

土壤浸出液中硫酸根の比色定量法

星 川 玄 児

Colorimetric determination of sulfate in soil extracts.

Genji HOSHIKAWA (Laboratory of Science of Soil and Manure)

(Received September 6, 1956)

硫酸イオン定量に関する報文は莫大な数にのぼり、例えば1954年SCHOLL及び YOUNG によつて編集された文献集には3400の報文が採録されている状態⁽²⁸⁾、その定量方法も一般的な重量、容量、比色法は勿論、イオン交換樹脂による置換滴定法⁽²⁴⁾、キレート滴定法^(19,24,33,36,58,59,61)から電位差滴定法⁽¹⁾、電流滴定法⁽¹⁶⁾、高周波滴定法^(4,37)、電導度滴定法^(6,52,60)まであらゆる領域にわたっている。しかしこのように報告の多いことは一面信頼しうる良法のないことを意味し、少量の硫酸イオンを迅速に定量しうる方法に至つては困難が更に倍加されてくる。従つて最近迅速化されてきた土壤、植物体の系統的分析に於てもCa, Na, Kは炎光分析、Fe, Mn, P等は比色分析で定量されているに拘らずSは依然として重量法によつている状態である⁽⁶⁷⁾。もつとも硫酸バリウム沈澱による重量法も最近最適定量条件を確立するため顕微鏡による沈澱の結晶の形態学的研究が行われる一方^(10,43,64)、迅速化のため種種の方法^(9,21,64)が提案されてはいるが、容量法、比色法等に比較すればやはり所要時間が長く、更に硫酸イオンが少量の場合にはSEUTHE⁽⁵¹⁾の指摘している如く結果がかなり低値となる欠点がある。重量法に代るものとして現在までに土壤分析に應用されている方法としては(1) Benzidine-SO₄の沈澱をNaOH溶液に溶解後KMnO₄滴定する方法⁽¹⁴⁾、(2) Na-rhodizonateを指示薬としてBaCl₂標準液で滴定する方法⁽³¹⁾、(3) BaCrO₄-HCl溶液とSO₄²⁻を置換反応せしめて遊離するC₂O₄²⁻を沃度滴定する方法⁽⁶⁾、(4) Ba(NO₃)₂又はBaCl₂溶液で電導度滴定する方法^(17,38)、(5) 比濁法^(6,40)、(6) Ba-acetate溶液による高周波滴定⁽⁴⁾などがあり、何れも一長一短の様であるが、一般的にみて(1)の方法は滴定所要時間がかなり長く、Benzidine-SO₄は水に稍溶けるため硫酸イオン低含量の時は正確度が劣るので盲検補正を必要とし、更に溶解度を減少せしめるためには多量の有機溶媒が必要となるなどの欠点があり^(26,38)、(2)の方法については1933年以降の容量法が殆んどRhodizonate又はTetrahydroxyquinone (THQ)を指示薬とする方法になつている程ではあるが⁽¹¹⁾、試薬が非常に不安定であり^(31,48) (もつとも試験紙として安定化し液外指示薬に使用することも出来るが操作が煩雑⁽⁶⁵⁾)且滴定速度が緩慢で終点の判定が種種の考案にも拘らず^(31,41)かなり難しく^(12,41,48)、その他THQは最適範囲が狭く⁽⁴⁸⁾硫酸イオン濃度がN/10以下では不適当とされ、又多量の有機溶媒を必要とし⁽⁴⁸⁾、Rhodizonic acidでは指示薬として信頼出来ないとする報文さえある⁽⁵⁰⁾。(3)の方法は1877年HINMANが提案して以来多数の文献があり、BaCrO₄-HCl-O₄溶液に代えたり⁽⁷⁾、沃度滴定の代りに硫酸第一鉄を使用するなど^(13,30,32,49,53,56)改良されてはいるが、一体に定量条件によつてバラツキ大きく^(5,34)、5~10%の誤差を伴うとされているが⁽¹⁵⁾、この原因については種種究明されてきている^(15,34)。(4)及び(6)の方法は少量硫酸イオンに適し誤差も比較的小さく^(4,8,52,60)良法であるが特殊な機器を必要とするのが欠点である。(5)の方法は最近迅速法として広く行われているが均一な沈澱状態の維持が困難なため再現性に難があり^(12,31)、これに対する改良法もあるが多量の有機溶媒を必要とする⁽⁶⁵⁾などの他、土壤浸出液などではすべてのコロイドを除去しない限り好結果を得られないとされている⁽³¹⁾。

