

EDTA 滴定によるカルシウムと マグネシウムの定量について—II 土壌抽出液中のカルシウムと マグネシウムの定量法 —土壌分析への応用—

新 名 謹 之 助⁽¹⁾

1. 序 言

第 I 報¹³⁾においては、土壌粘土や風乾細土の全分析の場合のカルシウムとマグネシウムの EDTA 滴定法を記述したが、本報においては、土壌抽出液中のカルシウムとマグネシウムの EDTA 滴定法を記述する。そのカルシウムとマグネシウムの含量を定量する必要がある土壌抽出液のうち、土壌の化学分析上最も重要なものは、中性 1N 酢酸アンモニウム溶液による抽出液である。両元素の定量結果を乾土 100 g についての meq. (ミリグラム当量) 単位であらわした値が、最も普通に“置換性カルシウム”(以下 ex. Ca と略記する) および“置換性マグネシウム”(以下 ex. Mg と略記する) とよばれているものである。これら土壌の最も主要な置換性陽イオンの定量とほとんどつねに同時に要求される分析項目に“(陽イオン)置換容量”(以下 CEC と略記する) がある。置換容量は、上記置換性陽イオンの抽出液を分別したのこのアンモニウム飽和土壌のアンモニウム・イオン含量を定量して、その結果をやはり乾土 100 g についての meq. 数であらわした値で表現されるのが普通である。けれども、 NH_4^+ による定量は、kaolinite あるいは halloysite から強く保持されている H^+ の最後の数パーセントを置換することができないし、また vermiculite により NH_4^+ がある程度固定される傾向があつてぐわいのわるい場合もある¹⁴⁾。そこで NH_4^+ のかわりに、 $\text{Na}^+ \cdot \text{Ca}^{2+} \cdot \text{Ba}^{2+}$ あるいは Mn^{2+} などを用いて置換容量を測定しようとする提案がある。筆者はこれら諸方法の優劣や当否を論ずる能力をもたないが、これらのうち Ca^{2+} による定量は、置換性陽イオンのうち量的にも質的にも一般に最も重要な Ca^{2+} を用い、置換性カルシウムとの比でいわゆる“石灰飽和度”を表現するのにより合理的であると思われる点で魅力的である。そのうえ、 Ca^{2+} の定量が NH_4^+ のそれよりもはるかに迅速におこなえるので、ここにあわせて記述することにした。

塩溶液による細土の抽出法の主要なものは、i) 管中に柱状につめた土壌を溶液で leach する方法 (たとえば SCHOLLENBERGER-SIMON¹⁵⁾ が記述している)、ii) 三角フラスコ中で土壌と溶液を振とう・放置したのちブフナー漏斗で濾過・洗浄する方法 (たとえば PEECH¹⁴⁾ が記述している)、および iii) 沈殿管中で土壌と溶液の攪拌と遠心分離を反復する方法 (たとえば JACKSON⁶⁾ が記述している) の 3 種である。本報では、これら抽出の仕方を論議するのが主目的ではないので、便宜上置換性陽イオンの定量の場合に ii) の方法を、また置換容量の測定の場合に iii) の方法を用い、i) の方法は用いなかった。

土壌粘土や細土を分解処理してえられる溶液の場合は、EDTA 滴定しようとする Ca と Mg の含量に

(1) 土壌調査部分析研究室長

対して、滴定法の妨害となる諸元素の含量の方がはるかに大きいので、前報¹²⁾におけるように主として沈殿形成法によつてそれら妨害元素を除去してから、Ca と Mg の定量をおこなつた。これに反し、土壤抽出液中では妨害元素の含量は Ca や Mg の量に比して著大ではなく、同等あるいはその前後の order にあるのが普通である。筆者はこの場合、従来広く採用されている沈殿形成法による妨害元素の除去²⁾をおこなうのは、労多くして功が少ないと思つていたので、妨害元素を全く除去することなく隠べいするか、除去するとすれば沈殿形成法より簡易・迅速・完全な溶媒抽出法によつて除去するかの方がよいと思つた。いくつかの予備実験の結果、良好な操作法をみいだしたので紹介する。

隠べい剤としては、妨害元素が鉄・アルミニウムおよびマンガンである関係上、PRIBIL およびその門下が深く研究したトリエタノールアミン（以下 TEA と略記する）^{15a-d)}を選択した。これに応じて、Ca 滴定用指示薬としては PATTON-REEDER 指示薬¹³⁾を、(Ca+Mg) 滴定用指示薬としてはチモールフタレイン・コンプレクソン（以下 TPC と略記する）¹⁰⁾を採用した。

溶媒抽出法としては、酢酸ナトリウムで緩衝された pH 約 6 の水溶液から、オキシソクロロホルム抽出により鉄・アルミニウムおよび一部のマンガンを除き、つぎにジエチル・ジチオ・カルバミン酸ナトリウム（以下 DDTc と略記する）-クロロホルム抽出によりマンガンの残部を除去する方法をとつた。そのあとの滴定の指示薬はやはり PATTON-REEDER 指示薬と TPC を用いるが、TPC のかわりにエリオクローム・ブラック T（以下 EBT と略記する）を用いてもよい。

なお酢酸アンモニウム抽出液は、林野土壤の場合一般に、溶出する腐植のため多少とも色づくことが多い（特に腐植にとむ表層ほど）うえに、多量の NH_4^+ は PATTON-REEDER 指示薬を用いる Ca 滴点の終点を不鮮明にする。 NH_4^+ の影響は試料溶液を大希釈することによりさけられなくもないが、腐植の呈色はやつかいなので、めんどうではあるが、蒸発濃縮して王水処理したのち蒸発残渣を塩化物にかえ、その蒸発残渣を水にとかしたものを分析試料溶液とすることにした。

2. 実験操作法

2. 1 EDTA 滴定用試薬類・測容器および攪拌装置

以下の滴定の際共通に使用されるものを、便宜上はじめに一括して記述しておく。

2. 1. 1 EDTA 滴定用試薬類*

2. 1. 1. 1 標準溶液

(1) MgSO_4 溶液, 0.01 M……特級またはそれ以上の品位の $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (7 水塩は多少風解する傾向をもつため, 7 水塩 5 部と水 1 部の混合物をいれたデシケイター中に貯蔵しておいたものを用いる) 2.4650 g を秤取して水にとかし, 1 l メス・フラスコ中で定容とする。清浄にして乾燥したポリエチレン瓶中に保存し, 20°C におけるモル濃度を算出しておく。

