微量亜硝酸の抽出比色定量

西村雅吉, 松永勝彦, 松田勝美*

(1970 年 2 月 7 日受理)

1 緒 言

亜硝酸は Griess-Romijn 試薬,あるい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 (BR) 試薬¹⁾²⁾ と反応して赤色のアゾ色素を生成する. この反応を利用して亜硝酸は感度よく比色定量される. しかしながら, 湖水³⁾ や海水中の亜硝酸の場合のように, さらに感度の上昇が要望されている.

Zeller は塩析効果を利用して, この赤色アゾ色素を *n*-ブタノールへ抽出する方法を報告し³⁾, 和田らはアゾ色素の陽イオン交換樹脂による濃縮を発表している⁴⁾.

著者らは, 亜硝酸と BR 試薬で生成したアゾ色素が正に荷電していることに注目し, 負の電荷をもつドデシルベンゼンスルホン酸イオン (以下 DBS と略記) の添加により四塩化炭素への抽出を試み, 種々実験条件を検討した結果, 1cm セルの使用において $0.03 \mu\text{g-at/l}$ までの亜硝酸態窒素を精度よく定量できた.

2 実験操作

2.1 試 薬

亜硝酸イオン溶液: 亜硝酸ナトリウム 3.450 g を水に溶かして 500 ml とする. この溶液 1 ml は 0.1000 mg-at の亜硝酸態窒素を含む.

スルファニルアミド塩酸溶液: スルファニルアミド 1.0 g を $1.2M$ の塩酸 100 ml に溶かす.

N-1-ナフチルエチレンジアミン溶液: *N*-1-ナフチルエチレンジアミンジハイドロクロライド 0.1 g を水 100 ml に溶かす.

DBS 溶液: 東京化成製, 純度 95% のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.15 g を水 500 ml に溶かす.

濾紙: 東洋濾紙, No. 5A.

2.2 装 置

分光光度計: 日立分光光度計 139 型, 1cm セル.
振り混ぜ機: イワキ万能シェーカー KM 型.

3 定量操作

試料溶液 50 ml を分液漏斗にとり, スルファニルアミド塩酸溶液を 1 ml 加え, 2~8 分間の間に *N*-1-ナフチ

ルエチレンジアミン溶液を 1 ml 添加する. 10 分間放置後, 四塩化炭素を 5 ml 加え, ついで DBS 溶液を 1 ml 加える. 3 分間振とう後, 有機層を分離して濾紙で濾過し, 1cm セルを使用して波長 $525 \text{ m}\mu$ で吸光度を測定する.

4 定量条件の検討

4.1 抽出回数

$0.5 \mu\text{g-at/l}$ の亜硝酸態窒素溶液を用い, 四塩化炭素 5 ml で 1 回目の抽出を行ない, 分離後, 水層に, さらに 5 ml の四塩化炭素を加えて 2 回目の抽出を行なう. 以後同様に 3 回, 4 回と検討したが, 5 ml 1 回の抽出で完全であることがわかった.

4.2 pH の影響

以下の条件の検討には, 0.5 と $0.25 \mu\text{g-at/l}$ の亜硝酸態窒素溶液を用いた. 塩酸, または水酸化ナトリウムで pH の異なる種々の溶液を調整し, 3 に従って発色, 抽出を行なって, 溶液の pH と吸光度の関係を調べた. 溶液の pH が, $1.0 \sim 2.0$ の範囲で四塩化炭素層について一定の吸光度が得られた. この pH 範囲は発色したアゾ色素の水溶液における安定な pH 範囲²⁾と一致している. 3 の操作に従えば, 溶液の pH は 1.6 になる.

4.3 DBS 溶液の添加量の影響

添加量 $0.7 \sim 1.5 \text{ ml}$ の範囲で一定の吸光値が得られた.

4.4 振とう時間の影響

1 分間に 160 回の振とう回数で, 振とう時間 2~10 分の間で一定の吸光値が得られた.

4.5 アゾ色素の安定性

アゾ色素の吸光度は, 水層あるいは四塩化炭素層を問わず, 生成後 2 時間までは一定であった.

4.6 精度ならびに検量線

$0.25 \mu\text{g-at/l}$ の亜硝酸態窒素濃度で, この方法により 5 回のくりかえし実験を行ない, その標準偏差は $\pm 0.004 \mu\text{g-at/l}$ であった. 抽出操作を行なったときと, 行なわなかったときの検量線を Fig. 1 に示す.

5 結 語

以上のように抽出濃縮により感度を高めることができ

* 北海道大学工学部化学科・函館市港町

Fig. 1 Working curves for nitrite

1 cm cell; —○— at 525 mμ with extraction;
—●— at 543 mμ, without extraction

抽出は完全であり、また水層あるいは四塩化炭素層ともに検量線は直線であるのかかわらず、水層、溶媒層の容量比に対して吸光度としての見かけ上は 65% の濃縮率にとどまった。赤色アゾ色素の水層での吸収極大は 543 mμ にあり、四塩化炭素中では 525 mμ であった。極大波長の移行は、また海水のように、濃い塩類の共存によっても影響される。以上の点はまだ機構的に解明されていないが、この方法は淡水中のきわめて微量の亜硝酸の定量、あるいは硝酸を還元して亜硝酸として測定する場合の微量の硝酸の定量に有効である。海水への適用を検討中である。

(昭和 43 年 10 月、本会第 17 年会において講演)

文 献

- 1) M. B. Shinn : *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **13**, 33 (1941).
- 2) K. Bendschneider, R. J. Robinson : *J. Marine Res.*, **11**, 87 (1952).
- 3) H. D. Zeller : *Analyst*, **80**, 632 (1955).
- 4) 和田英太郎, 服部明彦 : 日本化学会第 22 年会講演要旨集, II, p. 1189 (1969).

☆

Spectrophotometric determination of trace amount of nitrite by extraction. Masakichi NISHIMURA, Katsuhiko MATSUNAGA and Katsumi MATSUDA (Department of Chemistry, Faculty of Fisheries, Hokkaido University, Minato-cho, Hakodate-shi)

One of the most widely used colorimetric methods for the determination of nitrite is the one involving formation of a red azo-dye.

It has been found by the authors that the azo-dye, having positive charge, is quantitatively extracted into carbon tetrachloride by coupling with the negatively charged ion of alkylbenzenesulfonate. Thus, the sensitivity becomes several times higher in this method than in the ordinary method.

To a 50 ml sample solution are added 1 ml of 1% sulfanilamide in 1.2M hydrochloric acid solution and 1 ml of 0.1% *N*-1-naphthylethylenediamine dihydrochloride aqueous solution. After 10 min, 5 ml of carbon tetrachloride and 1 ml of 0.03% dodecylbenzenesulfonate aqueous solution are added. The azo-dye is extracted by shaking for 3 min, and the absorbance is measured at 525 mμ.

This method is applied to the determination of trace amount of nitrite in fresh water.

(Received Feb. 7, 1970)