この様に概観したとき土壤浸出液中の少量の硫酸イオンを迅速に定量することは依然として困難な方法であるといわざるを得ず、問題は今後に残されている訳であるが、土壤分析に於て他成分の定量法が比色を主とする方向に向つている現在ではやはり硫酸イオンも比色によつて定量すれば種種の利便の伴うことは明らかである。現在報告されている比色法としては(1)H₂SとしてMethylenblue発色法⁽²³⁾、(2)Benzidine-SO₄をHClにかしでの比色法⁽²⁾、(3)Thorium Borate-amaranthとSO₄²⁻の反応で遊離したAmaranthを比色する方法⁽²⁹⁾、(4)BaCrO₄法で遊離したCrO₄²⁻を直接比色する方法^(20,25,62)、(5)CrO₄²⁻をdiphenylcarbazideで発色する方法⁽²²⁾などがあるが、筆者はこのうち多量の試料を迅速に処理出来る一方、最近有機試薬の煩用で一分分析当りのコストが高くなる傾向にあるのでこの点も考慮して特殊試薬を使用しない安価な方法として(4)を選んで、その基礎条件の再検討並に土壤浸出液への応用の可否を検討したのでその結果について報告する。

本実験を行うに当り始終御懇篤なる指導を賜つた本学玉置篤彦教授並に文献閲覧に便宜を与えられた川村信一郎

教授に厚く感謝の意を表する。

尙本研究の要旨は昭和31年7月、日本土壌肥科学会関西支部講演会で報告した。

I 基礎実験

1 試薬及び装置

i 試薬

クロム酸バリウム溶液：クロム酸カリに塩化バリウム溶液を滴下してクロム酸バリウムを沈澱せしめ、水洗後稀塩酸に溶かして稀アンモニア水で再沈澱する。之を2~3回くり返した後水洗乾燥したもの20gを5%過塩素酸1Lに溶かす。

標準硫酸溶液：硫酸カリで SO_4^{2-} 1mg/ml溶液をつくり必要に応じて希釈使用した。尙本液は重量法で標定した。

1 N 醋酸ソーダ溶液

4 N 醋酸溶液

4 N アンモニア水

以上の試薬は何れも特級品をそのまま使用し、蒸溜水は CO_2 不含の再溜水を用いた。

ii 装置

吸光度の測定には島津光電分光光度計QB-50型(1cmセル)を使用した。

2 使用波長及び定量濃度範囲の決定

加藤等⁽²⁵⁾は水銀燈を光源として使用した場合、2 cm セルで水銀輝線 $366\text{m}\mu$ では SO_4^{2-} として2~17%/mlが、 $405\text{m}\mu$ では10~120%/mlが夫々BEERの法則に従つて定量可能であるとしているが、RINGBOM⁽⁴⁷⁾及びAYRES⁽³⁾によると単一成分系の比色分析ではBEERの法則への従、不従より、むしろ適当な濃度範囲を選択して正確度の評価を行うことの方が大切であるとしているので、彼等の主張に従つて題記条件を選択することにした。標準硫酸溶液を定容時0~150% SO_4^{2-} /mlとなる如く50ml定容フラスコにとり、1 N 醋酸ソーダ溶液と4 N 醋酸溶液の混液2ml、クロム酸バリウム溶液3mlを加えて(この時のpH 1.1~4.4)2分間振盪後、過剰のクロム酸バリウムを沈澱させるため液が黄色となるまで4 N アンモニア水を滴下し5分間静置後定容としてろ過する⁽²⁵⁾。このろ液について $360\sim$

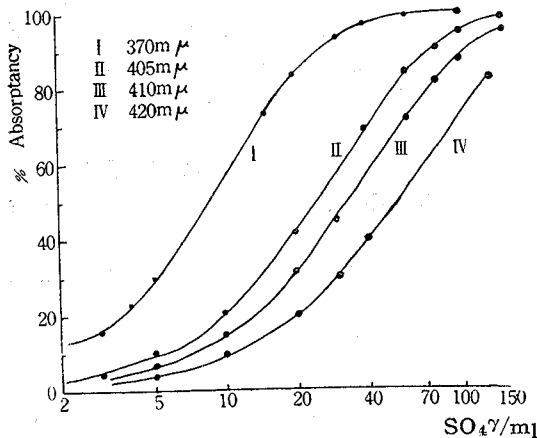


Fig. 1 % Absorbancy-log SO_4 concentration curve

$420\text{m}\mu$ の波長で透過度を測定した。この測定値を片対数方眼紙を使つて縦軸に Absorbancy %, 横軸に硫酸イオン濃度をとつてplotするとFig.1の如くなつた。

