Pettenkofer et améliorée par des experts de la Préfecture de Tokyo.

La méthode de S. P. J. est très excellente et relativement correcte à la détermination de gaz carbonique dans l'air, mais inconvenable en cas urgent. Alors nous avons recherché des méthodes actuelles, relativement correctes et aussi convenable à la détermination urgente. Heureusement nous avons réussi en profitant de la méthode minimétrique d'après Lunge et Zeckendorf.

Les principes de nos nouvelle méthode sont comme suivants : Quant on emploie la Thymo-Phénolphthaléine comme pH-agent de neutralisation, l'atome de gaz carbonique (CO_2) dans l'air exige d'après l'équation (1) un atome de soude pour chaque neutralisation.

Actuellement nous avons employé N/100-NaOH et aussi l'acide oxalique comme agent original pour déterminer le facteur de soude correspondant à CO_2 cc à la condition de 0° et 760 mm.

D'après les équations (1) et (2), il y a des relations suivantes entre l'acide oxalique, la soude caustique et le gaz carbonique.

1 cc de N/100-NaOH est équivalent à ca. 0.2 cc de CO_2 à la condition de 0° et 760 mm.

En employant nos appareils spécifiques, il est facile de déterminer la teneur en gaz carbonique dans l'air. Les résultats de nos expérimentations sont actuellement correctes en comparant avec ceux d'après la méthode de S. P. J.

Nouvelle Méthode de Détermination de Monoxide de Charbon dans l'Air

par

Otoharu ISHIZAKA

[Laboratoire Hygiénique de Tokyo, Gouvernement de l'Empire]

Accepté en date du 1^{er} novembre 1937

Récemment il n'y a pas de méthode actuellement excellente pour déterminer la teneur

en monoxide de charbon dans l'air. La méthode actuelle de la Société Pharmaceutique du Japon est aussi incorrecte à la détermination de ce gaz, et en cas de teneur faible il est même insignifiant de déterminer à cause des erreurs.

Alors J'ai recherché la méthode actuellement excellente et réussi à déterminer la teneur faible en monoxide de charbon dans l'air en profitant des principes de la méthode décrite par Adam A. Christman etc. (Indust. & Eengin. Ch. anal. Vol. 9, No. 4, 153-156) et en employant les appareils spécifiques, désignés pour la détermination de gaz carbonique dans l'air (Réf. Nouvelle méthode de détermination de gaz carbonique dans l'air par les mêmes auteurs).

Le gaz CO dans l'air réduit le chlorure de palladium dans le medium acide.

Le chlorure de palladium dédouble l'iodure de potassium comme suivante et colore brun sombre en quantité faible.

Les principes de nouvelle méthode consistent à savoir colorimétriquement un excès de Pd Cl₂ non réduisant et à déterminer la quantité de CO correspondant à Pd métallique réduit.

CO: PdCl₂: 2 KJ

1 cc de 0.002965% KJ est équivalent à 0.002 cc de CO à la condition de 0° et 760 mm.

D'après la méthode nouvelle j'ai réussi à déterminer la faible quantité de 0.003-0.0000 V% CO dans l'air ordinaire avec d'erreurs maxima 0.00004 V%.

Berichtigungen.

Jahrg. 57 [1937], Heft 10, S. 261, Z. 1 v. o. lies „Über das Flavonolglykosid von *Reynoutria japonica* Houtt. var. *typica* Ohki.“ statt „Über das Flavonolglykosid von *Reynoutria japonica* Hontt. var. *typica* Ohki.“

が如何なる程度に正確なるやは確言の限りに非ざるもチモ・フェノールフタレインを標示薬とする時以上の缺點は悉く除去せられ強て言へば中性及酸性炭酸鹽の緩衝作用の影響を考慮せらるる外、凡そ今日空氣中炭酸の定量に最も理想的なる方法と云ふを得可し。

V. 總括並結論

余等は操作簡易にして迅速而も能く比較的正確なる成績を得る炭酸定量法を考究せるが前述せし所を總括結論するに次の如し。

(1) ナトリウムアルカリ液を空氣中炭酸の吸吸劑とせる場合、苛性ソーダ液は炭酸ソーダ液に比して吸収力優る。

(2) 余等の考案せる NaOH 法は日本藥學會協定 Ba(OH)₂ 法に比し空氣中の炭酸量を低率ならしむるが其度僅少にして炭酸含有率 1.0 V% に對しフェノールフタレインを標示薬とせる場合 0.05 V% 以下に止り、チモ・フェノールフタレインを用ひたる場合は更に僅微となる。

