



SPECIAL REAGENTS No. 6

TITANIUM

Alizarin
Brucine
Cupferron
p-Hydroxybenzenearsonic Acid
8-Hydroxyquinoline
Tilon

Aluminon

p-Aminodimethylaniline
Cacotheline
Dimethylglyoxime
Hexamethylen tetramine
Phloroglucinol
Pyrrole
Salicylaldoxime

Pyridine

YTTRIUM

Aluminon

YTTERBIUM

Aluminon

ZINC

Anthranilic Acid
Benzimidazole
Benzoin
Cochineal
N,N'-Diphenylbenzidine
Diphenylcarbazone
Diphenylthiocarbazide
Dithizone
Resorcinol

TUNGSTEN

Aluminon
Benzidine
 α -Benzoinoxime
Benzylamine
Cacotheline
Cupferron
Morin
Tetra Base
Toluene 3,4-dithiol

VITAMINE

ASCORBIC ACID:2,6-Dichloro-
indophenol Na.
:Methylene Blue
B₁:*p*-Aminoacetophenone
B₆:2,6-Dichloroquinonechloroimide
C:2,6-Dichloroindophenol Na.
ERGOSTEROL:Chloral Hydrate
:Trichloroacetic Acid
K₁:Diethyldithiocarbamic Acid Na.
THIAMINE:Ethyl
p-Aminobenzoate

UREA

Diacetyl Monoxime
Xanthidrol

WATER

Acetyl Chloride

VANADIUM

ZIRCONIUM

Aluminon
Benzenearsonic Acid
Carminic Acid
p-Dimethylaminoazo-
phenylarsonic Acid
p-Hydroxyphenyl-
arsonic Acid
8-Hydroxyquinoline
Morin
 α -Nitroso- β -naphthol
Phenylfluorone
Purpurin
Quinalizarin

ケミカルタイムス 第16号 目次

特殊試薬 No. 6	表紙
生体内甲状腺ホルモンの定量法について	
中野 稔	262
☆ JIS 試薬のヒ素試験方法	ス波 之茂 263
新しい ETA セット	榊田 雄三 267
鹿 規 格	268
標準実験試薬セット	269
関東便り	272

☆

☆

16

昭和三十年十一月一日印刷発行

本社 東京都中央区日本橋室町三ノ四
支社 大阪市東区瓦町三ノ一
発行所 ケミカルタイムス社
編集者 波之茂

(代贈号)

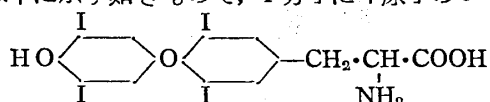
社

生体内甲状腺ホルモンの定量法について

群馬大学内科
野口病院甲状腺研究所

中 野 稔

甲状腺ホルモンは 1919 年 Kendall により発見され、Harington により化学構造式が明かにされた。化学構造式は下に示す如きもので、1 分子に 4 原子のヨウ素を



含む特種なアミノ酸である。生体内では、甲状腺でヨウ素から合成され、チレオグロブリンとして貯蔵され、極少量ずつ遊離の形、即チロキシンとして流血中に放出される。チレオグロブリン中のチロキシンは、苛性アルカリ、又はタン白分解酵素により水解後でなければ *n*-Butanol で抽出する事は不可能である。しかし血中及び他の臓器中では、タン白質と弱く結合しており *n*-Butanol によりチロキシンを容易に抽出する事が可能である。しかしそれが極めて微量なる為、測定する事が殆んど不可能であった。しかし Chaney が接触分析法により血中微量ヨウ素の測定を可能にして以来、血清有機ヨウ素化合物の定量が可能になり、遂に Taurog 等により真のホルモンたるチロキシンの定量法が可能となった。しかし操作が稍複雑なる点、回収率の思わしくない点等考慮を要する点がある。そこで著者は欠点を改良し比較的短時間にて正確な値を得ておるので、ここに述べて見たいと思う。

I 試薬 二、三の薬を除いて関東化学の特級品を使用した。

①クロム酸試薬：100 g 無水クロム酸を 60 cc の再蒸留水に溶解させる。②20 *N*-H₂SO₄；H₂SO₄（1 級品でも可）500 cc に濃塩酸 5 cc を加え 1~2 時間加熱、放冷後その 300 cc を 200 cc の水に溶解する。③50% H₃PO₃；本邦市販品には粗悪品が多く使用に耐えぬ為、私のところで作った。（概略：1 容の PCl₃（特級）を 1.5 容の水と反応させ 24 時間放置、次に 180°C まで加熱、後放冷（氷冷）すると結晶を得る。NaOH を入れたデシケーター中で HCl、PCl₃、H₂O の少量を除く。これを 100 g 秤量。100 cc の水に溶かし、時々水を加えて 30 分間熱し、放冷後、容積を合せる。）④30% H₂O₂；市販品をそのまま使用 ⑤0.75 *N*-NaOH 液 ⑥4 *N*-NaOH-5% Na₂CO₃（Blau 氏塩）⑦1.0% H₂SO₄ ⑧*n*-Butanol；市販品特級をそのまま使用。⑨セリウム試薬；F. Smith 社 Cerio Ammonium Sulfate 32.175 g を秤量 7 *N*-H₂SO₄ 180 cc を加えて溶解させ、再蒸留水で 1 l とする。⑩亜比酸試薬；As₂O₃ 4.95 g を 1 *N*-NaOH 25 cc に加温溶解し、300 cc の水を加えて稀釈し、7 *N* H₂SO₄ 約 4 cc を加え、リトマス弱酸性にする。水を加えて 1 l とする。⑪100 γ/cc ヨウ素保存液；KI（メルク製）130.8 mg を 1 l の水に溶かす。この液は冷暗所に保存し、用に臨んで 0.05 γ/