(2) EDTA 溶液, 0.01M……EDTA (2Na) 約 3.7 g を水にとかして 1 l とし, ポリエチレン瓶中に保存する。EBT 指示薬または TPC 指示薬を用いて 0.01 M MgSO_4 標準溶液で標定し, 20°C におけるモル濃度を算出しておく (2. 1. 4 参照)。

2. 1. 1. 2 指示薬

* 特記しないかぎり, 試薬類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。水は完全脱塩水を用いた。

(1) EBT 指示薬⁵⁾(Mg あるいは (Ca+Mg) 滴定用)……エリオクローム・ブラック T (同仁・Dotite BT を用いた) 0.5 g をトリエタノールアミン (和光純薬・1 級品, さらによいのは同仁・Dotite TEA) 50 ml にとかし, 褐色ねじ口滴瓶中に密栓して保存する。吸湿しないよう注意すれば, 少なくとも 7 か月間安定である。寒冷時凍結するが, 使用前に 20°C 近くにあたためれば, 粘性な状態にもどる。

(2) TPC 指示薬 (Mg あるいは (Ca+Mg) 滴定用)……チモールフタレイン・コンプレクソン (同仁・Dotite TPC を用いた) 0.5 g を KNO_3 50 g と乳鉢中でできるだけ均一にすりませ, 褐色小瓶中に保存する。

(3) PATTON-REEDER 指示薬 (Ca 滴定用)……PATTON-REEDER 指示薬 (同仁・Dotite NN 純末を用いた) 0.5 g を乳鉢中で粉末にした K_2SO_4 50 g とできるだけ均一にまぜあわせ, 褐色小瓶中に保存する。

2. 1. 1. 3 pH 規整剤

(1) NH_4Cl - NH_4OH 溶液 (Mg あるいは (Ca+Mg) 滴定用)…… NH_4Cl 67.5 g を NH_4OH (比重 0.880) 570 ml と水 250 ml の混合物にとかし, 水で全容 1 l としてからポリエチレン瓶中に保存する。

(2) KOH 溶液, 約 8 M (Ca 滴定用)……KOH 225 g を水 500 ml にとかし, ポリエチレン瓶中に保存する。

2. 1. 1. 4 隠べい剤

(1) KCN 溶液……KCN の 5% w/v 水溶液。必要な日ごとにつくる。

(2) TEA 溶液……トリエタノールアミン (和光純薬・1 級品, さらによいのは同仁・Dotite TEA) と水の等容混合物を必要に応じてつくる。トリエタノールアミンは寒冷時凍結するが, 凍結したら 20°C 辺にあたためると粘性な状態にもどる。

2. 1. 2 測容器

測容器はすべて標準温度 20°C について検度し, 使用時につねに検度補正と液温補正をほどこした。

(1) ビュレット……10 ml 以上の滴定液を要する場合には 50 ml ビュレット, 10 ml 以下の滴定液を要する場合には 10 ml ミクロ・ビュレット (1 目盛 0.02 ml で液だめのついたもの) を用いる。

(2) フラスコ……1,000-, 500-, 250- および 200-ml 容

(3) ビベット……50- および 25-ml 容

2. 1. 3 攪拌装置

マグネチック・スタラー……本報の滴定はすべて, 終点のまぎわまでは後流誤差を生じない限度内でできるだけすみやかに滴定することを必要とするから, この種の攪拌装置が必要である。

2. 1. 4 EDTA 溶液標定法

MgSO_4 標準溶液 25 ml をビベットで 300 ml トール・またはコニカル・ビーカー中にとり, 水約 100 ml でうすめ, NH_4Cl - NH_4OH 溶液約 10 ml と KCN 溶液 5 滴を順次加えて混合する。ビュレットのゼロ点あわせができたなら, しぶきをあげない程度の速さで磁気攪拌しながら EBT 指示薬 2 滴を加え, 直ちに EDTA 溶液で滴定する。紫色がかかるまでは後流誤差を生じない限度内ですみやかに滴定し, 紫色になったら注意して滴々加入し (変色にひまがかかるから), 完全に赤味をおびない青色になつた瞬間を終点とする*。

* 以下滴定ずみの液はすべて KCN を含むので, すてるとき注意を要する。流しをやや大量の水で洗いながらすて, あとも大量の水を流しておく。酸性の水がたまっているところへ不用意にすてると, シアン・ガスを発生して危険である。

少なくとも3回の滴定の平均値をもとめ、20°Cにおけるモル濃度を算出しておく。

TPC指示薬を用いても、同等に正確に標定することができる。前項の“……しぶきをあげない程度の速さで磁気攪拌しながら”以下を、つぎのように操作する：

TPC指示薬少量(0.1g 未満—長さ15, 6cmのサジの柄の小さなくぼみに軽く半杯)を加え、EDTA溶液で滴定して青色がだんだんうすくなり、ほとんど全く無色(灰色)になる点を終点とする(指示薬の量が多すぎると無色にならない)。

2.2 中性1N酢酸アンモニウム抽出による置換性カルシウムと置換性マグネシウムの定量法

2.2.1 抽出法

2.2.1.1 試薬

中性1N酢酸アンモニウム溶液(以下中性1N NH_4OAc と略記する)……アンモニア(比重約0.9)70mlを水約700mlに混入し、これに氷酢酸58mlを混合し、冷却後ガラス電極pH計を用いてアンモニア水または酢酸でそのpHを7.0に調整したのち、水でうすめて1lとする。大容量を必要とするのが普通であるから、1lずつつくつて、たとえば5l容のポリエチレン瓶中に合併して保存する。

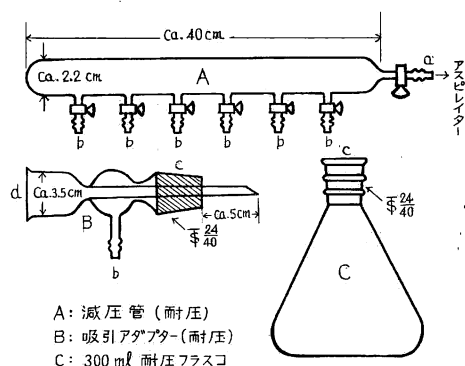
2.2.1.2 抽出

300ml三角フラスコに風乾細土20gを差による秤量法(パラフィン紙+試料を秤量し、注意して試料をほとんど全部容器中へうつしいれてから、紙+痕跡量の試料を秤量し、秤量差をとつた試料の量とする)で秤取する。同時あるいはなるべく近い時期に、高さ3cm・径5cmの秤量瓶にその風乾細土5gを同様に秤取し、電気定温乾燥器内で105°~110°Cにおいて1夜乾燥後秤量することにより、その風乾細土の“乾燥ファクター”(2.2.3.1(3)参照)をもとめる。

