

単量体アルミニウムイオンの定量のための8-キノリノール塩抽出法の改良

誌名	日本土壌肥料学雑誌 = Journal of the science of soil and manure, Japan
ISSN	00290610
著者名	和田,信一郎
発行元	日本土壌肥料学会
巻/号	57巻5号
掲載ページ	p. 506-508
発行年月	1986年10月

農林水産省 農林水産技術会議事務局筑波産学連携支援センター
Tsukuba Business-Academia Cooperation Support Center, Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council
Secretariat



ノ ー ト

単量体アルミニウムイオンの定量のための

8-キノリノール塩抽出法の改良

和田信一郎*

キーワード 単量体アルミニウムイオン, 8-キノリノール塩抽出法, ヒドロキシアルミニウムイオン

1. 緒言

部分的に中和したアルミニウム塩の水溶液には単量体アルミニウムイオン(主として Al^{3+} と $Al(OH)^{2+}$)とともに重合したヒドロキシアルミニウムイオン(たとえば $Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}^{7+}$)¹⁾が含まれる。ヒドロキシアルミニウムイオンの溶液は、凝集剤や、重粘土質土壌の透水性を増加させるための土壌改良剤²⁻⁴⁾として利用されている。これらの溶液の品質管理や特徴づけのためには、その溶液がどのような組成をもつかを知ることが必要である。

この目的のためにすでにいくつかの方法が開発され利用されている⁵⁾。これらの方法のうち、8-キノリノール塩抽出法は8-キノリノールと水溶液中の単量体アルミニウムイオンが反応してできた錯体をすばやくクロロホルムに抽出して、その吸光度を測定するというものである。後藤・四ツ柳⁶⁾によって開発された方法では、8-キノリノールが重合イオンとも反応することによって生ずる正の誤差を除くため、8-キノリノール濃度および反応時間を変えて数回の測定を行い、測定値を反応時間0に外そうして単量体イオンの量を求める。この方法による測定値の精度は高いが操作がはん雑である。のちにTURNER⁷⁾は8-キノリノール溶液やクロロホルムを分注器を用いてすばやく添加することによって重合イオンの解重合による誤差を低くおさえ、1回の測定で単量体イオン濃度を求める方法を提案した。

しかし、TURNERの方法⁷⁾では検液をあらかじめろ過せねばならず、また8-キノリノール溶液の緩衝能が十分ではなかった。さらにこの簡便法の精度が後藤・四ツ柳の方法⁶⁾のものと比較してどの程度であるのかも明らかではなかった。そこで著者はこれら2つの方法を組み合わせ、その定量精度を確かめたいうえで、その方法を

単量体アルミニウムイオンの定量のために利用してきた^{8,9)}。しかしこれまでその操作法の詳細を述べなかつたので、しばしばそれについての問い合わせをうける。そこでこのノートではあらためて、その操作法ならびに測定精度についてのデータを紹介する。

2. 実験法

1) 試薬

8-キノリノール複合溶液: まず1gの8-キノリノールを2.5 mlの氷酢酸に加熱して溶解し、水を加えて全容を約100 mlにしておく。次に2 M酢酸ナトリウム500 mlに2 M酢酸を添加してpHを5.5に合わせ、先に作製した8-キノリノール溶液の全量を加える。さらに2 M酢酸でpHを5.2としたのち1 lに希釈する。

クロロホルム: 市販1級試薬をそのまま用いる。

2%ドデシル硫酸ナトリウム溶液

無水硫酸ナトリウム: 市販1級試薬をそのまま用いる。

アルミニウム標準溶液: 純金属アルミニウム1.000 gをコニカルビーカー中で25 mlの6 M HClに溶解し1 lに希釈する。アルミニウムイオンはガラスに吸着されやすいので、密栓できるポリエチレン容器に保存する。

2) 操作法

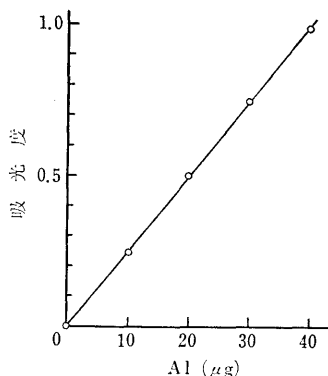
100 ml容スキューブ型分液ロートに単量体アルミニウムイオンとして40 μg以下を含む標準溶液または検液を入れる。次に、注射筒型分注器(たとえば柴田科学製「リビューレット」等)を用いて10 mlの8-キノリノール複合溶液を添加する。分液ロートを軽く回転させ内容物をすばやく混合したのち、ただちに注射筒型分注器を用いて10 mlのクロロホルムを添加する。栓をして上下に激しく30回程度振とうする。検液が多量の重合イオンを含む場合には安定なエマルジョンが生じ⁸⁾、水相とクロロホルム相の分離に長時間を要する。この場合には2%ドデシル硫酸ナトリウム溶液を2~3滴添加して分液ロートを軽くゆすったのち静置する。クロロホルム相を流下させ、乾燥した東洋ろ紙No. 2を用いてろ過したのち試験管にとる。約1 gの無水硫酸ナトリウムを加えて混合し脱水したのち390 nmにおける吸光度を測定する。対照としては、8-キノリノール複合溶液のみを同様にクロロホルム抽出した試薬ブランクを用いる。

