料を溶解するとき 40 分間以内で溶解が終れば窒素定量値の低下を見なかった。

終りに本研究をおこなうに当り御教示を賜りました工学院大学厚木勝基先生, 東京大学平野四蔵先生, 東京都立大学荒木峻先生, ならびに実験に御助力下さった石井栄善, 増尾節子両氏に深く感謝します。

(昭和 34 年 4 月, 日本化学会第 12 年会で発表)

文 献

- 1) F. Bowman, W. W. Scott : *Ind. Eng. Chem.*, **7**, 766 (1915).
- 2) E. Knecht, E. Hibbert : "*New Reduction Methods in Volumetric Analysis*", 26 (1925), (Longmans, London).
- 3) C. Dorée : "*The Methods of Cellulose Chemistry*", 232 (1933), (Chapman, London).
- 4) I. M. Kolthoff, E. B. Sandell, B. Moskovitz : *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 1454 (1933).
- 5) 村上徹朗 : 本誌, **7**, 304 (1958).
- 6) M. I. Fauth, H. Stulcup : *Anal. Chem.*, **30**, 1670 (1958).
- 7) I. M. Kolthoff, R. Belcher : "*Volumetric Analysis*", Vol. 3, 609 (1957), (Interscience Publ., New York).
- 8) W. D. Treadwell, H. Vontobel : *Helv. Chim. Acta*, **20**, 573 (1937).
- 9) R. Leclercq, J. Mathé : *Bull. soc. chim. Belges*, **60**, 296 (1951).
- 10) J. Mitchell et al. : "*Organic Analysis*", Vol. 2, 106 (1954), (Interscience Publ., New York).
- 11) B. N. Mitra, M. Srinivasan : *J. Ind. Chem. Soc.*, **21**, 397 (1944); *C. A.*, **39**, 4487 (1945).
- 12) H. Staudinger, M. Sorkin : *Ber.*, **70**, 1993 (1937).
- 13) C. L. Johnson : *Anal. Chem.*, **25**, 1276 (1953).
- 14) W. W. Scott, N. H. Furman : "*Standard Methods of Chemical Analysis*", 2218 (1939),

(Van Nostrand, New York).

15) 村上徹朗 : 本誌, **8**, 257 (1959).

16) L. Szebellédy : *Z. anal. Chem.*, **73**, 145 (1928).

17) 村上徹朗 : 本誌, **7**, 761 (1958).

Rapid determination of nitrogen in nitrocellulose and nitric acid by titration with ferrous sulphate. (Studies on the determination of nitrogen in nitrocellulose and nitric acid. VI.) Tetsuro MURAKAMI (Faculty of Industrial Chemistry, Kogakuin University)

Rapid determination of nitrogen in nitrocellulose and nitric acid by Bowman's method (*Ind. Eng. Chem.*, **7**, 766, 1915) has been investigated.

Nitrate dissolved in sulfuric acid was titrated with ferrous sulphate while cooling with ice water. The rate of titration with ferrous sulphate solution was maintained below 2 milliliter per minute so as to keep the temperature of the solution below 10°C during the titration. It was found that nitric acid in an acid mixture containing nitrogen peroxide could be determined accurately, but a correction must be made for the amount of nitrogen peroxide contained.

In the case of determining nitrocellulose, the recommendable rapid method for dissolution and analysis of the sample was as follows: After dissolution of the sample in 20 milliliters of acetone, water was added dropwise to the solution, and acetone in the solution was removed by vaporization. Powder sample thus obtained was dissolved in sulphuric acid (below 10°C) and titrated with ferrous sulphate as described above. By the present method, nitrogen in nitrocellulose was determined in 40~50 minutes with a result being in sufficiently good agreement with that obtained by Lunge nitrometer method.

