

水蒸気蒸留分離・2-クロロ-4-ニトロフェノール 吸光光度法による鉄鋼中のこん跡窒素の簡易定量法

広江和美*, 武田 誠**, 大沢茂樹**

(昭和55年9月8日受理)

Rapid spectrophotometric determination of traces of
nitrogen in metals with 2-Chloro-4-Nitrophenol after distillation

KAZUMI HIROE, MAKOTO TAKEDA and SHIGEKI OHSAWA

Abstract — The near ultra-violet absorption spectrum of 2-Chloro-4-Nitrophenol solution varies with pH. The dissociation of 2-Chloro-4-Nitrophenol result from adding ammonia. The dissociated 2-Chloro-4-Nitrophenol anion has maximum absorption on 400nm.

The spectrophotometric determinations were made on ammonia by making use of that its maximum absorption spectrum, stability of reagent, etc.

On the basis of results obtained, this method was applied to determine nitrogen in steel. By using standard sample, experimental values were found to agreed well with the standard ones.

1. 緒 言

アンモニアの光度定量にはネスラー法、ピリジン・ピラゾロン法、インドフェノール系法、および電量滴定法などが報告されている。これらの方法においては発色条件が厳密であったり、定量操作が比較的面倒である場合が多い。そこで操作が比較的簡単な2-クロロ-4-ニトロフェノールによる定量を試みた。

アンモニアを2-クロロ-4-ニトロフェノールと反応させて、2-クロロ-4-ニトロフェノールアニオンのキノイド型構造を形成させ、これを測定するものである。このときの光度定量の基礎的条件の検討を行い、鉄鋼中の窒素の定量に応用したところ比較的精度のよい結果を得たので報告する。

2. 試薬および装置

2.1 試 薬

窒素標準液：特級塩化アンモニウムを再結晶し、その0.0382gを蒸留水（イオン交換水をさらに蒸留して得た水、以下単に水と略記する）に溶解し、正確に1lに希釈した。この溶液1mlは窒素10μgを含む。

2-クロロ-4-ニトロフェノール溶液 (mol/1000)
：2-クロロ-4-ニトロフェノール0.1736gをエチルアルコール500mlに溶解したのち水で希釈して、1lとした。

緩衝溶液：Sørensenの緩衝溶液を用いた。

2.2 装 置

アンモニア蒸留装置：マイクロケルダール蒸留装置を使用した。

PHメータ：堀場M-7型を使用した。

* 茨城大学大学院工学研究科金属工学専攻（日立市中成沢町）

** 茨城大学工学部金属工学科（日立市中成沢町）

分光光度計：日立 200-10 型，10 mm セルを使用した。

3. 定量方法

試料を分解フラスコ（蒸留フラスコと同一のもの）に秤取し，6 N 塩酸 20 ml を加えて静かに加熱分解したのち，その分解フラスコを蒸留装置に装着し，6 N 水酸化ナトリウム溶液 30 ml を加えただちに水蒸気蒸留を行いアンモニアを発生させる。

・ 留出液量が 25 ml に達すれば蒸留を止め，これに 2-クロロ-4-ニトロフェノール溶液 25 ml を添加し，反応させる。それを 250 ml メスフラスコに移し入れ，水で希釈する。波長 400 nm における吸光度を水を対照として測定し，同様に操作して得た空試験値を差引いたのち，あらかじめ作成してある検量線を用いて窒素量を求める。

4. 実験結果および考察

4.1. 反応機構

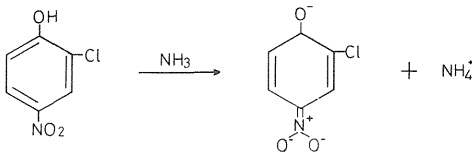


Fig. 1

2-クロロ-4-ニトロフェノール溶液とアンモニアの反応機構を上示した。2-クロロ-4-ニトロフェノールはアンモニアを加えることにより，酸解離を行い，2-クロロ-4-ニトロフェノールアニオンのキノイド型構造とアンモニウムイオンとのイオンペアを形成し，平衡関係が成り立つ。これは，塩素の大きな電子吸引性のために OH 基から電子を奪う効果と，ニトロ基の大きな電子吸引性のために OH 基から電子を奪う効果が相乗効果となり，また極性構造の共鳴に対する寄与が加わることによるためである。