Fig.1に於て $360\sim 400\text{m}\mu$ の波長のもは $370\sim 405\text{m}\mu$ の間に入つてしまうので一応図から省略した。図に於て accuracy 最大の濃度範囲は曲線の勾配 ($dI/dc = dI/d\ln C = dI/2.303 d\log C$) 最大の部分で、曲線の inflection point 付近では殆んど直線となつて示されている。従つてこの図のみでも最適濃度範囲は決定出来るが、上式を変形して求めた次式

$$\% \text{ relative analytical error} / \% \text{ absolute photometric error} = 230 / dI / d\log C (= E)$$

から計算によつて正確に求めることが出来る (Table 1)。

Table 1に於て波長 $370\text{m}\mu$ では $4\sim 20\%$ SO_4^{2-} /ml、 $405\text{m}\mu$ では $15\sim 60\%$ SO_4^{2-} /ml、 $410\text{m}\mu$ では $20\sim 80\%$

SO_4^{2-} /ml、 $420\text{m}\mu$ では $30\sim 70\%$ SO_4^{2-} /mlで夫々accuracyが最大となるので、出来るだけ広範囲に亘つて定量可能とするためには 370 、 $410\text{m}\mu$ の波長を使用すれば $4\sim 80\%$ SO_4^{2-} /mlの範囲で最大の accuracy をもつて定量可能なることがわかる。従つて以後の実験では $4\sim 20\%$ SO_4^{2-} /mlの低濃度時は $370\text{m}\mu$ 、 $20\sim 80\%$ SO_4^{2-} /mlの高濃度の時は $410\text{m}\mu$ の波長を夫々使用することとした。尙Fig.1に於て曲線の inflectionが 63.2% absorbancy でおこつてい

Table 1 Range and accuracy

Wave length m μ	SO ₄ concn. γ/ml	E	Opt. range γ/ml	E
370	2~ 3	10.1	4~20	2.8
	3~ 4	4.8		
	4~ 5	2.8		
	5~ 20	2.8		
	20~ 25	4.5		
	25~ 30	4.5		
	30~ 40	6.9		
405	5~ 10	6.3	15~60	2.8
	10~ 15	3.4		
	15~ 60	2.8		
	60~ 80	3.8		
410	5~ 10	8.5	20~80	2.8
	10~ 15	5.1		
	15~ 20	3.2		
	20~ 80	2.8		
	80~100	3.8		
	100~120	4.6		
	120~150	5.8		
420	20~ 30	4.1	30~	2.8
	30~ 40	2.8		

E = % relative anal. error / 1% absolute photometric error
 = 230/dI/dlogC

実際に硫酸イオンが完全に置換されるならば両軸の対応値を結ぶ線は対角線となる筈であるが、370,410m μ 共に存在量より測定値の方が低値となつている。之は恐らく置換時にクロム酸イオンと硫酸イオン間に Ba と対する競合がおこつて硫酸バリウムが完全に沈澱しないためか、又はクロム酸イオンのクロム酸バリウムへの吸着に起因するものと考えられる。しかし両者の間には図の如き直線関係が存在するので、既知硫酸イオン量について検量線を求めておけば実際の定量には差支えない訳である。

4. 過剰のクロム酸バリウム沈澱時のアンモニア水添加量と沈澱完成のための放置時間

加藤等⁽²⁵⁾はアンモニア水は0.5Nまでは影響なく放置時間は5分間で充分としているが、MANOV 及びKIRK⁽²⁴⁾はアンモニア水中炭酸イオンがBaCrO₄+CO₂→BaCO₃+CrO₄の置換反応をおこし、5分間放置と30分間放置では後者が盲験のクロム酸量に於て約5倍の増加を来すとしているので、市販特級アンモニア水(ウロコ印)を使用して5~120分間放置時の影響をみたが、5~60分間では全く変化なく120分で僅かに透過率が減少した。之はクロム酸バリウムと炭酸イオンの反応の平衡恒数K=CrO₄/CO₃=0.126(100°C)⁽²⁴⁾であり、且アンモニア使用量が少量なので特級アンモニア水中の炭酸イオン量では恐らく影響が出なかつたものと思われる。尙5~120分間静置の間に透過率の増大が認められなかつたことよりみて、沈澱完成のための放置時間は5分間で充分であることが確認された。土壌分析では多数の試料を同時に併行して分析することがしばしばあるが、上記の如く放置時間に広い巾があれば操作の上に於て甚だ便利であることは言をまたない。

