



泥炭フミン酸に関する研究(第1報) :
カルボキシル基,水酸基及び分子量測定

メタデータ	言語: jpn 出版者: 室蘭工業大学 公開日: 2014-05-23 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 佐々木, 満雄, 八幡, 壽雄 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/3099

泥炭フミン酸に関する研究 (第1報)

カルボキシル基, 水酸基及び分子量測定

佐々木満雄・八幡寿雄

Studies on Peat Humic Acid I

On the Determination of Carboxyl, Hydroxyl
and Molecular Weight.

Mitsuo Sasaki and Toshio Yahata.

Abstract

The humic acid was prepared from the reed and moss peats of Hokkaido and oxidized peats by the Arnold's method. Following researches were carried out on the above samples.

(1) Carboxyl- and Hydroxyl radicals in the humic acid was determined by Ubal-dini method.

(2) Carboxyl radicals was measured by Cathion exchange reactions, which was proposed by Fuchs, viz., base exchange reaction carboxyl hydrogen ion and sodium ion.

(3) Molecular weight was determined indirectly from the value of Carboxyl- and Hydroxyl radicals graphically.

It comes to the calculation that the hydroxyl radicals in humic acids was almost the same and about 5% in the peats of different source. This result was alike with brown coal- and lignite humic acid.

The carboxyl values in humic acids was proved to be very different according to their sources or their pretreatments. The highest value was about 24% and lowest value was 13.8%. The value showed a tendency to drop by weathering.

The molecular weight was measured to be 2300 or above for humic acid in fresh reed peats, and 1300 for those in the peats pretreated by nitric acid. The molecular weight was also tend to drop by weathering.

緒 言

石炭類の成分中アルカリに溶解し鉍酸によつて沈澱する黒褐色物質を一般にフミン酸と称しているが、このものは単一な組成の物質でないために、これをフミン酸研究の対称とする場合多くの困難が伴なうものである。これがためフミン酸の精製、活性基及び分子量の定量に関しては多くの研究が発表されている。しかし在来の報告は一般に亜炭、褐炭フミン酸に関して

の研究が大部分で、泥炭フミン酸に関するものはほとんど見あたらない。著者らは北海道産低位泥炭及び高位泥炭中のフミン酸並びにその酸化処理によつて生成するフミン酸について研究を行なつた。

フミン酸の製法¹⁾に関しては数多くの方法があるが、著者らは C. L. Arnold の方法¹⁾に準拠してフミン酸を得た。

フミン酸の活性基としては—COOH, —OH, >CO, —OCH₃, —O—などの如きものが知られているが、本研究においてはカルボキシル基、及び水酸基について定量した。これらのものについての定量法も種々行なわれているが、大別すると次のようである。

- a) メチル化法²⁾
- b) Ubaldini の法³⁾
- c) 複分解法⁴⁾
- d) バリウム、カルシウム塩などより求める法⁵⁾
- e) 電位差、又は電導度滴定により求める法⁶⁾

著者らは Ubaldini の法に基づいてカルボキシル基及び水酸基を定量した。

フミン酸中でカチオン交換にあずかる活性基はカルボキシル基と水酸基であるが、特に塩化ナトリウム、塩化カルシウムなどとカチオン交換を行なつた場合、自由度の高いカルボキシル基(恐らくフミン酸分子の末端基と考えられる)とのみ交換するとする Fuchs 達の説⁷⁾に従い、H—Na 交換によるカルボキシル基の定量を行なつた。以上の実験結果を基礎としてフミン酸分子量を求め、一応の結果を得たので報告する次第である。

実 験

(1) 試料の調製

a) 試料泥炭

石狩金沢産低位泥炭、美唄産高位泥炭、釧路産低位泥炭を1ないし4カ月間風乾したもの

- 1) G. Simek: Brennstoff-Chem., 9, 381 (1928).
S. Odeir: "Die Chemie der Huminsäuren"
W. Fuchs: Brennstoff-Chem., 9, 178 (1928).
C. L. Arnold, A. Lowy and R. Thissen: Fuel, 19, 107 (1935).
S. W. Souci and F. Geis: Brennstoff-Chem., 33, 25 (1941).
- 2) W. Fuchs: Brennstoff-Chem., 10, 303 (1929).
- 3) L. Ubaldini: Ibid., 18, 273 (1937).
- 4) 小田良平: 工化誌, 33, 1149 (1930).
- 5) S. Odeir: "Die Chemie der Huminsäure"
- 6) 樋口耕三・山州敏準: 日本化学会第6年会 (1953).
- 7) F. Fischer and W. Fuchs: Brennstoff-Chem., 8, 291 (1927).
W. Fuchs: J. Phys. Chem., 49, 391 (1943).

