報 文

亜硝酸イオンのザルツマン法による比色分析における 試薬濃度と反応速度の影響

井上 友昭¹

アゾ色素へ誘導する亜硝酸イオンの比色分析において、スルファニル酸又はスルファニルアミドと *N*-(1-ナフチル)エチレンジアミンの混合割合の本分析への影響及び本分析で起きているジアゾ化とカップリング反応を速度論的に検討し、これらを基に本分析への影響について考察した。本分析に広く用いられているザルツマン試薬〔スルファニル酸と *N*-(1-ナフチル)エチレンジアミンのリン酸酸性溶液〕を用いるよりもこれらの成分試薬を段階的に順次に加える方法の方が感度は 23% 向上し、また、スルファニル酸の代わりにスルファニルアミドを用いて段階的に加える方法では 41% 向上する。一方、リン酸酸性下における反応速度はジアゾ化、カップリング反応共に二次反応であり、反応速度を R 、速度定数を k 、各モル濃度を $[]$ で表すと、速度式は順に $R = k[\text{スルファニル酸又はスルファニルアミド}][\text{亜硝酸イオン}]$ 、 $R = k[\text{ジアゾニウム塩}][\text{N-(1-ナフチル)エチレンジアミン}]$ で表される。また、カップリング反応はジアゾ化よりも約 10 倍速い。

1 はじめに

亜硝酸イオンの比色分析には Griess-Romijn 法¹⁾ (スルファニル酸・ α -ナフチルアミン・酒石酸又は酢酸系)、ザルツマン法²⁾ [スルファニル酸・*N*-(1-ナフチル)エチレンジアミン (以後 NEDA と略記する)・リン酸又は酢酸系] 及びヤコブス・ホッカイザー法³⁾ (スルファニルアミド・NEDA・リン酸系) がある。後二法は前法よりも感度が高いとされている。これらの研究は 1940～1950 年代に活発になされ、以来広く環境測定などへ応用されてきた。しかし、後二法そのものについての報告例、特に反応速度定数に関する報告例は見ない。昨今、高校や大学での環境教育の一つとしてあるいは市民による環境調査として、ザルツマン法による大気中の二酸化窒素の測定は盛んに実施されている。重宝されている理由は何と言ってもその簡便さであると思われる。本比色分析は最も多く実施されている分析の一つであろう。本法への理解を深め、また、より適した条件及び方法の確認を目指して本研究をスタートした。その結果、ザルツマン法では、試料中の亜硝酸イオンの約 20% が NEDA と反応していることを見いだした⁴⁾。ザルツマン試薬のように混合溶液を用いる限りこの点を避けることはできない。ジアゾ化で完全に亜硝酸イオンが消費された後に NEDA を加えることによりこの問題は解決される⁶⁾。その方法が後述の「別添法」(図中では stepwise method としてある) である。

本報告では、① ザルツマン試薬の構成成分であるスルファニル酸と NEDA・二塩酸塩の混合割合によるアゾ色素の生成量への影響、② 前述の混合溶液を試料へ加える混合法 (図中では mixing method としてある) と、試料へまずスルファニル酸溶液を加え、ジアゾ化を終了させた後に NEDA 溶液を加えてカップリングさせる別添法とのアゾ色素の生成量の比較、③ スルファニル酸のジアゾ化及びジアゾニウム塩のカップリング反応の反応速度、④ スルファニル酸の代わりにスルファニルアミドを用いた場合の上述の ①～③ の結果を示す。なお、溶媒はリン酸酸性と酢酸酸性についてである。反応速度定数の報告は本報が初めてであるが、反応機構を解明することが目的ではなく、分析に必要な反応時間を知るためである。以上を総合的に判断して、分析条件について考察する。

2 実験方法

2・1 試薬、溶液及び機器

試薬：スルファニル酸、スルファニルアミド、NEDA・二塩酸塩、リン酸及び酢酸は市販の特級品をそのまま使用した。亜硝酸ナトリウムは特級品を 105～110℃ で数時間乾燥したものを使用した。