三角フラスコ内の試料に中性1N NH_4OAc 約100mlを注意して加入し、ゴム栓をしたのち往復振とう機で約30分間振とうし、それから25°±3°Cの電気ふ卵器(インキュベーター)内にいれ、ときどきswirlして1夜放置する。

2.2.1.3 濾過装置

濾過は一般にブフナー漏斗を用いる吸引濾過によっているが、筆者は粘質でない土壤で比較的濾過しやすい場合には吸引しない普通の濾過の方がよいと思う。普通濾過の場合は東洋濾紙 No. 6, 12.5cmを、吸引濾過の場合は東洋濾紙 No. 4, 7cmを用いる。吸引濾過装置は、一般におこなっているように磁製ブフナー漏斗と濾過瓶またはWittの濾過装置を用いてもよいが、筆者は第1図のようなものを用いている。



A: 減圧管(耐圧)
B: 吸引アダプター(耐圧)
C: 300 ml 耐圧フラスコ

Fig. 1 吸引濾過装置
Suction-filtration apparatus

減圧管Aのaを安全瓶を介して真空用厚肉ゴム管でアスピレーターへつなぐ。300ml耐圧フラスコCの口cに吸引アダプターBのcをはめ、dにゴム栓を介してガラス製ブフナー漏斗(柴田化学ハリオ・ガラス製, BR-70)をはめる。AのbとBのbとは真空用厚肉ゴム管でつなぐ。吸引圧は、濾液が1滴1滴あまりはやくなくおちるよう調節する。

2.2.1.4 濾過と洗浄

放置しておいた三角フラスコの内容を濾過

し、ガラス棒をつかつて土壌を大体漏斗内にうつしてしまふ。洗瓶からの中性 1 N NH_4OAc でなおフラスコ内を洗いおとしながら、漏斗内の土壌を洗つてゆき、受器内の濾液が全容約 200 ml になるまでにする。

2. 2. 2 抽出液の酸処理

受器内の抽出液を 300 ml ビーカーにうつし、フラスコをビーカー中へ洗いこむ。ビーカーにガラス三角架を介して時計皿のカバーをし、フード下またはドラフト内のホット・プレート ($120^\circ\sim 140^\circ\text{C}$) 上で内容を蒸発し、極小体積まで濃縮する。三角架を除去してビーカーを時計皿でふたをし、口ばしから HNO_3 約 7 ml・HCl 約 20 ml を加入し、ホット・プレート上にもどし、発泡がしづまつたら再び時計皿を三角架でもちあげて蒸発乾涸する。この王水処理を少なくとも 2 回くりかえし、それでも蒸発残渣が褐色を呈していたら、なお 1, 2 回王水処理をくりかえす。王水処理の蒸発残渣に HCl 20 ml を加え、ホット・プレート上にもどして発泡がしづまつたら蒸発乾涸し、HCl 20 ml との蒸発乾涸をもう 1 度くりかえす。ビーカーに少量の水を加えて小炎上で煮沸して内容を溶解し、東洋濾紙 No. 5 B, 9 cm で濾過し、三角架・時計皿・ビーカーを洗瓶からの熱湯で洗いこみ、最後に濾紙を洗う。濾紙と洗液は 100 ml ビーカーにうける。この 100 ml 以下の溶液を“試料溶液”とよぶことにする。

2. 2. 3 試料溶液中の Ca と Mg の定量法

以下簡明にするため、妨害元素を除去することなく隠べいして Ca と Mg の EDTA 滴定をおこなう定量法を“隠べい一滴定法”、溶媒抽出により妨害元素を除去したのち Ca と Mg の EDTA 滴定をおこなう定量法を“溶媒抽出一滴定法”と略記することにする。

2. 2. 3. 1 隠べい一滴定法

試料溶液を 200 ml メス・フラスコ中にうつし、水でうすめて定容とし、それから 50 ml ずつをビベットで 3 つ、300 ml トール・またはコニカル・ビーカーにとりわけらる。

(1) (Ca+Mg) の EDTA 滴定: 第 1 のビーカーに TEA 溶液 10 ml・ $\text{NH}_4\text{Cl-NH}_4\text{OH}$ 溶液 10 ml・KCN 溶液 5 滴を順次 swirl しながら加え、水約 150 ml を加えてうすめる。10 ml ミクロ・ビュレット中の EDTA 標準溶液の液面のゼロあわせができたら、TPC 指示薬少量 (2. 1. 4 参照) を加えて磁気攪拌しながら滴定してゆき、青色がだんだんうすくなつてほとんど全く無色 (灰色) になる点を終点とする。

もし 10 ml で滴定しきれない試料があつたら滴定を中止し、それらはまとめてそれぞれの第 2 のビーカーについて、50 ml ビュレットからの EDTA 標準溶液で同様にして滴定しなす。

(2) Ca の EDTA 滴定: 第 3 のビーカーに TEA 溶液 10 ml・8 M KOH 溶液 4 ml・KCN 溶液 5 滴を順次 swirl しながら加え、水約 150 ml でうすめる。KOH 溶液を加えたときから約 3 分間たつたら (3 分計砂時計を用いると便利)、磁気攪拌しながら PATTON-REEDER 指示薬少量 (約 0.1 g) を加え、指示薬が溶解したら直ちに用意していたビュレットから滴定しはじめる。ビュレットは (1) の滴定の結果によつて大きさをきめる。指示薬を加えた当時の溶液の色は、Ca の含量の大なるほど赤味が強く、少量になるにしたがつて紫色がかつてくる。紫色になるまでは後流誤差を生じない限度内ですみやかに滴定し、以後は注意して滴々加入し (変色にややひまがかかるから)、完全に赤味をおびない青色になつた瞬間を終点とする。

(3) 計算:

$$\text{Ex. (Ca+Mg),} \frac{\text{EDTA 液の}}{\text{mol 数}} \times 2 \times \frac{(\text{Ca+Mg}) \text{ 滴定}}{\text{ml 数 (20°C)}} \times \frac{200}{50} \times \frac{100}{\frac{\text{風乾細土の秤取量}}{\text{乾燥*}} \times \text{乾燥*}} \dots\dots (i)$$

$$\text{Ex. Ca,} \frac{\text{EDTA 液の}}{\text{mol 数}} \times 2 \times \frac{\text{Ca 滴定の}}{\text{ml 数 (20°C)}} \times \frac{200}{50} \times \frac{100}{\frac{\text{風乾細土の秤取量}}{\text{乾燥*}} \times \text{乾燥*}} \dots\dots (ii)$$

$$\text{Ex. Mg,} \frac{\text{EDTA 液の}}{\text{mol 数}} \times 2 \times \frac{(\text{Ca+Mg}) \text{ 滴定}}{\text{ml 数 (20°C)}} \times \frac{200}{50} \times \frac{100}{\frac{\text{風乾細土の秤取量}}{\text{乾燥*}} \times \text{乾燥*}} - \text{Ex. Ca} \dots\dots (iii)$$

