

EDTA 滴定によるアルミニウムの定量について—II

土壌・土壌粘土および土壌抽出液中の アルミニウムの定量法

—土壌分析への応用—

新 名 謹 之 助⁽¹⁾

本報には、前報⁶⁾に記述したアルミニウムの EDTA 滴定法を、実際の土壌試料の溶液または抽出液に
応用した結果を記述する。前報⁶⁾におけると同様、試薬類は特記しないかぎり JIS 規格特級品を用い、水
はイオン交換樹脂によって精製した脱イオン水を用いた。また測容器はすべて、標準温度 20°C について
検度し、それを使用するさい液温補正をした。なお前報⁶⁾の項目を引用するときは、その項目番号のまえ
に I の字を付記して本報のと区別することにする（たとえば、I.2.1.3 のように）。

1. 土壌または土壌粘土中のアルミニウムの定量法

1.1 試料の調製

土壌は、風乾細土 (<2 mm) 10~50 g (四分法その他により、原細土の代表的分析試料となるよう注
意してとりわけけるが、粗大な粒子を多く含む細土ほど多くとる) を、内径 10 cm くらいのメノウ乳鉢内
で磨砕し、全部 100 メッシュ篩を通過させてよく混合し、栓をした小瓶中に保存してあるものを試料とす
る。

土壌粘土は、沈降法・超遠心分離法またはその両法を併用することによってえた粘土分 (<2 μ) を風
乾し、内径 5 cm くらいのメノウ乳鉢内で磨砕し、栓をした小瓶中に保存してあるものを試料とする。

1.2 試料の秤取

土壌でも土壌粘土でも、Na₂CO₃ 熔融用には 0.45~0.5 g、HF 処理用には 0.25~0.3 g を灼熱恒量に
達した 30 ml 容白金坩堝内にいれ、“風乾重”を秤量する。それから坩堝を 105°~110°C の電気定温器
内の素焼板（約 15 cm 角の吸収板が適当）上にのせ、ふたを少しずらしておいて1夜乾燥後、“乾燥重”
を秤量する。HF 処理用の試料は、さらにテクル・バーナー上で大体恒量になるまで暗赤熱して“灼熱
重”をもとめる。

試料の量によゆうがあるときは、別に秤量瓶を用いて乾燥重をもとめ、その乾燥係数を用いて坩堝内の
風乾試料の乾燥重を算出してもよい。このようにするときでも、HF 処理用の試料は、はじめ坩堝の底か
ら 10 cm くらいはなれた 1 cm くらいの炎で予熱して水分を追い出したのち、大体恒量になるまで暗赤
熱する必要がある。あらかじめ有機物を分解しなかった土壌はもちろんのこと、分散前にあらかじめ
H₂O₂ で有機物を分解しておいたはずの土壌粘土でも、HF 処理に抵抗して土粒の分解を妨害する有機物
を多少の差はあれ含んでいるからである。

(1) 土壌調査部土壌調査科分析研究室長

1.3 試料溶液のつくり方

1.3.1 シリカを濾別する場合— Na_2CO_3 熔融

白金坩堝内の風乾または乾燥試料を、その乾燥重の約5倍量の無水炭酸ナトリウムと熔融する。熔融体の HCl 溶液から、蒸発乾涸を2回おこなって毎回シリカを濾別し、2枚の濾紙と内容を恒量になるまで白金坩堝内で灼熱して“粗シリカ”の量をもとめる。さらに粗シリカを HF 処理したのち“純シリカ”の量をもとめる。HF 処理後の残査を $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 熔融してうる溶液を、シリカ分離をした濾液に合併する。熔融およびシリカ分離の操作法は、HILLEBRAND et al.²⁾, KOLTHOFF and SANDELL³⁾ または WASHINGTON⁵⁾ の記述にしたがう。

合併した液中の HCl の量が conc. HCl (12N) について 25 ml となるように HCl を追加してから 250 ml メス・フラスコ中で水で定容とし、100 ml ビーカー中にその 50 ml をピペットでわけとる。

1.3.2 ケイ素を揮発・除去する場合—HF 処理

灼熱恒量に達した試料をいれた白金坩堝をかたむけてもち、蓋を少しずらし、坩堝の壁を伝わらせて駒込ピペットから水を滴々加入し、試料全部がやっとしめる程度にして蓋をする。灼熱試料は乾燥試料よりさらに飛散しやすいから、この操作は細心の注意を要する。しばらく放置してから蓋をとり、(1:2) H_2SO_4 1 ml, 60% HClO_4 1 ml および 46% HF (東芝製特級品) 5 ml を加え、坩堝に円運動を与えて内容をまぜる。坩堝をドラフト内の空気浴 (既報²⁾ の p. 81, Fig. 1 参照) 中におき、蓋を 1/3 ほどずらして内容を蒸発する。しずかに連続して蒸発がすすむように、炎の強さを調節する。まもなく液は大体透明になるが、さらに蒸発がすすむとゼリー状になってくる。この辺から液がかなりなくなってしまうまでの間は、加熱が強すぎると内容がはねあがりがちであるから、特に注意を要する。液がほとんどなくなったら加熱を強め、酸の白煙がたえずでてくるようにする。白煙があまりでてこなくなったら、空気浴からおろしてしばらく放冷し、坩堝をまわしながら駒込ピペットから (1:5) H_2SO_4 1 ml と 60% HClO_4 1 ml を滴々加え、坩堝の壁を大体洗うようにする。坩堝に円運動を与えて残査がなるべく液中に分散するようにしてから、空気浴中で wet dryness まで蒸発する。最後に同様にして 60% HClO_4 1 ml だけを加え、空気浴中で白煙がでにくくなるまで蒸発する。