亜硝酸ナトリウム原液及び標準液：亜硝酸ナトリウム 150 mg を水に溶かして 1000 mL にしたものが原液、その 10 mL を更に 100 mL へ希釈したものが標準液である。したがって、原液は 2.20×10^{-3} mol/L、標準液は 2.20×10^{-4} mol/L である。

スルファニル酸・リン酸及びスルファニルアミド・リン

¹ 日本大学工学部総合教育：963-8642 福島県郡山市田村町徳定字中河原 1

Table 1 Conditions for diazotization rate

Soln. of sulfanilic acid or sulfanilamide	Water	Original soln. of NaNO ₂	Initial concentration in reaction soln.	
			sulfanilic acid or sulfanilamide	NaNO ₂
4 mL	2 mL	1 mL	$3.30 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	$3.14 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$
4	1	2	3.30×10^{-5}	6.27×10^{-4}
4	0	3	3.30×10^{-5}	9.41×10^{-4}

Table 2 Conditions for coupling reaction rate

Soln. of sulfanilic acid or sulfanilamide	St. soln. of NaNO ₂	Soln. of NEDA	Initial concentration in reaction solution	
			diazonium salt	NEDA
9 mL	2 mL	9 mL ^{a)}	$2.20 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	$1.09 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$
9	2	9 ^{b)}	2.20×10^{-5}	1.79×10^{-4}
9	2	9 ^{c)}	2.20×10^{-5}	2.75×10^{-4}

a) $2.43 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; b) $3.98 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; c) $6.10 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$

酸：スルファニル酸又はスルファニルアミド 0.01～1 g のそれぞれへ濃リン酸 3 mL を加え、水で 100 mL にした。濃度は約 $5.8 \times 10^{-4} \sim 5.8 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 、なおリン酸は 0.44 mol/L である。

NEDA・リン酸：NEDA・二塩酸塩 5～40 mg のそれぞれへ濃リン酸 3 mL を加え、水で 100 mL にした。これらは $1.9 \times 10^{-4} \sim 1.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ である。

各酢酸酸性溶液：上記各溶液の濃リン酸の代わりに、氷酢酸 5 mL を使用し、同様に調製した。酢酸の濃度は 0.87 mol/L である。

機器：島津紫外可視分光光度計 UV-1700 を用いて吸光度を測定した。

2・2 試薬濃度の影響

[混合法]：各濃度のスルファニル酸溶液又はスルファニルアミド溶液 9 mL と NEDA 溶液 9 mL を混合後、亜硝酸ナトリウム標準液 2 mL を加える。すなわちザルツマン法と同じ方法である。

[別添法]：スルファニル酸又はスルファニルアミドの各溶液 9 mL へ亜硝酸ナトリウム標準液 2 mL を加え、5 分間放置する。その後に NEDA 溶液 9 mL を加える。

混合法では亜硝酸ナトリウムを加えてから、別添法では NEDA を加えてから約 60 分間アゾ色素の吸収極大付近である 540 nm での吸光度 Ab_{540} を追跡した。溶液の組成と 15 分後の Ab_{540} との関係を用いて考察した。なお、反応温度は 20.0℃ である。

2・3 ジアゾ化及びカップリング反応の反応速度の測定

ジアゾ化：各溶液は恒温槽で、各測定器具は室温を調節することにより所定温度にした。恒温槽に浸してある 100 mL 試験管へ Table 1 に示したスルファニル酸溶液又はスル

ファニルアミド溶液と水を取り、混合した。そこへ亜硝酸ナトリウム原液をマイクロピペットで必要量加えた。急いで、^{かくはん} 攪拌混合後、分光光度計へセットしてあるセルへ反応溶液を移し、270 nm での吸光度 Ab_{270} を追跡した。この間速くても 40 秒かかった。分光光度計へは前もって恒温槽の水を循環し、セルと共に所定温度にしておいた。測定温度は 5～30℃ である。