(Received July 16, 1959)

ケルダール分解液の直接比色による有機窒素定量

笠 木 求, 伊 藤 正之*

一般に広くおこなわれているケルダール窒素定量方法は, 試料の分解, アンモニアの蒸留, 滴定の三操作からなっている。われわれは, この蒸留操作をおこなわず分解液中のアンモニアを直接比色定量する分析方法を研究し, ミクロ量の有機化合物に対して実験をおこない, 精度, 正確さ, 迅速性ともに良好な結果を得た。比色操作は, ピリジン-ピラゾロン試薬法により光電比色計で 460 mμ のフィルターを用い, 次のような検討結果を得た。

- (i) 分解液の中和は, 酢酸ナトリウムで容易に pH を一定にできる。
- (ii) 分解剤の水銀塩およびセレンは呈色に一定の影響をあたえる。
- (iii) 超微量および極微量の窒素定量方法としても良好である。
- (iv) 分析所要時間は試料分解に 20 分, 比色操作に 15 分程度である。

* 防衛大学校化学教室: 横須賀市小原台

1 緒 言

現行のケルダール窒素定量方法は、試料の分解、アンモニアの蒸留、滴定の三操作からなっている。

われわれは分析の簡易迅速化を目的として、蒸留操作をおこなわず、分解液中のアンモニアを直接比色定量する方法を研究した。現在までもケルダール窒素定量方法で蒸留操作をおこなわない方法に関して二、三の報告¹⁾²⁾があるが、これは分解液を直接滴定する方法で精度はあまりよくないようである。

また、アンモニアの比色定量には、ネスラー試薬を用いる方法³⁾⁴⁾があるが、試薬の調製に困難をとめない、試薬自体も日々変化するので発色条件を厳密にしても分析値の変動がはげしいとされている。ところで最近シアンの比色定量法に用いられるピリジン-ピラゾロン法が、アンモニアの比色定量方法としても可能であることを Kruse⁵⁾が発見し、廃水中のアンモニアを定量しており、同じくこの方法で鎌田⁶⁾、Leer⁷⁾らが鉄鋼中の窒素を定量している。

われわれは、この比色法を用いて、本研究をおこなったのである。

2 実 験

2.1 定量方法の概要

試料数 mg を分解剤とともにマイクロケルダールフラスコに入れ、さらに濃硫酸を加え、加熱分解し、分解液を 1000 ml に希釈し、そのなかから 20 ml をとり酢酸ナトリウムで中和し、クロラミン T を加え、さらにピリジン-ピラゾロン試薬を加えて紅色に発色させ、それを四塩化炭素で抽出し、黄色四塩化炭素溶液として光電比色計で定量をおこなう操作手順を定め、この定量方法について種々の条件を検討した。

2.2 試 薬

(イ) 分解剤：犬印特級の硫酸カリウム、硫酸第二水銀およびセレンを 32 : 5 : 1 に混合して、メノウ乳鉢で指頭に感じない程度に微粉碎したものをを用いた。

(ロ) 濃硫酸：市販特級品。

(ハ) 0.4*N* 酢酸ナトリウム溶液：純正化学特級品で調製。

(ニ) 1% クロラミン T 溶液：東京化成の製品で調製。

(ホ) ピリジン-ピラゾロン試薬：E. Merck のピラゾロンで 0.2% ピラゾロン水溶液を調製し、同じように E. Merck のビスピラゾロンで 0.10% ビスピラゾロンピリジン溶液を調製して、前者を 25 ml、後者を 4 ml、使用

直前に混合する。

(ヘ) 四塩化炭素：犬印一級品。

2.3 装 置

比色には平間光電比色計 II 型で、付属の 460 m μ のフィルター、10 mm のキュベットを使用した。

また、とくに吸収曲線の測定には、日立製 EPU 2 型分光光度計を使用した。

2.4 フィルターの選定

標準アンモニア溶液を用いて、マイクロケルダールフラスコ中で分解剤 2 g および濃硫酸 4 ml とともに加熱分解し、1000 ml に希釈して窒素 18.8 γ /20 ml の濃度とし、上記の比色操作をおこなって得た黄色四塩化炭素溶液の吸収曲線を測定したところ Fig. 1 のとおり、455 m μ の波長で最大吸光度を示した。

それで今後の比色には光電比色計付属の 460 m μ のフィルターを用いることとした。

Fig. 1 Absorption spectra of nitrogen by pyridine-pyrazolone method

2.5 呈色の安定性

四塩化炭素で抽出した黄色溶液を、懸濁水を除去するために綿栓を通してろ過し、キュベットにとり呈色の安定性を調べた結果、Table I のように非常に良好な結果を得た。

