空气中ニトログリコール、ニトログリセリンの定量

秋 定 辰 夫*

ニトログリコール、ニトログリセリンは加水分解によって、亜硝酸、硝酸両イオンを遊離する。これらニトロ化合物の定量のために加水分解生成物を検討して、亜硝酸イオンを定量するほうが有利であることがわかった。加水分解条件を選択し、アルカリ濃度によっては大差ないこと、加熱は高温が望ましく沸とう水浴中で加熱することがよいことなどがわかった。また、ミゼット・インピンジャーで空気中のニトログリコール、ニトログリセリンを吸収する場合の収率を求めた。

1 緒 言

火薬工業ではニトログリセリン (N_G) を多量取り扱っているが、最近、廉価であること、不凍剤であることなどのためにニトログリコール (N_G) を混合するようになり、この物が N_G に比べて蒸気圧が高いなどのために、火薬工場作業員の N_G, N_G 中毒が多発している。この作業管理のためには、正確簡便な空气中 N_G, N_G の微量定量法が必須である。

他方、 N_G, N_G をアルカリで加水分解すれば、生成物はいくつかの窒素酸化物の構成よりなることが知られ、加水分解生成物より N_G, N_G の量を定量するのに、硝酸イオンを定量する者もあり、亜硝酸イオンを定量する者もある。Komar ら¹⁾ は N_G を加水分解して $1M$ の N_G より $1.662M$ の亜硝酸を生ずるとしているが、硝酸、あるいは N_G については不明である。

そこで、著者は最も有利な加水分解条件を選択し、 N_G, N_G 分解生成物の構成を求めて、空气中 N_G, N_G 分析法を確立した。さらに、空気中の有害ガスの捕集にミゼット・インピンジャーが慣用されているが、使用法によってはロスも考えられるので、アルコール性アルカリ吸収液での吸収率も検討した。

2 実 験

2.1 試薬および装置

N_G, N_G 標準液：日本化薬厚狭作業所より純 N_G, N_G の提供を受け、数回水で洗浄し、ろ紙を通し、さらに塩化カルシウム上で2日間乾燥した。これの一定量をひょう取してアルコールに溶かし標準液とした。

エチルアルコール：特級試薬。

その他の試薬および装置（光電比色計）は前報²⁾ のものと同じものを使用した。

2.2 実験方法

N_G, N_G の加水分解生成物は希塩酸で中和し、亜硝酸定量は Rider, Mellon のジアゾ化カップリング法³⁾ に従った。すなわち、試料液に 0.5 ml のスルファニル酸液 (100 ml 中スルファニル酸 0.6 g 、濃塩酸 20 ml を含む) を加え、 $3\sim 5$ 分後に 0.5 ml の α ナフチルアミン液 (100 ml 中 α ナフチルアミン 0.6 g 、濃塩酸 1 ml を含む) と 0.5 ml の $2M$ 酢酸ナトリウムを加えて、10分後に $530\text{ m}\mu$ で空試験を対照にして比色した。硝酸定量法は前報²⁾ と同様で、加水分解中和液の適当量を 30 ml 試験管にとり、 $4M$ 塩化ナトリウム液 1 ml 、 $0.2M$ 酢酸 0.5 ml を加え、次に $0.1N$ 過マンガン酸カリウム液2滴、 $1/100$ 飽和硫酸マンガン液1滴を加え、振とう後亜鉛末約 0.5 g を加えて還元し、ろ過洗浄して、ろ液、洗液を合わせ、以後亜硝酸の定量法に従った。これで硝酸、亜硝酸の一括濃度を求め、亜硝酸濃度を差し引いて硝酸濃度を求めた。

2.3 分解条件

2.3.1 アルカリ濃度と加熱時間 2.5 mg の N_G を含む $10\sim 20\text{ ml}$ の溶液を $0.75, 1, 1.5N$ の3種水酸化ナトリウム濃度にして、 60°C で $0.5, 1, 2$ 時間加水分解し、生成物の亜硝酸を定量して Table I の結果を得た。

Table I NO_2^- recovery after the hydrolysis of N_G : NaOH concentration and time for hydrolysis, $2.5\text{ mg } N_G$ in $10\sim 20\text{ ml}$ soln. was heated at 60°C

Hydrolysis time (hr)	N μg of $\text{NO}_2^-/50\text{ } \mu\text{g } N_G$			
	NaOH concn. (N)			Mean
	0.75	1	1.5	
0.5	3.35	3.55	3.25	3.38
1.0	3.57	3.65	3.45	3.56
2.0	3.20	3.20	3.10	3.17
Mean	3.37	3.47	3.27	3.37