カップリング反応：温度制御に関しては上述のジアゾ化と同じである。20℃ の恒温槽に浸してある 100 mL 試験管へ Table 2 のスルファニル酸溶液又はスルファニルアミド溶液と亜硝酸ナトリウム標準液を取り、混合後恒温槽に 5 分間放置した。ここでジアゾ化を終了させる。その後 10 分間カップリング反応測定用の恒温槽へ浸した。そこへ同恒温槽に浸してある各濃度の NEDA 溶液をマイクロピペットで加え、混合後、急いで反応溶液を分光光度計のセルへ移し、540 nm での吸光度 Ab_{540} を追跡した。測定温度は 2～20℃ である。

3 結果と考察

3・1 混合法と別添法における試薬濃度の影響⁴⁾

ザルツマン試薬はスルファニル酸が 5 g/L すなわち $2.89 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 、NEDA・二塩酸塩が 0.050 g/L すなわち $1.93 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ の 0.44 mol/L リン酸酸性の混合水溶液である。

まず反応溶液中の NEDA・二塩酸塩濃度を 0.047 g/L = $1.8 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ の一定、すなわち、カップリングの条件を一定にして、ジアゾ化時のスルファニル酸又はスルファニルアミドの濃度を変化させたときの 15 分後の Ab_{540} への影響を検討した

Fig. 1 に示したように、混合法においては、図中の A, C, E のようにスルファニル酸又はスルファニルアミドの

Fig. 1 Relation between the initial concentration of sulfanilic acid or sulfanilamide and the absorbance at 540 nm at after 15 min

Concentration of NEDA · 2HCl: 0.047 g L^{-1} ; A ~ H:

	sulfanilic acid		sulfanilamide	
	phosphoric acid	acetic acid	phosphoric acid	acetic acid
mixing method	A	C	E	G
stepwise method	B	D	F	H

濃度が濃いほど高い Ab_{540} を示している。すなわち、アゾ色素の生成量が多いことを示している。次に、別添法においては、A が B へ、C が D へ、E が F へと改善されている。ただし、スルファニルアミド・酢酸では G が H へと高濃度側で逆に悪化している。H はスルファニルアミド自身がジアゾ化時に負の作用をしていることを示している。

ザルツマン試薬に該当する Fig. 1 の右端の点で比較すると、B は A より 23% 大きく、F は A より 41% 大きい。また、B ではスルファニル酸が 1 g/L 以上で、D では同じく 0.5 g/L 以上で、F ではスルファニルアミドが 0.2 g/L 以上でそれぞれに最高の一定値を示した。

次に、スルファニル酸又はスルファニルアミド濃度を $4.5 \text{ g/L} = 2.6 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ の一定、すなわち、ジアゾ化の条件を一定にして、NEDA・二塩酸塩濃度を变化させたときの 15 分後の Ab_{540} への影響を調べた。Fig. 2 に結果を示したように、混合法である図中の A, G, E はいずれも NEDA の濃度が濃いほどアゾ色素の生成量は少ないことを示している。別添法である B, D, F では 0.025 g/L 以上の NEDA・二塩酸塩で最高の一定値を示した。

Fig. 2 Relation between the initial concentration of NEDA and the absorbance at 540 nm at after 15 min
Concentration of sulfanilic acid or sulfanilamide: 4.5 g L^{-1} ; A ~ H: same as Fig. 1.

Saltzman は混合法における NEDA 濃度が濃いほど副反応が多く起こり、アゾ色素による吸光度が減ることを述べている²⁾。本報の Fig. 2 も同じ結果であり、副反応とは恐らく反応溶液中の亜硝酸が NEDA のアミンやイミンと反応してニトロソ化合物を生成する反応であろうと思われる。すなわち、スルファニル酸と NEDA が亜硝酸を奪い合っていることになる。Fig. 1 における「スルファニル酸又はスルファニルアミドの濃度は濃いほどよい」結果は、これらの濃度が濃くなるほどこれらと反応する亜硝酸が多くなりアゾ色素が多く生成するためと考えられる。逆に NEDA の濃度が濃くなると副反応が増え、アゾ色素の生成量は減少することになる。なお、別添法においてスルファニル酸と NEDA の添加順を入れ換え、すなわち、先に NEDA を加え、その後にスルファニル酸を加えると少量のアゾ色素が生成するのみであることから NEDA と亜硝酸が反応していることは明らかである。なお、Fig. 2 の C すなわちスルファニル酸・酢酸系の混合法では NEDA 濃度の影響をほとんど受けていない。理由は不明である。