3. 測定例

第1図に検量線を示す。直線の傾きから計算したアルミニウム1 μgあたりの吸光度は0.0249であり、文献値0.0250¹⁰⁾とよく一致した。

手際よく操作すれば8-キノリノール複合溶液を添加してクロロホルム抽出するまでを5秒以内で、分離、ろ

* 九州大学農学部 (812 福岡市東区箱崎 6-10-1)
昭和60年11月14日受理
日本土壤肥科学雑誌 第57巻 第5号 p. 506~508 (1986)



第1図 改良した 8-キノリノール抽出法による検量線

第1表 本法と後藤・四ツ柳の方法による単量体アルミニウムイオンの定量結果の比較

溶液の OH/Al モル比	単量体アルミニウムイオン濃度 (mM)	
	本 法	後藤・四ツ柳法
1.00	2.93 ± 0.04	2.87 ± 0.05
2.00	1.28 ± 0.02	1.23 ± 0.05
2.50	0.430 ± 0.003	0.424 ± 0.003
2.75	0.130 ± 0.004	0.125 ± 0.005

過までを 10 秒以内で行うことができる。しかしこの短時間の間にも 8-キノリノールは重合イオンとも反応してそれを解重合し、そのために正の測定誤差が生ずると考えられる。そこで 0.485 mM の塩化アルミニウム溶液に NaOH/Al モル比が 1.00, 2.00, 2.50 および 2.75 となるように 0.1M 水酸化ナトリウムを添加して部分中和し、これらの溶液中の単量体アルミニウムイオン濃度を本改良法と後藤・四ツ柳の厳密法の両方法によって測定し結果を比較した。測定は 5 連で行い、第 1 表に測定値の平均と標準偏差を示した。t 検定の結果では NaOH/Al モル比が 2.00 の溶液についての両方法による測定値の平均は 5% 水準で、2.50 の溶液については 1% 水準で有意差があった。

4. 考 察

第 1 表に示したように、本改良法は後藤・四ツ柳の方法⁶⁾よりもやや高い値を与える。これはおそらく操作中に起こるヒドロキシアルミニウムイオンの解重合によるものである。しかし両方法による測定値の差は、この測定例の場合のように、中和直後のヒドロキシアルミニウムイオンの溶液を試料とした場合でも 5% 以下であった。そして中和後 2 時間以上放置した試料の場合には 2~3% 以下であった。このことから、本法は大部分のヒドロキシアルミニウム溶液については後藤・四ツ柳の方法⁶⁾と同程度の精度で単量体アルミニウムイオン濃度を

与えることみなせる。

8-キノリノール塩抽出法によって単量体アルミニウムイオンを定量するためにもっとも重要なことは、ヒドロキシアルミニウムイオンと 8-キノリノールが反応しうる時間をできるだけ短くすることである。水相における両者の反応時間を短くするためには後藤・四ツ柳⁶⁾や TURNER⁷⁾が行ったように、あらかじめ分液ロートに先にクロロホルムを入れておき、検液と 8-キノリノール溶液を添加したのちただちに抽出したほうがよいように思われる。ところが実際に行ってみると、本法のようにクロロホルムをあとで添加するほうが結果の再現性がよかった。しかも、いずれの試薬も分注器を用いて添加すれば、添加順序による反応時間の差は 1 秒程度にとどめることができる。そこで本法では検液と 8-キノリノール溶液を混合したのちにクロロホルムを添加して抽出することにした。

ヒドロキシアルミニウムイオンの解重合は水相においてだけでなくクロロホルム相においても起こる。このことは、クロロホルム相を分液ロートから流下させろ過せずに吸光度を測定したとき、時間とともに吸光度が増加することからわかった。この現象は分液ロートを振とうするとき凝集したヒドロキシアルミニウムイオンの一部およびヒドロキシアルミニウムイオンを含む微小水滴がクロロホルム相にとりこまれ、そこで 8-キノリノールと徐々に反応することによって生ずると考えられた。そしてこの現象は、クロロホルム相を乾燥したろ紙でろ過することによって生じなくなった。これはおそらく、ヒドロキシアルミニウムイオンが水とともに親水性のろ紙のせいで吸着除去されるためと考えられる。したがってクロロホルム相をろ過するという操作は、クロロホルム相に濁りを生じたとき⁶⁾だけでなく常に必要である。