cc の液を調製する。

II 実験装置：①容量 25 cc のスリ合せ栓付硬質遠心管（血清用）②50 cc スリ合せ栓付硬質遠心管（組織用）③Corner 型ヨウ素蒸留器。

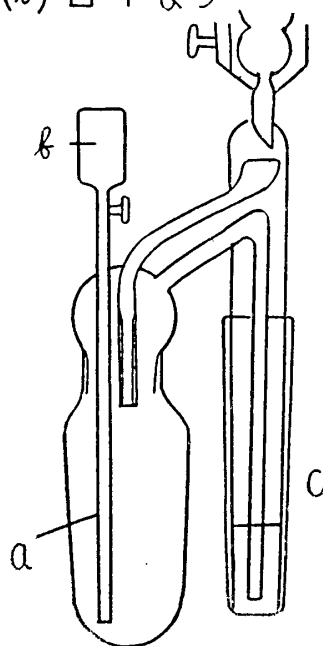
III 実験操作：①血清（血漿）；そのまま使用、②組織；1 g について 0.9% NaCl-0.02 *N*-NaOH 液 10 cc を加え、ガラス性均等器中で均等化する。③チレオグロブリン；2 *N*-NaOH で水解（約 16 時間）大別して、抽出、減圧、酸化、蒸留、比色の 5 段階となる。血清チロキシンを主体にして述べて見る。（血清以外の他の組織の場合は前記食塩水で前処置し、適当量について行う）。

抽出；血清 1 cc を取り、1.0% H₂SO₄ 0.2 cc を加え（pH 3.5-4.0 とす）5 cc の *n*-Butanol を加え、振盪（約 1 分）、2000 回転 10 分遠心、上清を他の管に移す。3 cc、2 cc の Butanol で同様な操作をくりかえし、各々の抽出液を同一管に入れる（約 100 cc となる）。次に等量の 4 *N*-NaOH-5% Na₂CO₃（Blau 氏塩と称す）液を加えよく振盪（1 分間）、遠心沈澱。同一操作を等量、半量の Blau 氏塩で処理し、各々の上清は酸化フラスコに移す。この操作で生体内に存在するチロキシン以外のヨウ素化合物は完全に除かれる。

減圧；二孔をもつゴム栓を酸化フラスコにはめ、1 孔に毛細管、他孔に導管をもって水流ポンプに連結し、沸騰水浴上で減圧、乾固する。酸化；乾固残渣を 5 cc の水

で溶かし、20 *N*-H₂SO₄ 15 cc、クロム酸試薬 1 cc を加えて、白煙の生ずるまで加熱する。放冷後 15 cc の水を加え再び同一操作をくりかえす。蒸留；次に 20 cc の水を加え、少量のカーボランダム（突沸防止）を入れ、これを Corner 型蒸留器に附ける。一方ヨウ素捕集管に 0.75 *N*-NaOH 0.5 cc を入れ蒸留器に附ける。小火でコルベンを加熱（約 2 分）後、放冷し、a 管（図 1）内にコルベン内容が上昇し始めた時、50% H₃PO₃ 2 cc、H₂O₂ 0.5 cc をつづけて注入する。ついで小火で 10~15

(b) □-トより



分間コルベン下を加熱する。捕集管中の留液が約 9 cc 程度となったら取りはずし、少量の水で管壁を洗い、総量を 10 cc にする。2 N-HCl 0.2 cc, 7 N-H₂SO₄ 1 cc を加え全量 11.2 cc としその一部をとって比色する。

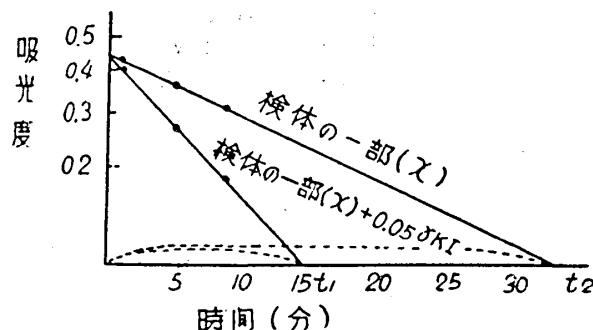
比色; A 管に 0.05 γ/cc のヨウ素液 1 cc, B 管に水 1 cc, 各々に亜硫酸 0.5 cc を加え、これに留液 5 cc ずつを加える。39.0° の恒温水槽中に 10 分間保存し、セリウム試薬 0.5 cc を加え、セリウムの色調がヨウ素量に応じて時間的に変化して行く現象をストップウォッチ及び光電比色計で測定し、電対数グラフ上で次の如く計算する。(図 2)

これより求めんとする検体中のヨウ素は

$$x = \frac{t_1 \times 0.05 \times 11.2}{(t_2 - t_1) \times 5} - \text{盲検値となる}$$

盲検値は血清の代りに水 1 cc で同一操作により施行する。私の研究室では 0.007 γ ~ 0.002 γ 程度である。

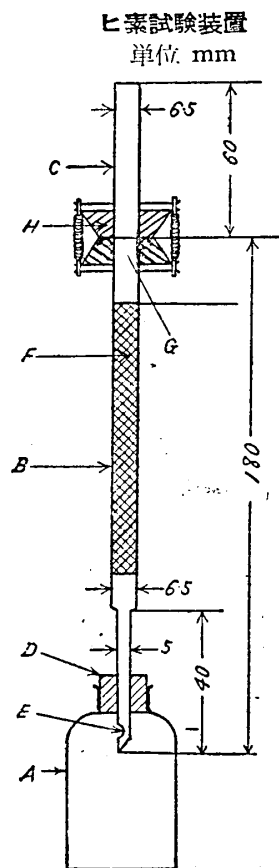
むすび; 此の定量法で既知濃度のチロキシシン 0.02 γ ~ 0.15 γ で行った実験では回収率 89 % から 102 % 平均 95 % であった。



又血清 (あらかじめチロキシシンを定量しておいた) に Thyroxine Diiodotyrosine Monoiodotyrosin KI 等を加えた場合、チロキシシンの回収率は、チロキシシン単独の場合と同様な回収率を示した。終りに、本方法は他の方法に比し、操作が簡単な事、短時間で測定出来る上、回収率が割合良く、特に 医学、生化学に於て利用される事を望みます。