5 妨害イオンの影響

之についても加藤等⁽²⁵⁾の研究があるので特に土壌浸出液に関係のあるCa²⁺, Mg²⁺, Fe³⁺, Al³⁺, Mn²⁺, NO₃⁻, PO₄³⁻についてのみ追試の結果之を確認した。即ちPO₄³⁻以外のイオンは普通の土壌浸出液中に含有される程度では妨害しないと考えられるが、ただPO₄³⁻は5 γ mlで既に高値の原因となるので除去する必要がある。PO₄ 5 γ

ることより、改めてabsorbancy-濃度のグラフを書いて検討するまでもなく、この範囲ではBEERの法則に従うことは明白である。

3 クロム酸バリウムと硫酸イオンの置換

クロム酸バリウムと硫酸イオンの置換については従来も論議されているところであるが^(22,25)、本報では定量された硫酸イオン量が果して存在する硫酸イオン量をそのまま示すものであるか否かについて検討した。即ち上記と同様の操作で370,410m μ での硫酸イオン各種濃度の透過率(即ち置換遊離したクロム酸イオンの透過率)を求めて縦軸に、存在する硫酸イオンがすべて置換したと仮定した時に生ずるクロム酸イオン濃度の透過率を横軸にとつてplotすればFig. 2の如くなつた。

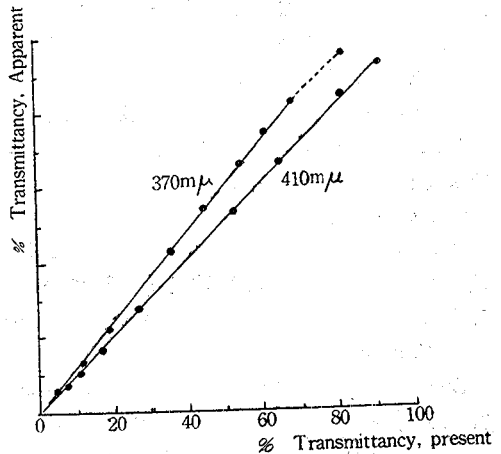


Fig.2 Relationship between actual and apparent sulfate content

/ml, SO₄ 10γ/ml, PO₄ 5γ/ml及びSO₄ 10γ/ml, PO₄ 5γ/ml及びSO₄ 10γ/mlにFeCl₃ 溶液50γ/ml添加のもの(P O₄ はNa²HPO₄として)について上記と同様の操作で吸光度を測定したところ、過剰のクロム酸バリウムを洗濯させるため4Nアンモニア水を加えてアルカリ性としたときりん酸イオンとクロム酸イオンの置換がおこつて高値の原因となる様であり、又予め除去しなくても土壤浸出液中に普通含有される5p.p.m.以下程度りのりん酸イオン⁽⁸¹⁾は50γ/ml程度のFe³⁺添加によつてその影響をさけうることを認めた。尚塩酸浸出液使用の時はアンモニア水による中和の際に塩化アンモンが出来るのでこの影響も併せてみたが、370mμ (SO₄²⁻-10γ/ml)では1gまで、410mμ (SO₄²⁻-50γ/ml)では5gまでは影響がなかつた。これ以上の量では添加量に比例して高値となつた。之は塩類共存による難溶性クロム酸バリウムの溶解度の増加によるものと考えられる。又還元性物質はクロム酸イオンを還元して低値の原因となるので存在するとき時はCl水によつて酸化した。

II 土壤浸出液に関する実験

1. 土壤中硫酸イオンの水浸出とN/1000塩酸浸出の比較

両者では浸出硫酸イオン量に殆んど差がなく且後者の方がより透明な液が得られる⁽⁸¹⁾ので本法に於てもN/1000塩酸浸出を行つた。浸出時間は2時間、使用浸出液量は土壤10gに対して25mlとした。尚この程度の塩酸濃度では後のアンモニア水添加で生じる塩化アンモン量も問題とならない。RASHEVSKAYA⁽⁶⁴⁾によると0.2N塩酸又はN塩酸で浸出する方がよいとしているが一般にはこの必要はないものと思われる。

