

行なった。その結果二層に分離することなく、無色であった。以上のことを考えと (b) の反応で黄色を帯びた物質は恐らくパラニトロフェノールに依るものでなく、試験中に存在する脂肪酸であると考えられる。

V 結 論

大曲の東北農業試験場栽培第一部から提供された試料即ち1000倍液パラチオンを散布した稲より精製した白米及び糠に付いて試験を行なったところ、何れもパラチオ

ンを検出することが出来なかった。然し、パラチオンの散布量又は散布回数等が相当影響あるものと思われるので、絶体的に白米、糠には残留しないとは言明出来ないが、少なくとも秋田県産の白米、糠は衛生上危険はないものと考えられる。終りに臨み本検査に御協力を賜った大曲の東北農業試験場栽培第一部長及び佐々木技師に厚く感謝する。

参 考 文 献

- (1) 植物防疫 9. 1957

☆.....☆.....☆

EDTA 滴定による温泉水中の

マグネシウム定量法について

☆.....☆.....☆

斎 藤 ミ キ

I 緒 言

温泉水中のマグネシウム定量法としては、温泉検査指針に基いて $(\text{NH}_4)_2 \text{HPO}_4$ による磷酸塩定量法を行っていたが、 Mg^{++} の含有量が微量の場合に沈澱の熟成に難点があり、又正確にこれを定量することが困難である。更に長時間を要する等の欠点を感じていたので、この欠点を補う為に EDTA 滴定による測定法を試みた。EDTA 滴定による Mg^{++} の定量は既に多く報告されているが、私は温泉検査指針に基き、一応防害イオンを取除き EDTA による直接滴定を実施して満足すべき結果を得たので、実験の概要を報告する次第である。

II 試 薬

(a) M 塩化カルシウム溶液

試薬特級炭酸カルシウムを 110°C で約 1 時間乾燥後 5.0045g を正確に秤取し少量の塩酸を加え溶解し水を加えて正確に 1000 ml とする。

(b) M/20 塩化マグネシウム溶液

試薬特級炭酸マグネシウム 4.25g を秤取し、少量の塩酸を加え溶解し水を加え正確に 1000ml とする。本力価は M/20EDTA 溶液で滴定する。

(c) M/20EDTA 溶液

EDTA (エチレンジアミン酢酸 2 ナトリウム) 粉末 18.65g を秤り、水を加えて 1000ml とする。

力価検定

M/20 CaCl_2 溶液 5ml 及び M/20 MgCl_2 溶液 5ml を正確にとり、バッファー溶液 10ml を加え、更に水を加えて

100ml とする。指示薬 EBT 溶液を加えて M/20EDTA 溶液で滴定する。……(1)

次に M/20 MgCl_2 溶液 5ml をとり、バッファー溶液 10ml 及び水を加えて 100ml とし、M/20EDTA 溶液で滴定する。……(2)

M/20EDTA 溶液の力価は

$$\frac{\text{M/20 CaCl}_2 \text{ 5ml}}{(1)-(2)} = \frac{5}{8.8-3.8} = 1$$

∴ M/20 EDTA/ml = 1.216mg Mg

(d) Buffer 溶液

塩化アンモニウム 67.5g、28% $\text{NH}_4 \text{OH}$ 570ml を加え水で 1000ml とする。

(e) E B T 溶 液

エリオクロームブラック T 0.2g をメチルアルコールに溶かして 1000 ml とする。

(f) 20% KCN 溶液

III 実 験

(a) M/20 塩化マグネシウムの検定

◎M/20 EDTA 滴定法

検液 5ml とり、Buffer 溶液 10ml を加え更に水を加えて 100ml とし、EBT 溶液を指示薬として M/20EDTA 溶液で滴定したところ、3.8 ml を消費した。依って計算すると 4.6208mgMg を得た。

◎ $(\text{NH}_4)_2 \text{HPO}_4$ による重量法

検液 5ml をとり Buffer 溶液 10ml 及び水を加えて 100ml とする。これ $(\text{NH}_4)_2 \text{HPO}_4$ 溶液を加え加熱放置後濾過し、濾紙上の残渣を $\text{NH}_4 \text{NO}_3$ 含有の 2.5% $\text{NH}_4 \text{OH}$ で充分洗滌後ルツボで灰化し、焦性磷酸マグネシウムとして