放冷後、できるだけ少量の水と洗瓶からの熱湯を用いて内容を 100 ml ビーカー中にうつし、ポリースマンをつかって熱湯で坩堝の蓋の内面と坩堝の内壁を洗いおとし、最後に坩堝中に HCl 10 ml を加えてあたため、HCl をビーカーにあけて坩堝を洗瓶からの少量の熱湯で洗いこむ。ビーカーに時計皿の蓋をし、小炎で加熱してしずかに煮沸しつづけると、白色の固体が黄色透明に溶解してくる。全く透明に溶解したら HCl 10 ml を追加してから放冷したのち、200 ml メス・フラスコ中で水で定容とし、100 ml ビーカー中にその 50 ml をピペットでわけとる。

しばらく煮沸しつづけても、微少量の微細な白色懸濁物や粒状の沈析物がみとめられたら、東洋濾紙 No. 5C, 7 cm で濾過し、ビーカーと濾紙を洗瓶からの熱 (1:9) HCl 約 20 ml で洗い、濾液と洗液を 200 ml ビーカーにうける。濾紙をさきに用いた白金坩堝中で焼却し、灰化・灼熱する。放冷してから残査を (1:2) H_2SO_4 1 滴でしめし、HF 1 ml を加えて空気浴中で加熱し、白煙が大体でなくなるまでにする。ドラフト内の石英三角架上に坩堝をおき、小炎で徐々に加熱し、最後に灼熱して硫酸分をことごとく揮発する。放冷した残査に Na_2CO_3 0.5 g を加えて熔融し、熔融物を少量の水と熱して坩堝からはなし、洗瓶からのできるだけ少量の熱湯を用いて 100 ml ビーカーにうつし、時計皿で蓋をして加熱しな

から HCl 2 ml を加えて固体を溶解する。溶液をさきの濾液に合併し、HCl 9 ml を追加してから 200 ml メス・フラスコにうつし、ビーカーを水で洗いこんでから水で定容とし、100 ml ビーカー中にその 50 ml をピペットでわけとる。

1.4 クペロン・クロロホルム抽出による鉄・チタン等の除去

(1.3) に記述したようにしてつくってわけとった試料溶液について、(I.2.1.3) にしたがって操作する。クペロン 溶液を加えるまえの分液漏斗内の液容が、ビーカーの洗液の分だけ 50 ml より多くなるがさしつかえない。

1.5 EDTA 滴定によるアルミニウムの定量

(I.2.2.5) にしたがって操作する。

計算式：

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ としての } \left\{ \left(\text{EDTA 液} \times \frac{\text{ml 数}}{\text{のモル濃度} \times (20^\circ\text{C})} \right) - \left(\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \text{ 液} \times \frac{\text{ml 数}}{\text{のモル濃度} \times (20^\circ\text{C})} \right) \right\} \times 50.98$$

$$\text{試料中の } \frac{\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ としての滴定量 (mg)} \times f \times 100}{\text{試料の乾燥重 (mg)}} = \text{Al}_2\text{O}_3, \%$$

f……試料溶液の分取率の逆数：(1.3.1) によるときは 250 ml/50 ml = 5

(1.3.2) によるときは 200 ml/50 ml = 4

$$\log 50.98 = 1.70740$$

2. 土壌抽出液中のアルミニウムの定量法

2.1 試料の秤取

試料は一般に風乾細土 (<2 mm) をそのまま用い、特殊な場合にかぎりそれをさらに細粉としたものを用いる。適当な抽出用容器（通常、三角フラスコ・遠心沈殿管またはビーカー）中に、少なくとも数 g 以上数十 g までの風乾細土を“差による秤量法”で秤取する。秤量は、普通の化学天秤を使用するとき、0.1 mg まで秤量する振動法によることなく、適当な操作によって数 g 台の量のときは 4 捨 5 入で mg 位まで、数十 g 台の量のときは 4 捨 5 入で十 mg 位まで（つまりいつも有効数字 4 桁をよみとるように）値をもとめる。直示天秤を使用するとき、通常の操作で 0.1 mg までよみとり、値を計算に用いるとき同様に有効数字 4 桁にまるめる。

分析用試料の秤取と同日または数日以内に、別に秤量瓶を用いてこの試料の乾燥係数をもとめる。すなわち、105°~110° C の電気定温器内の素焼板上に清浄にした高さ 3 cm ・径 5 cm の秤量瓶をおき、蓋を口にななめにかけておいて 1 夜乾燥したのち、蓋をきちんとおきもどしてデシケイター内で 50 分間放冷し秤量する。ついで、試料約 5 g をいれて秤量し、試料の風乾重を 4 捨 5 入で mg 位までもとめる。乾燥風袋をもとめたときと同様にして、風乾試料をいれた秤量瓶を 105°~110° C で 1 夜乾燥したのち秤量し、試料の乾燥重を 4 捨 5 入で mg 位までもとめる。乾燥重/風乾重 = 乾燥係数（小数点以下 4 桁の数）とすると、さきに抽出容器内に秤取した風乾試料の乾燥重は、その秤取量にこの乾燥係数をかけることによって算出される。

