

## 20.

612.011.8

Parker 氏 CO<sub>2</sub> 微量定量法ノ實驗的吟味

岡山醫科大學生理學教室(主任生沼教授)

三宅幹夫

[昭和10年7月11日受稿]

*Aus dem Physiologischen Institut der Okayama Medizinischen Fakultät**(Direktor: Prof. Dr. S. Oinuma).***Experimentelle Untersuchung des Parkerschen  
Verfahrens zur CO<sub>2</sub>-Bestimmung.**

Von

Mikio Miyake.

Eingegangen am 11. Juli 1935.

Verfasser stellte eine experimentelle Untersuchung über das Parkersche Verfahren zur Bestimmung von CO<sub>2</sub> an, das in die NaHCO<sub>3</sub>-Lösung von 0,0001 Mol oder 0,001 Mol unter verschiedenen pH-Werten aufgenommen wird. Er bestimmte einerseits mit dem Haldaneschen Apparate den Kohlensäuregehalt in der Luft, die mit der Natriumbikarbonat-Lösung (0,0001 Mol oder 0,001 Mol) unter verschiedener Wasserstoffionen-Konzentration im Gleichgewicht erhalten wird,

andererseits mit dem van Slykeschen Apparate den Kohlensäuregehalt in den obigen Natriumbikarbonat-Lösung. Verfasser benutzte als Lösungsmittel das Leitungswasser von Okayama. Die Resultate zeigten eine gute Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert, insbesondere nähert sich der van Slykesche Wert mehr diesem Wert.

Die Resultate lauten folgendermassen:

1) Kohlensäuregehalt in der Luft mit Haldaneschem Apparat gemessen:

	10,0 cc d. 0,0001 Mol NaHCO <sub>3</sub> -Lösung	10,0 cc d. 0,001 Mol NaHCO <sub>3</sub> -Lösung
pH 7,8	0,0047 mg CO <sub>2</sub>	0,0196 mg CO <sub>2</sub>
pH 7,4	0,0115	0,0516
Differenz	0,0068	0,0320

2) Kohlensäuregehalt der Bikarbonat-Lösung mit van Slykeschem Apparat gemessen :

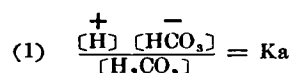
	10,0 cc d. 0,0001 Mol NaHCO <sub>3</sub> -Lösung	10,0 cc d. 0,001 Mol NaHCO <sub>3</sub> -Lösung
pH 7,8	0,0041 mg CO <sub>2</sub>	0,0304 mg CO <sub>2</sub>
pH 7,4	0,0107	0,0730
Differenz	0,0066	0,0426

(Autoreferat.)

## 緒言

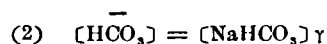
神經ノ發生スル CO<sub>2</sub> 測定ノ爲 1925 年 Parker ノ考按セシ閉鎖呼吸管ヲ以テスル CO<sub>2</sub> ノ微量定量法ハ一定濃度ノ NaHCO<sub>3</sub> 溶液中ニ攝取セラルル CO<sub>2</sub> ノ爲ニ該溶液ノ pH 値ガ變移セラルル事實ヨリ CO<sub>2</sub> 量ヲ算定スルモノニシテ其ノ方法ノ據ル所ハ次ノ如シ。

炭酸ガ水中ニ溶解スルトキハ次ノ式ニ示スガ如ク解離ス



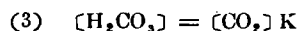
K<sub>a</sub>=H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ノ解離係數ニシテ Kendall = 據レバ 3.5×10<sup>-7</sup> ナリ。

重炭酸曹達ハ次ノ如ク解離ス



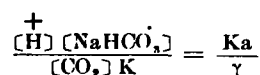
γ=NaHCO<sub>3</sub> ノ解離係數ナリ。

又水中ニ溶解スル炭酸量ハ

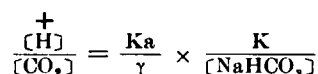


K=CO<sub>2</sub> ノ吸收率ナリ。

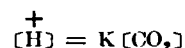
以上(1)(2)(3)式ヨリ次式ヲ得



即チ



今一定濃度ノ重炭酸曹達液ヲ用キルトスレバ



トナリテ水素「イオン」ノ濃度ハ CO<sub>2</sub> 量ニ比例ス、即チ重炭酸曹達液中ノ水素「イオン」濃度ヲ何等カノ方法ニ依リテ測レバ組織ノ發生スル CO<sub>2</sub> 量ヲ知ルコトヲ得。