Fig. 1, 2 の別添法で示されている平らな部分においては、ジアゾ化、カップリング反応共に 100% 進行した結果であると考えられる。例えば F の場合、Fig. 1 よりスルファニルアミドの濃度は $0.25 \sim 4.5 \text{ g/L}$ と 20 倍にわたる濃度範囲であり、Fig. 2 からは $0.025 \sim 0.190 \text{ g/L}$ と 8 倍にわたる NEDA の濃度範囲であるにもかかわらず一定値であることは両反応が共に 100% 進行したと考えることが自然であろう。これらの平らな部分での吸光度を用いてアゾ色素のモル吸光係数を求めると、B, D よりスルファニル酸からの場合で 44600、F よりスルファニルアミドの場合で 51000 であった。なおグリース-ロミイン (GR) 試薬によるアゾ色

Fig. 3 Spectrum change on diazotization of sulfanilic acid at 20.0°C

Initial concentrations ; sulfanilic acid : 3.31×10^{-5} M, sodium nitrite : 9.32×10^{-4} M

素の 530 nm でのモル吸光係数は 46000 と報告されている⁷⁾.

Fig. 1 の右端の各点 (ザルツマン試薬と同濃度) における A, C, E はそれぞれ B, D, F の 18.6, 4.9, 4.3% 小さな値である. これらの値は試料中の亜硝酸イオンが副反応を起こした割合になる.

なお, スルファニル酸が 0.5 g/L 以下では濃度が小さくなるにつれて Ab_{540} も小さくなっている. これらではスルファニル酸の濃度が小さいためにジアゾ化が十分進行しなかったのではないと思われる.

分析にとり最も感度のよい方法はスルファニルアミド・リン酸系の別添法で, その濃度はスルファニルアミドが 0.25 g/L 以上, NEDA・二塩酸塩が 0.025 g/L 以上になる. 二番目に適しているものは同系の混合法で, その濃度は順に 4.5 g/L, 0.020 g/L である. スルファニル酸を用いる場合は, 別添法であればリン酸系又は酢酸系でよいが, 混合法であれば酢酸系の方がよい. なお, スルファニルアミド・酢酸系は混合法の方が別添法よりもよいが, スルファニルアミドと NEDA・二塩酸塩に低濃度を用いるなどの注意が必要である.

JIS 法 (JIS K 0102) には, 本報でいう別添法と混合法が示されている⁸⁾. JIS の別添法は 0.30~0.33 mol/L 塩酸酸性の条件であるので, 本法と直接比較はできない. しかし, JIS の混合法は本報の条件域に入っており, すなわち, Fig. 1 中の E の横軸 0.8 の点に該当する. この点では 20% の亜硝酸イオンが副反応を起こす条件である. したがって, JIS 法の発色試薬 (本報のヤホ試薬) のスルファニルアミドを現

Fig. 4 First order reaction plots of diazotization in sulfanilic acid · phosphoric acid at 20.0°C

Concentrations of nitrite ; X : 3.14×10^{-4} mol L⁻¹, Y : 6.27×10^{-4} mol L⁻¹, Z : 9.41×10^{-4} mol L⁻¹

行の約 6 倍の 4.5 g/L へ, また, NEDA・二塩酸塩を約半分の 20 mg/L への変更を勧めたい. この変更により副反応を数% に抑えることができる.