定量を正確に行うためのもう一つの条件は、アルミニウムイオンと 8-キノリノールの反応する水相の pH を一定に保つことである。後藤・四ツ柳⁶⁾は検液の酸度に応じて酢酸ナトリウムの添加量を変えた。一方、この研究で参考にした TURNER⁷⁾の方法では、このはん雑さを除くため、あらかじめ 8-キノリノールと酢酸ナトリウムを混合した複合溶液が用いられる。この溶液の 1 回あたりの使用量である 14 ml 中には 1 M 酢酸ナトリウムが 2 ml 含まれ pH は約 5.2 である。しかし追試した結果、検液が pH 4~7 の非常に希薄なヒドロキシアルミニウムイオンの溶液である場合を除けば、この溶液の緩衝能は必ずしも十分ではないことがわかった。そこで本法では、試薬の項で述べたように複合溶液中の酢酸緩衝

第 2 表 0.1M 塩酸添加による 8-キノリノール複合溶液の pH およびアルミニウム 1 μg あたりの吸光度の変化

0.1M 塩酸 添加量 (ml)*	pH	アルミニウム 1 μg あたりの吸光度**
0	5.20	0.0249
0.05	5.19	0.0249
0.10	5.19	0.0248
0.25	5.18	0.0249
0.50	5.18	0.0248
1.00	5.17	0.0247
2.00	5.15	0.0246
3.00	5.13	0.0244

* 8-キノリノール複合溶液 10 ml に対して.

** 1cm のセルを使用.

液の量を多くした.

第 2 表には, 10 ml の 8-キノリノール複合溶液に 0~3 ml の 0.1M 塩酸を添加したときの溶液の pH と, その条件下で測定したアルミニウム 1 μg あたりの吸光度を示した. 塩酸の添加量が増すとともに pH およびアルミニウム 1 μg あたりの吸光度が低下している. これは pH が低下するとともに 8-キノリノールが陽イオンとして水相に溶存しやすくなり, クロロホルム相への抽出率が低下するためであると考えられる. しかし, 0.1 M の塩酸を 3 ml 添加した場合でも 1 μg あたりの吸光度の変化はわずかであり, この変動による測定誤差は 2% 程度である. 0.1 M の塩酸 3 ml という量は, 全アルミニウム濃度が 1 mM の新鮮なヒドロキシアルミニウムイオンの溶液に含まれるヒドロキシアルミニウムイオンを溶解して単量体アルミニウムイオンにするのに十分な量である. したがって本法は, ヒドロキシアルミニウムイオンを酸で溶解して溶液中の全アルミニウムを定量するためにもそのまま用いることができる.

文 献

- AKITT, J. W., GREENWOOD, N. N., KHANDELWAL, B. L. and LESTER, G. D.: ^{27}Al Nuclear Magnetic Resonance Studies of the Hydrolysis and Polymerization of the Hexa-aquo-aluminium (III), Cation. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1972**, 604~610 (1972)
- 白石勝恵: ヒドロキシアルミニウムの土壤物理性改善効果に関する研究(第 1 報), 耐水性土壌団粒の形成と土壌の化学的性質におよぼす影響, 九州農試報, **20**, 257~281 (1979)
- 白石勝恵: ヒドロキシアルミニウムの土壤物理性改善効果に関する研究(第 2 報), 各種形態アルミニウム塩の添加による土壤物理性および化学的性質の変化について, 同上, **20**, 347~372 (1980)
- 白石勝恵: ヒドロキシアルミニウムの土壤物理性改善効果に関する研究(第 3 報), 土壌に対する施用効果, 同上, **22**, 203~257 (1982)
- BARNHISEL, R. and BERTSCH, P. M.: Aluminum; in *Methods of Soil Analysis. Part 2. Chemical and Microbiological Properties*, 2nd Ed., ed. PAGE, A. L., MILLER, R. H. and KEENEY, D. R., p. 275~300, American Society of Agronomy and American Society of Soil Science, Madison, Wisconsin, 1982 (1980)
- 後藤克己・四ツ柳隆夫: 多量の多核アルミニウムイオンと共存する単核アルミニウム錯体の定量, 日化, **89**, 49~53 (1968)
- TURNER, R. C.: Three Forms of Aluminium in Aqueous Systems Determined by 8-Quinolinolate Extraction Methods. *Can. J. Chem.*, **47**, 2521~2527 (1969)
- WADA, S.-I. and WADA, K.: Formation, Composition and Structure of Hydroxy-Aluminosilicate Ions. *J. Soil Sci.*, **31**, 457~467 (1980)
- WADA, S.-I. and WADA, K.: Reactions between Aluminate Ions and Orthosilicic Acid in Dilute Alkaline to Neutral Solutions, *Soil Sci.*, **132**, 267~273 (1981)
- 本島健次: オキシシン抽出光度法一核燃料ならびに原子炉材料の分析一, 分析化学, **16**, 616~623 (1967)