* たとえば、風乾重 5.0162 g の試料を 105°~110°C で 1 夜乾燥したときに乾燥重が 4.9130 g となつたとすると、 $4.9130/5.0162=0.9792$ をその試料の“乾燥ファクター”とよぶことにする。

2. 2. 3. 2 溶媒抽出—滴定法

(1) 溶媒抽出用試薬類

i) 酢酸ナトリウム緩衝液, pH 6 (以下 NaOAc-HOAc 溶液と略記する)……酢酸ナトリウム, NaOAc · 3H₂O 136 g を水約 700 ml にとかし, ガラス電極 pH 計を用いて水酢酸で pH を 6.0 に調整してから水でうすめて 1 l とし, ポリエチレン瓶中に保存する。

ii) クロロホルム……1 級品を大きな分液漏斗にいれ, 2 N H₂SO₄, 1 N NaOH, 水で順次洗つたのち, CaO で脱水してから蒸留し, 留液に 2% v/v になるよう無水アルコールを添加し, 褐色瓶中に保存する。

iii) オキシソ-クロロホルム溶液……オキシソ (和光純薬・特級品) を ii) のクロロホルムに 2% w/v になるように溶解し, “レッド” ガラス瓶 (柴田化学製) 中に保存する。

iv) DDTC 溶液……ジエチル・ジチオ・カルバミン酸ナトリウム (和光純薬・1 級品) を水に 2% w/v になるように溶解し, 溶液を東洋濾紙 No. 5 A で濾過する。必要な日ごとにつくる。

v) クロロホルム抽出液の回収……クロロホルム抽出液はすべて, 1 つの廃液だめ (褐色瓶) にうけ, 適当な時期に回収して ii) として用いる。回収法は ii) の精製法と同様であるが, 最初の酸は注意して濃硫酸を用いる方が有効である。

(2) 溶媒抽出による Fe · Al · Mn などの除去

試料溶液を 250 ml 溶媒抽出用分液漏斗 (前報, 第 2 図)¹²⁾ にうつしいれ, ビーカーを少量の水で分液漏斗中へ洗いこむ。NaOAc-HOAc 溶液 20 ml を加入して混合し, オキシソ-クロロホルム溶液 10 ml ずつで 2 回, 1 分間の振とう・抽出をくりかえし (以下抽出の振とう時間はすべて約 1 分間), クロロホルム 5 ml で洗浄・抽出する。つぎに, DDTC 溶液 2 ml を駒込ピペットで加えて swirl し, クロロホルム 10 ml で抽出したのちクロロホルム 10 ml と 5 ml で 2 回, 洗浄・抽出をおこなう。

分液漏斗の脚の下に, 東洋濾紙 No. 5 A, 9 cm を水でしめしてはめてある漏斗を漏斗架にのせておき, この漏斗の脚の下にさらに 200 ml ビーカーを受器としておき, 脚以外のところを時計皿でふたをする。分液漏斗内の水相をビーカー中へ濾過し (しめつた濾紙によつてクロロホルムが保留される), 分液漏斗内は少量ずつの水で 3, 4 回洗浄し, 洗液は毎回濾紙をとおり, 最後に濾紙を洗瓶からの水で洗う。

200 ml ビーカーにうけた濾液と洗液を 250 ml メス・フラスコ中に入らし, 水でうすめて定容とし, それから 50 ml ずつをピペットで 3 つ, 300 ml トール・またはコニカル・ビーカーにとりわけ。

(3) (Ca+Mg) の EDTA 滴定: TEA 溶液 10 ml の加入をはぶく以外は, (2. 2. 3. 1) の (1) と

全く同様に操作する。TPC 指示薬のかわりに EBT 指示薬を用いることもできる。その操作法は (2. 1. 4) の前半と同様である。

(4) Ca の EDTA 滴定: TEA 溶液 10 ml の加入をはぶく以外は, (2. 2. 3. 1) の (2) と全く同様に操作する。

(5) 計算: (2. 2. 3. 1) の (3) の式中のわけとりに関するファクター 200/50 を 250/50 と改めた同様の式による。

2. 3 カルシウム・イオン飽和による置換容量の測定法

2. 3. 1 Ca^{2+} の飽和および抽出用試薬類と装置

2. 3. 1. 1 試薬類

(1) 1 N CaCl_2 溶液…… $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 73.5 g を CO_2 不含水にとかし, 全容 1 l としてポリエチレン瓶中に保存する。(原文⁷⁾には定容とする前に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ で pH を 7.0 に調整するよう指定してあるが, 溶液に緩衝力がほとんどないから, pH を 7.0 に調整することは案外たやすくはない。筆者は, 溶液の pH を check してみて, 溶媒の pH と大差なければそのまま用いることにした。)

(2) 中性 1 N NaOAc 溶液…… $\text{NaOAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 136.1 g を水約 700 ml にとかし, ガラス電極 pH 計を用いて氷酢酸で pH を 7.0 に調整してから水でうすめて 1 l とする。大容を必要とするのが普通であるから, 1 l ずつつくつて, たとえば 5 l ポリエチレン瓶中に合併して保存しておく。

(3) 80% アセトン……20% v/v の水を混合する。

2. 3. 1. 2 装置

(1) 沈殿管……内径約 2.7 cm・深さ約 17 cm の 100 ml 沈殿管

(2) 沈殿管たて……木製

(3) 遠心分離器……International No. 2 に準ずるもの

2. 3. 2 Ca^{2+} による飽和と飽和した Ca^{2+} の抽出⁸⁾

沈殿管に差による秤量法で風乾細土 10 g を秤取し, 同時またはなるべく近い時期に別にその風乾細土の乾燥ファクターをもとめておく。

沈殿管に 1 N CaCl_2 溶液約 50 ml ずつを加え, ゴム栓をしてよく振とうしたのち栓をとり, 沈殿管を 2,400 rpm 前後で 5 分間遠心分離器にかけ, 上澄み液を 300 ml ビーカーにうつす。1 N CaCl_2 溶液による同様の処理をなお 4 回くりかえす。林野土壌の場合は, 有機質の浮遊物が多少ともあるのが普通であるから, 遠心分離のあいまにビーカー中の液を東洋濾紙 No. 6, 11 cm で濾過する。濾液は不要である。