希量後、Mg量を算出した結果4.6197mgを得た。

上記のようにM/20 EDTA 溶液による滴定法と重量法を比較したところ0.02%の差を生じただけである。

(b) 各共存イオンの検討について

◎鉄イオンの関係

M/20 MgCl₂ 溶液5ml をとり、これに鉄溶液を加え、Buffer溶液及び水を加え全量100mlとしEDTA溶液を指示薬として、M/20 EDTA溶液で滴定した結果を Tab.1 に示す。鉄はアルカリ性でFe(OH)₃の沈澱を生成し終末点が判然としない。随って正確な定量は困難である。

Tab.1

M/20MgCl ₂	Buffer 液	Fe ⁺⁺ の添加量	M/20EDTA 消費量
5ml	10ml	0.1mg	3.8ml
"	"	0.2	"
"	"	0.3	"
"	"	0.5	"
"	"	1.0	"
"	"	2.0	3.9
"	"	4.0	"

◎マンガンイオンの関係

上記と同様の操作により滴定した成績はTab.2の通りでMn⁺⁺ 0.4Mg以上の共存はMgの定量を妨害する。

Tab.2

M/20MgCl ₂	Buffer 液	Mn ⁺⁺ の添加量	M/20EDTA 消費量
5ml	10ml	0.05mg	3.8ml
"	"	0.1	"
"	"	0.2	"
"	"	0.4	3.9
"	"	0.5	"
"	"	0.7	4.0
"	"	1.0	4.1
"	"	1.2	"
"	"	1.5	4.3

◎亜砒酸及び非素イオンの関係

Tab.3に示すように之等共存イオンは反応に殆んど影響ないことを認めた。

◎塩化ナトリウムの関係

Tab.4に示しているように、約200mg以上共存する場合は滴定を妨害することが判明した。即ち滴定時、紅色→青色になる中間色紫色が長く終末点が非常に不明瞭である。

Tab.3

M/20 MgCl ₂	Buffer液	As ₂ O ₃ の 添加量	F'の添加量	M/20 EDTA 消費量
5ml	10ml	4.381mg		3.8ml
"	"	8.762		"
"	"	13.143		"
"	"	17.524		"
"	"	21.905		"
"	"	131.403		"
"	"		0.01mg	"
"	"		0.05	"
"	"		0.1	"
"	"		0.2	"
"	"		0.3	"
"	"		0.5	"
"	"		1.0	"
"	"		2.0	"

Tab.4

M/20Mgcl ₂	Buffer 液	Nacl添加量	M/20EDTA 消費量
5ml	10ml	2.3mg	3.8ml
"	"	11.5	"
"	"	23.	"
"	"	46.	"
"	"	92.	"
"	"	161.	"
"	"	183.976	"
"	"	206.973	"
"	"	229.970	3.9
"	"	275.964	"
"	"	793.	4.2
"	"	1001.5	4.5

◎カルシウム、磷酸、バリウムイオンの関係

Ca⁺⁺, PO₄^{'''}, Ba⁺⁺ の共存はMg⁺⁺ の定量を完全に妨害する。

◎隠蔽剤としての KCN について

以上の実験に依り Fe⁺⁺, Ca⁺⁺, Ba⁺⁺, Mn⁺⁺ 及び Na の多量はそれぞれ Mg⁺⁺ の定量を妨害することが判明したので、隠蔽剤として 20% KCN を 15 ml 加え滴定したところ、Mn⁺⁺ は或程度隠蔽される。併し 1mg 以上の共存は Mn(CN)₂ を生成し更に過剰の KCN に溶解して、Mn(CN)₆^{'''} を作り茶褐色を呈するので終末点が見難い。又 Na⁺ は多量に存在しても KCN 溶液を加えることにより隠蔽される。但し Ba⁺⁺, Ca⁺⁺, PO₄^{'''} は隠蔽されない。