本法ハ當教室ニ於テモ微量 CO<sub>2</sub> 測定ニ使用スル所ナリ、而シテ溶媒トシテ普通ノ蒸餾水又ハ水道水ヲ用キテ尙ホ可ナリ信用スベキ成績ヲ擧ゲ得ルヤ又 1/1.000 Mol ノ重曹水ヲ用ヒタル場合ハ如何、之等ニ就テ實驗的吟味ヲ施スモ無用ニ非ルベキヲ思ヒ次ノ實驗ヲ企テタリ。

## 實驗方法

NaHCO<sub>3</sub> ハ Parker = 從ヒ 0.0001 M 溶液ヲ主トシテ使用シ、尙ホ比較参照ノ爲 0.001 M 溶液ヲモ併用實驗ニ供セリ、溶媒トシテハ常ニ水道水ヲ用ヒタリ。

NaHCO<sub>3</sub> 溶液ノ CO<sub>2</sub> 攝取ニ因ル pH 値變移ノ檢定ニハ Sørensen 氏磷酸鹽調節液 Standard buffer solution 竝ニ標示藥トシテ 0.02 % Brom-

kresolpurpur 及び 0.04% Bromthymolblau を使用シ又時トシテ McIlvaine 氏 枸橼酸磷酸鹽 調節液ヲモ參考トシテ使用セリ。

上記調節液ニ 標示薬トシテ Bromthymolblau ヲ加ヘ比色スルニ 余ガ使用セル NaHCO<sub>3</sub> 溶液ノ pH 値ハ 7.4 ナリキ。

第 1 實驗トシテ 内容約 300.0cc ヲ有スル Barcroft 氏 Tonometer ニ約 1/2 容量ノ NaHCO<sub>3</sub> 溶液ヲ容レ 其ノ 10.0cc ニ就キ約 1.0cc ヲ 標示薬ヲ加ヘ、次デ CO<sub>2</sub> ヲ吹入シ密栓後概ネ 12-13°C ノ水中ニテ 20-30 分(時トシテ 60 分)間 Tonometer ヲ回轉シテ十分 CO<sub>2</sub> ヲ吸收セシメタル後 Tonometer 内ノ空氣ヲ採取シ Haldane 氏瓦斯分析器ニ依リ分析シ CO<sub>2</sub> 量ヲ測定シ、液ニ就テハ比色法ニ依リテ pH 値ヲ定メタリ。

第 2 實驗トシテハ主トシテ試験管内、時トシテハ Tonometer ヲ利用シ NaHCO<sub>3</sub> 溶液ニ CO<sub>2</sub> ヲ通シ其ノ pH 値ヲ比色的ニ檢シタル後該溶液 1.0cc ヲ取り van Slyke 氏血液瓦斯測定器ニテ

CO<sub>2</sub> 量ヲ測定シ以テ直接ニ其ノ容量%, 更ニ 10.0cc 中ノ CO<sub>2</sub> ノ mg 量ヲ算出セリ、尙ホ此際可檢液稀釋用水ハ煮沸冷却セル水道水ヲ使用シ、瓦斯量ハ 0°C, 760 mmHg ノ標準氣壓ニ換算セルコト勿論ナリ。

Parker ハ 0.0001 M NaHCO<sub>3</sub> 溶液ノ pH 値ガ (CO<sub>2</sub>) 攝取ニ依リ 7.78 ヨリ 7.36 ニ變移スルヲ Pahlitzsch 氏 硼砂硼酸鹽調節液ニ 標示薬トシテ Phenolrot 液ヲ加ヘタルモノヲ以テ比色檢査セルモ、Haldane 及ビ van Slyke 兩器ニ於テハ該 pH 値ニ於ケル NaHCO<sub>3</sub> 溶液ニ含有セララルル CO<sub>2</sub> ノ定量ハ不可能乃至極メテ不正確ナルヲ以テ余ハ下記實驗記錄ニ示スガ如キ pH 値ノ範圍内ニ於ケル測定ニ止メタリ。

### 實驗成績

上記實驗方法ニ依リ NaHCO<sub>3</sub> 溶液各 pH 値ニ於ケル Tonometer 内空氣ノ CO<sub>2</sub> 含有量ヲ計測セルニ下記諸表ノ如キ成績ヲ得タリ。

