

# 泥炭フミン酸に関する研究 (3)

滲透圧測定法による泥炭フミン酸の分子量測定

佐々木 満雄

岡 宏

(昭和38年10月5日受理)

## Studies on Peat Humic Acid. III

The Calculation of Molecular Weight of Peat Humic Acid by the Osmotic Pressure Measurements on Dimethylformamide Solution.

By Mitsuo SASAKI and Hiroshi OKA

### Abstract

This paper deals with the osmotic pressure measurements on solutions of peat humic acid, and with the calculation of its molecular weight.

As the solvent, mixture of dimethylformamide and water (9:1) was used.

The result was as follows:

The moss peat humic acid (KUSHIRO) was about 2,100, the reed peat humic acid (KUSHIRO) was about 2,400, the reed peat humic acid (ISHIKARI KANAZAWA) was about 2,500, and the coal humic acid (KUSHIRO) was about 1,200.

The above data are in nearly agreement with the molecular weight as determined by the method of chemical analysis of carboxyl and hydroxyl radicals.

### 緒 言

フミン酸の分子量測定法は、古くから多くの報告がなされている。しかしながら、いまだに決定的な方法がなく、その測定結果もまちまちで、300 から 9,000 まで種々の分子量が提出されている。このフミン酸の分子量測定法が確立されて居らず、立ち遅れている理由としては、フミン酸が単一のものでないのと、精製が困難であるということがあげられるが、さらにフミン酸をそのままの形で溶解出来る良好な有機溶剤の発見が遅れていることも、分子量測定を困難にしている一つの大きな原因となっている。従来の方法のうち、主な方法としては、フミン酸をニトロ化してニトロフミン酸のアセトン溶液の沸点上昇の測定<sup>1)</sup>、フミン酸のアモニウム塩の水溶液の氷点降下<sup>2)</sup>、アモニウム塩水溶液の滲透圧<sup>3)</sup>、拡散法<sup>4)</sup>、フミン酸の官能基を定量して  $-\text{OCH}_3$  基の 1.5 倍から算出<sup>5)</sup>、 $\text{NaCl}$  水溶液中でフミン酸中の  $\text{H}^+$  と  $\text{Na}^+$  とのイオン交換<sup>6)</sup> などがあげられる。さらに、有機溶剤を用いての分子量測定法としては、ジメチルスルホキシドを溶媒とした氷点降下法<sup>7)</sup> が報告されているが、この溶媒は強い吸湿性を有する点

が欠点である。

著者は、ジメチルホルムアミドが、泥炭フミン酸に対して良好な溶剤であることを知ったので、これを用いて、動圧法による滲透圧の測定から分子量測定を試みた。この結果と先に報告した<sup>8)</sup>、官能基定量による分子量測定の結果とを比較して、おおむね良好な結果が得られたので報告する次第である。

## 実 験

### 1. 試料の調整

試料は、北海道石狩金沢産低位泥炭を一年間風乾したものと、釧路産低位および高位泥炭を半年間風乾したものをを用いた。また、分子量測定の比較検討のために、石炭およびヒマトメラン酸を用いた。

泥炭試料は、10メッシュに粉砕し、塩酸可溶灰分と糖類およびヘミセルローズ等を除去するため、2%塩酸で70°C、1hr処理し、濾過、水洗した。その後アルカリ抽出法によりフミン酸を抽出した。抽出方法は次の様にして行った。即ち、1%カ性ソーダ20cc/試料gを用いて、60°Cで1hr抽出し、濾過後2%塩酸を加えてフミン酸を遊離した。これを濾過し、洗液に塩素イオンの認められなくなるまで十分に湯洗したのち、70°Cで減圧乾燥した。この抽出を2回繰返した試料から、樹脂、ロウ、脂肪などを除去するために、アルコール:ベンゾール(1:1)混合溶剤で、ソックスレー抽出器を用いて十分に抽出を行ない、再びアルカリ抽出法により抽出して精製フミン酸とした。

ヒマトメラン酸は次のようにして得た。即ち、石狩産泥炭フミン酸を5%カ性ソーダで70°C、6hrアルカリ処理し、塩酸で中和して濾過乾燥したものから、エチルアルコールで抽出処理した抽出物を、70°Cで減圧脱溶媒、乾燥してヒマトメラン酸試料とした。