2. 着色有機物の除去

着色有機物については重量法、比色法、比濁法ともに問題となるところで之についてはLITTLE⁽⁸¹⁾の詳細な研究がある。筆者は過マンガン酸カリ等による破壊には不備な点があり、アンモニア・アルカリ性下での過酸化水素処理は操作が複雑⁽⁸²⁾なところより、YUEN及びPOLLARDのactivated charcoalによる吸着除去法⁽⁸³⁾を検討した。

i Charcoalの精製

メルク製 charcoalに10倍量の濃塩酸を加えて3時間煮沸する操作を2回繰返した後Cl⁻反応がなくなるまで水洗、ついで200ml N NaCl 溶液で処理、ついで95%アルコールでCl⁻反応がなくなるまで洗濯後乾燥した。(以下単にcharcoalと呼ぶのはこの活性化した精製charcoalである)。

ii Charcoalによる硫酸イオン吸着の有無

Charcoalの無機イオンの吸着はNH₄-N, NO₃-N, P₂O₅, K, Ca, Mg, Mnについては報告があるが⁽⁸³⁾, SO₄については実験されていない。10γ SO₄/ml, 50γ SO₄/mlのものにcharcoalを添加して時々振盪しつつ10分間放置後ろ過したものについて吸光度を測定した結果はTable 2(1)のごとくで0.1~0.3g/25ml程度のcharcoalではSO₄の吸着は殆んど起らない。

iii Charcoalによる着色有機物吸着能力

土壤のN/1000塩酸浸出液は一般に黄色で360~420mμの波長では長波長側ほど吸光度が減少してゆく。今三種土壤のN/1000塩酸浸出液について原液の吸光度を測定すると共に前記と同様のcharcoal処理によつて吸収が如何に減少するかをみた (Table 2(2))。即ち浸出液 25ml を脱色するにはcharcoal 0.1g あれば充分であると思われる。

iv 土壤浸出液の charcoal 処理

Table 2 (1) Absorption of sulfate ion by purified activated charcoal

SO ₄ γ/ml	ml of SO ₄ soln. used	g of charcoal per 25 ml	Absorbancy	
			370mμ	410mμ
10	20γ/ml 50ml	—	0.357	
		0.1	0.362	
		0.2	0.354	
50	100γ/ml 50ml	—		0.454
		0.1		0.456
		0.2		0.446
		0.3		0.449

Table 2 (2) Decolorization of soil extracts

	(Absorbancy)					
	I		II		III	
	370mμ	410mμ	370mμ	410mμ	370mμ	410mμ
Original extracts	0.052	0.018	0.140	0.063	0.074	0.032
Decolorization by charcoal (0.1g/25ml)	0.000	0.000	0.009	0.007	0.003	0.000
" (0.2g/25ml)	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000
" (0.3g/25ml)	0.000	0.000	0.004	0.000	0.000	0.000

Table 2 (3) Comparison of sulfate values in soil extracts treated by activated charcoal with not treated

	Treatment (charcoal 0.1g/25ml)	ml of extracts	Absorbancy	
			370m μ	410m μ
I	{ None	25.0	0.534	
	{ Treat.	25.0	0.469	
II	{ None	12.5		0.831
	{ Treat.	12.5		0.824
III	{ None	25.0		0.398
	{ Treat.	25.0		0.387

が硫酸イオン測定値に及ぼす影響
以上の結果に基づいて土壌のN/1000塩酸浸出液を charcoal 0.1g/浸出液 25ml で処理したものとしな
いものについて上記の方法で硫酸イオンを定量したが (Table 2(3)), 未処理の測定値は処理の場合より明
らかに高値に出て処理の必要を示している。