Table I Effect of standing time on absorbance

Time (min)	0	5	20	25	30
Absorbance	0.278	0.279	0.282	0.282	0.281

2.6 呈色におよぼす pH の影響

比色定量の際、最初の液性は $\text{pH}=3.6\sim 3.8$ 程度にしておかねばならぬと Kruse らおよび Leer は述べている。そこで 1000 ml に希釈した分解液中から、その 20 ml をとり、これを中和するのに 0.4M 酢酸ナトリウム溶液を用いた。

この際、pH を調節することは非常に容易であり、結局は、緩衝溶液となるので比色のためには好適である。そして窒素 15.5 γ /20 ml の濃度の試料溶液を用い、pH と吸光度との関係を調べた結果は Fig. 2 のとおりである。

以上の結果から、 $\text{pH}=3.7\sim 4.1$ の間で吸光度は一定と見なしてよい。本実験では $\text{pH}=3.8$ に調節して操作をおこなった。

Fig. 2 Effect of pH on absorbance

2.7 分解剤の影響

本実験では、分解剤として硫酸カリウム、金属セレン、硫酸第二水銀を用いているが、分解液中のアンモニアを直接比色定量をおこなう際、これら試薬がすべて試料溶液中中に存在していることになる。

これら分解剤中の金属イオンは、比色定量に影響をおよぼすと考えられるので、この検討をおこなった結果 Table II を得た。

Table II の No. 1 は、0.992N アンモニア標準溶液を 5 ml とり、これを 1000 ml に希釈し、そのなかから 20 ml をとり比色操作をおこない吸光度を求めた結果である。No. 2 は上記標準溶液 5 ml に濃硫酸を加え、加熱したのち、希釈し 20 ml をとり比色操作をおこない吸光度を求めた結果である。

No. 3~No. 9 も標準溶液 5 ml にそれぞれ Table II に記した試薬を加え、上と同じ操作をおこない吸光

Table II Effect of digestion catalyst on absorbance

No.	Sample	Absorbance
1	$\text{NH}_4\text{OH}(14\gamma/20\text{ml})$	0.214
2	$\text{NH}_4\text{OH}(\text{ " }) + \text{H}_2\text{SO}_4(4\text{ml})$	0.218
3	$\text{NH}_4\text{OH}(\text{ " }) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{ " }) + \text{K}_2\text{SO}_4(1.69\text{g})$	0.210
4	$\text{NH}_4\text{OH}(\text{ " }) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{ " }) + \text{K}_2\text{SO}_4(\text{ " }) + \text{HgSO}_4(0.265\text{g})$	0.243
5	$\text{NH}_4\text{OH}(\text{ " }) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{ " }) + \text{K}_2\text{SO}_4(\text{ " }) + \text{Se}(0.054\text{g})$	0.243
6	$\text{NH}_4\text{OH}(\text{ " }) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{ " }) + \text{Se}(0.054\text{g})$	0.214
7	$\text{NH}_4\text{OH}(\text{ " }) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{ " }) + \text{K}_2\text{SO}_4(1.69\text{g}) + \text{Se}(0.054\text{g}) + \text{HgSO}_4(0.265\text{g})$	0.245
8	$\text{NH}_4\text{OH}(\text{ " }) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{ " }) + \text{K}_2\text{SO}_4(\text{ " }) + \text{Se}(0.054\text{g}) + \text{HgSO}_4(0.530\text{g})$	0.247
9	$\text{NH}_4\text{OH}(\text{ " }) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{ " }) + \text{K}_2\text{SO}_4(\text{ " }) + \text{Se}(0.100\text{g}) + \text{HgSO}_4(0.265\text{g})$	0.245

度を求めた結果である。

以上の実験結果から分解剤中の硫酸カリウムは影響をあたえないが、水銀塩および金属セレンはその量に関係せず、いずれも呈色に正の影響をあたえる。しかしセレンを単独に用いた場合には呈色に影響をあたえない。

アンモニアの標準溶液のように、妨害物質が存在しない場合には、比色操作の際、ピリジン-ピラズロン試薬を加えると紅色透明液となる。しかし分解液中のアンモニアを直接比色定量する場合には、分解剤の影響のため、ピリジン-ピラズロン試薬を加えると濁った紅色溶液となる。しかし四塩化炭素で抽出する操作で、金属イオンの影響がほとんど除去されるので、分解剤の量に関係せず呈色に一定の影響しかあたえないものと考えられる。