さらに、釧路上尾幌鉱の石炭を、10%硝酸で70°C、1hr酸化して水洗、乾燥後、泥炭同様にアルカリ抽出法により抽出し、石炭再生フミン酸試料とした。

これらの試料は、測定に際し約60メッシュに粉砕して、 $P_2O_5$ 上で70°Cで一昼夜減圧乾燥して用いた。

### 2. 装置および測定方法

滲透圧の測定装置は第1図に示す如き Bull & Currie<sup>9)</sup>の滲透圧測定管の改良型を用いた。

測定方法は、まずB管を取りはずし、先端にゴムパッキングをして、その上半透膜をしわのないように充分注意してピンと張り、上から細い綿糸で固く結びつけ、この中にフミン酸のジメチルホルムアミド溶液を入れた。この半透膜に、ピンホール等の有無をテストするため別に秤瓶にジメチルホルムアミドを10ccほど入れておき、この液に膜の部分を浸けて一昼夜放置して、溶媒の方が着色していないかどうか調べ、溶質の半透膜透過を試験し、良好であるならばB管を装置にとりつけ、すり合せの部分には水銀を充し、遮断を確実にしてA管から溶

媒を注入した。またC管は毛細管になっているので表面張力や、よごれを考慮して *n*-Hexane を入れた。この装置を、 $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$  に調整した恒温水槽中に浸けて測定を行なった。測定は動圧法によった。即ち下部活栓(D)を閉じるとC管の *n*-Hexane の表面はA, Bの液面の高さの差(H)と滲透圧との差に従って上下に移動を始める。この場合次の三つの状態のいずれかになる。即ち、

$$\text{溶液比重} \times H > \text{滲透圧} \dots\dots\dots(1)$$

$$\text{溶液比重} \times H < \text{滲透圧} \dots\dots\dots(2)$$

$$\text{溶液比重} \times H = \text{滲透圧} \dots\dots\dots(3)$$

このうち(1)の場合は、C管の *n*-Hexane の液面は上へ移動し、(2)の場合は *n*-Hexane の液面は下へ移動する。(3)の場合は全く移動がおこらない。従って、(1)と(2)の場合は先端の細長いスポイトを用いて、AまたはB管の液を増減して、Hの高さを適当にとり、*n*-Hexane の面の移動の起らない(3)の様な状態の点を探せば、滲透圧に相当するHが求められるわけである。

### 3. 半透膜の調整

半透膜はセロファン紙を用いた。#200から#400

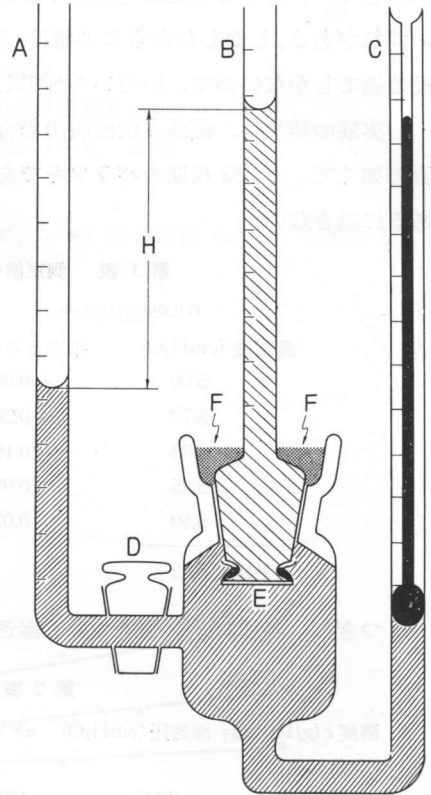
までの厚さのものを、種々の条件で処理して試験してみたところ、#300が最も良好と思われたのでこれを使用した。

セロファン紙はまず湯洗し、5% NaOHで $40^\circ\text{C}$ 、15 min 処理し、更に1 hr 沸騰水で煮沸し十分に水洗した後、アルコール:水(1:1)溶液に1日浸けたものが最も良好であった。この膜を最初ヂメチルホルムアミド(D.M.F.):水(3:7)、次に(5:5)、(7:3)、(9:1)の溶液に各々約3時間づつ順々に浸けて、溶液になじませてからB管にとりつけて測定した。溶媒はD.M.F.:水(9:1)の混合液を用いた。この理由は、純D.M.F.の場合にはセロファン紙が固化し、処理前と同じ状態であるため、装置にとりつける際、折れなどのために亀裂が入り溶質透過のおそれがあるので、9:1の混合溶媒を用いたのである。