III 定 量 法

以上の結果より次の定量法を決定した。

土壌20gにN/1000 塩酸50mlを添加して2時間振盪

後ろ過する。ろ液に charcoalを25mlに0.1gの割合で加えて10分間時間振盪しつゝ放置してろ過する。ろ液25mlを50 ml定容フラスコにとつて軽く煮沸, N醋酸ソーダ及4N醋酸の混合液並にクロム酸バリウム溶液 3mlを加える (この時のpH 1.1~4.4) 2分間振盪後4Nアンモニア水を振盪しつゝ滴下して完全に黄色ならしめる。5分間静置後定容としてろ過し, そのろ液の吸光度を1cmセルを使用して370又は410m μ の波長で測定し, 別に標準硫酸溶液について上記方法で求めた検量線から濃度を求める。

野田⁽³⁹⁾によると日本各地の水田, 畑29ヶ所の土壌水浸出液中 SO₄ 含量は平均0.004~0.0126%の範囲にあるので, 上記方法によつて求めると SO₄ として9.5~30.0 γ /mlとなり同一操作で充分測定可能な範囲にある。尙 80 γ SO₄ /mlをこえる土壌では浸出液量を半分に減らすか100ml定容フラスコを使用すれば殆んどの土壌について支障がないものと思われる。

IV 各種土壌浸出液の本法と重量法の比較

Table 3 Comparison of proposed method with gravimetric method

Sample	ml of extracts	This method		Gravimetry	Difference
		SO ₄ %	%		
Paddy soil 1	25.0	0.0052		0.0049	+0.0003
	2	25.0	0.0080	0.0082	-0.0002
Pond mud 1	12.5	0.0910		0.0918	-0.0008
	2	25.0	0.0198	0.0195	+0.0003
	3	25.0	0.0116	0.0116	\pm 0.0000
Paddy soil 3	25.0	0.0087		0.0083	+0.0004
	Pond mud 4	12.5	0.0520		0.0530
5		12.5	0.0634	0.0603	+0.0031
6		12.5	0.0420	0.0425	-0.0005

土壌浸出液中少量の硫酸イオンを常法の重量法で定量した結果は必ずしも当を得たものでないことは LITTLE⁽³¹⁾の示す通りであり今度の場合も重量法の結果を存在量として本法の結果との差をもつて誤差とすることは疑問と思われるので, 一応両値の差をとつて参考とするに止めた。尙重量法の値は浸出液量を試料の許す限り多量にとり更に濃度を増すため標準硫酸溶液一定量を加えて2回定量したものの平均値であり, 本法の値は3回の平均値である。

(Table 3).

V 結論並に要約

以上N/1000塩酸土壌浸出液中少量の硫酸イオンを比較的簡単に且迅速に定量しうる方法としてクロム酸バリウムで置換遊離したクロム酸イオンを直接比色する方法を試みたが, 本法は感度が稍劣るが定量可能範囲が割合広く, 又発色による比色法の如く処理後測定までの時間が可成り短いのと異なり, 放置時間が長くとも全く影響をうけないので, 多数の試料を一度に同一操作で処理することが出来, 土壌分析には便利であると考えられる。得られた結果の要約は次の如くである。

1) RINGBOM並びに AYRES の方法に従つて使用波長並に最適濃度範囲を求めたところ, 1cmセルを使用して370 m μ では4~20 γ SO₄/ml, 410m μ では20~80 γ SO₄/mlが最大のaccuracyをもつて定量可能であつた。

2) クロム酸バリウムと硫酸イオンの置換は完全にはおこらず存在量より測定値が常に低値であつたが両者間に

は比例的関係があるので定量には差支えなかつた。

3) 浸出液中着色有機物はYUEN及びPOLLARDのactivated charcoalによつて硫酸イオンを吸着されることなく除去可能であつた。使用量は浸出液25mlに対して0.1gで充分であつた。