(3) 新定量器は是を以て一旦捕集したる空氣に最早や外氣と接觸する機會を與へざる特徴を有す。

今日所謂バリット法が尙ほ缺點無きものと認められざる以上、前記チモ・フェノールフタレインを標示薬とする苛性ソーダ法は空氣衛生上炭酸の含量測定に關し、簡易、迅速而も比較的正確なる點能く所期の要件目的を達成し得たるものと云ふ可く、現今の日本藥學會協定法に比し優るとも劣らざる新定量法なりと信す。

空氣中一酸化炭素の新定量法

石 坂 音 治

(内務省東京衛生試験所)

(昭和 12 年 11 月 8 日受理)

I. 緒 言

現今日本藥學會協定法として採用せられ居る空氣中一酸化炭素の定量法¹⁾は其定量操作に於て繁雜を極め而も時間的に長時間を要し、又最後に一酸化炭素を加熱酸化して得たる炭酸の捕集定量に相當の誤差²⁾を認むるものなり。空氣中一酸化炭素の中毒量を 0.5 V% とし³⁾⁴⁾炭酸の場合を考慮し(炭酸の中毒量 20 V% 其衛生上許容限度 1 V%) 今假に其衛生上許容限度を 0.025 V% とせば現今の協定法を以てしては最早や其定量意義無きを認む可し。而て一酸化炭

素は炭酸と異り血液中ヘモグロビンとの結合力強大にして濃度の増大に伴ひ 毒性著しく強化するものなれば其定量に際し萬全の方法を選ぶべきや言を俟たず。從來一酸化炭素に對し鹽化パラジウムの酸化作用鋭敏なる事實認められ現に 協定法の鑑識に採用せらるるものにして余は該反應を利用し Adam, A. Christman 等⁵⁾の方法に倣ひ余が考案したる炭酸定量器を以て空氣中一酸化炭素の定量を行ひたるに極めて満足すべき成績を得たるを以て以下報告す。

II. 新定量法

(1) 原理

本定量法の原理とも云ふ可きは已に衆知の反應を應用せるものにして、空氣中に還元性物質として一酸化炭素外に無き即ち常態の空氣に就きてのみ論することとせり。故に水素アセチレン其他の物質夾雜せる場合は別に考慮せらるべきものとす。

鹽化パラジウムは酸性溶液に於て空氣中の一酸化炭素と作用し還元せられて金屬パラジウムを析出す。

又鹽化パラジウムはヨードカリと作用してヨードパラジウムを生じ微量の場合呈色す。

故に一定量の鹽化パラジウム液を一定量の空氣に接觸せしめ (1) 式に由て一酸化炭素と作用したる後殘部の PdCl_2 を濃度既知の標準 KJ 液にて比色法に依りて逆測し豫め PdCl_2 液に就き測定時同様盲驗を行ひたる際消費せる標準 KJ 液量より差分を求め該差分に對應する CO 量を算定し可檢空氣中の含量を求むるを得べし。而て (1) 及 (2) 式に據り CO 1 分子は KJ_2 2 分子に對應す。

(2) 試藥及定量操作

定量裝置としては先に余が考案したる炭酸定量器中測定管の外、容量約 60 cc の比色試験管、小型漏斗、No. 5 c 7 cm 濾紙を使用す。試藥 (1) 鹽化パラジウム液、 PdCl_2 0.1 g を 30% 鹽酸 5 cc に溶解後蒸溜水にて 100 cc に稀釋したるものを原液とし、用に臨み其を 1.5 cc を量取し蒸溜水にて 500 cc に稀釋す(約 0.003% 溶液)。

(2) ヨードカリ標準液 KJ を正確に 29.65 mg 秤取し蒸溜水に溶解して全量を 1 L とす。該液 1 cc は $0^\circ 760$ mm に於て CO 0.002 cc に相當す。

(3) 硫酸礬土液 2% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 水溶液を使用す。

定量操作 測定管の檢色管中に PdCl_2 液を全滿したる後常法に従ひ可檢空氣を採氣管に捕集す。檢色管と採氣管とを連通せしめ 15 分間振盪後更に屢々振盪しつつ約 10 分間放置す。全液を檢色管中に移し透視するに若し暗色を呈する時は可檢空氣中に CO の存在を認むるものに