なお、D.M.F. は市販1級試薬を $76^\circ\text{C}$ 、39 mmHgで蒸溜精製して用い、蒸溜水と9:1に混合した同じロットのものを溶媒側と溶液側とに使用して、溶媒混合による誤差を防いだ。

### 4. 測定結果

動圧法で測定の際 *n*-Hexane の液面を肉眼で読んで、上下への移動がなくても半日くらい



A, B, C: 標示測定管 D: 活栓  
E: 半透膜 F: 水銀貯槽  
第1図 滲透圧測定装置

放置して、いわゆる静圧法で液面の移動を求めると、大体測定値（水柱換算）の2~3% くらいのずれがある。しかしながらこの値は、後述の如くに  $(\pi/c)_{c \rightarrow 0}$  を求め、分子量に換算すると20前後の値でしかないので、いちいち補正しなかった。

実験の結果は、鈰路高位泥炭の場合を例にとりて、測定値のバラツキの程度を示すと第1表の如くで、 $\pm 2\%$  程度のバラツキであった。この値も分子量に換算して20 くらいの開きがあるに過ぎない。

第1表 測定値のバラツキ（鈰路高位泥炭フミン酸）

0.0384 g/100 cc		0.0922 g/100 cc	
測定値 (cmH <sub>2</sub> O)	平均とのずれ	測定値 (cmH <sub>2</sub> O)	平均とのずれ
5.60	+ 0.08	16.37	- 0.64
5.72	+ 0.20	17.14	+ 0.12
5.33	- 0.19	17.55	+ 0.54
5.45	- 0.07	16.52	- 0.49
5.50	- 0.02	17.48	+ 0.47
平均 5.52		平均 17.01	

つぎに、各種フミン酸について滲透圧を測定した結果は、第2表に示す通りである。

第2表 滲透圧測定結果

濃度 $c$ (g/100 cc)	滲透圧 (cmH <sub>2</sub> O)	$\pi/c \times 10^2$	濃度 $c$ (g/100 cc)	滲透圧 (cmH <sub>2</sub> O)	$\pi/c \times 10^2$
(鈰路低位)			(石狩低位)		
0.1000	15.58	1.558	0.1000	12.20	1.220
0.0840	11.75	1.400	0.0700	7.99	1.141
0.0604	11.89	1.304	0.0400	4.43	1.106
0.0408	5.00	1.225	0.0200	2.02	1.010
0.0273	3.05	1.110	(ヒマトメラン酸)		
(鈰路高位)			0.0570	17.80	3.122
0.0922	17.01	1.848	0.0463	14.27	3.082
0.0844	15.01	1.778	0.0380	11.78	3.100
0.0700	12.13	1.733	0.0225	6.63	2.947
0.0384	5.52	1.437	(石炭再生フミン酸)		
0.0248	3.47	1.399	0.0500	11.26	2.253
			0.0472	10.47	2.208
			0.0308	6.78	2.201
			0.0200	4.32	2.164

滲透圧と濃度および分子量との関係は、Van't Hoff の式を基として次の如き式によって表わされることが知られている。

$$\pi/c = RT \left\{ \frac{1}{M} + \frac{1}{M_1} \times \frac{d_1}{d^2} (0.5 - \mu) \times c + \frac{1}{M_1} \times \frac{d_1}{d^2} \times c^2 + \dots \right\} \quad (1)$$

近似的に

$$\lim_{c \rightarrow 0} \left( \frac{\pi}{RTc} \right) = \frac{1}{M} \quad (2)$$

$\pi$ : 滲透圧 (cmH<sub>2</sub>O)