2.8 実際の分析操作

以上の実験結果から、つぎのように実際の分析操作を決定した。試料数 mg を分解剤 2 g、濃硫酸 4 ml とともにマイクロケルダールフラスコに加え、約 20 分間加熱分解する。そののち、分解液を 1000 ml にメスフラスコで希釈する。その溶液からピペットで 20 ml を分液ロート中に加え、0.4M 酢酸ナトリウムで $\text{pH}=3.8$ になるよう中和する。

この量はあらかじめ pH メーターで酢酸ナトリウム溶液の必要量を知っておく。よく混合したのち、3% クロラミン T 溶液 1 ml を加え、90 秒以上経たのち、ピリジン-ピラズロン試薬を加え紅色に発色させる。

これを 1 分後に四塩化炭素 20 ml を加えて振盪抽出し、懸濁水を除くため、綿栓を通して 10 mm のキューベットにとり比色定量する。

標準アンモニア溶液を用い、上と全く同様な操作をおこない検量線を作製し Fig. 3 B 線の結果を得た。

つぎに同じく分解操作をおこない、分解液中のアンモニアを直接比色定量し、A線の結果を得た。いずれも直線性を示し、空実験値を考慮に入れば同一直線となる。

Fig. 3 Calibration curve

A: NH_4OH +digestion catalyst
B: NH_4OH

3 実験結果

実験操作にしたがい、有機化合物中の窒素を定量し、Table III の結果を得た。

ついで、超微量の有機化合物中の窒素に対して Table IV の定量結果を得た。

この場合は、Table IV 中の試料量の 100 倍量のスルファミン酸を精秤し、1000 ml に希釈しそのなかから 10 ml をとって試料とした。

試料を分解剤 1 g と濃硫酸 1 ml とともにケルダールフラスコに入れ加熱分解し、それを 200 ml メスフラスコで希釈し、そのなかから 20 ml をとって比色操作をおこなった。

なお、分析所要時間は試料の分解に 20 分程度、比色操作に 15 分程度である。

本法は長年種々工夫を重ねてきた蒸留装置が不要なので経済的で操作容易な新しい窒素定量方法といえる。

この研究をおこなうにあたり、いろいろ御教示を頂いた東京大学工学部工業分析化学教室の鎌田仁氏に深謝致します。

(化学関係学会連合秋季研究
発表大会発表, 1958.11.23)

Table III Results obtained for the colorimetric determination of nitrogen on a micro scale

Sample used	Sample taken (mg)	Nitrogen found		Mean $\bar{X}$ (%)	Range $R_n=5$	Theoretical value $X_{\text{theor.}}$ (%)
		(mg)	X (%)			
Acetanilide	10.01	1.040	10.4	10.3 ₂	0.7	10.37
	10.56	1.126	10.7			
	9.77	1.017	10.4			
	10.98	1.107	10.1			
	9.57	0.950	10.0			
Sulfamic acid	5.571	0.827	14.9	14.3 ₀	1.1	14.43
	5.005	0.698	14.0			
	7.201	1.004	14.0			
	5.420	0.783	14.5			
	6.061	0.835	13.8			
Diallylmalon amide	4.300	0.639	14.9	14.4 ₂	0.9	15.38
	5.290	0.753	14.3			
	4.769	0.667	14.0			
	4.624	0.656	14.2			
	4.911	0.726	14.8			
Barbituric acid	4.711	1.087	23.1	22.2 ₀	1.5	21.87
	4.888	1.053	21.6			
	4.466	1.001	22.4			
	4.528	0.994	21.9			
	4.386	0.966	22.0			
Phenylalanine	9.921	0.845	8.52	8.56	0.8	8.48
	9.009	0.811	8.96			
	10.51	0.918	8.72			
	9.549	0.807	8.45			
	10.26	0.837	8.16			

Table IV Results obtained for the colorimetric determination of nitrogen on a super micro scale