して含量の測定を要す。

硫酸礬土液 0.5 cc を採氣管中に注入し善く混和したる後豫め善く水洗したる前記定量用濾紙を以て濾過し初液 5 cc を去り次の濾液 40.00 cc を正確に比色管に取る。別に比色標準液として二本分を夫々前記と同量 PdCl_2 液を取り之に硫酸礬土液 0.5 cc 宛を混和し同様濾過後濾液 45.00 cc 宛を正確に量取す。先づ可檢液に KJ 標準液 8 cc を注加し混和後比色に供す (KJ 標準液不足の場合は更に追加し PdJ_2 を充分呈色せしむ)。次に比色用標準液に KJ 標準液を滴加し滴加後毎回善く混和し可檢液と比色し可檢液の呈色と同一色調濃度に達せしむ。斯て比色用標準液二本と可檢液を比色することに由り略正確に KJ 標準液の消費量 acc を知る。

次に比色用標準液二本に就き KJ 標準液を相前後して追加し毎回混和後比色し KJ 標準液の追加に由り最早や色調濃化無き點を決定し之に要したる KJ 標準液の量 bcc を求め是を盲驗量とす。

計算法 標準狀態 ($0^\circ 760 \text{ mm}$) に於ける可檢空氣 1 L 中の CO 量を xcc とせば。

$$X \text{ V\%} = 0.002 (b - a) \frac{B + 0.5}{40} \cdot \frac{1000}{A \cdot N} = \frac{2(b - a) (B + 0.5)}{40 \cdot A \cdot N}$$

$$\doteq 0.05 \frac{(b - a) (B + 0.5)}{A \cdot N}$$

但し、A……採氣量 cc 數

N……氣溫 0° 氣壓 760 mm に對する採氣量の補正恒數 (日本藥學會協定法第 3 表參照)

B……檢色管内試藥 PdCl_2 液の容量 cc 數

III. 新定量法の正確度

從來空氣中一酸化炭素の定量に其意を得たる定量法無き爲め新定量法の正確度を比較試験する能はざりし爲め本稿に於ては單に該法に據り (1) 定量可能なる空氣中一酸化炭素の最大限度及 (2) 實驗誤差範圍の如何を實驗値に基き聊か論述するに止めむ。

(1) 前章に説述せし如く、試藥 PdCl_2 液 50 cc が悉く還元せらるる爲めには計算に依り可檢空氣の採氣量 500 cc なる時 1 L 中約 $0.002 \times 10 \times 2 = 0.04 \text{ cc}$ を定量し得べき理論なるも實際は還元に由り析出したる金屬 Pd を比色容易ならしむる目的を以て $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 液にて除去する爲め濾過補正を必要とす。而て濾過用濾紙は豫め善く水洗せる方濾過誤差少きものの如し。 PdCl_2 液 50 cc に對し濾過誤差を検したる結果第 1 表の如く約 $(0.002 \times 0.08 =) 0.00016 \text{ cc}$ の CO に對應するを認めたり。

次に PdCl_2 液 50 cc を完全に還元し、濾液の比色に當り全く呈色せざる爲めに空氣中の一酸化炭素を振盪し酸化し盡す時間を過剰の一酸化炭素に就き檢したるに約 15 分間にして殆ど全

く酸化還元相互反應終了す、故に新定量法に於て可檢空氣の振盪時間を約 25 分と規定せり、

(2) 本定量法の最後の決定的測定として PdJ_2 の呈色度を比色し之に對應する KJ 標準液

第 1 表

回 數	PdCl_2 液 + $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 液	濾液 40 cc に對する KJ 標準液の消費量
I	50.00 cc + 0.50	5.90 cc
II	50.00 cc + 0.50	5.82 cc
III	50.00 cc + 0.50	5.86 cc

の消費量を求むるものなるが個人に依り肉眼的視力誤差は當然考慮せらるべき事項なり、然れども實際は盲驗を行ひ試験時に要したる KJ 標準液との差分に就き一酸化炭素の含量を計算するを以て斯る

視力誤差は相對的に解消せらるるものと想定するを得べし、次に考慮すべきは KJ 標準液の滴加に由る色調の變化鑑別限度にして、實驗の結果は KJ 標準液滴即ち 0.04 に對しては明かに色調の變化を識別し得るものにして實際上 CO ($0.002 \times 0.04 =$) 0.00008 cc 以下の比色誤差を見るものとす。

以上は空氣中一酸化炭素の定量に際し特に考慮せらるべき測定誤差の要因にして、余が實際室内空氣に就き木炭火上約 20 cm の空氣を内容約 10 L の壺中に一旦捕集せるものを用ひ試験したる結果に就きては第 2 表に見る如く最大 0.0004 V% CO の誤差を認めたり。