JIS 試薬のヒ素試験方法

関東化学株式会社試験部長 理学博士 斯波之茂



A: 発生ビン(100cc) B: ガラス管 C: ガラス管 D: ゴムセン E: 小穴 F: 砒酸鉛紙 G: 臭化第二水銀紙 H: ゴムセン

試薬の不純分としてのヒ素試験方法は JIS K 8004 試薬一般試験方法に定められているがその検査方法は次の通りである。

試験方法

試料 + 水 (→ 10 ~ 20 cc)
(または前処理を終った試料溶液 10 ~ 20 cc) を A に入れる + 塩酸 1 cc + ヨウ化カリウム溶液 (20%) 5 cc → 2 ~ 3 分間放置 + 塩化第一スズ溶液 5 cc → 10 分間放置 + 水 15 cc + 砂状亜鉛 [無ヒ素, 標準網フルイ (1.0 ~ 1.4 mm)] 2 g → 直ちに A と B を連結 → 25°C の水中に 1 時間放置…比色…ヒ素限度基準溶液 (1 cc = 0.001 mg As) a cc + 水 (→ 10 ~ 20 cc) + 塩酸 1 cc + ヨウ化カリウム溶液 (20%) 5 cc → 2 ~ 3 分間放置 + 塩化第一スズ溶液 5 cc → 10 分間放置 + 水 15 cc + 砂状亜鉛 [無ヒ素, 標準網フルイ (1.0 ~ 1.4 mm)] 2 g → 直ちに A と B

とを連結 → 25°C の水中に 1 時間放置後の臭化第二水銀紙の呈する黄色またはかつ色以下。

試験用試薬

塩酸 JIS K 8181

ヨウ化カリウム溶液 (20%) 使用時に作る

塩化第一スズ溶液 塩化第一スズ 40 g + 塩酸 (無ヒ素) 60 cc → 溶解 + スズ少量

砂状亜鉛 (無ヒ素) JIS K 8021

ヒ素限度基準溶液 亜硫酸 1.32 g + 水酸化ナトリウム溶液 (10%) 6 cc + 水 (→ 1000 cc) この 1 cc + 水 (→ 1000 cc) (1 cc = 0.001 mg As)

臭化第二水銀紙 直径約 2 cm の円形口紙 (東洋口紙 No. 4 またはこれと同等品) を臭化第二水銀溶液 [臭化第二水銀 1 g + エチルアルコール (95 容量%) 20 cc 使用時に作る] に浸して時々振りながら約 1 時間暗所に放置したのち取り出し暗所で自然乾燥する。

実施上の注意

- 1) 器具は図示された通りの正確な構造のものを使用する G の接する部分は緻密であることが必要である。
- 2) 試験器は 1 時間 25°C の水中に試料と基準用を同時に浸して操作比較することが望ましい。
- 3) 水素発生用亜鉛は JIS K 8021 無ヒ素亜鉛の 1.0 ~ 1.4 mm (通例砂状と称する) を使用し粉末および花状は適当でない。
- 4) 塩酸およびヨウ化カリウム溶液 (20%) を加えて 2 ~ 3 分間放置、塩化第一スズ溶液 5 cc を加え 10 分間静置する。

5) 臭化第二水銀紙を製するには硬質ロ紙(東洋濾紙 No. 4 または同等品)を使用するのがよい。

6) 酢酸鉛紙を空洞の無いように挿入するために 5~10 cm 平方のロ紙を用いその位置を正しく 25 mm に位置させる。

確認限界

ヒ素確認可能限界は 0.3~0.5 γ As であるが、0.5 γ の差で比較可能限界は 1~3 γ As である。従つて JIS ではこの限界にあつるように試料の量を調節している。

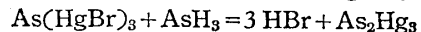
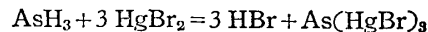
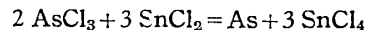
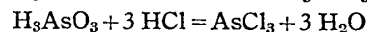
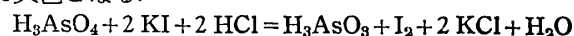
妨害反応

試料中に Sb が存在すると試験紙は灰色を呈する。亜硫酸塩、硫化物、チオ硫酸塩等のように H_2S , SO_2 を発生するおそれのある場合は予じめ酸化して置く必要がある。硫黄化合物やリン化水素は反応中酢酸鉛紙が暗色となるがこの場合除去し得ないガスが臭化第二水銀紙と反

応すると誤差を生ずるから予め除去する。 PH_3 と AsH_3 による呈色の区分はアンモニア水にて湿はすと前者は変化しないが後者は暗色になる。

反応の原理

ヒ素化合物は酸性溶液でヨウ化水素酸、塩化第一スズ、発生期の水素によって AsH_3 となり臭化第二水銀と反応して黄色となる。



試薬のヒ素限度表(As換算)

