

微量血液中のマグネシウム比色定量法

岡山大学温泉研究所化学部

沢 芦 峻

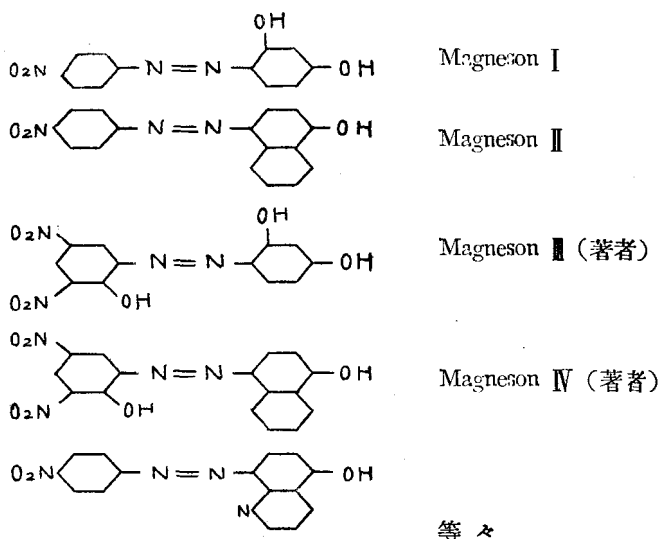
従来のマグネシウム定量法はマグネシウムを磷酸塩として沈澱させ、結合している磷酸を種々の方法で比色するか、又は8-Hydroxy-quinoline で沈澱させ、オキシンを定量する等、凡て一度沈澱させ、過剰の試薬を洗滌除去し、結合した磷酸又はオキシンを定量して間接にマグネシウムを求める方法であつた。従つて之等の方法は沈澱の不完全、洗滌等に基く誤差を免れ難い。チタン黄による比色法も報告されているが、構造複雑で合成出来ず、又比色に適当した色ではない。

著者は少量の血液(0.1—0.3cc)を使用し、沈澱、洗滌の如き操作を必要とせず、カ

ルシウム除去をも要しない、マグネシウムの新比色定量法を完成したので、以下に報告する次第である。

色素試薬；

アミノ化合物を計算量の亞硝酸ソーダでアゾ化し、レゾルシン又は α -ナフトールとカUPLEさせて合成する。アミノ化合物としてはP-ニトロアニリン、ピクラミン酸が用いられる。相手としてオキシシンも使用される。ピクラミン酸はピクリン酸から容易に合成され又レゾルシンは普通試薬であるのでこれのアゾ色素が用い易い。又この色素は最も鋭敏である。



従来定性分析にはマグネソン I 及び II が用いられたが定量分析には用いられていなかった。又ピクラミン酸を結合させたより鋭敏な色素は報告されていない。試薬としてはこれらの色素10mgを約2N苛性ソーダ100ccに溶解

して用いる。溶解の際加温しても分解しない。

実施方法

被検血液0.1—0.3ccをルツボにとり、ブンゼン燈又は電気炉で焼き灰化する。冷却後灰

分を蒸溜塩酸 0.2cc に加温溶解せしめる。溶液を遠心沈澱管にとり、0.2cc のアンモニアを加えてアリカル性となし、2分間 70°C に加熱後遠心する。

0.001—0.01mg のマグネシウムを含む上清を 10cc の容量を有する比色管に移し、液量を 5cc に調節する。

色素試薬 0.1cc 及び 6N 苛性ソーダ 0.5cc を加え、同時に同様にして準備した標準マグネシウム溶液と比色する。色は青紫色である。正確を要する際は又はアンモニウム塩の多量の際は昇華させ除去する。

分析法の検討

塩化アンモニウムの影響

5 γ 迄の比色に 0.1g 迄差支えない。それ以上の時は苛性ソーダを変色の進行しなくなる迄加えるか又は蒸発乾涸し昇華除去する。本法の条件では妨害しない。

鉄の影響

第二鉄イオンを塩化アンモン 50mg 存在で水酸化鉄として沈澱させる際、どの程度マグネシウムが吸着されるかを検討したが微量の際は差は認められなかつた。極めて正確を要する際は、鉄、アルミニウムの水酸化物を再沈澱すべきである。併しマグネシウム 100 γ 以上の際は再沈澱を必要とする。

