時間を要するのが欠点である。 H_3BO_3 による F の隠蔽を利用して $\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$ 処理をもつと簡略にすることが考えられるが、同じ試料溶液をとりわけて Al・Fe・Ti 等を比色定量し、Ca と Mg を EDTA 滴定するような、筆者の想定しているじん速なセミ・マイクロ分析体系の個々の部分に対する影響をしらべるようがまだないので、今回は採用しなかつた。

4. 3. 3 Table 2 は実際の試料についても、満足な結果がえられることを示している。B 欄の対照値は、脚注 ** を見ればわかるように、差によつてもとめた値で、しかも Fe_2O_3 と TiO_2 以外は差し引いていないためか、D 4 と R 563 では他よりひらきがちよつと大きい。

4. 3. 4 オキシシソ抽出による Al の比色定量は、BEER の法則の成り立つ測定可能の濃度範囲がアルミノソ法の 2 倍以上であるけれども、筆者の示す規模で分析する場合、(3.5)の $F \times f$ が 100 以上数百にも達するのが普通であるから、化学反応に関する操作はもちろん測容器の使用にいたるまで十分注意を要する。

5. 結 言

クベロン・クロロホルム抽出による鉄・チタン等の除去法とオキシシソ・クロロホルム抽出によるアルミニウムの比色定量法をくみあわせて、天然産粘土および土壤粘土中のアルミニウムの定量に応用して満足な結果をえた。この方法は広くケイ酸塩中のアルミニウムの定量にも用いられると思うし、土壤関係では種々の抽出液で、有機物をこわしシリカを分離した溶液中のアルミニウムの定量にも用いられよう。分析操作はきわめて簡易・じん速である。

終りにこの実験中試料溶液作製のための予備実験に助力してくださつた西田富美子嬢に謝意を表する。

(1958.7.25)

文 献

- 1) CLASSEN, A., L. BASTINGS and J. VISSER: A highly selective procedure for the spectrophotometric determination of aluminium with 8-hydroxyquinoline and its application to the determination of aluminium in iron and steel. *Anal. chim Acta*, **10** (1954), p. 373 ~85.
- 2) FURMAN, N. H., W. B. MASON and J. S. PEKOLA: Extraction of cupferrates. *Anal. Chem.*, **21** (1949), p. 1325~30.
- 3) HOLLINGSHEAD, R. G. W.: Oxine and Its Derivatives. Vol. I. Oxine, Part 1. Butterworths Scientific Publications, London (1954).
- 4) MILLER, C. C. and R. A. CHALMERS: Microdetermination of silicate rocks. IV. Determination of alumina. *Analyst*, **78** (1953), p. 686~94.
- 5) MORRISON, G. H. and H. FREISER: Solvent Extraction in Analytical Chemistry. John Wiley & Sons, Inc., New York (1957).
- 6) 武者宗一郎: セルとキューベットの取扱い方, *分析化学*, **7** (1958), p. 61~6.
- 7) NIINA, K.: The direct photometric determination of aluminum with oxine. Application to soil analysis. I. The determination of iron and aluminum by the modified Sprain and Banks' method. (In Japanese with English résumé) *Govern. Forest Exp. Stat., Japan, Bull. No. 100* (1957), p. 95~110.
 新名謹之助: オキシソ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 I. Sprain-Banks 法の改変法による鉄およびアルミニウムの定量, *林試研究報告*, **100** (1957), p. 95~110.
- 8) NIINA, K.: On the colorimetric determination of iron and titanium with Tiron. Application to soil analysis. (In Japanese with English résumé) *Forest Soils of Japan, Govern. Forest Exp. Stat., Japan, Report 8* (1957), p. 137~43.
 新名謹之助: Tiron による鉄とチタンの比色定量について, *林野土壤調査報告*, **8**, (1957), p. 137~43.
- 9) STRAFFORD, N. and P. F. WYATT: The determination of small amounts of aluminium by the aurintricarboxylate method. *Analyst*, **72** (1947), p. 54~6.
- 10) 有機合成化学協会編: 工業薬品安全取扱要覧, 丸善・東京, (1954)
- 11) WELCHER, F. J.: Organic Analytical Reagents. Vol. III. D. Van Nostrand Company, Inc., New York (1949).

The Direct Photometric Determination of Aluminum with Oxine—II**—Application to soil analysis—****The determination of aluminum in clays after the removal of iron, titanium, vanadium and zirconium by cupferron extraction**

Kinnosuke NIINA

(Résumé)

The author has applied STRAFFORD and WYATT's³⁾ cupferron extraction technique to the removal of iron, titanium, vanadium and zirconium before the direct photometric determination of aluminum in clays by oxine extraction³⁾⁷⁾. Satisfactory results are obtained simply, rapidly, and accurately as shown in Table 2. In cupferron extraction STRAFFORD and WYATT have used only the acidity 5~6 N in sulfuric acid, but the author has tried further to use the acidity 1.2 N in hydrochloric acid and obtained equally satisfactory results as shown in Tables 1 and 2. The proposed procedure may also be applied to the determination of aluminum in various soil extracts.