4) 本法によつて得られた結果は概ね重量法と一致した。

参 考 文 献

- (1) AGASYAN, P. K. : *Vestnik Moskov. Univ.*, **8**, No.8 (1953) ; *C. A.*, **48**, 2521 (1954).
- (2) ANDERSON, L. : *Acta Chem. Scand.*, **7**, 689 (1953) ; *C. A.*, **49**, 97 (1955).
- (3) AYRES, G. H. : *Anal. Chem.*, **21**, 652 (1949).
- (4) BIEN, G. S. : *ibid.*, **26**, 909 (1954).
- (5) CANTINO, E. C. : *Soil Sci.*, **61**, 361 (1946).
- (6) CHESNIN, L., YIEN, C. H. : *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **15**, 149 (1950).
- (7) ELSERMANN, E., WUNDERLICH, G. : *Z. anal. Chem.*, **134**, 96 (1951).
- (8) FISCHER, R. B., CHEN, W. K. : *Anal. Chim. Acta*, **5**, 102 (1951) ; *C. A.*, **45**, 3760 (1951).
- (9) FISCHER, R. B., RHINEHAMMER, T. B. : *Anal. Chem.*, **25**, 1544 (1953).
- (10) FISCHER, R. B., RHINEHAMMER, T. B. : *ibid.*, **26**, 244 (1954).
- (11) FRITZ, J. S., FREELAND, M. Q. : *ibid.*, **26**, 1593 (1954).
- (12) FRITZ, J. S., YAMAMURA, S. S. : *ibid.*, **27**, 1461 (1955).
- (13) GEILLMANN, W., BRETSCHEIDER, G. : *Z. anal. Chem.*, **139**, 412 (1953) ; *C. A.*, **48**, 503 (1954).
- (14) HIBBARD, P. L. : *Soil Sci.*, **8**, 61 (1919).
- (15) 平野四蔵, 日原 章 : 山梨大工(1950). (山梨大図書館の好意により全文筆記の寄贈をうけた)
- (16) HITCHEN, A. : *Can. Dept. Mines and surveys, Mines Branch Topical Rept.*, No. TR-106/52, 10 pp; *C. A.*, **47**, 4247 (1952).
- (17) HOON, R. C., PATHAK, A. D. : *Indian J. Agr. Sci.*, **15**, 50 (1945) ; *C. A.*, **42**, 3114 (1948).
- (18) HORTON, A. D., THOMASON, P. F. : *Anal. Chem.*, **23**, 1859 (1951).
- (19) 飯盛喜代春 : 日化, **75**, 613 (1954).
- (20) IL'INSKAYA, A. A., KHIAEVA, S. Kh. : *Bumazh. Prom.*, **27**, No. 12, 7 (1952) ; *C. A.*, **47**, 2984 (1953).
- (21) ISAKOV, P. M., SHIPUNOVA, L. G. : *Nar ch. Bull. Leningrad Gosudarst. Univ.*, **1946**, No.13, **8** ; *C. A.*, **42**, 4496 (1948) .
- (22) 岩崎岩次, 内海 喻, 樽谷俊和 : 日化, **74**, 400 (1953).
- (23) JOHNSON, C. M., NISHITA, H. : *Anal. Chem.*, **24**, 736 (1952).
- (24) 垣花秀武 : 日化, **71**, 481 (1950).
- (25) 加藤 武, 野溝靖瑋, 新良宏一郎 : 日化 **76**, 373 (1955).
- (26) KELLER, R. E., MUNCH, R. H. : *Anal. Chem.*, **26**, 1518 (1954).
- (27) 木羽敏泰, 岸 郁子 : 分析化学第4年会要旨集, p, 36(1955)
- (28) 小玉敦信 : 化学の領域, **9**, 39 (1955).
- (29) LAMBERT J. L., YASUDA, S. K., GROIBER, M. P. : *Anal. Chem.*, **27**, 800 (1955).
- (30) LEITHE, W. : *Mikrochemie ver. Mikrochim. Acta*, **33**, 173 (1947) ; *C. A.*, **48**, 1846 (1948).
- (31) LITTLE, R. C. : *J. Sci. Food Agric.*, **4**, 336 (1953).
- (32) LUPIN, O. V. : *Chem.-Ztg.*, **68**, 128(1944) ; *C. A.*, **40**, 7458 (1946).
- (33) MANNS, T. J., RESCHOVSKY, M. U., CERTA, A. J. : *Anal. Chem.*, **24**, 908 (1952).
- (34) MANOV, G.G., KIRK, P. L. : *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **9**, 198 (1937).
- (35) 向山朝之 : ケミカルタイムズ, **No.15**, 247(1955).
- (36) MUNGER, J. R., NIPPLER, R. W., INGOLS, R. S. : *Anal. Chem.*, **22**, 1455 (1950).
- (37) MUSA, S. : *Sci. Repts. Research Inst. Tohoku Univ. Ser. A.*, **4**, 575 (1952).
- (38) 西垣直久 : 農及園, **8**, 721 (1933).
- (39) 野田昌也 : 浪大紀要B, **3**, 1 (1953).
- (40) 野田昌也, 駒井 豊 : 土壌肥科学会関西支部講演会 (1953).
- (41) OGG, C. L., WILLITS, C.O., COOPER, F. J. : *Anal. Chem.*, **20**, 83 (1948).
- (42) OHLWEILER, O. A : *Anal. Chim. Acta*, **9**, 476 (1953) ; *C. A.*, **48**, 2521 (1954).
- (43) OKADA, S., MAGARI, S. : *Anal. Chem.*, **27**,