第 1 表

0.0001 Mol NaHCO<sub>3</sub> 溶液ト平衡ニ達セル時ノ空氣中ノ CO<sub>2</sub> 量 (Haldane 氏法)

pH	5.3				5.6	5.9	6.2	6.5	6.8	7.0
		31.744	20.000	6.714	6.179	2.743	1.613	0.709	0.445	0.269
	26.829	18.149	9.391	5.825	3.381	1.582	0.844	0.421	0.264	0.175
CO <sub>2</sub> -		15.923	8.798	6.127	3.692	1.969	0.647	0.432	0.290	0.128
Gehalt		13.336	8.637	5.921	3.287	1.720	0.992	0.436	0.283	0.140
Vol. %		10.777	7.269	5.883	2.972	2.013	0.636	0.413	0.213	0.177
				6.431	3.458	1.615	0.839	0.443	0.265	0.158
				5.823		1.864		0.436		
						1.550				
						1.616				
平均	29.287	15.637	8.162	6.027	3.256	1.727	0.778	0.432	0.264	0.153
log CO <sub>2</sub> - % Gehalt	1.4669	1.1931	0.9117	0.7803	0.5132	0.2380	-0.1079	-0.3665	-0.5850	-0.8239
E	±0.050	±0.417	±0.190	±0.044	±0.056	±0.035	±0.020	±0.002	±0.007	±0.002
CO <sub>2</sub> , mg in 10.0cc	5.75197	3.07111	1.60312	1.18370	0.63948	0.33918	0.15280	0.08485	0.05185	0.03005

pH	5.3			5.6	5.9	6.2	6.5	6.8	7.0		
理論上ノCO <sub>2</sub> 含有量	Vol. %	—	—	—	6.117	2.917	1.590	0.771	0.391	0.196	0.122
	mg	—	—	—	1.20143	0.57285	0.31237	0.15138	0.07689	0.03845	0.02403

本表中平均誤差 (E) ハ次ノ如ク計算セリ

$$\epsilon = \pm \sqrt{\frac{S}{n-1}}$$

$$E = \pm \sqrt{\frac{S}{n(n-1)}} = \frac{\epsilon}{\sqrt{n}}$$

εハ各計測數ノ平均誤差, Sハ毎回測定値ト平均數トノ差ノ自乗ノ總和, nハ測定回數トス, 以下各表ニ就テ皆同ジ.

NaHCO<sub>3</sub> 溶液各 pH 値ニ於ケル理論上ノ CO<sub>2</sub> 含有量ハ前記セル

$$\frac{[H]}{[CO_2]} = \frac{K_a}{\gamma} \times \frac{K}{[NaHCO_3]}$$

ナル數式ニヨリ 10.0 cc 中ニ於ケル CO<sub>2</sub> mg 量ヲ算出ス而シテ K<sub>a</sub> 値ニ關シテ Scudder ハ 3.4 × 10<sup>-7</sup> トセルモ Ray, Parker 等ハ Kendall ニ從ヒ 3.5 × 10<sup>-7</sup> トシテ計算セルヲ以テ余ハ Parker 氏法ノ實驗的吟味ノ意味ニ於テ Kendall ノ提示セル數字ヲ襲用セリ.

尙ホ γ 値ハ NaHCO<sub>3</sub> ノ濃度 0.0001 Mol ナルニ依リ 1 トシ, CO<sub>2</sub> ノ吸收率モ亦 1 トセリ.

即チ次式ニヨレリ.

$$[CO_2] = \frac{[H]}{3.5 \times 10^{-7}} \times \frac{NaHCO_3}{3.5 \times 10^{-7}}$$

參考ノ爲 pH ト [H] トノ値ヲ掲グ.