Sample used	Sample taken (γ)	Nitrogen found		Mean $\bar{X}$ (%)	Range $R_n=5$	Theoretical value $X_{\text{theor.}}$ (%)
		(γ)	X (%)			
Sulfamic acid	342	50.5	14.8	14.1	1.0	14.43
	346	48.0	14.0			
	348	48.0	13.8			
	341	48.5	14.2			
	347	48.0	13.8			

文 献

- 1) C. I. Adams: *Anal. Chem.*, **27**, 1003 (1955).
- 2) K. Marcali: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **18**, 709 (1946).
- 3) H. F. Beeghly: *ibid.*, **14**, 137 (1942).
- 4) 高野重徳, 井樋田陸: 金属誌, **18**, 494 (1954).
- 5) J. M. Kruse, M. G. Mellon: *Anal. Chem.*, **25**, 1188 (1953).
- 6) 鎌田 仁, 佐藤 健: 本誌, **6**, 150 (1957).
- 7) J. B. Leer: *Anal. Chem.*, **29**, 293 (1957).

☆

Photometric determination of organic nitrogen by Kjeldahl method without distillation. Motomu KASAGI and Masayuki Ito (Department of Chemistry, Defense Academy)

The Kjeldahl method of nitrogen determination consists usually of the three steps: the digestion of sample, the distillation of ammonia and the titration. The photometric determination of

ammonia in the digested solution without distillation and titration has been studied by the authors in order to simplify and speed up the procedure. The experiment was carried out for micro quantities of organic compounds with good results on accuracy, precision and rapidity.

The absorbance of carbon tetrachloride solution obtained by the pyridine-pyrazolone method was measured by a photoelectric colorimeter with the use of a 460m μ filter. It was found that (1) the digested solution could be adjusted exactly to pH 3.8 using sodium acetate; (2) mercuric salt and selenium used as digestion catalyst gave constant positive error.

The time required for the digestion step was about 20 minutes and that for the coloration step was 15 minutes.

The good result was obtained also for the supermicro quantities of the sample.

(Received Aug. 17, 1959)

有機化合物中のイオウの微量定量法

須藤 猛郎, 下江 大三, 辻井 孝朋*

さきに銀法による有機化合物中のイオウの定量法を検討して, 三井らりの電解銀を用いる容量分析法をつくり, 0.01~1% の微量成分としてのイオウも迅速に定量できることを報告した²⁾.

今回は酸化イオウと銀との反応を検討して, 酸化イオウ (IV) を反応速度の大きい白金であらかじめ酸化したのちに銀と反応させることによって, 酸化イオウと銀との反応がいちじるしく促進されることを確めた。酸化用の白金層の最適温度は酸化イオウ (IV) の酸化率が 95% 以上の 400~500°C である。この酸化用の白金層を新たに追加した銀法を検討して, 従来の方法と比較して広範囲の条件下で定量できる方法をつくったが, ことに本法では銀の加熱温度が 390~410°C という低い温度でも 3~7 mg の試料を用いてイオウを正確に定量できる。

1 緒 言

酸素の気流中で試料を燃焼し, 生成した酸化イオウを加熱した銀と反応させて硫酸銀にする銀法は, 操作が簡単でしかも精度のよい方法として認められてきたが, 筆者らも追試して三井らりの用いた電解銀がすぐれていることを確め, あわせて定量範囲の広い分析法をつくった²⁾.

今回は定量を一層容易におこなうため, 燃焼生成ガス中の酸化イオウ (IV) をあらかじめ白金触媒で酸化イオウ (VI) に酸化したのちに銀と反応させる検討をおこなったところ, 定量範囲の非常に広い分析法をつくることのできたので報告する。

2 実 験

2-1 装置ならびに試薬

主な装置ならびに試薬は前報²⁾のものをを用いたので省略するが, 電気炉の組合せは若干変更したので, そのつど述べることにする。なお, これら電気炉の温度分布の一例を Fig. 4 に示した。

2-2 酸化イオウ (IV) の酸化

銀法の反応機構については Kuckら³⁾の考察や Večeráら⁴⁾の検討がある。酸化銀がこの反応に寄与するかどうか今後の検討にまつとしても, (1) 式の反応を適当な触

媒ですみやかにおこなわせることができれば, 酸化イオ

* 三菱化成工業株式会社黒崎工場開発部: 八幡市黒崎