品名	GR	EP	付 J.P. 6
亜硫酸水	—	0.00005 %以下	—
亜硫酸ナトリウム(無水)	0.00015 %以下	—	—
塩化第二水銀	限度内	—	—
塩化第二鉄	0.0005 %以下	限度内	—
塩化第二鉄(無リン)	0.0005 %以下	—	—
塩素酸カリウム	0.00005 %以下	—	—
酢酸ナトリウム(結晶)	限度内	—	—
硫酸	0.000003 %以下	限度内	—
硫酸カリウム	0.0002 %以下	—	0.0007 %以下
リン酸二アンモニウム	0.0002 %以下	限度内	—
リン酸二カリウム	0.0002 %以下	0.001 %以下	—
硫黄	0.0002 %以下	0.0005 %以下	—
塩化アンモニウム	0.0002 %以下	—	—
塩化第一スズ	限度内 (0.0002 %)	同 左	—
塩化第一鉄	0.0005 %以下	0.002 %以下	—
塩化第一銅	0.0005 %以下	0.001 %以下	—
塩化第二銅	0.0002 %以下	0.0004 %以下	—
塩化ナトリウム	0.0001 %以下	0.0003 %以下	0.0003 %以下
塩化マグネシウム	0.0003 %以下	—	—
塩酸	0.00005 %以下	0.0001 %以下	0.00015 %以下
塩酸(無ヒ素)	0.00001 %以下	—	—
過マンガン酸カリウム	0.0001 %以下	—	—
五酸化リン	0.005 %以下	限度内	—
酢酸亜鉛	0.0001 %以下	—	—
三塩化アンチモン	限度内 (0.002 %)	限度内	—
次亜リン酸ナトリウム	0.0005 %以下	0.002 %以下	—
硝酸	0.000003 %以下	—	—
硝酸アンモニウム	0.0001 %以下	—	—
炭酸ナトリウム(無水)	0.0004 %以下	—	—
チオ硫酸ナトリウム(結晶)	0.0005 %以下	0.0005 %以下	0.00075 %以下
発煙硝酸(1.52)	0.00003 %以下	0.00003 %以下	—
発煙硝酸(1.50)	0.00003 %以下	0.00003 %以下	—

品 名	GR	EP	付 J. P. 6
フ ク シ ン	限度内	—	—
ホ ウ 酸	0.0003 %以下	—	0.00075 %以下
硫酸アンモニウム	0.0005 %以下	—	—
硫酸水素カリウム	0.00005 %以下	—	—
硫酸第一鉄	0.0001 %以下	—	—
硫酸ナトリウム(無水)	0.0001 %以下	限度内	0.00075 %以下
リ ン 酸	0.0001 %以下	限度内	—
リン酸一カリウム	0.0002 %以下	限度内	—
亜 鉛	0.0005 %以下	*無ヒ素 0.00002 %以下	—
グリセリン	0.00008 %以下	0.0002 %以下	0.00015 %以下
酢酸カリウム	0.0005 %以下	—	—
炭酸カリウム(無水)	0.0004 %以下	—	0.00075 %以下
炭酸ナトリウム(結晶)	0.0002 %以下	—	—
銅	0.0005 %以下	0.001 %以下	—
堯 煙 硫 酸	0.00001 %以下	0.00005 %以下	—
ホウ酸ナトリウム	0.0005 %以下	—	0.00075 %以下
メチレン・ブルー	0.0005 %以下	0.001 %以下	0.00075 %以下
硫酸アルミニウム(結晶)	0.001 %以下	限度内	0.00075 %以下
硫酸アルミニウム(無水)	—	限度内	—
リン酸一ナトリウム	0.0005 %以下	限度内	—
リン酸三ナトリウム(結晶)	0.0005 %以下	限度内	—
リン酸二ナトリウム(結晶)	0.0005 %以下	限度内	0.00075 %以下
亜硫酸水素ナトリウム	—	0.0007 %以下	—
亜硫酸ナトリウム(結晶)	0.0001 %以下	—	—
アルミニウム末	0.00002 %以下	—	—
アンチモン	0.005 %以下	0.2 %以下	—
アンモニウムアラム	0.0003 %以下	限度内	—
塩化アルミニウム(結晶)	限度内	—	—
塩化第二スズ(結晶)	限度内	—	—
塩化ビスマス	0.001 %以下	0.003 %以下	—
塩基性硝酸ビスマス	0.0005 %以下	0.001 %以下	0.00075 %以下
黄 リ ン	—	限度内	—
カリウムアラム	0.00005 %以下	限度内	0.00075 %以下
還元鉄	0.0015 %以下	—	—
クエン酸鉄アンモニウム	0.0005 %以下	—	—
クリスタル・バイオレット	限度内	同 左	—
サ フ ラ ニ ン	—	0.0005 %以下	—
酸化亜鉛	0.0002 %以下	限度内	0.0006 %以下
三酸化アンチモン	—	限度内	—
酸化トリウム	—	限度内	—
酸化マグネシウム	0.0005 %以下	—	0.0009 %以下
臭化カリウム	0.0005 %以下	—	0.00075 %以下
臭化水素酸(1.48)	0.0002 %以下	—	—
臭化水素酸(1.38)	0.0002 %以下	—	—
臭化ナトリウム	0.0005 %以下	—	0.00075 %以下
酒石酸アンチモニルカリウム	0.0001 %以下	限度内	—
硝酸アルミニウム	0.0005 %以下	—	—
硝酸第二鉄	0.00025 %以下	—	—
ス ズ	0.0005 %以下	—	—
炭酸カリウムナトリウム	0.0004 %以下	—	—
鉄 粉	0.002 %以下	限度内	—

品 名	GR	EP	付 J. P. 6
鉛	0.0001 %以下	0.0001 %以下	—
ピロ硫酸カリウム	0.00005 %以下	—	—
ピロリン酸ナトリウム	0.0005 %以下	限度内	—
マラカイト・グリーン(塩酸塩)	限度内	—	—
マラカイト・グリーン(シュウ酸塩)	限度内	—	—
メタリン酸	0.0005 %以下	—	—
硫化アンモニウム液(黄色)	(アンモン, ヒ素)	限度内	—
硫化アンモニウム液(無色)	(およびスズ)	限度内	—
硫酸亜鉛	0.0003 %以下	—	0.00075 %以下
ナトリウムアラム	0.0005 %以下	限度内	—
硫酸カドミウム	0.0002 %以下	—	—
硫酸水素ナトリウム(結晶)	0.0001 %以下	—	—
硫酸第二鉄	0.0005 %以下	限度内	—
硫酸ナトリウム(結晶)	0.004 %以下	限度内	0.00075 %以下
硫酸マグネシウム	0.00005 %以下	—	0.0004 %以下
リン酸水素アンモニウムナトリウム	0.0005 %以下	—	—
リン酸二カルシウム	0.001 %以下	0.001 %以下	—
リン酸二ナトリウム(無水)	0.001 %以下	0.002 %以下	—
メタ亜硫酸カリウム	0.0005 %以下	—	—
ニッケル	0.001 %以下	0.01 %以下	—

ヒ素の限度内試験

ヒ素の限度内試験方法は塩化第二水銀、黄リン、硫化アンモニウム溶液の試験を除いては

試料溶液(前処理を要するものもある)+塩酸酸性+塩化第一スズ溶液 3 cc…1 時間以内に暗色を呈しない。と云うベッテンドルフの一般方式を採っている。この方式によるヒ素検出限度は亜ヒ酸の場合は 0.013 mg, ヒ酸塩の場合は 0.06 mg までの As を検出できる。[T]_REg 1 γ As; G_K 1:50000.