- 1481 (1955).
- (44) 岡好良, 松尾茂樹: 日化, **74**, 618 (1953).
- (45) PLICE, M. J.: *Soil Sci.*, **33**, 213 (1932).
- (46) RASHEVSKAYA, I. M.: *Pochvovedenie*, **1954**, No.9, 72; *C. A.*, **49**, 5745 (1955).
- (47) RINGBOM, A.: *Z. anal. Chem.*, **115**, 332 (1939).
- (48) 榑田雄三: ケミカルタイムズ, **No.8**, 131 (1952).
- (49) 佐藤孝一郎, 三川礼, 高崎千鶴子: 工化, **54**, 717 (1951).
- (50) SCHROEDER, W. C.: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **5**, 403 (1933).
- (51) SEUTHE, A.: *Arch. Eisenhüttwes.*, **11**, 345 (1937/38); 三井三郎: 最新の分析化学, **No.3**, 35 (1952).
- (52) SPILLNER, F., YOIGT, U.: *Angew. Chem.*, **66**, 198 (1954); *C. A.*, **48**, 6915 (1954).
- (53) SZYPOWSKI, W.: *Roczniki Państwowego Zakładu Hig.*, **1**, 87 (1950); *C. A.*, **45**, 6779 (1951).
- (54) 高木克己: 静岡大工, **5**, 136, 140, 143 (1954).
- (55) 滝山一善, 水渡英二: 分析化学, **3**, 291 (1954).
- (56) TAMIYA, N.: *J. Japan Biochem. Soc.*, **22**, 59; *C. A.*, **45**, 1189 (1951).
- (57) TOTH, S. J., PRINCE, A. L., WALLACE, A., MIKKELSEN, D. C.: *Soil Sci.*, **66**, 459 (1948).
- (58) UENO, K.: *Anal. Chem.*, **24**, 1363 (1952).
- (59) 上野景平, 山口靖人: 分析化学, **3**, 331 (1954).
- (60) VOROBE V, N. I.: *Gidrokhim. Materialy, Akad. Nauk U. S. S. R.*, **21**, 121 (1953); *C. A.*, **48**, 10963 (1954).
- (61) WILSON, H. N., PEARSON, R. M., FITZGERALD, D. M.: *J. Appl. Chem.*, **4**, 488 (1954).
- (62) YPSILANTU, G., GRUBE, R. M.: *S. African Ind. Chemist.*, 228 (1954); *C. A.*, **49**, 5207 (1955).
- (63) YUEN, S. H., POLLARD, A. G.: *J. Sci. Food Agric.*, **4**, 503 (1953).
- (64) ZOMBORY, L., VIGH-SOMOGYI, A., PINTER, T.: *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **3**, 519 (1953); *C. A.*, **48**, 7493 (1954).

R é s u m é

Classical methods for sulfate determination are not, in general, suitable for determining readily soluble sulfates in soils. This investigation was made to find a simple and rapid method for the determination of sulfate extracted by 0.001N HCl solution.

The general procedure is as follows:

Add 50 ml of 0.001N HCl to 20⁷g of air-dried soil (passing a 2-mm sieve), shake on a 'to and fro' shaker for two hours, and filter. Then add 0.1 g of NaCl-treated HCl-purified activated charcoal (YUEN and POLLARD, 1953) for decolorizing 25 ml of filtrate. After occasionally shaking for 10 minutes, filter off the charcoal-solution mixture. Transfer 25 ml of filtrate into 50-ml volumetric flask, boil gently for a few minutes, add acetate buffer and 3ml of 2% BaCrO₄-HClO₄ solution (pH 1.1-4.4 at this time), shake for 2 minutes, and add 4N NH₄OH until the solution turns to yellow. After standing for 5 minutes, fill up, filter, and measure with spectrophotometer (1 cm-cell) at 370 mμ (4-20% SO₄/ml) or 410 mμ (20-80% SO₄/ml).

The method is applicable to soils of a wide range of sulfate contents.