つぎに 80% アセトン約 50 ml ずつで同様に 5 回, 振とう後遠心分離・上澄液傾瀉の処理をし, 過剰の CaCl_2 を洗いだす。洗液はやはり前の濾紙を通し, 濾液は廃液だめにする。

最後に中性 1 N NaOAc 溶液約 50 ml ずつで同様に 5 回, 振とう後遠心分離・上澄液傾瀉の処理をし, Ca^{2+} を Na^+ で置換・抽出する。上澄み液はやはり前の濾紙を通し, 濾液を 300 ml ビーカーにうつす。濾紙を少量の中性 1 N NaOAc 溶液で洗う。

2. 3. 3 抽出液中の Ca の EDTA 滴定

NaOAc は分解する必要がないので, 300 ml ビーカー中の抽出液を 500 ml メス・フラスコにうつし, ビーカーを水でメス・フラスコ中へ洗いこんでから水で定容とし, その 50 ml をわけとる。(2. 2. 3. 1) の (2) と全く同様にして, 隠べい一滴定法により Ca を定量する。

2. 3. 4 計 算

$$\text{Ca についての CEC, meq./100 g 乾土} = \frac{\text{EDTA 液のモル数}}{\text{Ca 滴定の EDTA 液の ml 数 (20°C)}} \times 2 \times \frac{500}{50} \times \frac{100}{\text{風乾細土の秤取量} \times \text{乾燥ファクター}} \dots\dots\dots (i)$$

別に ex. Ca の定量がしてあれば、次式から "石灰飽和度" がもとめられる：

$$\text{Ca 飽和度, \%} = \frac{\text{ex. Ca}}{\text{CEC}} \times 100 \dots\dots\dots (ii)$$

3. 土壌抽出液の分析例

3. 1 試 料

第 1 表に示すような土壌の風乾細土 (<2 mm) を分析試料として用いた。

第 1 表 供試土壌についての記述
Table 1. Description of soil samples

試料番号 Sample No.	層 位 Horizon	深 さ Depth cm	土 壌 型 Soil type	母 材 Parent material	採 取 地* Location
高知 11	A ₁	0~20	Be (崩 積) Slightly wetted brown forest soil, colluvial	結 晶 片 岩 (石墨片岩—千枚岩) Crystalline schist (graphite schist-phylite)	高知県・小川営林署管内・奥南川国有林 (74 林班 3 の 1), 標高 1,050 m Okuminagawa National Forest, Kogawa, Kōchi Prefecture
12	A ₂	20~50			
13	B	60~			
高知 34	A ₁	0~15	Be (崩 積) Slightly wetted brown forest soil, colluvial	中生層砂岩 Mesozoic sandstone	高知県・須崎営林署管内・檜(ユス)山国有林 (42 林班い), 標高 230 m Yusuyama National Forest, Susaki, Kōchi Prefecture
35	A ₂	15~50			
36	A—B	50~			

* 採取者：土壌調査部地質研究室長黒鳥忠枝官・同室員松本久二枝官および筆者

3. 2 分析結果

中性 1 N NH₄OAc 抽出液中の Ca と Mg の EDTA 滴定の結果は第 2 表のようであつた。妨害元素を

第 2 表 中性 1 N NH₄OAc 抽出液中の Ca と Mg の EDTA 滴定
Table 2. Complexometric titrations of calcium and magnesium in neutral 1 N NH₄OAc extracts of soils by the proposed methods

試料番号 Sample No.	カルシウムとマグネシウムの定量値, 乾土 100 g についての meq. 数* Calcium and magnesium, meq. per 100 g of dried soil					
	隠ぺい—滴定法 Masking-titration method			溶媒抽出—滴定法 Solvent extraction-titration method		
	置換性カルシウムおよびマグネシウム Ex. (Ca+Mg)	置換性カルシウム Ex. Ca	置換性マグネシウム Ex. Mg	置換性カルシウムおよびマグネシウム Ex. (Ca+Mg)	置換性カルシウム Ex. Ca	置換性マグネシウム Ex. Mg
高知 11	2.35	1.71	0.64	2.34	1.70	0.64
12	0.44	0.30	0.14	0.43	0.29	0.14
13	0.45	0.32	0.13	0.44	0.30	0.14
高知 34	14.5	12.1	2.4	14.3	12.0	2.3
35	3.60	2.63	0.97	3.58	2.62	0.96
36	2.22	1.19	1.03	2.21	1.18	1.03

* 2 点を分析した平均値 (Values are averages of duplicates.)

除去しない隠べい—滴定法による分析値と、妨害元素を除去する溶媒抽出—滴定法による分析値とを対比した。

1 N CaCl_2 溶液を用いて土壌を Ca^{2+} 飽和したのち、過剰の CaCl_2 を 80% アセトンで洗い去つてから、中性 1 N NaOAc 溶液で抽出した抽出液中の Ca を EDTA 滴定した結果は第 3 表のようであつた。やはり両滴定法による分析値を対比した。

第 3 表 Ca^{2+} 飽和による置換容量の測定
Table 3. Complexometric titrations of calcium in neutral 1 N NaOAc extracts of soils after exchange saturation with Ca^{2+} by the proposed methods
A cation exchange capacity determination of soils

試料番号 Sample No.	置 換 容 量* Cation exchange capacity for Ca, meq. per 100 g of dried soil	
	隠べい—滴定法 Masking-titration method	溶媒抽出—滴定法 Solvent extraction-titration method
高知 11	11.4	11.3
12	3.87	3.86
13	4.51	4.52
高知 34	15.9	16.1
35	8.13	8.12
36	6.44	6.46

* 2 点を分析した平均値 (Values are averages of duplicates.)

4. 考 察

4. 1 実験操作法についての考察

4. 1. 1 抽出法について

本報は抽出の仕方までもふくめた ex. Ca ・ex. Mg および CEC の定量法の論議を目的としているのではないから、序言に述べた 3 つの主要な抽出法のうちから適宜 2 つを採用した。筆者はこれら抽出の仕方よりもむしろ抽出時の液温の方が重要だと思つていたので、三角フラスコを用いる ii) の場合には、1 夜放置を $25^\circ \pm 3^\circ \text{C}$ のインキュベーター中でおこなつた。このことをもつと徹底させれば、たとえば WAHHAB-AHMAD¹⁹⁾ が NH_4OAc 抽出で CEC を測定する場合にしたように、 70°C くらいに加温することも考えられる。