2.2 試料溶液のつくり方

2.2.1 抽出

抽出容器中に抽出液を加え、振盪するかまたはときどき swirl して静置したのち、土壌を濾過または

遠心分離する。抽出は、室温または 20°~30°C 辺の一定温度においておこなうのが普通であるが、100°±30°C くらいの熱時おこなうこともある（たとえば、熱 HCl 抽出や遊離酸化物抽出のように）。

2.2.2 抽出液の前処理

土壌抽出液は一般に、抽出液に有機の酸や塩を用いるときはかなり多量のそれら有機物を含む以外に、土壌有機物を量の多少の差はあれ含んでいる。したがって、抽出液はまず蒸発乾涸するかまたはそれに近い状態にまで濃縮したのち、有機物の種類と量のいかんによって、それぞれに適当した酸処理（HNO₃、HNO₃-HCl、HNO₃-H₂O₂、HNO₃-H₂SO₄、HNO₃-HClO₄ 等による）をおこない、有機物を完全に分解する。分解がおわったら、H₂SO₄ や HClO₄ のようなやや不揮発性の酸を用いたときは、ドラフト内のホット・プレートまたは砂皿上で注意して揮発し、残渣がやっとそれら酸でしめっている（または加熱をやめたとき固化する）程度にまでする。揮発性の酸だけのときは、水浴上で蒸発乾涸してから HCl と 2 回蒸発乾涸し、残渣を大体塩酸塩にかえておく。いずれにせよ、最後は残渣に HCl と水を加えて加熱して溶解し、その溶液の全量またはそれを一定容にうすめてからわけとった一定分量を、アルミニウム定量の試料溶液とするのであるが、この試料溶液は全容 50 ml 以下で HCl について大体（1:9）、Al を 10 mg 前後および Fe・Ti 等クベロンで除去される元素の含量を 10 mg 前後含むように、HCl の加入量と溶液の分取法を調節する必要がある。Al・Fe・Ti 等の含量についての概念は、試料と抽出の種類についての自己の経験と試行をもとにし、他人の既往の分析値をも参考として推定するほかはない。なお溶解の際、シリカらしい無定形・無色の不溶解物が残存したら、濾別する。

2.3 試料溶液中のアルミニウムの定量法

(I.2.1.3) にしたがって Fe・Ti 等の妨害元素をクベロン・クロロホルム抽出によって除去したのち、溶液の蒸発残渣を HNO₃ 処理してから微酸性溶液とし、ついで (I.2.2.5) にしたがってアルミニウムの EDTA 逆滴定をおこなう。

計 算 式：

(1) Al₂O₃ のパーセンテージとして表現する場合は、(1.5) の計算式にならう。

(2) 乾土 100 g あたりのミリグラム当量 (m.e. または meq と略記される) 数として表現する場合は、次式による：

$$\text{Al}^{3+} \text{ としての } \left\{ \left(\text{EDTA 液} \times \frac{\text{ml 数}}{\text{のモル濃度}} \right) - \left(\text{Th(NO}_3)_4 \text{ 液} \times \frac{\text{ml 数}}{\text{のモル濃度}} \right) \right\} \times 3$$

$$\text{Al}^{3+} \text{ 乾土 } 100 \text{ g あたりの meq} = \frac{\text{Al}^{3+} \text{ としての滴定量 (meq)} \times f \times 100}{\text{風乾細土の秤取量 (g)} \times \text{乾燥係数}}$$

3……Al のイオン価 f……試料溶液の分取率の逆数

2.4 定量法の一例：1 N KCl 抽出液中のアルミニウムの定量法

(2.1) にしたがって、200 ml 三角フラスコ中に風乾細土約 10 g をいれて秤量し、別に同じ試料約 5 g について秤量瓶を用いて乾燥係数をもとめる。三角フラスコに 1 N KCl 約 100 ml を加えてゴム栓をし、往復振盪機で 30 分間振盪したのち、1 N KCl 約 20 ml でフラスコの内壁を洗いおとしてから、25°C のインキュベーター中に 1 夜放置する。東洋濾紙 No. 6、12.5 cm で濾過し、三角フラスコを洗瓶からの 1 N KCl で濾紙上に洗いこみ、土壌も数回洗い、濾液は 300 ml ビーカーにうける。濾液と洗液の全量が約 200 ml となるまでにする。これを水浴上で大体蒸発乾涸し、時計皿の蓋をおろして HNO₃ 20 ml と HCl 7 ml を加え、水浴上で加熱する。発泡がしづまったら蓋をあげて酸を蒸発し、大体蒸発乾涸し

たら蓋をおろして HCl 20 ml を加え、水浴上で加熱する。発泡がしずまったら蓋をあげて酸を蒸発し、もう一度 HCl 20 ml による処理をくりかえす。最後の蒸発残渣に HCl 20 ml と水 100 ml を加えて加熱・溶解し、要すれば濾過し、溶液または濾液が冷却したら 200 ml メス・フラスコにうつす。ビーカーを水で洗いこんでから水でうすめて定容とし、その 50 ml をピペットで 100 ml ビーカー中へわけとる。

(2.3) にしたがってこの溶液中のアルミニウムの定量をおこない、結果は (2.3) の (2) 式によって算出する ($f=200/50=4$)。

3. 実験結果とそれについての考察

3.1 試料についての記述

第1表に示すような土壌を、試料として用いた。土壌粘土は、化学分析の試料としては土壌の細粉とまったく同等に取り扱ってさしつかえなく、主成分については組成的にも著しくは相違しないうえに、この実験に必要なほどの多量を土壌から採取して用意するのは容易でないので、本報においては、土壌の細

