

# NH<sub>3</sub>の Iodimetry に依る測定法の検討\*

藤井 実 ・ 立川成章 ・ 西野イチ

Re-examination on the Iodimetry Applied to  
the Determination of Ammonia-Nitrogen

By

Minoru FUJII, Naruaki TACHIKAWA and  
Ichi NISHINO

Authors re-examined the iodimetry applied to the determination of ammonia-nitrogen reported by Theorell, Rappaport and Levy, and then modified it somewhat on the quantities of reagents and conditions of reaction.

The results thus obtained by this modified method were very satisfactory until ca 0.5mg of ammonia-nitrogen in sample, when ammonia-nitrogen was oxidized with 10cc of hypobromous acid solution-0.07ml. as Br<sub>2</sub>/100cc.

## 緒 言

窒素の測定をする場合多くは窒素を (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> として捕捉した後水蒸気蒸溜法に依つて定量を行つている。併し試料の数が多い場合相当の時間を要する。又逆滴定を行うアルカリが N/28-NaOH及びN/100-NaOHの場合その1CCに相応する窒素量は夫々0.5 mg 及び0.14 mg であつて試料中の窒素量が、更に僅少の場合、N/100-NaOHより稀薄なアルカリで、滴定するには溜出液量が相当量に達するため、中和反応終末点が明瞭でなくなる。著者等は蛋白分解酵素の研究上、常に微小な窒素量を測定することが多いので、此の蒸溜法に代る方法を探究中の処 THEORELL<sup>1)</sup>、RAPPAPORT<sup>2)</sup>及びLEVY<sup>3)4)</sup>等が提唱している Iodimetry 法は滴定液 M/100 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1CC が窒素 0.0467 mg であり、窒素のより僅少な試料の測定に好都合であると思われた。併し原報告を見る事が出来なかつたので、此の方法の大要について検討を行い、若干の改変を行うことにより著者等の研究に使用することが出来ることを知つたので、その大要を報告する。

## 実 験 の 部

### (1) 試 薬

I 液…中和試薬—硼酸30.9 gを4 M-NaOH液1 ℓにとかしたもの

II 液…2.5 ccの臭素水と20 gの臭化カリを蒸溜水にとかして1 ℓにしたもの(着色瓶に入れ冷暗所に保存)

III 液…27.4 gの硼酸と4 M-NaOH 100 ccを混じ蒸溜水を加えて1 ℓにしたもの

※ 水産講習所研究業績 第213号

IV液…20 g 沃度カ리를蒸溜水にとかし100 ccとしたもの (30%NaOH 1 滴を添加し, 冷暗所に保存)

V液…6 MH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>液

VI液…1 %可溶性澱粉液

VII液…M/100Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>液

### (2) 操 作 (改変法)

含窒素試料 (溶液) に濃硫酸約10cc及びK<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 及び CuSO<sub>4</sub>の混液の少量を加えて分解し, その分解液を 100 cc にする。予め三角瓶 (100 cc容) に I 液 1.7 cc 及び緩衝液 (pH10) 10 cc を入れて氷水中に冷却したものに上記分解液 2 ccを添加してNH<sub>3</sub>を遊離させ, これにII液及びIII液を 2 : 5 の容量比で混ぜた液 10 cc を加えて室温に 2 分間以上放置して, 次亜臭素酸のNH<sub>3</sub>酸化を完全に行わさせる。(反応液のpHは9~11の間にある) 次に三角瓶を氷中に入れてIV液を 2 cc 添加し直ちにV液を約1 cc徐々に加えて硫酸酸性とし遊離してくる沃度をVI液を指示薬として, VII液で滴定する (accとする)。同時に試薬のみで同様の滴定を行つて blank 値とする (bccとする)。

然るときは

$$\text{試料中の窒素量 (mg)} = 0.0467 \text{ mg} \times (b-a) \times F$$

$$\left( \begin{array}{l} F : \text{M/100Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{のFactor} \\ \text{M/100Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ 1 cc} = 0.0467 \text{ mg N} \end{array} \right)$$

### (3) NH<sub>3</sub>の酸化に必要な NaBrO 溶液の濃度の限界

NH<sub>3</sub> 源として (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 cc = 0.0504 mg N) を用い, そのcc数を変えることにより NH<sub>3</sub>-N 量を変えたものに夫々 NaBrO液 5 cc及び10 ccを添加した場合に於ける M/100 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>溶液の滴定値を求めその滴定数よりN量を求め, これと理論値との比を算出した。此の結果は第1表及び第2表の示す通りである。

Table 1. Oxidation of NH<sub>3</sub> with 5cc of hypobromous acid (0.07cc as Br<sub>2</sub> in 100cc).

(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> cc	Sample	2	5	7	10
N mg. (Calculated value)		0.1008	0.2520	0.3528	0.5040
Titration value of thiosulfate(Acc)		8.054	5.094	3.072	0.354
(K-A)cc cc of thiosulfate correspond to NH <sub>3</sub> -N.		2.186	5.146	7.168	9.886
N mg. Correspond to NH <sub>3</sub> -N (Observed value)		0.1016	0.2515	0.3333	0.4595
$\frac{\text{Observed value}}{\text{Calculated value}} \times 100$		100.07	99.80	94.41	91.17

K : cc of thiosulfate of blank test.

Table 2. Oxydation of  $\text{NH}_3$  with 10cc of hypobromous acid (0.07cc as  $\text{Br}_2$  in 100cc).

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ cc	Sample	2	5	7	10
N mg. (Calculated value)		0.1008	0.2520	0.3528	0.5040
Titration value of thiosulfate(Acc)		17.416	14.146	11.825	8.846
(K-A) cc cc of thiosulfate corresponds to $\text{NH}_3\text{-N}$ .		2.158	5.428	7.749	10.728
N mg. Correspond to $\text{NH}_3\text{-N}$ . (Observed value)		0.1008	0.2535	0.3619	0.5010
$\frac{\text{Observed value}}{\text{Calculated value}} \times 100$		100.00	100.60	102.58	99.40

K : cc of thiosulfate of blank test.

この2表の結果から次のことが明かである。NaBrO液の $\text{NH}_3$ に対する酸化作用は室温程度の温度の場合NaBrO量は $\text{NH}_3$ の酸化に必要な当量以上相当に過剰量存在しなければ充分でないことを示している。即ち残留NaBrOの $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (N/100) による滴定値が約5cc以上あればよい。即ちNaBrO液5ccを用いた場合窒素量が約0.25mg迄は良い結果をあたえているがそれ以上の窒素量になると測定値の低下を示す。然るにNaBrO液を10ccにした場合窒素量が0.5mgのものに於ても尙満足すべき結果をあたえている。従つて著者等の実験条件に於ては試料中の窒素量が約0.5mg迄は正確な結果を得ることを知つた。

## 文 献

- 1) THEORELL, H. and G. WIDSTROM : 1931. Z. gas, exptl., **75**, 692.
- 2) RAPPAPORT, F. and GEIGER : 1934. Klin. Wochschr., **13**, 563.
- 3) LEVY and A. H. PALMER : 1940. J. Biol. Chem., **136**, 57.
- 4) 赤堀 四郎 : 1956. 酵素研究法—I.