4.2 pH の影響

緩衝溶液を用いて，pH を変化させ 2-クロロ-4-ニトロフェノール溶液の近紫外部吸収スペクトルの測定

をした結果を図 2 に示す。pH 3 以下では吸収スペクトルは曲線 1 の如くで 315 nm にモル吸光係数 8700 の吸収極大を示し，これ以下の pH でもほぼ同一のスペクトルが得られる。pH を 3 から 7 まで増加させると，315 nm の吸収は減少し，新たに 400 nm に吸収極大を生ずる（曲線 2 及び 3）。pH 7 以上ではこの吸収極大は，モル吸光係数 17200 となり，315 nm の吸収は完全に消失する（曲線 4）。

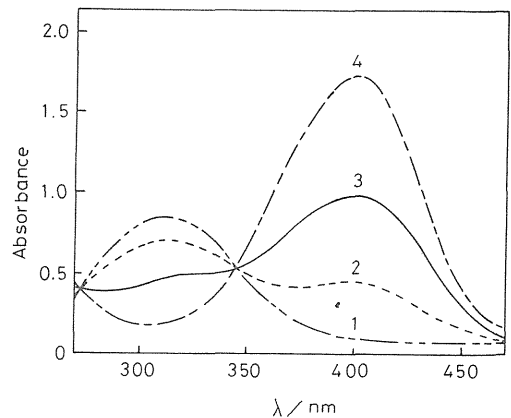


Fig. 2 Absorption spectra.
(1): pH=2.00 (2): pH=4.68
(3): pH=5.20 (4): pH=7.65

4.3 解離の安定性

解離に及ぼす温度の影響について検討したところ，10 ~ 50 °C の間でほぼ一定の吸光度を示した。その際の解離定数 pK は，峯岸・長倉が用いた方法¹⁾で求めたところ 4.66 であり，室温で放置した時の経時変化は認められなかった。

4.4 検量線

窒素標準液の分取量を変えて波長 400 nm における窒素量と吸光度の関係を求め検量線を得た。このとき窒素 0.2 μg/ml ~ 1.4 μg/ml まで直線関係が得られ，窒素 1 μg/ml あたりの吸光度は，0.125 であった。

4.5 鉄鋼試料への応用

日本鉄鋼協会の鉄鋼標準試料 3 種について，3 の定量方法に述べた操作に従って得た定量値と標準値と比較したところ 3 表 1 に示した結果を得た。

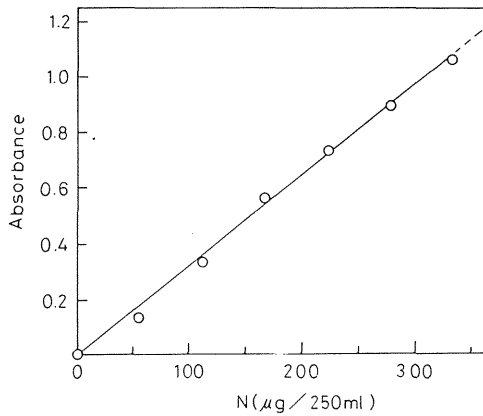


Fig. 3 Calibration curve for nitrogen.
Wavelength; 400nm
Reference; Reagentblank

5. 結 言

2-クロロ-4-ニトロフェノールがアンモニアと反応することにより、酸解離を行い、イオンペアーを形成する。この解離反応を鉄鋼中の窒素光度定量に応用したところ標準値とほぼ一致する結果が得られた。

窒素の定量域は、1 ppmオーダーから100 ppm オーダーまでの定量が可能であり、従来の定量方法が10 ppm

Table. 1 Results of determination of nitrogen in the standard samples

Sample	Sample taken (μ)	N found (%)	Standard value (%)
JSS 368-2	0.9713	0.0098	0.012
	1.0787	0.0139	
	1.0647	0.0125	
JSS 367-1	1.5135	0.0028	0.003
	1.5411	0.0029	
	1.5651	0.0027	
JSS 366-2	1.9795	0.0008	0.0009
	2.1980	0.0010	
	1.9692	0.0009	

オーダーの定量に精度をもち、定量操作が厳密で、時間を要したことからすれば、この定量方法は、光度定量法として定量操作が比較的簡単であり、操作に要する時間は1時間前後であることから、管理・検定分析として用いることができる。

参 考 文 献

- 1) 峯岸安津子, 長倉三郎: 化学会誌, 75, 891 (1954)