第1表 試料についての記述
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	分析試料としての粒径 Particle size for chemical analysis
840	A	0~12	BD Moderately moist brown forest soil	石墨片岩・千枚岩 Graphite schist, phyllite	高知県・高知営林局・小川営林署管内・奥南川国有林(73林班ほの1), 標高880m Okuminagawa National Forest, Kôchi Prefecture	磨碎して100メッシュ篩通過 Ground to pass a 100-mesh sieve
856	A ₂	15~50	BE (崩) Slightly wetted brown forest soil, colluvial	中生層砂岩 Mesozoic sandstone	高知県・高知営林局・須崎営林署管内・ユヌ山国有林(42林班い), 標高230m Yusuyama National Forest, Kôchi Prefecture	〃
914	A	0~6	BD (古崩) Moderately moist brown forest soil, colluvial	雲母片岩・緑色片岩 Mica schist, green schist	静岡県天竜市横山町十枚地民有林 Yokoyama, Tenryu, Shizuoka Prefecture	〃
833	A ₂	8~22	PDI Podzol	緑泥片岩 Chlorite schist	高知県・高知営林局・小川営林署管内・奥南川国有林(70林班いの1), 標高1,260m Okuminagawa National Forest, Kôchi Prefecture	風乾細土 (<2 mm) Air-dried fine earth
847	B ₁	6~20	(BA)-BB Dry brown forest soil	中生層頁岩 Mesozoic shale	高知県・高知営林局・須崎営林署管内・朴ノ川山国有林(5林班ろ), 標高190m Hônokawayama National Forest, Kôchi Prefecture	〃
904	A ₁	0~10	BC Weakly dried brown forest soil	結晶片岩 Crystalline schist	静岡県磐田郡竜山村大嶺字 シェウノスカ Ômine, Tatsuyama, Shizuoka Prefecture	〃

* 採取者：土壌調査部土壌調査科長 黒鳥 忠技官・地質研究室員 松本久二技官および筆者。

第2表 この実験に特に関係の深い試料の二、三の化学的性質

Table 2. Some chemical properties of soil samples closely related to this work.

試料番号 Sample No.	試料粉末の化学分析値 Chemical analysis of ground samples (<100-mesh), percentages on oven-dry basis					灼熱減量 Loss on ignition
	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅ *	MnO*	
840	44.8	7.15	0.85	0.41	0.17	23.3
856	57.8	5.79	0.83	0.29	0.12	10.4
914	51.6	5.84	0.75	0.35	0.21	16.9

試料番号 Sample No.	pH**		置換酸度** Exchange acidity y ₁
	H ₂ O (1:2.5)	1 N KCl(1:2.5)	
833	3.9	2.6	109
847	4.4	3.3	94.6
904	4.7	3.5	46.0

* 分析者：土壤調査部分析研究室員 山家富美子

** 分析者：土壤調査部地質研究室員 松本久二・的場節子

粉についての実験をもって、土壤粘土についての実験をも代表することにした。抽出液の分析用の土壤はもちろん、風乾細土そのものを試料として用いた。

これら試料のこの実験に特に関係の深い二、三の化学的性質を、第2表にしめす。すなわち、土壤の細粉を溶液にして Al の全含量を定量する試料については、化学分析上直接関係のある他成分の分析値を、また 1 N KCl 抽出液中の Al を定量する試料については、この定量値と関係のある酸度を、しめた。

3.2 土壤中のアルミニウムの容量分析

(1.2) によって秤取した試料を、(1.3.1) と (1.3.2) の両法によって溶液とした。それぞれの溶液の一定分量をわけとり、(1.4) によって Fe・Ti などを除去したのち、(1.5) によって Al を EDTA 逆滴定し、結果を % Al₂O₃ として算出した。試料溶液のつくり方2種ごとに、各試料について10回ずつ分析をおこない、結果の算術平均値をもとめた。ただし、試料番号 856 の実験番号20は、分析の途中でミスをしたので、欠けた。第3表にそれら結果をしめす。

この表は、i) 2種の試料溶液のつくり方それぞれについて、再現性のよい結果がえられること、および ii) 2種の試料溶液のつくり方がほとんど一致する結果を与えること、をしめしている。したがって、試料溶液のつくり方は (1.3.1) と (1.3.2) のどちらによってもよいことがわかった。どちらによるべきかは、Si その他の元素の定量をどうするかをあわせ考えたうえで、決定するとよい。なお、(1.3.2) において酸との蒸発をいねいにくりかえしているのは、過剰の HF をできるだけ完全に除去するためである。残渣の酸性溶液をいれたビーカーに時計皿の蓋をして煮沸しても、ガラスが少しもおかされなところを見ると、HF の除去はほとんど完全であったと思われる。

3.3 土壤中のアルミニウムの重量分析

この Al の容量分析法が正確であることは、前報⁶⁾において例証されているが、念のためなお重量分析による対照値をもとめてみた。土壤や土壤粘土中の Al の重量分析法として従来最も普通におこなわれているのは、差による定量法である。すなわち、まず SiO₂ 分離後の HCl 性溶液からアンモニア沈殿を再沈し、それを灼熱したいわゆる混合酸化物を秤量して、そのパーセンテージ (P₁) を算出する。つぎに

第3表 土壌中のアルミニウムの EDTA 逆滴定

Table 3. Complexometric determination of aluminum in soils using EDTA, Xylenol Orange and Th(NO₃)₄ after removal of iron and titanium by cupferron-chloroform extraction.