(2. 3) で iii) の抽出法を用いたのは、原文⁸⁾ でこの抽出法を用いているためと、ii) の吸引濾過によると、 Ca^{2+} 飽和土壌から過剰の CaCl_2 を 80% アセトンで洗いだすのが不完全なためか、分析結果が過大にでたり再現性もわるくなつたりしたための 2 つの理由による。遠心分離は抽出や洗浄の完全さの点ですぐれているが、一時にとり扱いうる試料数が限定され、分離の回数が多いという難点をもつ。筆者は、三角フラスコ中で飽和させてから吸引しない普通の濾過法で濾別し、そこでつづいて過剰の塩の洗浄と Ca^{2+} の抽出をおこなうと、これら難点がなくなるであろうと思う。細土のように粒度分布の幅の広い粒子の集団を濾別するのに吸引濾過をおこなうと、どうしても特定の液の通路ができて、洗浄や抽出が不完全になるが、普通濾過ではその傾向がずっと少ないからである。

4. 1. 2 妨害元素の隠べいと除去について

TEA は強アルカリ性溶液中で Fe^{3+} ・ Al^{3+} および Mn^{3+} と結合して安定なキレート化合物を形成するが、その結合の強さはそれらイオンと EDTA とのそれよりも強い。したがつて、土壌抽出液のように多少の差はあるがほとんどつねにこれらイオンを含有する試料中の Ca や Mg の EDTA 滴定にとつてはま

ことに有用な隠べい剤である。ただし Fe^{3+} -TEA と Mn^{3+} -EDTA には酸化性があつて、酸化に弱い金属指示薬は用いられないから、その選択に注意を要する。PATTON-REEDER 指示薬と TPC 指示薬は、それらの影響を少しもうけない。強アルカリ性溶液中では、 Fe^{3+} -TEA は淡黄褐色ないしほとんど無色、 Al^{3+} -TEA は無色、 Mn^{3+} -TEA は緑色を呈する。土壌抽出液やそれを (2. 2. 2) のように酸処理したのちえられる水溶液中では、Mn は通常 2 価の状態にあるが、TEA の存在でアルカリ性になると、急速に空気酸化をうけて Mn^{3+} となると同時に Mn^{3+} -TEA を形成し、Mn 含量に応じて多少の緑色を示す。かなり緑色がこくても、滴定の際指示薬の変色をみとめるのをさまたげなければ、滴定にはさしつかえない。

CHENG-BRAY²⁾ は土壌抽出液や植物質中の Ca と Mg の EDTA 滴定のために、 $\text{Br}_2\text{-NH}_4\text{OH}$ による沈殿形成法で妨害元素を除去することを提案したのち、CHENG et al.³⁾ は DDTC-イソ・アミルアルコール抽出による妨害元素の除去法を提案した。けれども、この溶媒抽出法では Fe・Mn・Cu などは除去されるが Al は除去されないで、このままでは土壌抽出液中の Ca と Mg の EDTA 滴定用としては不完全である。ガラスやセメントを試料とした場合であるが、オキシソクロロホルム抽出を適用した例がある^{4a,b)}。Ca と Mg が酸性側でオキシネイトを生じない pH の下限は、それぞれ 6.1 と 6.7 であるから¹¹⁾、Fe と Al の除去のためには pH 5~6 の範囲が適当である。Mn のオキシネイトが沈殿しはじめるのは pH 5.9 辺であるけれども¹¹⁾、pH 6 ではまだ不完全である。そこで筆者は、pH 6 でオキシソクロロホルム抽出をおこなつて Fe と Al の全部および Mn の一部を除去し、ひきつづき同じ pH で DDTC-クロロホルム抽出¹⁷⁾をおこなつて Mn の残部を除去した。SPECKER et al.¹⁷⁾によると Mn の比色定量のためには pH 6.5 が適当であるけれども、筆者の目的のためには pH 6 でも満足である。クロロホルム溶液中で、Fe・Al および Mn のオキシネイトはそれぞれ黒色・黄色および黄色を呈し、Mn-DDTC はピンクがかつた褐色を呈する。

なお筆者の最初の理想は、土壌抽出液をそのまま水でうすめて定容とし、その一定分量をとつて隠べい一滴定法によつて直ちに Ca と Mg を定量することにあつたのであるが、 NH_4OAc 抽出液の場合には序言のおわりに述べたような理由から、滴定を正確にするため酸処理の操作を挿入せざるをえなくなり、したがつて迅速さをかなりぎせいにせざるをえなくなつた。TINKER¹⁸⁾ は、高度に溶脱された土壌の NH_4OAc 抽出液中の Ca と Mg を定量するのに、Ca 滴定用指示薬として acid alizarin black SN (Color Index No. 21,725), (Ca+Mg) 滴定用指示薬として EBT を用い、 NH_4OAc を分解することなく EDTA 滴定する操作法を案出している。acid alizarin black SN がわが国内でもとめにくいので、この方法を検討してみることができないが、日本の林野土壌一般に適用するには、妨害元素の隠べい法に弱点があるのではないかと想像される。

4. 2 分析例について

最初隠べい一滴定法の正確さを検査するために対比する標準法として、古典的な方法、すなわち妨害元素をアンモニア沈殿として除去したのち、Ca をシュウ酸塩として分離してから KMnO_4 滴定し、それから Mg をオキシネイトとして定量することを一応考えた。しかし、土壌抽出液中におけるような少量ないし微量の Ca と Mg を定量するのに、このような煩雑で誤差の生ずる機会の多い操作法を用いてえた結果が、標準的といえるかどうかという疑念をもつた。そこで、溶媒抽出法によつて妨害元素を除去したのち EDTA 滴定する溶媒抽出一滴定法を標準と仮定し、これに隠べい一滴定法を対比しようと思つ

た。第2表および第3表は、両方法が大体一致した結果を与えることを示している。したがって筆者は、一般には迅速な隠べい—滴定法をすすめ、万一所定の隠べい法でも隠べいしきれないほど妨害元素が存在して滴定不可能な場合が生じたら、溶媒抽出—滴定法を用いることをすすめたい。

CEC 測定用の NaOAc による Ca^{2+} の抽出液は、あらかじめ CaCl_2 で飽和置換をおこなつてあるから、一般に妨害元素の含量が相当小さいようなので、JACKSON⁸⁾ は隠べい剤としては NaCN を用いるだけで EBT を指示薬として Mg を添加した EDTA 標準溶液で Ca を滴定している。筆者は、PATTON-REEDER 指示薬を用いて EDTA 標準溶液で直接 Ca を滴定したが、終点をみやすくするために隠べい—滴定法によつた。(2. 3. 3) に溶媒抽出—滴定法の操作法を示さなかつたのは、必要性がほとんどないと思つたからであるが、第3表には第2表におけると同じ意味でそれによる結果をも示しておいた。