* 山口県立医科大学衛生学教室：山口県宇部市小串

Table I の結果より、まずアルカリ濃度による影響を見ると、3種加熱時間での平均値は、水酸化ナトリウム 0.75, 1, 1.5*N* でそれぞれ 50 μg N_G より亜硝酸性窒素 3.37, 3.47, 3.27 μg で、これら偏差はアルカリ濃度と関連あるように思われず、実験誤差以内と考えられる。水酸化ナトリウム 0.75~1.5*N* の間では、アルカリ濃度は分解生成物の亜硝酸量に影響しない。

次に、加熱時間による影響を見ると、3種アルカリ濃度での平均値は、加熱時間 0.5, 1, 2 時間でそれぞれ 50 μg N_G より亜硝酸性窒素 3.38, 3.56, 3.17 μg で、これら偏差は加熱時間と関連あるように思われず、実験誤差以内と考えられる。60°C 加熱で加熱時間 0.5~2 時間の間では、加熱時間は分解生成物の亜硝酸量に影響しない。

2.3.2 分解温度 2.5 mg の N_G を含む 10~20 ml の溶液を 1*N* 水酸化ナトリウム濃度にして、40, 60, 80, 100°C で 0.5, 2 時間加熱して加水分解し、生成物の亜硝酸を定量して Table II の結果を得た。

Table II の結果では、まず、前項の場合は 60°C 加熱では加熱時間により影響は無かったが、40, 80 あるいは 100°C 加熱でも加熱時間による影響は見られない。30 分間の加熱でじゅうぶんである。

加熱温度による影響を見ると、40, 60, 80, 100°C 30 分間加熱で、50 μg N_G より亜硝酸性窒素はそれぞれ 2.40, 3.55, 4.20, 4.23 μg と温度が上るに従って生成物中の亜硝酸は増加する傾向が見られ、80, 100°C 加熱では両者に大差はない。 N_G , N_g の加水分解は温度が高

いほど亜硝酸の生成量は多く、分析操作上、沸とう水に浸すだけなら恒温そうも不要で、100°C の加熱条件が最適である。

2.3.3 N_G , N_g の濃度による影響と分解生成物の窒素の形態 反応液中の N_G または N_g の濃度によって加水分解の平衡が変わることが考えられ、また、 N_G または N_g のいずれかにより、これらニトロ化合物の単位量からの生成亜硝酸量が異なるかもしれない。そこで、 N_G , N_g の 2.5 mg, 500, 100 μg をそれぞれ 15 ml の 1*N* 水酸化ナトリウム溶液中に含ませ、100°C で 30 分間加熱加水分解して、それらの亜硝酸、硝酸を定量し Table III の結果を得た。

Table III の結果によれば、 N_G の場合、 N_G の量が 15 ml 中 2.5 mg, 500, 100 μg と少なくなるにつれて、50 μg N_G あたり総窒素量は 5.40, 7.80, 7.90 μg と多くなっている。500 μg N_G 以下の量では大きい差はない。 N_g の場合も同様で、6.00, 7.72, 8.03 μg と多くなっている。

火薬工場空気中の N_G または N_g 濃度は、そう大きいものではなく、 N_G または N_g の濃い場合でも、よほど大量の空気を吸引しないかぎり 100 μg にも達しない。そこで、空気試料の分析値に、100 μg N_G または N_g の分解の場合の $\text{NO}_2^-/\text{N}_\text{G}$ のような比率を適用して大差あるようには考えられない。

次に、亜硝酸性窒素、硝酸性窒素の生成比を見ると、 $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$ は N_G で 5.08/2.82=1.80, N_g で 5.15/2.98=1.73 で、両者に大きい差はない。亜硝酸定量法は硝酸定量法よりも高感度、高精度であるが、さらに分解液中の亜硝酸性窒素は硝酸性窒素の約 1.8 倍であるから、 N_G , N_g の定量には分解液中の亜硝酸を定量するのが硝酸を定量するよりもはるかに有利である。

著者は前編²⁾で、亜硝酸、硝酸を一括定量する方法を述べたが、この方法の感度は亜硝酸定量法（ジアゾ化カップリング法）の感度の約 60~70% である。したがって、分解液の亜硝酸、硝酸を一括分析する方法と亜硝酸だけを分析する方法の N_G , N_g 換算感度はほぼ等しい。