3.2 ジアゾ化及びカップリング反応速度⁵⁾

ジアゾ化とカップリング反応の反応速度の測定であるから, 2・3 で述べたように, 方法としては別添法に該当する. スルファニル酸・NEDA のリン酸系と酢酸系及びスルファニルアミド・NEDA のリン酸系の三つの系についてジアゾ化とカップリング反応の反応速度を測定した. スルファニル酸・NEDA・リン酸系について詳しく述べ, 他は結果のみを主に示す.

ジアゾ化: Table 1 は亜硝酸ナトリウム (反応溶液中では亜硝酸の状態で存在している) が過剰に存在する条件であり, その条件下での UV 吸収スペクトル変化を Fig. 3 に示した. 本図より Ab_{270} の経時変化でジアゾ化を追跡できることが分かる. 各 Ab_{270} からスルファニル酸自身の吸光度 (時間と共に減少する) と亜硝酸自身の吸光度 (実質的に一定) を差し引いて補正した. 補正後の Ab_{270} を 1 次反応プロットしたものが Fig. 4 である. Fig. 4 の直線の勾配が k_{obs} である. すなわち, ジアゾ化反応速度 R は $R = k_{\text{obs}}$ [スルファニル酸] と表される. 更に, k_{obs} と亜硝酸イオン濃度との関係を示したものが Fig. 5 であり, 本図より $k_{\text{obs}} = k[\text{NO}_2^-]$ と表される. 以上から, $R = k[\text{NO}_2^-]$ [スルファニル酸] となる. ただし, 一定濃度のリン酸下又は酢酸下という条件が付く. Table 3 に各温度の速度定数及び他の速度論的定数を示した. 一方, Fig. 6 にはアレニウスプロットしたものを示した. なお, 過塩素酸下でのアニリン

のジアゾ化について Hughes 等⁹⁾は本報とは明らかに異なる $R = k[\text{アニリン}][\text{亜硝酸}]^2$ など六つの反応速度式を示している。本報と彼らとでは酸の種類が異なり、また、反応速度も本報より桁違いに遅いことなどから比較検討はできない。

カップリング反応：Table 2 は NEDA が過剰に存在する条件であり、本反応系で有色の物質はアゾ色素のみであるので、 Ab_{540} で反応を追跡し、補正することなくデータ処理した。 Ab_{540} の 1 次反応プロットは直線となり、その勾配の

Fig. 5 Relation between k_{obs} of diazotization and the concentration of nitrite in sulfanilic acid · phosphoric acid

Temp./°C ; W : 15.0, X : 20.0, Y : 25.0, Z : 30.0

k_{obs} は NEDA 濃度に比例したので、カップリング反応速度は $R = k[\text{NEDA}][\text{ジアゾニウムイオン}]$ で表される。ただし、ジアゾ化と同様酸濃度一定の条件が付く。各温度の速度定数及び速度論的定数を Table 3 に、アレニウスプロットを Fig. 6 に示した。

速度論的考察：スルファニルアミド・酢酸系のカップリング反応を除いて、Table 3 より、20°C で比較してみるとカップリング反応はジアゾ化よりも約 10～20 倍速いことが分かる。

Fig. 6 Arrhenius plot of diazotization and coupling
B ~ H : same as Fig. 1.

Table 3 Kinetics constants

Sulfanilic acid				Sulfanilamide			
Phosphoric acid		Acetic acid		Phosphoric acid		Acetic acid	
$t/^{\circ}\text{C}$	k	$t/^{\circ}\text{C}$	k	$t/^{\circ}\text{C}$	k	$t/^{\circ}\text{C}$	k
Diazotization							
15.0	150	10.0	441	4.9	174	5.0	365
20.0	233	15.0	581	10.0	315	10.1	489
25.0	345	20.0	816	15.0	529	15.0	649
30.0	485	25.0	1150	20.0	900	20.0	750
		30.0	1402	25.0	1367		
$\Delta H^{\ddagger}$	12.9		9.1		15.8		6.6
$\Delta S^{\ddagger}$	-12		-22		0.9		-31
Coupling reaction							
5.0	3336	1.9	3900	1.9	9650	20.0	0.0184
7.3	3436	6.9	4336	5.9	10900	25.0	0.0309
10.0	3712	12.0	5647	10.8	13620	30.0	0.0534
12.7	4200	15.9	6100	15.0	15250		
15.0	4284	20.0	6633	20.0	19200		
20.0	5200						
$\Delta H^{\ddagger}$	4.1		3.6		4.8		18.3
$\Delta S^{\ddagger}$	-36		-37		-31		-12