$$pH \ 5.3 = 0.50 \times 10^{-6}$$

$$pH \ 5.6 = 0.25 \times 10^{-5}$$

$$pH \ 5.9 = 0.13 \times 10^{-5}$$

$$pH \ 6.2 = 0.63 \times 10^{-6}$$

$$pH \ 6.5 = 0.32 \times 10^{-6}$$

$$pH \ 6.8 = 0.16 \times 10^{-6}$$

$$pH \ 7.0 = 1.00 \times 10^{-7}$$

$$pH \ 7.2 = 0.76 \times 10^{-7}$$

$$pH \ 7.4 = 0.40 \times 10^{-7}$$

$$pH \ 7.8 = 0.16 \times 10^{-7}$$

第 2 表

0.0001 Mol NaHCO<sub>3</sub> 溶液 10.0 cc ニ於ケル CO<sub>2</sub> 含有量 (van Slyke 氏法)

pH	5.3			5.6	5.9	6.2	6.5	6.8
CO <sub>2</sub> -Gehalt Vol. %	17.4400	9.0746	6.6325	3.4525	1.7713	1.0900	0.4088	0.4004
	23.9800	10.4091	7.4500	3.9975	1.7713	1.0844	0.2725	0.2669
	21.5275	9.3415	7.9950	4.2700	1.9075	0.8091	0.5450	0.1908
	20.4375	9.7105	7.4500	3.9075	1.9075	0.8133	0.5422	0.2180
		10.3550	6.4963	3.7250	1.9075	0.8175	0.2725	0.2725
			6.9050	3.8150	1.9075	0.8175	0.5450	0.3524
			7.1775	3.9975	1.6350	1.0900	0.5422	
			7.4500	3.9975		0.8175	0.5450	
			7.4500	3.9975		1.0844	0.4067	
				3.9975		1.0844	0.3594	
			4.2700		0.8133			
平均	20.8463	9.7781	7.2229	3.9480	1.8297	0.9383	0.4619	0.2835

pH	5.3			5.6	5.9	6.2	6.5	6.8
log CO <sub>2</sub> - % Gehalt	1.3201	0.9903	0.8585	0.5955	0.2625	-0.0278	-0.3354	-0.5467
E	±0.353	±0.029	±0.016	±0.007	±0.022	±0.012	±0.026	±0.013
CO <sub>2</sub> mg in 10.0 cc	4.09421	1.92042	1.41858	0.77539	0.35935	0.18428	0.09072	0.05568

第 3 表

0.001 Mol NaHCO<sub>3</sub> 溶液ト平衡ニ達セル時ノ空氣中ノ CO<sub>2</sub> 量 (Haldane 氏法)

pH	5.3			5.6	5.9	6.2	6.5	6.8	7.0	7.2
CO <sub>2</sub> - Gehalt Vol. %	55.319	44.931	34.942	21.820	9.918	5.218	2.051	1.078	0.682	0.482
	52.719	45.775	33.674	20.175	9.650	5.828	1.973	1.178	0.572	0.442
	55.032	40.064	33.721	21.502	10.326	4.846	2.338	1.182	0.686	0.423
			35.519	21.708	10.419	5.467	2.434	1.220	0.576	0.462
			39.904	22.029	11.356	4.956	2.493	1.191	0.655	0.387
					10.193	5.759	2.280		0.801	
					10.276					
平均	54.357	43.590	35.552	21.571	10.305	5.346	2.262	1.170	0.662	0.439
log CO <sub>2</sub> - % Gehalt	1.7356	1.6395	1.5514	1.3345	1.0128	0.7284	0.3541	0.0682	-0.1805	-0.3565
E	±0.500	±0.989	±0.764	±0.214	±0.112	±0.004	±0.036	±0.020	±0.019	±0.005
CO <sub>2</sub> mg in 10.0 cc	10.67572	8.56108	6.98241	4.22594	2.02390	1.04965	0.44426	0.22979	0.13002	0.08622

第 4 表

0.001 Mol NaHCO<sub>3</sub> 溶液 10.0 ccニ於ケル CO<sub>2</sub> 含有量 (van Slyke 氏法)

pH	5.3	5.6	5.9	6.2	6.5	6.8	7.0
CO <sub>2</sub> -Gehalt Vol. %	27.5094	14.6795	9.7596	5.1775	1.9075	1.0900	0.8007
	26.1600	16.2809	9.1698	4.6325	2.1800	1.6015	1.0679
	27.5094	14.1457	10.5021	4.6325	2.1352	1.3630	0.9342
	26.9775	15.4802	9.4305	5.7225	1.8683	1.0900	0.7813
	30.4761	15.2650	9.6984	4.3600	2.1688	1.3630	0.8007
	26.9775	14.9930		5.4500	2.1800	1.3630	0.8175
	26.8389	16.6225		5.4500		1.0900	
	26.8389	14.4475					
	15.8100						
平均	27.4110	15.3027	9.7121	5.0607	2.0733	1.2801	0.8671
log CO <sub>2</sub> %-Gehalt	1.4378	1.1847	0.9872	0.7042	0.3160	0.1072	-0.0620
E	±0.361	±0.078	±0.112	±0.0500	±0.0336	±0.0193	±0.0710
CO <sub>2</sub> mg in 10.0 cc	5.37452	3.00545	1.90756	0.99392	0.40720	0.25141	0.17030