第 1 表

	水分 (%)	灰分 (%)	フレミン酸量 (%)	備 考
石狩産低位泥炭	13.01	9.25	27.00	1 カ月 風 乾
美唄産高位泥炭	16.21	5.43	40.50	4 カ月 風 乾
釧路産低位泥炭	18.54	18.25	29.50	4 カ月 風 乾

を 30 メッシュに粉碎して使用した。試料泥炭の工業分析結果は第 1 表の通りである。

b) 塩酸処理法

著者らは Arnold らの方法に準拠して精製フミン酸を製造した。すなわち塩酸で塩酸可溶灰分を除去すると共に糖類その他を加水分解して除くために、試料 20 g に 2% 塩酸 400 cc を加え、還流冷却器をつけ空気を遮断し良く攪拌しつつ、70~80°C に 1 時間処理し、終了後濾過洗滌し、80°C にて乾燥した。次に樹脂、ロウ、脂肪などを除去する目的をもつて、上記の乾燥試料をソックスレー抽出器にて、アルコール、ベンゾール (1:1) の混合溶剤をもつて充分に抽出を行なつた。抽出後は Fischer 法により、すなわち 1% 苛性ソーダにてフミン酸を抽出し、後塩酸を加えて遊離フミン酸を遊離した。なおこの場合洗液中に Cl イオンがなくなるまで充分に水洗し、80°C 以下で空気を遮断して乾燥後、60 メッシュに粉碎して研究試料とした。

c) 硝酸処理法

前述の塩酸処理法は灰分、糖類などの除去を主目的として行なつたのに対し、本方法は泥炭を酸化して、フミン酸を生成させるのを目的としたものである。しかし本法の場合も、b) の場合と同様一部の無機物の除去、糖類などの加水分解は起つている。故に酸化処理後は、塩酸処理を除き b) と同様の方法でフミン酸を製造した。

(2) カルボキシル基及び水酸基の定量

Ubaladini³⁾ の方法に基づき、カルボキシル基、水酸基を定量し、更にフミン酸のカチオン交換反応に関する Fuchs⁷⁾ の説に従い、H-Na 交換によるカルボキシル基の量を求めた。

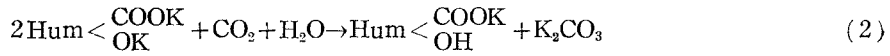
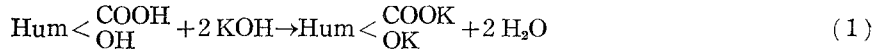
a) Ubaladini の法

60 メッシュに粉碎した試料フミン酸約 0.25 g を 100 cc の三角フラスコに精秤し、N/5 酒精カリ 25 cc を添加し、1 時間湯浴上で鹼化を行い、冷却後濾過し、残渣を 80% アルコールで充分に洗滌し、洗液は濾液に合し、フェノールフタレインを指示薬として N/10 塩酸で滴定した (第一段滴定)。

次に残渣を 80% アルコール 50 cc に浮遊せしめ、攪拌下に 25 分間炭酸ガスを通じた。終つて濾過し、残渣を 80% アルコールで充分に洗滌し、洗液は濾液に合し、メチルオレンジを

指示薬として N/10 塩酸で滴定した (第二段滴定)。

上記の反応は次の式で示す通りである。



(1), (2) の反応式に基づき, 次式よりカルボキシル基, 及び水酸基の量を求めた。

$$-\text{COOH} (\text{当量}) = \frac{10,000 S}{\{V - (v_1 - v_2)\} f}$$

$$-\text{COOH} (\%) = \frac{45}{\text{当量} (\text{COOH})} \times 100$$

$$-\text{OH} (\text{当量}) = \frac{10,000 S}{v_2 f}$$

$$-\text{OH} (\%) = \frac{17}{\text{当量} (\text{OH})} \times 100$$

但し S = 試料 (mg)