Units of $\Delta H^{\ddagger}$, $\Delta S^{\ddagger}$ and k are kcal mol⁻¹, eu. and L mol⁻¹ min⁻¹

Fig. 7 Time-course of concentrations on mixing method in sulfanilamide · phosphoric acid at 20.0°C

Initial concentrations ; sulfanilamide : $4.5 \text{ g L}^{-1} = 2.62 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, NEDA : $0.0446 \text{ g L}^{-1} = 1.72 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, nitrite : $2.17 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$

ジアゾ化速度のみを比較してみると、スルファニル酸・リン酸系が最も遅く、他の三系では3～4倍速い。リン酸使用のザルツマン試薬の場合、亜硝酸イオンの18.6%がNEDAと反応し、一方、リン酸使用のスルファニルアミドの混合法 (Fig. 1中のE) の場合、ザルツマン法と同濃度において亜硝酸イオンの4.3%がNEDAと反応していることを前述した。スルファニルアミドはスルファニル酸よりも3.9倍速く亜硝酸と反応するので、NEDAと反応する亜硝酸の量が減ることは容易に理解できる。 $18.6/3.86 = 4.8\%$ は上の4.3% とほぼ一致することもその裏づけであろう。

一方、カップリング反応は、スルファニルアミド・酢酸系を除いて、非常に速いことが分かる。20°Cにおける活性化エンタルピー $\Delta H^\ddagger$ が4～5 kcal/molと小さく、活性化エントロピー $\Delta S^\ddagger$ も-30～-40 euと小さいので、ジアゾニウムイオンとNEDAが直接反応し、両者が結合したような活性錯合体を経由してアゾ色素を生成しているものと思われる。

混合法では、ジアゾ化とカップリング反応が同時並行的に進行し、各濃度変化は次式で表される¹⁰⁾。

Table 3に示した20°Cの値を用いて算出した各濃度の変化の例をFig. 7に示す。本図の条件では、ジアゾ化は0.3分ではほぼ終了し、カップリング反応も1.5分後には終了している。JISの混合法におけるスルファニルアミドとNEDAの濃度を用いて同様に算出すると、20°Cでの亜硝酸イオンの半減期は9.6秒、一方、アゾ色素の50%生成期間は29.4秒となる。294秒(約5分間)で99.9%のアゾ色素が生成する。したがって、現行のJIS法における反応のための放置時間20分は10分間で十分と考えられる。

ところで、スルファニルアミド・酢酸系におけるカップリング反応は他の三者よりも速度にして $10^{-5} \sim 10^{-6}$ 倍で、明らかに反応機構が異なるものと思われる。酢酸酸性下でのアニリンのジアゾ化は、次に示したようにジアゾニウムイオンが未反応のアニリンと反応し、ジアゾアミン類を生成

し、続いて転移して最終的にはアゾ色素を生成する¹¹⁾。

スルファニルアミドの場合も上に示した同様な反応が起きている可能性がある。カップリング反応速度を測定する前段階のジアゾ化では、スルファニルアミドを過剰に使用しているので、ジアゾニウムイオンが過剰のスルファニルアミドと反応している可能性は高い。中間体であるジアゾアミン類が分子間転移でNEDAと反応し、最終的には同じアゾ色素を生成しているものと推察される。