PROPOSED PROCEDURE

a) The preparation of clay sample solution:

0.15 g of an ignited clay is treated with 1 ml of (1:1) sulfuric acid and 5 ml of 46 per cent hydrofluoric acid in a 25- or 30-ml platinum crucible. A special air bath (Figure 1) is used for this treatment. The mixture is taken to dryness and ignited. The residue is fused with 5 g of potassium pyrosulfate, and the melt dissolved in 2 N sulfuric acid. Any undissolved material present is filtered and washed with 2 N sulfuric acid. Then it is ignited and fused with 1 g of potassium pyrosulfate. The melt is dissolved in 2 N sulfuric acid. The still undissolved material, if present, is filtered and washed with 2 N sulfuric acid. It is ignited and fused with 1 g of sodium carbonate, and the melt dissolved in 2 N sulfuric acid.

The solutions thus prepared are combined in a 200-ml volumetric flask, and diluted to the mark with water. 50-ml aliquot is taken in a 100-ml beaker and a calculated volume of 36 N sulfuric acid, taking into consideration the already present amount of 2 N sulfuric acid, is added to it so as to make it about 6 N in sulfuric acid when evaporated to 25 ml on a boiling water bath (Solution A).

b) The removal of iron, titanium, vanadium and zirconium from the sample solution (Cupferron extraction):

Transfer Solution A to a 250-ml extraction funnel (shown in Figure 1 of the previous report⁷⁾), three stopcocks of which are lubricated with water, using the minimum amount of 6 N sulfuric acid to effect the transference. To this solution, which is 6 N in sulfuric acid and usually has a volume of 35 ml or less, and which should contain not more than 10 mg of iron, titanium, etc., add 2.5 ml of 6 per cent freshly prepared and filtered cupferron solution, mix well and add 10 ml of chloroform. Shake vigorously for 40 seconds, allow to separate, and run off and reject the chloroform layer. Wash with a few ml of chloroform, without mixing, to displace the drops of strong solution of cupferrates remaining on the surface of the aqueous layer and in the stem of the funnel. Then

shake for 30 seconds with 5 *ml* of chloroform, allow to separate, and reject the chloroform layer. Add 0.5 *ml* of cupferron solution; the turbidity produced should be white and show no color due to iron. Extract successively with 10 *ml* followed by two 5-*ml* portions of chloroform, shaking for 30 seconds each time, to remove all but a trace of the free cupferron from the aqueous layer.

Transfer the aqueous layer to a 100-*ml* beaker and wash the funnel thoroughly with small amounts of water at least three times. Evaporate the solution on a boiling water bath to about 20 *ml*. Any chloroform droplet present is expelled by boiling the solution for a few seconds. Add 2 drops of 30 per cent hydrogen peroxide to the solution, boil it gently for a few minutes to decompose any trace of the organic reagent, and allow to cool.

Dilute the solution free from iron, titanium, etc. to 200 *ml* in a volumetric flask with water. Pipette an aliquot of it containing less than 250 μg of aluminum into a 100-*ml* beaker (Solution B).

c) The determination of aluminum (Oxine extraction):

To Solution B, add 15 *ml* of ammonium acetate buffer (200 *g* of ammonium acetate and 100-*ml* of glacial acetic acid are dissolved in water and diluted to 1 liter. The solution, the pH of which is about 5.1 or 5.2, is stocked in a polyethylene bottle) and mix well. Adjust its pH to 5 with 6 N ammonium hydroxide or acetic acid, using a glass electrode pH meter.

Transfer Solution B at pH 5 into a 250-*ml* extraction funnel (the same as in Cupferron extraction), wash the beaker with small amounts of water at least three times and add the washings to the funnel. Add 10 *ml* of 1 per cent oxine solution in chloroform and shake vigorously 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* volumetric flask through a filter paper wet with 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 15 *ml* of the chloroform reagent into the flask. Make up to 50 *ml* with the chloroform reagent.

Measure the extinction of the extract after at least one hour's standing¹⁾ with a spectrophotometer at 390 *mμ* using 1-*cm* cuvette against the blank similarly treated.

d) The preparation of calibration curve:

Prepare a calibration curve following the same procedure as in c), using 0-, 1-, 2-, 3-, 4- and 5-*ml* of a standard aluminum solution (1 *ml* $\equiv$ 50 μg of aluminum). A linear curve is obtained up to 250 μg of aluminum per 50 *ml* of extract.