Table II NO_2^- recovery after the hydrolysis of N_G : 2.5 mg N_G in 10~20 ml 1*N* NaOH soln. was heated for 30 min and 2 hrs

Hydrolysis time (hr)	N μg of NO_2^- /50 μg N_G Temperature (°C)			
	40	60	80	100
0.5	2.40	3.55	4.20	4.23
2	2.20	3.20	4.20	4.21

Table III NO_2^- , NO_3^- recovery after the hydrolysis of N_G and N_g

N_G , N_g conc. ($\mu\text{g}/15\text{ml}$)	N μg of NO_2^- or NO_3^- /50 μg N_G or N_g							
	N_G				N_g			
	NO_2^-	NO_3^-	total	theoretical val.	NO_2^-	NO_3^-	total	theoretical val.
2500	4.23	1.17	5.40	9.21	4.40	1.60	6.00	9.25
500	5.23	2.57	7.80		5.02	2.70	7.72	
100	5.08	2.82	7.90		5.15	2.98	8.03	

N_G or N_g 2,500~100 μg 1*N* NaOH soln. was heated at 100°C for 30 min.

しかし、分析値の精度、分析操作法の簡易煩雑さにおいて、シアゾ化カップリング法で亜硝酸だけを定量するのが有利である。

N_G 100 μg を加水分解して、 N_G 50 μg あたり 5.08 μg の亜硝酸性窒素が得られたから、分析によって得た亜硝酸性窒素量に $50/5.08=9.83$ を乗じてやれば N_G の量が求まる。 N_G では 9.71 を乗じてやればよい。元来この N_G 、 N_G 両者は加水分解について大差はないと考えられ、実験誤差により、乗すべき係数に開きができたものであろう。したがって、両者の平均値 9.77 を乗じてもよい。分析結果からだけでは、 N_G か N_G かを決めたり、両者の比率を求めたりすることはできない。

2.4 ミゼット・インピンジャーで試料空気を吸引する場合の収率

空気中の有害成分を捕集するに、吸収液中に空気を吸引する方法はよく用いられる。手回しの吸引ポンプを用いるミゼット・インピンジャー法で、1*N* 水酸化ナトリウム、20%アルコール溶液を吸収液として、ニトログリコール蒸気を吸引して、吸収収率を求め、Fig. 1 の結果を得た。収率を求める方法は連管法⁴⁾によった。なお、吸引速度は 3 l/min とした。

この結果によれば、一般に収率はかなり低く、空気中の N_G 濃度が低くなるほど、収率は低下するようである。現場空気を吸引する場合、吸収ビンに 2 本直列に連結してロスを小さくすることが望ましく、簡単には 1 本の吸収ビンで吸引し、この図の結果から補正係数を乗じてよい。

Fig. 1 N_G absorption recovery with midgett impinger

3 妨 害

火薬工場ではグリセリン、グリコールまたはトルオール、綿を硝化する作業があり、空気中に硝酸ミスト、 NO_2 がかなり含まれている。この分析法では、硝酸ミスト、 NO_2 以外の妨害成分は考えられない。この両者の妨害を防ぐには、塩化カルシウム管の両端に石灰石小粒、その中間に塩酸オルト・トリジン液中で乾燥したケイ石（不活性担体）小粒を詰め、吸収ビンの前に連結すればよい。

4 分析操作法

4.1 試 薬

亜硝酸性窒素標準液：特級亜硝酸ナトリウム 500 mg を水に溶かして 1 l とし、0.01*N* 過マンガン酸カリウム、0.01*N* シュウ酸で滴定して力価を求め、1 ml 中亜硝酸性窒素 100 μg を含むように希釈する。この原液を適当に希釈して標準液を作る。

スルファニル酸試液：0.6 g のスルファニル酸を温水に溶かし、冷後 20 ml の塩酸を加え、水で 100 ml にする。

α ナフチルアミン試液：0.6 g の α ナフチルアミン塩酸塩と 1 ml の塩酸を水で希釈して 100 ml にする。

2*M* クエン酸ナトリウム：52 g のクエン酸ナトリウムを水に溶かして 100 ml にする。

吸収液：40 g の水酸化ナトリウムを水に溶かし、さらに 200 ml のアルコールを加え、水を加えて 1 l にする。

約 3*N* 塩酸：塩酸を水で 4 倍に希釈する。

4.2 操 作

ミゼット・インピンジャー（吸収びん）に吸収液 5 ml を入れ、試料空気約 3 l を吸引する。空気中に硝酸ミストまたは NO_2 が考えられる場合は、前記石灰石、オルト・トリジン管を吸収ビンの前に連結する。