考 按

上述ノ如ク  $[H^+] = K [CO_2]$  ナルヲ以テ水素「イオン」ノ濃度ヲ坐標系ノ縦線ニ取り、炭酸量ヲ横線ニ取レバ直線ヲナス、今若シ  $[H^+]$  ノ代リニ pHヲ取レバ  $pH = K \log [CO_2]$  ナラスベシ、何トナレバ

$$pH = \log \frac{1}{[H^+]}$$

ナレバナリ。

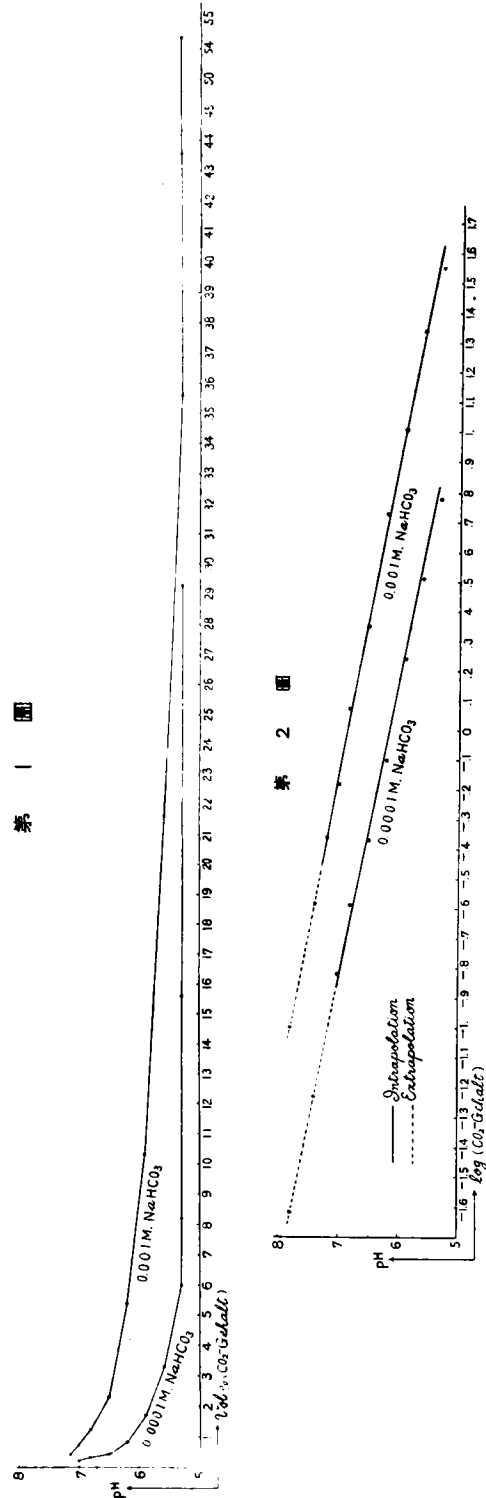
斯クノ如クシテ pHヲ縦線ニ CO<sub>2</sub> 含量ノ對數ヲ横線ニ取ルニ第 2, 第 4 圖ニ示スガ如ク正シキ直線ヲナスヲ以テ實驗以外ノ範圍ニ於ケル pHニ對スル CO<sub>2</sub>ヲ求ムルヲ得ベシ、前ニ述ベタル如ク pHヲ 7.8 ヨリ 7.4ニ移動セシムルニ要スル炭酸量ハ實驗ニテハ求メ難キヲ以テ今此「グラフ」ニ就テ求ムルニ Haldane 氏法ニ依ルモノニ於テハ次圖ニ示スガ如シ。

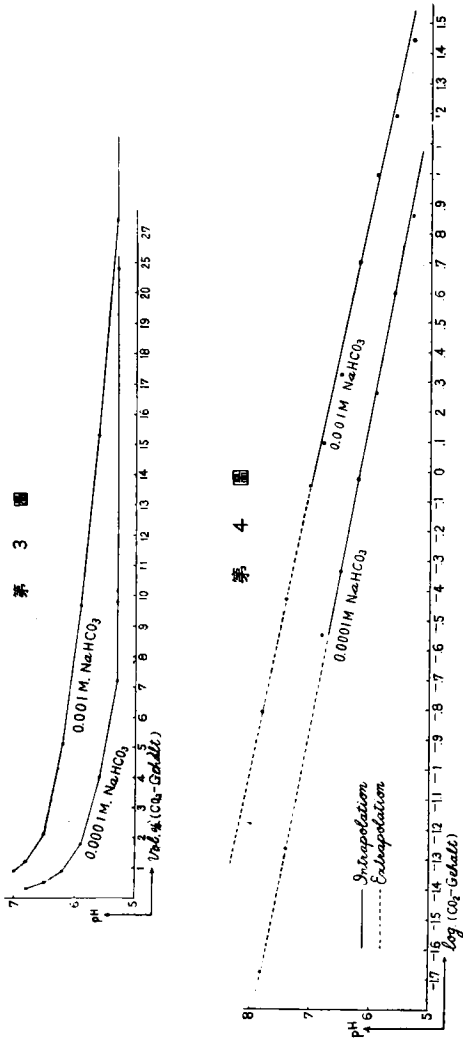
同様ニ van Slyke 氏法ニ依ル CO<sub>2</sub> 含有量 (第 2, 第 4 表) 及ビ實驗上ヨリ得タル數値ヨリ其ノ對數ヲ求メ各之ヲ「グラフ」ニ調製スルトキハ直線ヲナスコト下記第 3, 第 4 圖ノ如シ。