塩化第二水銀のヒ素

本品 10 g + 水 180 cc + 塩酸(2+1) 10 cc + 水(→200 cc) → 硫化水素飽和 → こす → 沈デン + [アンモニア水(2+3) 10 cc + 水 40 cc] → 3 分間振る → こす → こした液 + 塩酸(2+1)(→酸性)…黄色を現わさない。

黄リンのヒ素

本品 1 g + 硝酸 20 cc → 1/2 量に蒸発 → 再び濃縮(硝酸駆除) + 水 20 cc + 塩酸 1 cc + 硫化水素水 5 cc…黄色沈デンを生じない。

硫化アンモニウム液

本品 50 cc + 塩酸酸性…着色した沈デンを生じない。

限度内試験の検体量

品 名	GR	EP
酢酸ナトリウム(結晶)	1 g	—
硫酸	—	1 cc
リン酸二アンモニウム	—	1 g
塩化第一スズ	5 g	同 左
五酸化リン	—	0.04 g
三塩化アンチモン	1 g(0.002 %)	*(30 分)(0.004 %)
フクシン	1 g	—
硫酸ナトリウム(無水)	—	1 g
リン酸	—	1 cc
リン酸一カリウム	—	1 g
硫酸アルミニウム(結晶)	—	乾燥した 1 g
硫酸アルミニウム(無水)	—	1 g
リン酸一ナトリウム	—	110°C 乾燥 1 g
リン酸三ナトリウム(結晶)	—	120°C で 2 時間乾燥し弱く強熱した 1 g
リン酸二ナトリウム(結晶)	—	110°C 乾燥 1 g
アンモニウムアラム	—	粉末 1 g
カリウムアラム	—	1 g
クリスタル・バイオレット	1 g	1 g

品名	GR
酸化亜鉛	—
三酸化アンチモン	—
酸化トリウム	—
酒石酸アンチモニルカリウム	—
鉄粉	—
ピロリン酸ナトリウム	—
マラカイト・グリーン(塩酸塩)	0.5 g
マラカイト・グリーン(シュウ酸塩)	0.5 g
ナトリウムアラム	—
硫酸第二鉄	—
硫酸ナトリウム(結晶)	—

EP
1 g
0.1 g
2 g
粉末 1 g
0.625 g
1 g
—
—
粉末 1 g
1 g
脱水粉末 1 g

新発売! ETA セット

M/10-ETA	500 cc	2 本
緩衝液	250 cc	1 本
EBT指示薬	50 cc	1 本

従来のセットに比較し使用方法も簡単になり、価格も安くなりました。新 ETA セットと御指定下さい。

新しい ETA セット

関東化学株式会社試験部 榊田雄三

セット内容

M/10-ETA	500 cc	2 本
緩衝液	250 cc	1 本
EBT 指示薬	50 cc	1 本

本 ETA セットは Ca^{+2} , Mg^{+2} およびその塩類の精密且つ迅速に定量するのを目的としており、従来の弊社販売の ETA セットに対して下記三点に就き改良を加え、御愛用の皆様の要望にお答え致します。

◇改良された点

(1) 旧 ETA セットは特殊の力価である為、一般の規定液またはモル溶液を使用されておられる方には、その当量関係及び実験値の計算に煩雑さがありました。この点新セットは M/10-濃度という、一般モル溶液と同様に致しましたので、反応式より当量関係は容易に求められさらに計算も通常の通りであり非常に簡単になりました。

(2) 旧セットは間接滴定法であり、従つて逆滴定試液に MgCl_2 溶液があります。この力価は ETA に対する比較濃度 R で表わされて居ります為セット中の ETA 或いは MgCl_2 の何れかが無くなれば他方が余っても無用となる欠点がありました。此の点 M/10 セットは直接法である為全く無駄がありません。

(3) 終末点について旧セットは青色→紫色→葡萄酒様赤色という色調変化で終末点を取っておりますがこの変色は可成り難かしく経験者でも多少の誤差をまぬがれません。新セットの場合は赤紫色→紫色→青色となり終末点は 1~2 回経験されれば容易に掴むことができ誤差は殆んどありません。

◇本セット使用上の注意

(1) 対応量の算出法: 検体の M/10-ETA 1 cc に対する対応量を求めるには、ETA の反応は二価金属イオンに対しては 1 モル対 1 モルとなりますから Ca^{+2} , Mg^{+2} の塩類の場合には、検体の分子量の 1/10000 gr を対応量とすればよいのであります。

例. 炭酸カルシウムの場合

CaCO_3 の分子量 = 100.09

$\therefore$ M/10-ETA 1 cc = 0.010009 g CaCO_3

(2) 終末点の判定: 色調変化は赤紫色→紫色→青色となりますが、終末点附近即ち青紫色となったならば、滴定速度を 5 秒に 1 滴程度とし 1 滴毎に十分変化を確め完全に青色になった点を終末点とします。

(3) EBT 指示薬: アゾ系色素であるため酸化に対して非常に不安定であり容易に空気酸化を受けて茶褐色となります。滴定後数分放置すれば酸化を受け青色は褪せて黄褐色となります。従つて保存は十分に密シキして冷暗所に貯蔵して下さい。

(4) 妨害イオン

陽イオンの場合 ETA 試薬はアルカリ金属 (Na, K) を除いた他のほとんどの金属と分子内錯塩を生じますからこれ等金属イオンと共存する Ca^{+2} , Mg^{+2} を定量する場合は適当の前処理を必要とします。