◎各イオン共存試料の実験について

試料として次の混合溶液を作って実験した。

Na	194.985mg
Ca	10
Fe ⁺⁺	1
SO ₄ "	190
Mg ⁺⁺	M/20mgCl ₂ 5ml

従来実際温泉分析を行なっている方法と同じ操作により、検液を塩酸々性とし、BaCl₂ 溶液を加え多量のSO₄²⁻を除去し、濾液をアンモニアアルカリ性とし、蓚酸アンモニウム溶液を加え、過剰のCa⁺⁺、Ba⁺⁺を除去（この際Feの大部分も除かれる）し、濾液を酢酸々性として煮放置後、沈澱が出来たらこれを濾去する。濾液にBuffer溶液10mlを加え、更に2% KCN溶液15mlを加え、EBTを指示薬としてM/20EDTA溶液で滴定したところ、3.8 mlを消費し、終末点も明らからて良好な結果を得た。

◎磷酸イオンが共存する場合

温泉水には多くの場合に磷酸イオンが存在する。磷酸イオンはMg⁺⁺の滴定を妨害し、且つKCN溶液によって隠蔽されない事は既に述べた。よってこれを除去しなければならない。この為には、液に酢酸アンモニウム適量を加えて酢酸々性とし、FeCl₃ 溶液を加え（赤褐色を呈する迄）煮沸し、PO₄³⁻をFe(PO₄)とする。熱時濾過し酢酸アンモニウム含有水で充分洗滌し、洗液は濾液に合する。濾液にNH₄Cl溶液を加え、更にアンモニアアル

カリ性とし煮沸濾過し過剰のFeを除去する。濾液を酢酸々性とし、蓚酸アンモニウム溶液を加え、煮沸放置後生成する蓚酸カルシウムを除去する。この時Caが微量である場合はCa溶液を加え蓚酸カルシウムの沈澱熱成を計る必要が有る。濾液にBuffer液10ml及び20% KCN溶液15mlを加え、EBTを指示薬としてM/20 EDTA 溶液で滴定したところ、好結果を得た。即ちM/20 MgCl₂ 5ml、PO₄³⁻、Ca⁺⁺の混合検液を作り上記の操作を行なったところ、M/20EDTA液3.8mlを得た。

III 結 言

温泉水中のMg⁺⁺定量は温泉分析指針に随い測定すれば(NH₄)₂ HPO₄ を使用し酸性磷酸アンモニウムマグネシウムの沈澱を生成せしめ、熱灼し焦性磷酸マグネシウムとして秤量する重量法であるが、Mgの含有量が微量な場合、沈澱の熱成が困難であり、且つ成績に正確を期し難い。又時間的にも長時間を要する等の欠点を有する。之等欠点を補う意味ではEDTA滴定による方法は概ねその目的を達し良好な結果を得たることができる。

文 献

- (1) 服部邦宏：分析化学4（1957）
- (2) 若松茂雄： " 5（1957）
- (3) 上野景平：キレート滴定法（1956）

肢端紅痛症の病因について

（第54回日本内科学会講演要旨1957年4月）

児 玉 栄 一 郎

肢端紅痛症は足趾、手指、時には鼻尖部、耳殻などに現われて、激烈な疼痛、皮膚の潮紅および血管の強度の拍動とを特徴とする疾病であるが、本病自体は稀有な疾患であり、しかも原因的関係は明らかでない。病因については一般に職業的過労が挙げられ、また動脈硬化症半身不随症の過経中に現われ、あるいはまた脊髄癆などの梅毒性疾患、進行性筋萎縮症、馬尾部の腫瘍、粘液水腫などに併発するとも言われている。病理解剖学所見として頸髓および胸髓の前角、後角との間にある自律神経細胞の消失、また後根神経節およびその脊髄内連続部の

病変、また末梢神経分岐部の器質的病変が挙げられている。本病の経過は慢性で、凡そ2カ月を要するが、予後は大概良好、しかし治療は現在まで対症療法に過ぎない。昭和30年晩秋、私は秋田県男鹿半島の村における毒茸中毒（ドクサ、コ、火傷茸、Clitocybe acromelalgaによる中毒）の1発生例（♂60才、♀60才、♀25才、♀18才の4名）を観察することができたが、その症状ならびに所見がいわゆる肢端紅痛症に酷似し、母（60才）と娘（25才）が重症であった。ドクサ、コ、1名火傷茸中毒症の経過は文献上おおよそ2ヶ月を要するが、肢端末