4 結 言

混合法では、ザルツマン試薬のように前もって調製しておくことにより、試料への試薬添加は1回で済む。試薬添加を1回で済ませたいときは、スルファニル酸の場合リン酸系よりも酢酸系を、スルファニルアミドの場合リン酸系を用いた方がよい。それぞれの系の最善値の相対的感度は順に1:1.15:1.35である。一方、試薬添加が2回必要な別添法ではスルファニル酸のリン酸系及び酢酸系、また、スルファニルアミドのリン酸系を勧めたい。相対的感度は順に1:1:1.15である。

ジアゾ化及びカップリング反応がそれぞれ100%進行し、生成するアゾ色素のモル吸光係数がより大きいスルファニルアミド・リン酸系の別添法が分析法としては最善である。一方、次善はスルファニルアミド・リン酸系の混合

法である。この場合、亜硝酸イオンの数%はNEDAと反応する。

謝 辞

日本大学工学部学術フロンティア推進事業「中山間地および地方都市における環境共生とそれを支える情報通信技術」(研究代表：小野沢元久)の援助を受けた。記して謝意を表します。

文 献

- 1) 日本分析化学会北海道支部編：“水の分析，第3版”，p. 214 (1981)，(化学同人)。
- 2) B. E. Saltzman : *Anal. Chem.*, **26**, 1949 (1954) ; *Anal. Chem.*, **32**, 135 (1960)。
- 3) M. B. Jacobs, S. Hochheiser : *Anal. Chem.*, **30**, 426 (1958)。
- 4) 井上友昭：第47回日本大学工学部学術研究報告会，

- 講演要旨集，p. 7 (2004)；平成16年度化学教育研究協議会東北大会，講演要旨集，p. 26 (2004)。
- 5) 井上友昭：第48回日本大学工学部学術研究報告会，講演要旨集，p. 29 (2005)；第49回日本大学工学部学術研究報告会，p. 25 (2006)；平成17年度化学教育研究協議会東北大会要旨集，p. 61 (2005)。
 - 6) B. F. Rider, M. G. Mellon : *Anal. Chem.*, **18**, 96 (1946)。
 - 7) 新良宏一郎，庄野利之，増田 勲訳：“大気汚染の測定”，p. 182 (1973)，(化学同人)；W. Leithe：“Die Analyse der Luft und ihrer Verunreinigungen in der freien Atmosphäre und am Arbeitsplatz”，(Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH.)。
 - 8) JIS K 0102, 工場排水試験方法 (2008)。
 - 9) E. D. Hughes, C. K. Ingold, J. H. Ridd : *J. Chem. Soc.*, **1958**, 58, 65, 70, 77, 82, 88。
 - 10) 大岩正芳：“反応速度計算法”，p. 121 (1962)，(朝倉書店)。
 - 11) R. B. Wagner, H. D. Zook : “*Synthetic Organic Chemistry*”，p. 764 (1961)，(John Wiley & Sons Inc)。

Influence of Reagent Concentration and Reaction Rate on Colorimetry of Nitrite Ion by Saltman Method

Tomoaki INOUE¹

¹ College of Engineering, Nihon University, 1, Nakagawara, Tokusada, Tamuramachi, Koriyama-shi, Fukushima 963-8642

(Received 6 July 2009, Accepted 5 October 2009)

Concerning the colorimetry of nitrite ion induced to azo dye, the influence of the ratio between sulfanilic acid or sulfanilamide and *N*-(1-naphthyl)ethylenediamine and the kinetics for the diazotization and coupling reaction are discussed. The sensitivity of a stepwise method is 23% higher than that using a Saltzman reagent which is mixture of sulfanilic acid, *N*-(1-naphthyl)ethylenediamine and phosphoric acid. The same sensitivity is 41% higher by using sulfanilamide instead of sulfanilic acid. The diazotization and coupling reaction are second-order reaction. That is, $R = k[\text{sulfanilic acid or sulfanilamide}][\text{nitrite ion}]$ and $R = k[\text{diazonium ion}][\text{N-(1-naphthyl)ethylenediamine}]$ respectively. The coupling reaction rate is about 10-times faster than the diazotization.

Keywords : colorimetry ; nitrite ion ; sulfanilamide ; kinetics.