V = 空試験の滴定量 (cc)

v_1 = 第一段滴定量 (cc)

v_2 = 第二段滴定量 (cc)

f = N/10 HCl の力価

結果は第 2 表, 第 3 表に示す通りである。

第 2 表

硝酸処理フミン酸 (g)	COOH 基 (当量)	OH 基 (当量)	COOH 基 (%)	OH 基 (%)
0.2230	184	336	24.5	5.0
0.2230	187	310	24.0	5.5
0.2350	189	336	23.8	5.0
平 均	186	327	24.2	5.2
塩酸処理フミン酸 (g)	COOH 基 (当量)	OH 基 (当量)	COOH 基 (%)	OH 基 (%)
0.2403	327	327	13.5	5.2
0.2377	326	326	13.8	5.2
0.2300	313	322	14.3	5.3
平 均	322	325	13.8	5.2

(試料は石狩産低位泥炭)

第3表 Ubal dini の法によるカルボキシル基及び水酸基の定量

フミン酸の種類	COOH 基 (当量)	OH 基 (当量)	COOH 基 (%)	OH 基 (%)	備 考
石狩産塩酸処理	322	325	13.8	5.23	一カ月風乾
同 硝酸処理	186	327	24.2	5.20	同上
同 塩酸処理	177	372	25.7	5.20	一年間風乾
同 硝酸処理	175	356	25.7	4.78	同上
美根産塩酸処理	187	297	24.0	5.73	四カ月風乾
同 硝酸処理	160	327	28.1	5.20	同上
釧路産塩酸処理	172	308	26.1	5.53	同上
同 硝酸処理	155	312	29.0	5.45	同上

実験の結果、水酸基の方は試料による差異はほとんどなかつたが、カルボキシル基においては、無酸化泥炭と酸化泥炭との間では可成りの変化があることがわかつた。

b) N—Ha 交換によるカルボキシル基の定量

フミン酸が種々のカチオンとの間にイオン交換を行なうことは、F. Fischer 並びに W. Fuchs が指摘しており、その後多くの人が研究を行なつている。樋口氏⁹⁾は亜炭フミン酸に対し、塩化ナトリウム、塩化カルシウムを用いて H—Na, H—Ca 交換を行なわせ、これよりカルボキシル基を定量している。

著者らはフミン酸分子量算出の手段として、樋口氏が行なつた方法に準拠して H—Na 交換を行なつた。

フミン酸約 0.3 g を三角フラスコにとり、N/10 塩化ナトリウムを 2.5 cc 加え、還流冷却器をつけ、空気を断つて 1 時間加熱し、後濾過し、残渣を水にて充分洗滌し、洗滌は濾液に台し、N/10 苛性ソーダをもつて滴定し、次式によりカルボキシル基 (%) を求めた。

$$\text{COOH}(\%) = \frac{45 \times V \times f}{100 \times S}$$

但し V = N/10 苛性ソーダの使用量 (cc)

f = N/10 苛性ソーダの力価

S = 試料 (g)

実験結果は第 4 表に示す通りである。

実験の結果、H—Na 交換によつて求めたカルボキシル基と Ubal dini の法で求めたものとの比はおおむね 1:7~8 位であつた。

9) 樋口耕三：日本化学会第 2 年会 (1949).

第 4 表

フミン酸の種類	H—Na 交換より 求めた COOH (%)	Ubaladini の法よ り求めた COOH (%)	比	備 考
石狩産塩酸処理	2.0	13.8	1: 6.9	一カ月風乾
同 硝酸処理	3.4	24.2	1: 7.1	同上
同 塩酸処理	2.8	25.7	1: 9.2	一年間風乾
同 硝酸処理	3.3	25.7	1: 7.8	同上
美唄産塩酸処理	3.0	24.0	1: 8.0	四カ月風乾
同 硝酸処理	3.5	28.1	1: 8.0	同上
釧路産塩酸処理	2.3	26.1	1: 11.3	同上
同 硝酸処理	3.6	29.0	1: 8.0	同上

考察及び結語

(1) カルボキシル基、水酸基の定量について

実験の結果、水酸基量は原泥炭フミン酸も、硝酸酸化泥炭フミン酸も共に 5.0% 前後であった。これは褐炭、亜炭フミン酸の場合とおおむね一致した値である。すなわち炭化度、又は酸化度の増大にかかわらずおおむね一定の値をとるものであらうと推察される。これに対しカルボキシル基の場合は著しく異なつた値を示している。すなわち塩酸処理の場合、石狩産低位泥炭のみが 13.8% と低い値を示したのに対し、釧路産低位泥炭、美唄産高位泥炭では 24% 以上の値であった。但し石狩産低位泥炭でも 1 年以上風乾したものは 25% という値を示していた。