なお、わが国で以前往々用いられたが、現在はあまり用いられなくなつた ex. Ca の抽出法として、1 N KCl によるものがある。筆者は、同じ試料についてこの抽出液の分析をも検討してみた。1 N KCl 抽出液は一般に、1 N NH_4OAc 抽出液よりも腐植を溶出する程度がかなり低く、しかも KCl は EDTA 滴定に対し無害なので、一定分量をとつて隠べい—滴定法により直ちに Ca の定量をおこなうことができる。溶媒抽出—滴定法との一致もよかつたのであるが、ex. Ca は現今国の内外を問わず NH_4OAc 抽出によつて定量するのが大体普通であつて、KCl 抽出によつた値は NH_4OAc 抽出によつた値と対比しにくいから、本報にはその記載をさけることにした。

5. 結 言

土壌抽出液中のカルシウムとマグネシウムの EDTA 滴定による定量法として、鉄・アルミニウム・マンガンなどの妨害元素を除去することなくトリエタノールアミンで隠べいし、カルシウムとマグネシウムの含量(指示薬としてチモールフタレイン・コンプレクソンを用いる)、およびカルシウムだけの量(指示薬として PATTON-REEDER 指示薬を用いる)をもとめることができる迅速で正確な隠べい—滴定法を提案する。なおこの隠べい—滴定法によつても隠べいが不完全で滴定にさしつかえるほど多量の妨害元素をふくむ土壌抽出液に対しては、それら妨害元素を溶媒抽出によつて除去したのち滴定をおこなう溶媒抽出—滴定法を用いることをすすめる。

土壌抽出液としては、土壌の化学分析上重要な酢酸アンモニウム抽出液(定量結果は置換性カルシウムおよび置換性マグネシウムとして表示される)を主としてとりあげ、従としてカルシウム・イオンで飽和した土壌の酢酸ナトリウム溶液による抽出液(定量結果は置換容量として表示される)をとりあげた。この他の土壌抽出液でも、抽出剤の種類に応じて水で希釈するだけで直ちに滴定操作にうつるか、あるいは抽出剤を除去または分解したのち残渣を水にとかして滴定操作にうつるかの、どちらかによつて本報の例と同様にして分析することができると思う。

おわりに隠べい—滴定法を土壌抽出液に応用することができたのは、全くチェコスロバキア科学アカデミー・研究所の Rudolf PRIBIL 博士およびその門下の隠べい剤と金属指示薬についての一連の基礎研究のたまものであつて、ここにその学恩を深謝したい。

(1960. 12. 14.)

文 献

- 1) BOWER, C. A.: Fixation of ammonium in difficultly exchangeable form under moist conditions by some soils of semiarid regions. *Soil Sci.*, 70 (1950), p. 375~383.
- 2) CHENG, K. L. and R. H. BRAY: Determination of calcium and magnesium in soil and plant material. *Soil Sci.*, 72 (1951), p. 449~458.
- 3) CHENG, K. L., S. M. MELSTED and R. H. BRAY: Removing metals in the versenate determination of calcium and magnesium. *Soil Sci.*, 75 (1953), p. 37~40.
- 4) たとえば,
 - a) CLULEY, H. J.: The rapid determination of CaO and MgO in soda-lime glasses. *Analyst*, 79 (1954), p. 567~573.
 - b) 赤羽政亮・田中親房: カルシウム, マグネシウムの Versenate 滴定における妨害イオンのオキシシンによる除去, 日化, 77 (1956), p. 40~43.
- 5) DISKANT, E. M.: Stable indicator for complexometric determination of total hardness in water. *Anal. Chem.*, 24 (1952), p. 1856~1857.
- 6) JACKSON, M. L.: *Soil Chemical Analysis*. Prentice-Hall, Inc., (1958), p. 58.
- 7) JACKSON, M. L., loc. cit., p. 62.
- 8) JACKSON, M. L., loc. cit., p. 64. 細部を少し補足・改変した。
- 9) JACKSON, M. L., loc. cit., p. 66.
- 10) KÖRBL, J. and R. PRIBIL: Metallochromic indicators. VI. Analogues of o-Cresolphthalein Coplexone. *Collection Czech. Chem. Commn.*, 23 (1958), p. 1213~1218.
- 11) 本島健次: オキシシンを用いる分析法, 分析化学, 8 (1959), p. 66~73.
- 12) 新名謹之助: EDTA 滴定によるカルシウムとマグネシウムの定量について—I. 粘土中のカルシウムとマグネシウムの定量法—土壌分析への応用—, 林業試験場研究報告, 125(1960), p. 79~93.
- 13) PATTON, J. and W. REEDER: New indicator for titration of calcium with (ethylenedinitrilo) tetraacetate. *Anal. Chem.*, 28 (1956), p. 1026~1028.
- 14) PEECH, M.: Determination of exchangeable cations and exchange capacity of soils—Rapid micromethods utilizing centrifuge and spectrophotometer. *Soil Sci.*, 59 (1945), p. 25~38.
- 15) われわれに関係のある主要なものは,
 - a) PRIBIL, R.: Komplexometrische Titration. II. Maskierung von Aluminium, Eisen und Mangan. *Collection Czech. Chem. Commn.*, 19 (1954), p. 58~63.
 - b) PRIBIL, R.: Komplexometrische Titration. V. Die Maskierung von Aluminium und Eisen bei Titrationen gegen Eriochromschwarz als Indikator. *Collection Czech. Chem. Commn.*, 19 (1954), p. 465~469.
 - c) PRIBIL, R., J. KÖRBL, B. KYSIL und J. VOBORA: Komplexometrische Titration. XXXVI. Beitrag zur Maskierung von Eisen mit Triäthanolamin; Bestimmung von Calcium mit Thymolphthaleinkomplexon. *Collection Czech. Chem. Commn.*, 24 (1959), p. 1799~1803.
 - d) 以上の概要は,

上野景平: キレート滴定法, 南江堂, (1960), p. 169~171.
- 16) SCHOLLENBERGER, C. J. and R. H. SIMON: Determination of exchange capacity and exchangeable bases in soil.—Ammonium acetate method. *Soil Sci.*, 59 (1945), p. 13~24.
- 17) SPECKER, H., H. HARTKAMP und M. KUCHTNER: Photometrische Bestimmung des Mangans mit Dithiocarbaminaten. *Z. anal. Chem.*, 143 (1954), p. 425~431.
- 18) TINKER, P. B. H.: The rapid determination of exchangeable calcium and magnesium in highly leached soils. *Analyst*, 84 (1959), p. 743~745.
- 19) WAHHAB, A. and M. AHMAD: Improvements in determining cation-exchange capacity of soils *Soil Sci.*, 83 (1957), p. 429~433.