$R$ : 気体定数

$T$ : 絶対温度

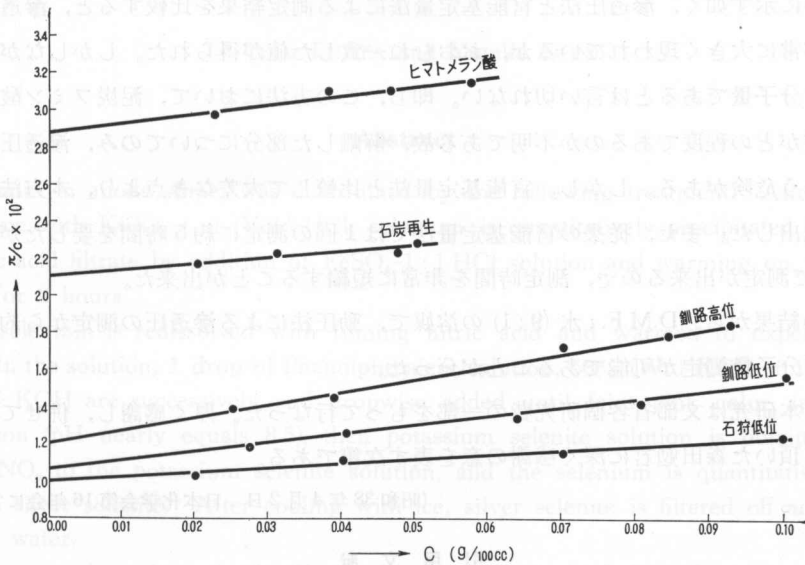
$c$ : 溶質の容積濃度

$\mu$ : 溶媒定数

$M, d$ : 溶質の分子量と比重

$M_1, d_1$ : 溶媒の分子量と比重

ここで、第2表の結果から  $\pi/c$  と  $c$  をプロットして、 $c \rightarrow 0$  の補外値  $(\pi/c)_{c \rightarrow 0}$  を求めると第2図の如くである。



第2図 c と  $\pi/c$  との関係

以上の方法によって求めた  $(\pi/c)_{c \rightarrow 0}$  から、(2) 式により各々の分子量を求め、これと先に報告<sup>8)</sup>した Ubal dini 法およびカチオン交換法等の官能基定量法から算出した分子量とを比較すると第3表の如き結果で、おおむね一致した値が得られた。

第3表 測定分子量の比較

	滲透圧法	官能基定量法
釧路産高位泥炭フミン酸	2100	2000
釧路産低位泥炭フミン酸	2400	2200
石狩産低位泥炭フミン酸	2500	2300
同上 ヒマトメラン酸	880	—
石炭再生フミン酸	1200	1100

考察および結言

従来測定方法の多くは、氷点降下、沸点上昇法等であるが、これらの方法では、分子量

500 以上のものになれば、氷点降下度や沸点上昇度が非常に小さくなって、測定が困難になるきらいがある。また、分子量 5000 以下では、滲透圧は大きく現われるので、溶液の濃度を相当に稀薄にしなければならず、微量の不純物による影響があらわれ、難点が生ずる。泥炭フミン酸は、分子量の大きさがこの中間にあるため、測定の難しさがあつた。従つて本滲透圧法では濃度を 0.1% 以下の稀薄溶液として測定を行つたが、第 1 表に示す如く、各回の測定値にも特に大きなバラツキはなく、また第 2 図に示す如く、各濃度  $c$  と  $\pi/c$  との間には直線的な関係が示され、稀薄による影響はみられなかつた。

第 3 表に示す如く、滲透圧法と官能基定量法による測定結果を比較すると、滲透圧法による値の方が常に大きく現われているが、おおむね一致した値が得られた。しかしながらこの値がそのまま分子量であるとは言い切れない。即ち、この方法において、泥炭フミン酸の溶媒に対する解離がどの程度であるのか不明である故、解離した部分についてのみ、滲透圧を測定しているという危険がある。しかし、官能基定量法と比較して大差なき点より、本方法の使用の可能性を見出した。また、従来の官能基定量法では 1 回の測定に約 5 時間を要したが、本法では約 20 分で測定が出来るので、測定時間を非常に短縮することが出来た。

以上の結果から、D.M.F.: 水 (9:1) の溶媒で、動圧法による滲透圧の測定から約 3% 以内の再現性で分子量測定が可能であることが分つた。

なお、本研究は文部省各個研究費の一部をもつて行なつた。厚く感謝し、併せて実験の御助力をして頂いた森田勉君に深く感謝の意を表す次第である。

(昭和 38 年 4 月 2 日 日本化学会第 16 年會にて発表)

#### 引用文献

- 1) W. Fuchs, W. Stengel and F. Bangert: *Brennstoff-Chem.*, **9**, 181 (1928)
- 2) 村井資長: 日本化学会第 2 年會 (1943)
- 3) M. Samec and B. Pirkmarier: *Kolloid* **2**, **51**, 96 (1930)
- 4) I. W. Scheele and L. Steinke: *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 512 (1935)
- 5) Kürsehner: *Pap. Fagr.*, **33**, 133 (1941)
- 6) 樋口耕三: 燃研報告 67 号 (1952)
- 7) 西之原稔他: 日本化学会第 15 年會 (1963)
- 8) 佐々木満雄・八幡寿雄: 室蘭工業大学研究報告, 第 2 卷, 第 3 号, 141 (1957)
- 9) H. B. Bull and B. T. Currie: *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 742 (1946)