石狩産低位泥炭のみが低い値を示しているのは、他の泥炭は 4 カ月風乾したのに対し、石狩産泥炭のみは 1 カ月風乾したの故フミン酸の分子量が大であるために相対的にカルボキシル基の量が少なくてたのに対し、他の泥炭フミン酸は風乾中に緩慢な空気酸化をうけて分子が分裂し、分子量が減少し同時にカルボキシル基が増加したために、相対的にカルボキシル基の値が大きくなつたものと考えられる。このことは 1 年間風乾した試料と比較しても同様の結果を得た。

(2) フミン酸のカチオン交換によるカルボキシル基の定量について

実験の結果、カチオン交換によるカルボキシル基は、塩酸処理の場合低位泥炭フミン酸では 2.0% と小さく、それに対し緩慢なる空気酸化をうけるに従つてカルボキシル基量は増加し、硝酸酸化泥炭フミン酸では 3.3~3.6% 位に増加して、おおむね一定値をとることがわかつた。なお Ubaladini の法により得られたカルボキシル基量との比は、おおむね 1:7~8 (中には 9~11 というものもある) であつた。樋口氏⁹⁾ は亜炭フミン酸の場合 1:9 であつたと報告しているが、

この報告と比較すると、泥炭フミン酸の場合は少し小さな結果であることがわかった。

(3) 泥炭フミン酸の分子量測定について

フミン酸分子量の測定に関しては、種々な方法で報告されている。たとえば、

- a) NH_4 塩の滲透圧¹⁰⁾
- b) ニトロフミン酸アセトン溶液の沸点昇¹¹⁾
- c) $-\text{OCH}_3$ 1.5 倍から算出¹²⁾
- d) NH_4 -塩水溶液氷点降下¹³⁾
- e) NaCl -水溶液中の $\text{H}-\text{Na}$ 交換から¹⁴⁾

等々がある。しかし結果はまちまちで、1,200 から 9,000 迄種々なる値の分子量が提出されている。これはフミン酸が単一なものでなく、精製が困難であること、分子量測定法の相違によることなどの結果と思われる。

著者らは直接分子量測定を行わず、実験より得られたカルボキシル基、水酸基の量と第1図との関係より分子量を求めてみた。すなわち縦軸にフミン酸の分子量を、横軸にカルボキシル基、水酸基の%をとり、カルボキシル基1個存在する場合の分子量に対するカルボキシル基の百分率を求めた。これらの点を結んだ線がカルボキシル基1個の場合の分子量に対する理論量(%)を示している。このようにしてカルボキシル基2個、3個……の場合、水酸基4個、5個……の場合を図示したものが第1図である。

分子量の求め方は、例を石狩産泥炭の塩酸処理フミン酸にとれば、まず、カルボキシル基13.8%のところ縦軸に平行に直線を引き、曲線との交点 A, B, C, D が得られる。次に水酸基5.2%のところ同様にして A', B', C', D' が得られる。 A, B, C, D に対応する A', B', C', D' を結んだ線が分子量を示すのである。しかし第4表の比よりして、この場合カルボキシル基は7でなくてはならぬ故 $D-D'$ を結んだ線が、フミン酸の分子量を示していることになる。すなわち2300が分子量である。この場合 $D-D'$ 線が横軸に平行でなくてはならない。