吸引が終了したならば、吸収液を 10, 15, 20 ml 刻線付き 30 ml 試験管に移し、1 ml の吸収液で洗って試験管中に合わせる。沸とう水浴中で 30 分間加熱し、冷後 3*N* 塩酸 2 ml を加えて中和し、スルファニル酸試液 0.5 ml を加えて振る。3～5 分後に α ナフチルアミン試液 0.5 ml、2*M* 酢酸ナトリウム 0.5 ml を加えて振り、水で一定量とする。10 分後 530 m μ 空試験を対照にして比色する。

前もって作っていた検量線より亜硝酸性窒素量を求め、これに 9.77 を乗じて N_G または N_G 量を計算する。

終りに、ご校閲を賜った山口医大衛生学教室に園初夫教授、試料を提供してくださった日本化薬厚狭作業所研究課横川六雄課長に深謝する。

文 献

- 1) N. P. Komar, P. E. Lyubimov, V. A. Minakov: *J. Applied Chem. U. S. S. R.*, **7**, 429 (1934); *Chem. Abstr.*, **29**, 1748 (1935).
- 2) 秋定辰夫: 本誌, 投稿中.
- 3) B. F. Rider, M. G. Mellon: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **18**, 96 (1946).
- 4) 秋定辰夫: 山口医大産研年報, **9**, 35 (1962).

☆

Determination of nitroglycol and nitroglycerin in air. Tatuo AKISADA (Department of Hygiene, Yamaguchi Medical School, Ube)
Nitroglycol and nitroglycerin liberate both

nitrous and nitric ions by the alkali hydrolysis. The investigation on the hydrolytic products to use them for the determination of the nitro compounds revealed that the estimation of nitrous ion was more advantageous than that of nitric ion.

The concentration of alkali had no great influence on the result of hydrolysis and the heating on a boiling water bath was desirable for obtaining good results. The amount of nitroglycol or nitroglycerin is obtained by multiplying the amount of nitrous nitrogen by 9.77. The absorption recovery by the midget impinger was low and a correction was necessary.

(Received Nov. 19, 1962)

酸化エチレンと *n*-ブタノールから合成されるエチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテルのガスクロマトグラフ分析

加藤 力太郎, 菊池 康夫, 上田 進一*

酸化エチレンと *n*-ブタノールからエチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテルを合成する際の反応液の分析をガスクロマトグラフィーにより行なった。カラム分配液は反応液中の低沸点成分に DC-703 シリコン油: テトラエチレングリコールジメチルエーテル (18:1 重量比) の混合液を, 高沸点成分に DC-703 シリコン油を使用した。

反応生成物はエチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル以外にジエチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル, トリエチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテルならびに原料不純分より生成するグリコール類などであった。

水素をキャリアーガスとした場合のエチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテルを基準とした二, 三の成分の面積補正係数を最小自乗法で求めた。また, 4 種の分配液でグリコールエーテル類の相対保持値を算出した。配合液による分析精度は $\pm 1.0\%$ 以内である。

1 緒 言

酸化エチレンとアルコールの反応¹⁾を加圧下で行ない, エチレングリコールモノアルキルエーテルを製造する方法²⁾は 1934 年にすでに工業化³⁾されている。分析法としてはエチレングリコールモノアルキルエーテルを化学的に酸化する方法⁴⁾もあるが, 本報告ではアルコールとして *n*-ブタノールを用いた合成液をガスクロマトグラフにより分離定量することを目的とした。

2 装 置

実験に使用した装置はコタキ Super Fractioner

Model GU-21 および島津 GC-II A 型である。

3 実 験

実験の記述に先だって, 文中に使用する略語を示す (Table I)。

3.1 分配液の選択

分離検討用試料として水, BA, BC および BK の 4 成分混合液を調製し DCS-703, DOP, PEG-1500 および DEHS の各分配液でクロマトグラムを描き, 各成分の BC を基準にした相対保持値を計算し, それぞれの沸点との関係をグラフにプロットした (Fig. 1)。その結果から, DCS-703 においては他の分配液に比較して各成分の相対保持値と沸点との間にほぼ直線的関係が認めら

* 大日本セルロイド株式会社中央研究所: 埼玉県入間郡大井村大字鶴岡