試料および 実験番号		試料の 乾燥重	試料溶液の 調製法	滴定に用いた試 料溶液の分取率	EDTA 標準溶 液*の添加量	Th(NO ₃) ₄ 標準 溶液**の滴定数	試料中のアル ミニウム, % Al ₂ O ₃
Sample No.	Exp. No.	Weight of sample, oven- dried mg	Preparation of sample solution	Aliquot factor of the sample solution used for titration ml/ml	Standard solution of EDTA (2Na)* added ml (20°C)	solution of Th (NO ₃) ₄ ** required for back titrating residual EDTA ml (20°C)	Percentage of Al as Al ₂ O ₃ in the soil sample on oven-dry basis 平均 Mean
840	1	617.4	炭酸塩熔融 by Na ₂ CO ₃ fusion	50/250	9.98	4.49	17.9
	2	611.8		//	//	4.76	18.0
	3	626.4		//	//	3.78	18.1
	4	627.8		//	//	3.76	18.1
	5	540.9		//	//	7.80	18.1
	6	558.4		//	//	7.05	18.0
	7	489.5		//	//	10.21	18.0
	8	518.9		//	//	8.81	18.1
	9	524.8		//	//	8.45	18.1
	10	509.7		//	//	9.15	18.1
840	11	195.2	フッ化水素酸 処理 by HF treatment	50/200	9.98	21.58	18.0
	12	210.3		//	//	20.67	18.1
	13	207.2		//	//	20.89	18.0
	14	214.0		//	//	20.47	18.1
	15	222.7		//	//	19.91	18.1
	16	232.6		//	//	19.39	18.1
	17	257.7		//	//	17.88	18.1
	18	268.4		//	//	17.35	18.0
	19	274.3		//	//	16.97	18.1
	20	301.6		//	//	15.45	18.0
856	1	671.7	炭酸塩熔融 by Na ₂ CO ₃ fusion	50/250	9.98	2.16	17.8
	2	655.5		//	//	2.80	17.9
	3	629.3		//	//	4.16	17.8
	4	513.7		//	//	9.11	18.0
	5	561.8		//	//	6.85	18.0
	6	516.9		//	//	8.96	18.0
	7	541.2		//	//	8.06	17.9
	8	515.0		//	//	9.38	17.8
	9	542.7		//	//	7.89	17.9
	10	530.3		//	//	8.40	18.0
856	11	286.7	フッ化水素酸 処理 by HF treatment	50/200	9.98	16.34	18.0
	12	182.6		//	//	22.32	18.0
	13	257.3		//	//	18.05	17.9
	14	274.5		//	//	17.10	17.9
	15	252.7		//	//	18.46	17.8
	16	254.8		//	//	18.24	17.9
	17	298.4		//	//	15.70	17.9
	18	289.0		//	//	16.30	17.9
	19	265.7		//	//	17.59	17.9
	20	...		//	//
914	1	597.9	炭酸塩熔融 by Na ₂ CO ₃ fusion	50/250	9.98	6.93	16.9
	2	598.2		//	//	6.93	16.9
	3	619.9		//	//	5.99	16.9
	4	659.0		//	//	4.47	16.8
	5	509.4		//	//	11.03	16.7
	6	606.7		//	//	6.58	16.9
	7	546.6		//	//	9.35	16.8
	8	538.3		//	//	9.61	16.8
	9	527.9		//	//	10.17	16.8
	10	464.9		//	//	12.72	16.9

第3表 (つづき)
Table 3. (Continued)

試料および 実験番号		試料の 乾燥重	試料溶液の 調製法	滴定に用いた試 料溶液の分取率	EDTA 標準溶 液* の添加量	Th(NO ₃) ₄ 標準 溶液**の滴定数	試料中のアル ミニウム, % Al ₂ O ₃
Sample No.	Exp. No.	Weight of sample, oven- dried mg	Preparation of sample solution	Aliquot factor of the sample solution used for titration ml/ml	Standard solution of EDTA (2Na)* added ml (20°C)	Standard solution of Th (NO ₃) ₄ ** required for back titrating residual EDTA ml (20°C)	Percentage of Al as Al ₂ O ₃ in the soil sample on oven-dry basis 平均 Mean
914	11	273.5	フッ化水素酸 処 理 by HF treatment	50/200	9.98	18.16	16.8 16.9 16.9 16.8 16.8 17.0 16.8 16.8 16.9 16.8
	12	311.3		//	//	16.00	
	13	306.7		//	//	16.29	
	14	257.6		//	//	18.97	
	15	288.3		//	//	17.36	
	16	312.4		//	//	15.87	
	17	293.3		//	//	16.99	
	18	246.6		//	//	19.59	
	19	279.8		//	//	17.68	
	20	306.5		//	//	16.38	

* 0.05040M ** 0.01532M

混合酸化物を K₂S₂O₇ 熔融してえた溶液または別の試料溶液について、混合酸化物中に Al と共存する可能性のあるすべての元素を定量し、それらの酸化物としてのパーセンテージを算出して、その含量をもとめ (P₂), P₁-P₂ を Al₂O₃ 値とするのである。この方法は、正確な P₁ をもとめるのにかなりの注意を要するうえに、P₂ をもとめるさいの各元素の分析誤差がすべて Al₂O₃ の定量値にもちこまれる、という欠点をもつ。筆者は、この方法によらないで、つぎの方法によった。