第 2 表

回 數	採氣量	氣 溫	氣 壓	PdCl_2 液 + $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 液		濾液 40 cc に對する KJ 標準液の消費量	CO v%
I	501.2 cc	18.5°	764.2 mm	59.0 cc	0.50 cc	2.16 cc	0.0136
	512.2 cc			52.2 cc	0.50 cc	2.42 cc	0.0132
II	501.2 cc	19.0°	764.0 mm	59.0 cc	0.50 cc	1.82 cc	0.0115
	512.2 cc			52.2 cc	0.50 cc	2.06 cc	0.0113
III	501.2 cc			59.0 cc	0.50 cc	1.90 cc	0.0121
	512.2 cc			52.2 cc	0.50 cc	2.12 cc	0.0117

IV. 總括竝結論

現今空氣中一酸化炭素の定量に關し適當なる定量法無き爲め余が考案したる定量法の正確度を比較試験し得ざりしは遺憾とするも以上述べし所を總括結論するに次の如し。

(1) 一酸化炭素の還元力を應用し PdCl_2 を還元し、殘部の PdCl_2 を PdJ_2 となし比色法に據りて逆測し常態空氣中の CO 量を定量することを得たり。

(2) 空氣中一酸化炭素以外の還元性成分の補正は論外とし、新定量法に據り直に CO の有無を鑑識し、大約 0.03–0.0000 V% の範圍は CO の定量可能にして、測定誤差約 0.0004 V% に止むることを得たり。

之を要するに新定量法は空氣中一酸化炭素の定量に關し從來測定誤差範圍内の CO 量を完全

に定量し得るものにして, 空氣衛生上 CO の中毒量 0.5 V% の約 $\frac{1}{20}$ 量 0.025 V% を許容量と假定し, 其有無鑑識は勿論定量も充分施行し得るものなり. 而て1回の検定に對し最大 PdCl₂ 使用量 ($0.0003 \times 2 =$) 0.0003 g 費用約 1 錢不足とするも, 時間的操作的に迅速 (1回定量完了約 40 分間) 且簡易なる點を思へば能く定量全般の經濟を補足し得るものと信ず.

主 要 文 獻

- 1) 日本藥學會協定衛生試験法 44 頁 2) 日本衛生化學會誌第 9 卷, 第 2 號 70 頁 3) 内務省衛生局藥物致死量調 50 頁 4) 井上善十郎著近世衛生學 6 頁 5) Indust. & Engen. Ch. Anal. Ed. Vol 9 No. 4 153-156 頁

アンチピリンのクロル誘導體補遺(訂正)

北 村 良 一

石 渡* 三 郎

(昭和 12 年 11 月 8 日受理)

アンチピリンのクロル誘導體補遺(近藤, 小川: 本誌, 46, 545 [大 15])に於てアンチピリンに五鹽化磷及磷オキシクロリドを作用し Fp. 54-5° の物質を得, 之をデクロルアンチピリン C₁₁H₁₂N₂OCl₂ とせり.

今回 1-Phenyl-3-methyl-4,5-dichlorpyrazol Fp. 55° を合成し混融するに融點の差違を認めず, 亦たデクロルアンチピリンを前回同様に製造分析したるに C₁₁H₁₂N₂Cl₂O の數値を得ず, 全然 C₁₀H₈N₂Cl₂ に一致せり.

よりて近藤教授の同意の下に前報に於けるデクロルアンチピリンは抹殺し, Fp. 54-5° の物質はミハエリス (B. 32, 2410) の 1-Phenyl-3-methyl-4,5-dichlorpyrazol に外ならざること訂正す.

分析

Sub. 3.891 mg,	CO ₂ 7.519 mg,	H ₂ O 1.216 mg,	C = 52.62%,	H = 3.50%
Sub. 11.474 mg,	AgCl 14.504 mg,		Cl = 31.27%	
Sub. 0.1564 g,	N ₂ cc = 15.8 cc (771 mm, 7°)		N = 12.49%	
	Gef. C = 52.62%, H = 3.50%,		Cl = 31.27%,	N = 12.49%
C ₁₀ H ₈ N ₂ OCl ₂	Ber. C = 52.8%, H = 3.5%,		Cl = 31.28%,	N = 12.35%
C ₁₁ H ₁₂ N ₂ OCl ₂	Ber. C = 50.96%, H = 4.63%,		Cl = 27.38%,	N = 10.82%

* 舊姓小川