Complexometric Determination of Calcium and Magnesium—II**—Application to soil analysis—****The determination of calcium and magnesium in soil extracts**

Kinnosuke NIINA

(Résumé)

To determine calcium and magnesium in soil extracts, the following two procedures are proposed: (A) Masking-titration method and (B) Solvent extraction-titration method.

PROPOSED PROCEDURES**(A) Masking-titration method****(1) Preparation of sample solutions from soil extracts****a) From NH_4OAc extracts of soils:**

Extract a 20-g air-dried soil sample ($<2\text{ mm}$) with neutral 1 N NH_4OAc solution until about 200 ml of the extract are obtained according to PEECH's procedure¹⁴⁾. (As the author considers it very important to make soil extracts at a constant temperature, he recommends using an electric incubator at $25^\circ \pm 3^\circ\text{C}$ for allowing Erlenmeyer flasks containing soils and extracting solutions to stand over night in it.) Evaporate the extract in a 300-ml beaker to wet dryness on a hot plate at $120^\circ \sim 140^\circ\text{C}$ under hood. Treat the residue at least twice with aqua regia (20 ml each) to decompose organic matter and then twice with HCl (20 ml each) to convert it to chlorides. Dissolve the residue evaporated to dryness in boiling water and filter the solution. Dilute the filtrate and washings to 200 ml in a measuring flask with water.

b) From NaOAc extracts of soils saturated with Ca^{2+} :

Saturate 10-g air-dried soil sample ($<2\text{ mm}$) in 100-ml centrifuge tubes with 1 N CaCl_2 solution, wash out the excess CaCl_2 from soils with 80% v/v acetone and extract the soils saturated with Ca^{2+} with neutral 1 N NaOAc solution according to JACKSON's description⁹⁾. Dilute each extract (about 250 ml) to 500 ml in a measuring flask with water.

(2) Complexometric determination of calcium and magnesium in sample solutions**a) The standardization of 0.01 M EDTA (2 Na) solution:**

Three 25-ml aliquots of 0.01 M MgSO_4 standard solution are taken into 300-ml tall or conical beakers and diluted with about 100 ml of water. Add 10 ml of ammonium buffer solution (67.5 g of NH_4Cl and 570 ml of NH_4OH , sp. gr. 0.880, are dissolved in water and diluted to 1,000 ml) and 5 drops of 5% w/v KCN aq. solution to one of the beakers. Magnetically stirring the solution, add 2 drops of DISKANT's Eriochrome Black T (EBT) solution (0.5 g of EBT in 50 ml of triethanolamine)⁵⁾ and immediately titrate it with an approximately 0.01 M EDTA solution from a 50-ml burette. Add rapidly until the color becomes violet and then drop by drop until it turns pure blue. Calculate the molar concentration of the EDTA solution at 20°C from the average value of triplicate titrations.

In place of EBT, Thymolphthalein Complexone (TPC) can also be used. A small amount ($\leq 0.1\text{ g}$) of TPC indicator (0.5 g of TPC diluted with 50 g of KNO_3) is added to the buffered solution. The color changes from blue and becomes colorless at the end point.

b) The Ca plus Mg titration of a sample solution:

To a 50-ml aliquot (weakly acidic or neutral) in a 300-ml tall or conical beaker, add 10 ml of triethanolamine (TEA) aq. solution (1:1), 10 ml of ammonium buffer solution and

5 drops of KCN solution. Then dilute the mixture with about 150 ml of water. Magnetically stirring the solution, add small amount of TPC indicator to it and titrate it with 0.01 M EDTA standard solution from a 10-ml micro-burette (1 div.=0.02 ml). The blue color of the solution turns colorless at the end point. If the titer required is over 10 ml, titrate the second 50-ml aliquot with 0.01 M EDTA from a 50-ml burette.

c) The Ca titration of the sample solution:

To an another 50-ml aliquot in a 300-ml tall or conical beaker, add 10 ml of TEA solution, 4 ml of 8 M KOH and 5 drops of KCN solution. Then dilute the mixture with about 150 ml of water. At the end of 3 minutes after the addition of KOH solution, magnetically stirring, add small amount (about 0.1 g) of PATTON-REEDER's indicator (0.5 g of the reagent diluted with 50 g of K_2SO_4) to the solution and titrate it with 0.01 M EDTA standard solution from a 10-ml micro-burette or a 50-ml burette. Add rapidly until the color becomes violet and then drop by drop until it turns pure blue.

(B) Solvent extraction-titration method

(1) Solvent extraction of interfering elements from a sample solution:

Prepare a sample solution by treating a soil extract with aqua regia and HCl as described in (A · 1 · a). Transfer the filtered solution (<100 ml) into a 250-ml pear-shaped separatory funnel for solvent extraction with a small amount of water and add to it 20 ml of sodium acetate buffer solution (136 g of $NaOAc \cdot 3H_2O$ are dissolved in about 700 ml of water and the pH of the solution is adjusted to 6.0 with HOAc. Then dilute it to 1,000 ml.). Iron, aluminum and a part of manganese are extracted twice with 2% w/v oxine solution in chloroform (10 ml each) and one minute's shaking. The traces of oxine and oxinates are extracted with 5 ml of chloroform. Then 2 ml of freshly prepared and filtered 2% w/v aq. solution of sodium diethyldithiocarbamate (Na-DDTC) is added into the funnel and the content is swirled. Mn-DDTC is extracted three times with chloroform (10 ml, 10 ml and 5 ml) and one minute's shaking. The aqueous phase and washings are filtered into a 200-ml beaker through a loose-textured filter paper wetted with water.

The filtrate is transferred into a 250-ml measuring flask and diluted with water to the volume capacity. 50-ml aliquots of it are used for the following titrations.

(2) Complexometric determination of calcium and magnesium in sample solutions

a) The Ca plus Mg titration of a sample solution:

Proceed as in (A · 2 · b) but without the addition of TEA solution.

b) The Ca titration of the sample solution:

Proceed as in (A · 2 · c) but without the addition of TEA solution.

(C) Statement of analyses

As is well known in soil chemical analysis, the amounts of Ca and Mg in NH_4OAc extract are called "exchangeable Ca" and "exchangeable Mg", respectively and the amount of Ca in NaOAc extract is called "cation exchange capacity for Ca", all values being expressed in meq. per 100 g of dried soil.

Assuming that values obtained by Solvent extraction-titration method are standard ones, the author compared values obtained by Masking-titration method with them for two Japanese-forest soils. As shown in Tables 2 and 3, similar results are given by both methods. Because of its rapidity the author recommends the Masking-titration method for general uses..