乾燥重として 0.55 g 強の試料を (1.3.2) によって溶液とし、(1.4) によって Fe・Ti などを除去したのち (クベロン溶液とクロロホルムを規定量より多く用いた)、溶液を蒸発乾涸し、残渣を HNO₃ で処理したのち塩酸塩にかえ、その HCl 性溶液をつくる。尿素を用いる均一沈殿法により、この溶液から Al を塩基性コハク酸塩として沈殿し、Mn・Ca および Mg から分離する¹⁾。この沈殿法も Al と P を分離することはできないので²⁾、Al の塩基性コハク酸塩を灼熱してえたアルミナ中には P₂O₅ が混在していて、アルミナの値が高くでる。そこでさらに、この灼熱残渣を Na₂CO₃ 熔融し、熔融体の HCl 性溶液を 100 ml 定容としてその半容をとり、NH₄OH 性において Al をオキシネイトとして沈殿させることにより、P から分離する³⁾。Al のオキシネイトの乾燥重から、Al₂O₃ としての重量分析値をもとめる。

各試料についての 3 回の分析値を第 4 表にしめす。第 3 表とほとんど一致する値がえられたから、この Al の容量分析法の正確さが再確認されたわけである。

3.4 1 N KCl 抽出液中のアルミニウムの定量

(2.4) によって定量した結果を第 5 表にしめす。分析値は、乾土 100 g あたりの Al³⁺ の meq 数と、Al₂O₃ としてのパーセンテージとの、両方で表わしてみた。この場合にも、(3.3) の重量分析法により対照値をもとめ、第 5 表とほとんど一致する結果がえられたが、わずらわしいので省略する。

KCl 溶液で抽出される Al の本性については古くからいろいろ論議されているが、まだ徹底的に解明されていないし、Al³⁺ の抽出機構も、土壌と KCl から置換反応で生成される HCl の溶解作用によるという説や、直接 K⁺ との置換によるという説があって、定説はない。けれども、抽出された全 Al³⁺ が

第4表 土壌中のアルミニウムの重量分析
Table 4. Gravimetric determination of aluminum in soils.*

試料 および 実験番号	試料の 乾燥重 Weight of sample, oven- dried mg	不純なアルミナ Impure alumina		オキシネイト 沈殿形成のため に用いた溶液 の分取率 Aliquot factor of the solution used for Al oxinate precipitation ml/ml	アルミニウム・オキシ ネイト Al oxinate precipitated in ammoniacal solution and dried at 130°~140°C mg (2)	(2)から算 出した純粋 なアルミナ Pure alumina calculated from (2) mg	試料中のアル ミニウム, % Al ₂ O ₃ Percentage of Al as Al ₂ O ₃ in the soil sample on oven-dry basis 平均 Mean	
		塩基性コ ハク酸塩 の灼熱重 Basic succinate ignited mg (1)	(1)から算 出した不純 なアルミナ Impure alumina calculated from (1) %					
Sample No.	Exp. No.							
840	21	556.2	103.1	18.5	50/100	454.1	50.4 ₀	18.1
	22	555.4	103.8	18.7	//	456.3	50.6 ₅	18.2
	23	552.1	103.2	18.7	//	453.2	50.3 ₁	18.2
856	21	554.9	101.3	18.3	50/100	447.9	49.7 ₂	17.9
	22	571.0	103.5	18.1	//	463.5	51.4 ₅	18.0
	23	570.4	104.0	18.2	//	465.8	51.7 ₀	18.1
914	21	567.5	97.5	17.2	50/100	432.2	47.9 ₇	16.9
	22	553.3	94.9	17.2	//	423.2	46.9 ₈	17.0
	23	570.7	98.7	17.3	//	431.8	47.9 ₃	16.8

* Soil samples are decomposed by HF treatment and Fe and Ti are removed by cupferron-chloroform extraction. At first Al is precipitated by basic succinate method using succinic acid, NH₄Cl and urea to separate from Mn, Ca and Mg¹⁾. Then ignited basic succinate is fused with Na₂CO₃ and the melt is dissolved in HCl. At last Al is precipitated with oxine in ammoniacal solution to separate from phosphate³⁾.

第5表 土壌の 1 N KCl 抽出液中のアルミニウムの EDTA 逆滴定
Table 5. Complexometric determination of aluminum in 1 N KCl extracts of soils using EDTA, Xylenol Orange and Th(NO₃)₄ after removal of iron and titanium by cupferron-chloroform extraction.

試料 および 実験番号	試料の 風乾重 Weight of sample, oven- dried g	乾燥係数 Weight of sample, oven- dried Weight of sample, air-dried	試料の 乾燥重 (計算値) Weight of sample oven-dried (calculat- ed) g	滴定に用い た試料溶液 の分取率 Aliquot factor of the sample solution used for titration ml/ml	EDTA 標 準溶液*の 添加量 Standard solution of EDTA (2 Na)* added ml(20°C)	Th(NO ₃) ₄ 標準溶液** の滴定数 Standard solution of Th(NO ₃) ₄ **required for back titrating residual EDTA ml(20°C)	1 N KCl で抽出さ れるアルミニウム Aluminum extrac- table in 1 N KCl		
							Meq Al ³⁺ per 100g of oven-dried soil	% Al ₂ O ₃ on oven-dry basis	
Sample No.	Exp. No.								
833	1	10.27 ₁	0.9552	9.810	50/200	9.98	20.90	22.4	0.38 ₀
	2	10.26 ₆		9.810	//	//	20.94	22.3	0.37 ₉
847	1	10.36 ₁	0.9716	10.07	50/200	9.98	21.32	21.0	0.35 ₇
	2	10.24 ₅		9.959	//	//	21.46	21.0	0.35 ₇
904	1	10.35 ₈	0.9406	9.744	50/200	9.98	26.12	12.7	0.21 ₅
	2	10.29 ₇		9.688	//	//	26.14	12.7	0.21 ₆