陰イオンの場合は Cl^- , SO_4^{-2} , NO_3^- , NO_2^- , CO_3^{-2} , O^{-2} , $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$, ClO_3^- は下表に示す通り殆んど妨害しません。

PO_4^{-3} , SO_3^{-2} , シュウ酸イオンの場合は直接法による

添加陰イオン	M/10-ETA 消費量(cc)	定量値 (Ca mg)	定量%	定量誤差 (%)
Cl^-	18.85	75.55	100.00	± 0
SO_4^{-2}	18.83	75.47	99.89	-0.10
NO_3^-	18.84	75.51	99.94	-0.06
NO_2^-	18.86	75.59	100.05	+0.05
$\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$	18.84	75.51	99.94	-0.06
ClO_3^-	18.87	75.63	100.10	+0.10
PO_4^{-3}	18.78	75.27	99.63	-0.37
SO_3^{-2}	不明	—	—	—
シュウ酸イオン	不明	—	—	—

ETA に対する陰イオンの影響

定量では誤差が多く困難であります。此の中 PO_4^{3-} の場合には近似値が得られるが少々少く出るようです。

以上陰イオンの影響の実験結果を表に示しますとつぎの通りです。実験に際して、先ず一定量の Ca^{+2} を秤取り、この Ca^{+2} に当量の各陰イオンを添加し測定したものであります。

Ca^{+2} の秤量値 = 75.55 mg (as Ca)

(5) 検体秤取適量

(検体分子量 $\times \frac{2 \sim 3}{1000}$) gr 程度を適量とします。但し

分子量不明の場合は Ca^{+2} として 80~100 mg, Mg^{+2} の場合は 50~70 mg を適量とします。水溶性のものは水に不溶性のものは稀塩酸に溶解し分取します。

◇M/10-ETA 使用法

上記の計算で秤取した検体を水で 20~30 cc とし緩衝液 5~10 cc および EBT 溶液 5 滴を加え M/10-ETA で滴定します。

実験例：酸化マグネシウムの定量

MgO 分子量 = 40.32

$$M/10\text{-ETA } 1\text{ cc} = \frac{40.32}{10000} = 0.004032 \text{ gr MgO}$$

$$\text{検体秤取適量} = 40.32 \times \frac{2 \sim 3}{1000} = 0.08 \sim 0.12 \text{ gr}$$

検体約 1 g 精秤し蒸留水約 30 cc を加え加温しながら塩酸 (2+1) を丁度溶解する迄加えたのち室温まで冷却し、200 cc メスフラスコに移し刻線まで希釈します。その 20 cc をピペットで取り緩衝液 5 cc および EBT 溶液 5 滴を加え M/10-ETA 溶液で滴定します。

試料秤取量 = 1.0450 g

M/10-ETA 消費量 = 25.51 cc (Factor = 1.0042)

$$\text{MgO}\% = \frac{25.51 \times 1.0042 \times 0.004032}{1.0450 \times \frac{20}{200}} \times 100 = 98.85\%$$



鹿 規

格 VII



① GR ヨウ化アンモニウム

Ammonium Iodid

$\text{NH}_4\text{I} = 144.96$

水 溶 状	限度内 ⁽¹⁾
強 熱 残 分 (硫酸塩)	0.02 % 以下
遊 離 酸	限度内 ⁽²⁾
塩 化 物 臭 化 物 (Cl)	0.05 % 以下
硫 酸 塩 (SO_4)	0.02 % 以下
リ ン 酸 塩 (PO_4)	0.003 % 以下
重 金 属 (Pb)	0.001 % 以下
鉄 (Fe)	0.001 % 以下
含 量 (硫酸上 18 時間乾燥後)	99.5 % 以上

限度内 ⁽¹⁾ 本品 2g + 水 20cc...無色澄明。

限度内 ⁽²⁾ 本品 3g + 炭酸を含まない水 30cc + メチル・レッド溶液 1 滴 + N/10 - 水酸化ナトリウム溶液 0.1cc...黄色。

② GR 酸化カドミウム

Cadmium Oxid

$\text{CdO} = 148.41$

塩酸溶状	限度内 ⁽¹⁾
水可溶分	0.1 % 以下
塩 化 物 (Cl)	0.003 % 以下
硫 酸 塩 (SO_4)	0.002 % 以下
硝 酸 塩	限度内 ⁽²⁾
鉛 (Pb)	0.005 % 以下
鉄 (Fe)	0.002 % 以下
含 量	99.0 % 以上

限度内 ⁽¹⁾ 本品 1g + 塩酸 (2+1) 5cc + 水 15cc...無色澄明。

限度内 ⁽²⁾ 本品 2g + 水 20cc → 5 分間煮沸 → 冷却 + 水 (→ 20cc) → こす、こした液 10cc (= 1g) + インジゴカルミン溶液 0.1cc + 硫酸 10cc... 10 分間青色を保つ。(NO₃: 約 0.005%)

③ GR 臭化アンモニウム

Ammonium Bromide

$\text{NH}_4\text{Br} = 97.96$

水 溶 状	限度内 ⁽¹⁾
強 熱 残 分 (硫酸塩)	0.02 % 以下
遊 離 酸	限度内 ⁽²⁾
塩 化 物 (Cl)	0.1 % 以下
臭 素 酸 塩	限度内 ⁽³⁾
ヨウ化物	限度内 ⁽⁴⁾

硫 酸 塩 (SO_4) 0.005 % 以下

重 金 属 (Pb) 0.001 % 以下

鉄 (Fe) 0.0005 % 以下

バリウム (Ba) 0.002 % 以下

含 量 (硫酸上 18 時間乾燥後) 99.5 % 以上

限度内 ⁽¹⁾ 本品 2g + 水 20cc...無色澄明。

限度内 ⁽²⁾ 本品 3g + 炭酸を含まない水 30cc + メチル・レッド溶液 1 滴 → 若し赤色ならば + N/10 - 水酸化ナトリウム溶液 0.1cc...黄色。