食塩の影響

全く妨害しない。

磷酸塩の影響

磷酸は 0.5g 迄妨害しない。市販磷酸塩には微量のマグネシウムが検出される。

尿酸アンモンの影響

尿酸アンモンは本法では使用しないが、常法では使用するので検討した。又カルシウムが水酸化カルシウムとして沈澱する程多量に

存在すれば尿酸塩として除去しないと比色が困難になる。市販の最純品尿酸アンモンは 100g 中約 0.1mg のマグネシウムを含む。

カルシウムの影響

水酸化物の析出する程度 (約 3mg) 存在しないと妨害しない。

尿酸カルシウムに吸着される量

本法では影響ないが常法では常に問題となる事柄である。この程度微量のマグネシウムの吸着についてはよく知られていないので検討した。標準カルシウムは 4 回塩化アンモン存在で再沈澱し用いた。マグネシウム及びカルシウムの既知量を含む溶液をそのまま又は塩化アンモンを存在させ、PH4 で煮沸近く加温し、2% 尿酸アンモン 1cc を滴下し、後アンモニア性として 3 時間後濾過し分析した。マグネシウム 0.1mg 乃至 2mg でカルシウム 5mg に吸着される量はマグネシウムの多い程多くなる。20% 乃至 35% である。塩化アンモンが 0.1g 存在するとカルシウムが多量になつても 10% 乃至 20% である。再沈澱すれば 90% 以上濾液に行く。珪酸塩分析では必ず再沈澱すべき事がわかる。マグネシウムが 0.1mg 以下になると吸着量は減少する。本法では之等の影響が全く除外されている。

本法の特徴

- 1) 少量の血液で間に合う。0.1—0.3cc 従つて小動物の実験にも適している。
- 2) 過剰の試薬を洗滌、除去する必要がない。
- 3) 不完全沈澱の欠点がない。
- 4) カルシウムの除去を要しない。
- 5) 色素試薬の合成が容易である。ピクリン酸及びレゾルシンは実験室に普通のものである。

6) 操作が簡単である。

他の方法と比較

血液 2cc 用いてのオキシソ法及び磷酸塩法と血液 1.2cc で筆者の法を行い比較するに、 $Mg MH_4 PO_4$ 法は不適當である事を知つた、

筆者の別法

マグネシウムを $Mg MH_4 P_4 O_{10} \cdot 6H_2O$ として沈澱させ、過剰の試薬を洗滌することなく、直ちに塩酸に溶解せしめ、稀釈して 5cc となし、色素試薬及び苛性ソーダを加え比色する。本法によると、洗滌による溶解が避けられる。

反應の考察

水酸化マグネシウム生成の PH は 11~12、色素の赤が紫に変わるのは PH 11、アルコール

を加えるか加温すると青紫に變る。アミルアルコールで適當条件で乳濁せしめると青紫色になる。アルミネートや蛋白等は反應を妨害する。之等の事實及び重量分析の結果から色素 1 モルに対して 6 乃至 7 モルのマグネシウムの吸着した状態で深色的に變るものと考えられる。従来の様な単なる分子内錯塩ではない

吸収スペクトルについて

厳密な意味ではコロイド溶液の吸収である。デオキシサンには橙赤色に、アルカリには紫色に、又アルカリ性でアルコールを添加すると青紫色に、マグネシウムを加えると青色となる。測定は次の如し。此の測定は東京工業大学無機化学教室植村教授のもとで、フランス製ジヨベン型分光器により撮影した。

図表番號	溶 媒	色素モル濃度	NaOHモル濃度	エタノール%	色
1	デオキシサン	0.00020	—	—	橙 赤
2	NaOH	0.000207	0.03	—	紫
3	NaOH アルコール	0.0000502	0.0075	75	青
4	NaOH $Mg(OH)_2$	0.0000143	0.006	—	青

本論文要旨は昭和25年8月15日 日本化学会で発表した。