* 0.05040M ** 0.01532M

抽出液の呈するいわゆる置換酸度に関与していることは確実である⁴⁾。たとえば、YUAN¹⁰⁾ は、抽出される Al^{3+} を置換性 Al^{3+} であるとし、また抽出液に NaF を添加して Al^{3+} を隠蔽してから NaOH 標準溶液で滴定した酸度を置換性 H^+ による酸度とし、置換酸度の値からこの値を差し引いたものを置換性 Al^{3+} による酸度としている。ここではこの問題を論ずるのが本旨ではないから、単に第2表に参考値として酸度の測定値をあげておくにとどめるが、筆者は、いわゆる置換性 Al^{3+} の抽出液として 1N KCl は最も重要なものの一つであると思うし、またこの置換性 Al^{3+} の定量法としては、YUAN¹⁰⁾ のような間接的な測定のみならず、Al そのものを定量することも大切であると思っている。

Al の抽出液としてこのほかに重要だと思われるものには、熱 HCl 抽出液と遊離酸化物抽出液がある。本報にはこれらについての具体的な実験操作法をしめさなかったが、(2.2) の各項の一般的記述をそれぞれの場合に適合するように具体化すれば、容易に (2.3) へ接続して Al 定量をおこなうことができよう。

4. 結 言

土壌あるいは土壌粘土の場合は、試料を Na_2CO_3 熔融または HF 処理によって分解してから分析用試料溶液をつくり、また土壌抽出液の場合は、抽出液中の抽出剤または腐植（あるいはその両者）を湿式酸化で分解してから分析用試料溶液をつくる操作法と、前報⁹⁾に述べた Al の EDTA 逆滴定法を連結してそれら試料中の Al を定量する方法を確立した。前者の実験例として細土の粉末 (<100 メッシュ) 中の Al の定量、後者の実験例として細土の 1 N KCl 抽出液中の Al の定量をしめた。

なお、土壌または土壌粘土中の Al 定量法は、これと化学組成上類似な珪酸塩岩石や粘土中の Al 定量にも、そのまま応用しようと思う。

文 献

- 1) GORDON, L., M.L. SALUTSKY and H.H. WILLARD : Precipitation from Homogeneous Solution. John Wiley & Sons, Inc., New York, pp. 15~17 and pp. 19~21, (1959).
- 2) HILLEBRAND, W.F., G.E.F. LUNDELL and H.A. BRIGHT : Applied Inorganic Analysis. John Wiley & Sons, Inc., New York, 2nd ed., pp. 675~682, pp. 844~847, pp. 860~862 and pp. 863~865, (1953).
- 3) Ibid., p. 508.
- 4) 川村一水・船引真吾 : 農林土壌学, 養賢堂 (1960), p. 242 および p. 250.
- 5) KOLTHOFF, I.M. and E.B. SANDELL : Textbook of Quantitative Inorganic Analysis. The MacMillan Co., New York, 3rd ed., pp. 384~394 and pp. 701~702, (1952).
- 6) NIINA, K. : Complexometric determination of aluminum. Application to soil analysis. I. Back titration of aluminum in the presence of manganese after removal of iron and titanium by cupferron-chloroform extraction. Govern. Forest Exp. Stat., Japan, Bull., 143, pp. 99~110 (In Japanese with English résumé), (1962).
- 7) NIINA, K. : Complexometric determination of calcium and magnesium. Application to soil analysis. I. The determination of calcium and magnesium in clays. Govern. Forest Exp. Stat., Japan, Bull., 125, pp. 79~93 (In Japanese with English résumé), (1960).
- 8) WASHINGTON, H.S. : The Chemical Analysis of Rocks. John Wiley & Sons, Inc., New York, 4th ed., pp. 148~164, (1930).
- 9) WILLARD, H.H. and N.K. TANG : Quantitative determination of aluminum by precipitation with urea. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 9, pp. 357~363, (1937).

- 10) YUAN, T.L. : Determination of exchangeable hydrogen in soils by a titration method. Soil Sci., 88, pp. 164~167, (1959).

Complexometric Determination of Aluminum - II

— Application to soil analysis —

Determination of aluminum in soils, soil clays and soil extracts.

Kinnosuke NIINA

(Résumé)

A. Determination of aluminum in soils or soil clays.

a) Preparation of samples : Soil samples are prepared by grinding air-dry fine earths to pass a 100-mesh sieve. Soil clay samples are prepared as follows : Clay fractions ($<2\mu$) are obtained from soil suspensions by sedimentation and/or super-centrifuging, and air-dry soil clays are ground in an agate mortar.

b) Preparation of a sample solution :

1) By fusion with sodium carbonate : Weigh out 0.45 to 0.5 g of an air-dry sample into a 30-ml platinum crucible and dry at $105^{\circ}\sim 110^{\circ}\text{C}$ in an oven overnight. Cool and weigh. Mix the powder with 2.5 g of anhydrous sodium carbonate and fuse. Dissolve the cake in a covered casserole in hydrochloric acid. Make two evaporations of the hydrochloric acid solution to dehydrate silica. Treat the weighed ignited silica with hydrofluoric and sulfuric acids, and find the pure silica by difference.²⁾³⁾⁹⁾ (To the silica thus found there is added, in the most accurate work, the small amount still remaining in solution, which is subsequently carried down by the ammonia precipitate.) Dissolve the hydrofluorized residue in the platinum crucible by brief fusion with 0.5 to 1 g of potassium pyrosulfate. Take up the cold melt in a little water and combine the solution with the reserved filtrates and washings. Add hydrochloric acid to the combined solution to make ca. 1. 2 N in HCl when diluted to 250ml in a volumetric flask. Pipet out a 50-ml aliquot into a 100-ml beaker.