同様にして石狩産硝酸酸化泥炭フミン酸の分子量は1300で、カルボキシル基は7個、水酸基は4個であることがわかった。

このようにして求めたフミン酸分子量、及びカルボキシル基、水酸基の数は第5表に示した通りである。

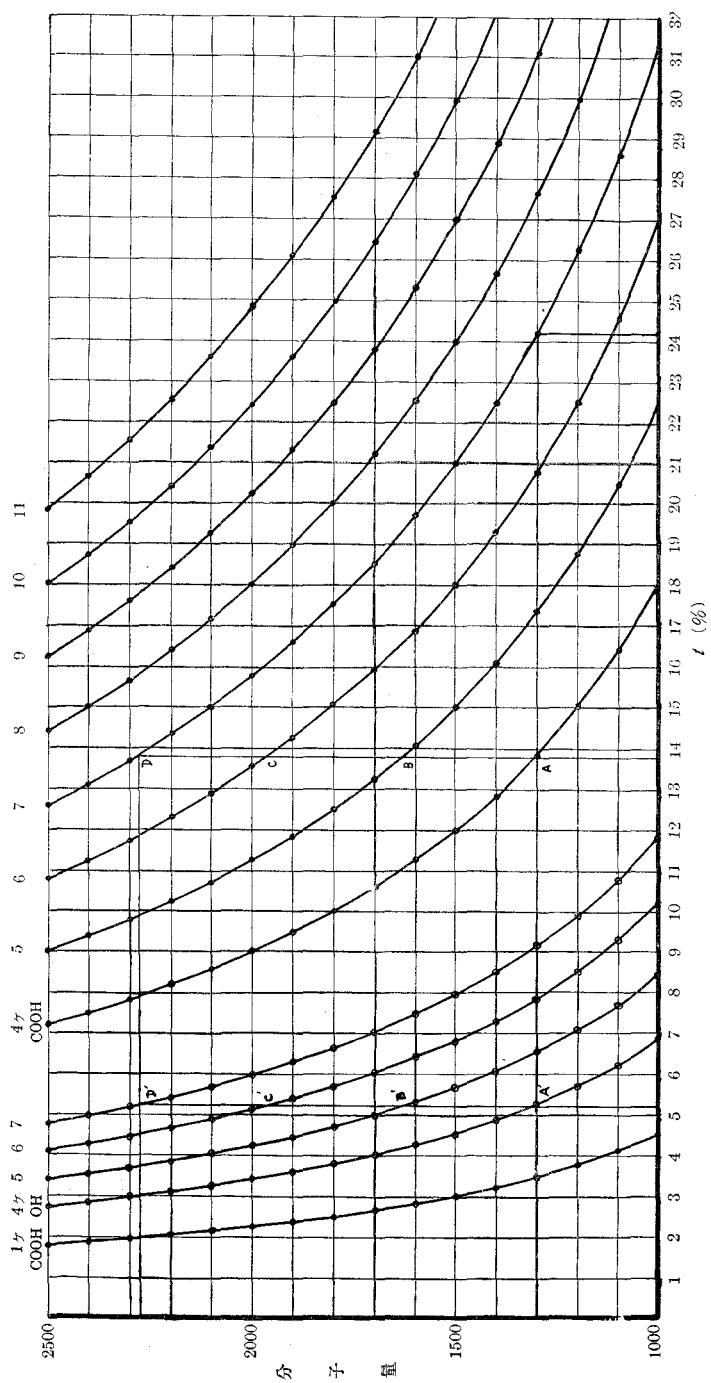
10) M. Samec and B. Pirkmaier: Kolloid 2, 51, 96 (1930).

11) W. Fuchs, W. Stengel and F. Bangert: Brennstoff-Chem., 9, 181 (1928).

12) Kürsehner: Pap. Fabr., 33, 133 (1941).

13) 村井資長: 日本化学会第2年会 (1943).

14) 樋口耕三: 燃料報告 62号 (1952).



第 1 図

第5表 フミン酸の分子量及びCOOH基, OH基の数

フミン酸の種類	分子量	COOH基の数	OH基の数	備考
石狩塩酸処理	2300	7	7	
同硝酸処理	1300	7	4	
同塩酸処理	1600	9	5	
同硝酸処理	1400	8	4	
美唄塩酸処理	1500	8	5	
同硝酸処理	1300	8	5	
釧路塩酸処理	1900	11	6	
同硝酸処理	1250	8	4	

この結果低位泥炭フミン酸の分子量は2300を少し上回つた値であると考えられる。それは泥炭を1カ月風乾したため若干緩慢なる空気酸化を受け分子量が幾分低下しておるものと思われるからである。このものを硝酸酸化した場合おおむね分子量は1/2になるようである。又4カ月風乾, 1年風乾試料の結果, 緩慢なる空気酸化によつてもかなり分子量は低下することがわかつた。なお同程度の風乾を行なつた釧路産低位泥炭と美唄高位泥炭とを比較して, 高位泥炭フミン酸の分子量は低位泥炭フミン酸よりも低い値をもつものと考えられる。

本研究はある種の泥炭について, 又特定の活性基のみについて定量した結果であるからこれをもつてすべてのフミン酸にあてはめることはできないこと勿論である。

本研究に対し御指導を賜わつた佐藤久次教授, 並びに実験に従事した半井和三, 江頭涉, 弥勤院豊の三君に対し厚く感謝の意を表するものである。

(昭和30年 日本化学会北海道支部大会発表)

(昭和32年4月30日受理)