上圖實測數ヨリ得タル數値ノ對數曲線ヲ extrapolieren ニ以テ Parker 氏法ニテ利用セラルル pH 値ニ於ケル CO<sub>2</sub> 量ヲ求ムルニ次ノ如シ。

1. Haldane 氏法ニ依ル場合

Mol	pH	CO <sub>2</sub> Vol. %	log	CO <sub>2</sub> mg	差 mg
0.0001	7.4	0.0589	-1.23 = 2.77	0.01157	0.00686
	7.8	0.0240	-1.62 = 2.38	0.00471	
0.001	7.4	0.263	-0.58 = 1.42	0.05165	0.03201
	7.8	0.010	-1.0 = 2.0	0.01964	





2. van Slyke 氏法ニ依ル場合

Mol	pH	CO <sub>2</sub> Vol. %	log	CO <sub>2</sub> mg	差 mg
0.0001	7.4	0.0549	-1.26=2.74	0.01078	0.00668
	7.8	0.0209	-1.68=2.32	0.00410	
0.001	7.4	0.372	-0.43=1.57	0.07306	0.04262
	7.8	0.155	-0.81=1.19	0.03044	

上記事實ヨリ見テ 0.0001 Mol NaHCO<sub>3</sub> 溶

液ヲ使用セル場合ニハ pH 値變移ニ要スル CO<sub>2</sub> ノ實驗的ニ算出セル數量就中 van Slyke 氏法ニ依ル mg 量ハ理論的ニ算出セル量ト殆ド一致ス、然レドモ 0.001 Mol 液ヲ使用セル場合ニハ CO<sub>2</sub> ノ mg 量過大ナルヲ以テ 0.0001 M 液ヲ使用スル場合ト利用價値自ラ異ルベキハ自明ノ理ナリトス。

結 論

1. Parker 氏法ニ於テ使用セラル pH 値ニ於テハ實驗的計測上得タル 0.0001 Mol NaHCO<sub>3</sub> 溶液中ノ CO<sub>2</sub> 攝取量ハ理論的計測數ト略ボ相一致ス。
2. 0.001 Mol NaHCO<sub>3</sub> 溶液ニ於テハ其ノ 10.0cc ヲ pH7.8 ヨリ pH7.4 ニ移動セシムルニ要スル CO<sub>2</sub> 量ハ余ノ實驗ニ依ルニ 0.00686 mg, 0.001 Mol 溶液ニ於テハ 0.03201 mg ナリ。

本篇研究ニ際シ生沼教授ハ懇篤ニ指導シ且稿成ルヤ詳密ニ之ヲ校閲セラレタリ、茲ニ謹テ其ノ養ヲ鳴謝ス。

主要文獻

- 1) Clark, The Determination of Hydrogen Ions, 2. Ed. 1923.
- 2) Cole, Pract. Physiol. Chem., 8. Ed. 1928.
- 3) Haldane, Air Analysis, 1912.
- 4) Kohlrausch, Lehrb. d. prakt. Physik, Aufl. 15, 1927.
- 5) Kendall, zit. n. Ray.
- 6) 水谷, 水素「イオン」濃度測定法, 昭和8年.
- 7) 奥山, 勞働科學研究, 第9卷, 451頁, 昭和7年.
- 8) Parker, J. gen. Physiol., Vol. 7, P. 641, 1925.
- 9) Ray, J. gen. Physiol., Vol. 6, P. 509, 1924.
- 10) van Slyke and Neill, J. Biol. Chem., Vol. 61, P. 523, 1924.
- 11) Scudder, zit n. Clark