2) By treatment with hydrofluoric, sulfuric and perchloric acids : Weigh out 0.25 to 0.3g of an air-dry sample into a 30-ml platinum crucible and dry at $105^{\circ}\sim 110^{\circ}\text{C}$ in an oven overnight. Cool and weigh. Heat the covered crucible over a low flame for a few minutes. Then heat at dull redness for thirty minutes. Repeat the heating at thirty-minute periods until approximately constant weight is attained. To the ignited sample add carefully a small amount of water enough to barely wet the powder. Then add 1 ml of sulfuric acid (1:2), 1 ml of perchloric acid (60%) and 5 ml of hydrofluoric acid (46%). Heat to copious fumes in a radiator and cool. Wash down the sides with 1 ml of sulfuric acid (1:5) and 1 ml of perchloric acid adding drop by drop. Evaporate to copious fumes and heat further to wet dryness. Repeat the heating to wet dryness with 1 ml of perchloric acid. Cool and take up the residue with 30 to 40ml of water and 10ml of hydrochloric acid into a 100-ml beaker. Cover and heat just to boiling for a few minutes until a clear solution is obtained (Solution A). If any insoluble matter is found in the solution, filter and wash the paper with 20ml of hot hydrochloric acid (1:9). Ignite the paper and its contents in the crucible previously used. To the ignited residue add a drop of sulfuric acid (1:2) and 1 ml of hydrofluoric acid. Place the crucible in the radiator and evaporate off the hydrofluoric acid. When only sulfuric acid remains, increase

the heat to fume it off and then ignite the residue. Fuse the residue with 0.5 g of anhydrous sodium carbonate. Take up the melt with a small amount of hot water into a 100-ml beaker. Cover and dissolve the mass with 2 ml of hydrochloric acid. Combine the solution with the reserved filtrate (Solution B). Add 10- and 9-ml of hydrochloric acid to Solution A and B, respectively. In either case transfer the solution into a 200-ml volumetric flask and dilute to the mark. Pipet out a 50-ml aliquot into a 100-ml beaker.

c) Removal of iron and titanium by cupferron-chloroform extraction : Proceed as directed in a) on p. 109 of the previous report,⁶⁾ The total volume of the solution in the separatory funnel may amount to 60 to 70ml when the beaker is washed with hydrochloric acid (1 : 9).

d) Back titration of aluminum by the modified HOUDA et al.'s thorium nitrate method : Proceed as directed in b) on p. 110 of the previous report.⁶⁾

B. Determination of aluminum in 1 N KCl extracts of soils.

a) Preparation of a sample solution : Weigh out 10 g of an air-dry fine earth (<2mm) into a 200-ml Erlenmeyer flask and add 100ml of 1 N KCl. Stopper the flask and shake it for thirty minutes and then allow to stand overnight at about 25°C. Then transfer the contents of the flask to a funnel in which a moist Whatman No. 42 filter paper (12.5cm) has been seated. Leach the soil with an additional volume of 1 N KCl, a little at a time, until the volume of the filtrate amounts to about 200ml. Evaporate the KCl extract to dryness on a boiling water bath. Cover the beaker with a cover glass and add 20ml of nitric acid and 7ml of hydrochloric acid. Heat the beaker on the bath until the solution stops foaming. Then raise the cover on glass hooks or a glass triangle and evaporate the solution to dryness. Treat the residue with 20ml of hydrochloric acid and evaporate the solution to dryness. Dissolve the residue in a mixture of 100ml of water and 20ml of hydrochloric acid and if any insoluble matter is found, filter the solution through a Whatman No. 42 filter paper. Transfer the filtrate and washings into a 200-ml volumetric flask and make up to volume with water. Pipet out a 50-ml aliquot into a 100-ml beaker.

b) Removal of iron and titanium by cupferron-chloroform extraction and back titration of aluminum by the modified HOUDA et al.'s thorium nitrate method : Proceed as in A. c) and A. d), respectively.

C. Experimental results.

The determination of aluminum in soils and in 1 N KCl extracts by the proposed procedure were carried out. The description of soil samples used and some chemical properties of them closely related to this work were shown in Table 1 and Table 2, respectively. Results of the determination of aluminum in soils were shown in Table 3. The gravimetric determination of aluminum in the same soil samples were carried out to obtain comparative data. Results obtained were shown in Table 4. As compared with Table 3, it will be seen that nearly coincident results were obtained by both the volumetric and gravimetric methods. Results of the determination of aluminum in 1 N KCl extracts of soils were shown in Table 5. The aluminum extractable in 1 N KCl is an important contributor to the exchange acidity and is called "exchangeable aluminum" by some people. YUAN, for example, proposes an indirect method of determining the exchangeable aluminum as a part of the exchange acidity by alkalimetry.

As it is difficult to obtain a large amount of clay fractions from soils, experiments on soil clays were not made. But soil clays are similar to soils from the viewpoint of analytical chemistry, so one may be representative of the other.