限度内 ⁽³⁾ 本品 0.5g + 炭酸を含まない水 10cc + ヨウ化カリウム溶液 (10%) 2 滴 + デン粉溶液 1 cc + 硫酸 (1+15) 5 滴 → 1 分間放置...青色あるいは紫色を呈しない。

限度内 ⁽⁴⁾ 本品 5g + 水 20cc + クロロホルム 1cc + 塩化第二鉄溶液 (10%) 3 滴 + 硫酸 (1+15) 5 滴 → 振る...クロロホルム層に紫色を呈しない。

標準実験試薬セット

東京教育大学教授
理学博士 飯島 俊一郎
関東化学株式会社 顧問
理学博士 斯波 之茂
監 修



特 徴

この標準実験試薬セットは携帯に便利で組立式の外装は開くとその儘実験台上の試薬棚として使用できます。内容は普遍的に取揃え 108 種あり試薬の標本ともなりまた小実験も行えます。内容の補充或いは交換も可能であり主として学校関係に御勧めします。

No.	品 名	使 い 方
1	亜鉛 (粒 状)	水素の製造, 還元剤 (アニリンの製造など), 亜鉛化合物の製造。
2	アルミニウム (板 状)	テルミットの実験 (粉末), アルカリとの反応, さびの実験, アルミニウム化合物の製造。
3	アンチモン (塊 状)	活字合金の製造, アンチモン化合物の製造。
4	イオウ (粉 末)	亜硫酸ガスの製造とそれによる漂白, 硫化鉄の製造。
5	活性炭素 (粉 末)	脱色, 吸着反応, 花火の実験。
6	スズ (粒 状)	はんだ, 活字合金の製造, ニトロベンゼンの還元, 濃硝酸との反応, スズ化合物の製造。
7	赤 リ ン	黄リンの製造, マッチの製造, 赤リンの燃焼。
8	鉄 (粉 末)	さびの実験, 磁力の実験, 酸類との反応, 鉄化合物の製造。
9	銅 (板 状)	酸類との反応, 亜硫酸ガスの製造, 指紋の検出。
10	マグネシウム (粉 末)	還元剤, 酸化の実験, マグネシウム化合物の製造。
11	ヨウ 素	ヨードチンキ, ヨードホルムの製造, デン粉の実験, 繊維鑑別。
12	硫 酸 亜 鉛	亜鉛イオンの反応, 人造絹糸の実験。
13	安息 香 酸	エステル製造, かび止作用の実験。
14	三塩化アンチモン	アンチモンイオンの反応, ビタミンAの検出。
15	アンモニア水	中和の実験, アンモニウム塩類の製造, 金属塩類との反応。
16	塩化アンモニウム	アンモニアの製造, 乾電池の実験。
17	クエン酸鉄アンモニウム	青写真の実験製作。
18	モリブデン酸 ア ン モ ニ ウ ム	リン酸イオンの検出, アルカロイドの試験。

No.	品名	使	い	方
19	硫酸アンモニウム	たん白質の分離、肥料の実験、		
20	希 塩 酸	金属との反応、塩化物の製造、中和の実験、		
21	硫酸カドミウム	カドミウムイオンの反応、		
22	塩化カリウム	炎色反応の実験、塩素イオンの反応、		
23	塩素酸カリウム	塩素、酸素の製造、マッチの製造、		
24	過マンガン酸カリウム	酸化剤、水質試験、消毒剤、漂白剤、		
25	臭化カリウム	写真感光剤の製造、現像薬助剤、		
26	重クロム酸カリウム	重クロム酸、クロム酸イオンの反応、酸化剤、媒染剤、なめし皮の製造、電池の実験、		
27	硝酸カリウム	硝酸の実験製造、肥料の実験、硝酸イオンの検出、カリウムイオンの反応、		
28	水酸化カリウム	中和の実験、カリウム塩の製造、カリ石けんの製造、炭酸ガス吸収剤、		
29	フェリシアン化カリウム (赤血カリ)	第一鉄イオンの検出 (ターンプル青)、青写真の製作		
30	フェロシアン化カリウム (黄血カリ)	第二鉄イオンの検出 (ベルリン青)、顔料の製作、		
31	ヨウ化カリウム	ヨウ素溶液、ネスラー試薬の調製、ヨウ化カリウムデン粉紙の製造、硝酸銀、塩素、臭素との反応、		
32	硫酸アルミニウムカリウム (カリ明バン)	水の清澄、結晶の生成、		
33	塩化カルシウム $2H_2O$	カルシウムイオンの反応、乾燥剤、冷却剤、		
34	サ ラ シ 粉	漂白作用の実験、水の殺菌、インキ消の製作、		
35	酸化カルシウム (生石灰)	水との反応、炭酸ガスと水分の吸収、		
36	水酸化カルシウム (消石灰)	炭酸ガスの検出 (水溶液で)、		
37	ソーダ石灰	炭酸ガス吸収剤、		
38	炭酸カルシウム	炭酸ガスの製造、酸化カルシウムの製造、		
39	フッ化カルシウム	フッ化水素の実験製造、ガラス腐食の実験、		
40	焼 セ ッ コ ウ	塑像の製作、		
41	硝 酸 銀	塩素イオンの検出、ハロゲン銀の光による変化の実験、写真感光剤の製造、		
42	ク エ ソ 酸	清涼飲料の製造、緩衝溶液、		
43	硫酸クロム	顔料の製造、媒染剤、皮なめし、		
44	酸化ケイ素 (石英)	アルカリ融解の実験 (水ガラスの製造)、		
45	塩化コバルト	湿度計、隠顕インキの実験、コバルトイオンの反応、		
46	酢 酸 (氷酢酸)	酢酸エステル、酢酸塩の製造、食酢の実験、		
47	サ リ チ ル 酸	エステルの製造、かび止作用の実験、第二鉄イオンの検出、		
48	シ ュ ウ 酸	過マンガン酸カリウムとの反応、青インキ、鉄さび等のしみ抜き、		
49	酒 石 酸	銀鏡を作る実験、ベーキングパウダー (重酒石酸カリウム) の原料、		
50	希 硝 酸	金属類との反応、たん白の試験、酸化力の実験、硝酸塩の製造、		
51	塩化第二水銀 (昇コウ)	水銀イオンの反応、消毒薬、		
52	塩化第一スズ	還元剤、ヒ素の検出、スズイオンの反応、		
53	硝酸ストロンチウム	炎色反応、花火の原料、		
54	石炭酸 (フェノール)	第二鉄イオンとの呈色、防腐消毒剤、ベークライトの製造、		
55	タ ソ ニ ソ 酸	第二鉄イオンの検出、インキの製造、		
56	塩化第二鉄	第二鉄イオンの反応、フェノール、サリチル酸、安息香酸の検出、		
57	酸化第二鉄	顔料、研磨剤、		
58	硫化鉄	硫化水素の製造、		
59	硫酸第一鉄	第一鉄イオンの反応、硝酸イオンの検出、青インキの製造、		
60	硫 酸 銅	銅イオンの反応、銅メッキの実験、ダニエル電池の製作、フェーリング溶液の調製、ボルドー液の製造、		
61	酢 酸 鉛	硫化水素の検出、鉛イオンの反応、酢酸鉛溶液に亜鉛片を浸したときのイオン化傾向の実験、		
62	酸化鉛 (リサージ)	鉛の実験製造、蓄電池の極板の材料、顔料、		
63	硝 酸 鉛	鉛イオンの反応、		

No.	品 名	使 い 方
64	亜硫酸ナトリウム(無水)	亜硫酸ガスの実験製造(漂白), 写真現像薬.
65	塩化ナトリウム	炎色反応, 硝酸銀との反応, 電気分解, 塩化水素の実験製造, 石けんの塩析.
66	酒石酸カリウムナトリウム(ロッセル塩)	フエーリング溶液の調製.
67	重炭酸ナトリウム	中和反応, 熱分解による炭酸ガス発生, ベーキングパウダーの原料.
68	水酸化ナトリウム(粒状)	中和の実験, ナトリウム塩および水酸化物の製造, 石けんの製造.
69	炭酸ナトリウム(無水)	酸との反応, 炭酸塩の実験.
70	テオ硫酸ナトリウム	ハロゲン化銀との反応, 写真の定着, 塩素の消去剤.
71	ホ ウ 砂	ホウ砂球反応.
72	リン酸二ナトリウム	リン酸イオンの反応, 硬水軟化剤.
73	硫酸ニッケル	ニッケルイオンの反応, メッキの実験.
74	塩化バリウム	バリウムイオンの反応, 炎色反応.
75	ピ ク リ ン 酸	繊維染色の実験.
76	ホ ウ 酸	弱酸の試験, メチルアルコールによるホウ素の検出.
77	塩化マグネシウム	マグネシウムイオンの反応, たん白質の凝固.
78	二酸化マンガン	酸素の製造実験, 塩素の製造実験, 乾電池の製作.
79	希 硫 酸	水素, 塩化水素, 硫化水素, 亜硫酸ガス等の発生に用いる, 硫酸塩の製造, 脱水剤.
80	石 綿(アスベスト)	ろ過用, 触媒の実験製造.
81	ア セ ト ン	繊維素等の溶剤.
82	エチルアルコール	非電解質の実験, ヨードチンキ, カンフルチンキの製造, ニチルニステルの製造実験, 石けん中の遊離アルカリの検出, 溶剤.
83	エチルエーテル	油脂の抽出.
84	メチルアルコール	ホウ素の検出, 溶剤, ホルマリンの実験製造.
85	ホルマリン	かび止作用の実験, ベークライトの実験製造.
86	石油ベンジン	油脂の抽出, 溶剤.
87	固形パラフィン	顕微鏡用試料の固定, フッ化水素によるガラスの腐食防止, パラフィン紙の実験製造.
88	キシレン	溶剤.
89	トルエン	溶剤.
90	ベンゼン	水と混和しない実験, 燃焼実験, ニトロベンゼンの製造.
91	アニリン	サラシ粉との反応, アセトアニリドの実験製造, 染料の原料.
92	塩酸アニリン	紙の品位検査, 染料の原料.
93	ニトロベンゼン	アニリンの製造.
94	シ ヨ 糖	炭化の実験, 希硫酸による転化糖の製造, 発酵の実験.
95	ブ ド ウ 糖	フエーリング溶液との反応, 発酵の実験.
96	デ ン 粉	デンプン粉の実験, 糖化の実験, ヨウ素との反応.
97	ゼ ラ チ ン	培養基の製造, 塩化第二水銀との反応, 写真感光剤の製造.
98	し ょ う の う	カンフルチンキの製作, 防虫効力の実験.
99	松 や に	テレピン油の実験製造, 塗料の製造.
100	メチル・オレンジ溶液	指示薬(pH: 赤3.2~4. 黄)
101	フエノール フタレイソ溶液	指示薬(pH: 無色8.3~10.0 紅)
102	リトマス紙(赤)	
103	リトマス紙(青)	
104	オーラミン	塩基性染料, 顕微鏡用固定色素
105	コンゴー・レッド	指示薬(pH: 青3.0~5.0 赤) 直接染料.
106	メチレン・ブルー	塩基性染料, 顕微鏡用固定色素, 脱色力試験.
107	酵 母	発酵の実験.
108	ジアスターゼ	デンプンの糖化実験.

本社 東京都中央区日本橋本町3丁目7番地 電話日本橋 (24) 代表 5126,5120
支社 大阪市東区瓦町3丁目1番地 電話北浜 (23) 1672
工場 東京王子・埼玉梶草加 出張所 札幌・戸畑

原子量表、倍数表を学会展示その他で配布しています
が御申込により贈呈致します。

本社 東京都中央区日本橋室町三ノ四
支社 大阪市東区瓦町三ノ一
発行所 ケミカルタイムス社
編集者 斯波之茂