

毒物としての青酸分析の展望

昭和34年10月23日 受付

(元・信州大学医学部法医学教室：主任 野田金次郎教授)

(現・東北大学医学部薬学科：主任 奥井 誠一教授)

助手 鈴木 康 男

(信州大学医学部法医学教室：主任 野田金次郎教授)

助手 沼 田 一

Toxicological Review of the chemical Analysis of Cyanides.

Yasuo Suzuki

(Formerly, Department of Legal Medicine, Faculty of Medicine, Shinshu University
: Director, Prof. Dr. K. Noda)(The Present Post : School of Pharmacy, Faculty of Medicine, Tohoku University
: Director, Prof. Dr. S. Okui)

Hajime Numata

(Department of Legal Medicine, Faculty of Medicine, Shinshu University
: Director, Prof. Dr. K. Noda)

青酸の分析法は、一般分析技術の進歩に伴われて当然改良され発展してきたが、これが法医学的、裁判化学的な分野にも、如何なる影響を与えてきたか考察してみたい。

元来毒物分析は応用分析化学の一分野に過ぎないが、重要なことは、その性質上何時も“中毒”という点から出発し、または帰納しなければならないことである。したがって毒物分析では純粋な化学物質以外に、臓器等種々の生体成分や、天然物からの分離を考慮する必要のある場合が多く、また時には極めて簡便且迅速な方法が必要とされる。

従つて、こゝに毒物としての青酸の分析法を展望するに当つて純粋化学分析、生体からの分離分析、迅速簡易分析の三つの面から、最近の知見をとり上げてみた。

純分析化学面の展望

まず従来より用いられている青酸分析の一般的方法を概観すると①-⑥

定性的分析法としては

- (i) グアヤック銅(ベンジジン銅)発色試験
- (ii) フェノールフタリン銅試験
- (iii) ロダン発色試験
- (iv) ベルリン青発色試験
- (v) ピクリン酸変色試験
- (vi) ニトロプルシッド試験
- (vii) メチルオレンジ昇汞試験
- (viii) 硝酸銀沈殿反応試験

(ix) ウラン酸鉄試験

定量的分析法では

- (i) 硝酸銀滴定法
- (ii) 硝酸銀による重量法
- (iii) ヨードメトリーによる滴定法
- (iv) ピクリン酸比色法
- (v) チオシアン酸比色法
- (vi) プルシアン、ブルー比色法
- (vii) フェノールフタリン銅比色法

などが挙げられる。現在でも此等の分析法は繁用され、また改良が加えられてきているが、こゝでは上記の方法以外に、特に最近の有機試薬の発達や、キレート分析、或いは物理化学的な分析手段による方法を述べてみたい。此等の方法の内には、従来のそれより感度の点では数十倍にも優れた分析法が確立され、又特異性も著しくまさっているものがある。しかしながら、いずれも歴史が浅く特に毒物分析の面からこれ等を観た場合には、更に充分な検討を要する点がある。

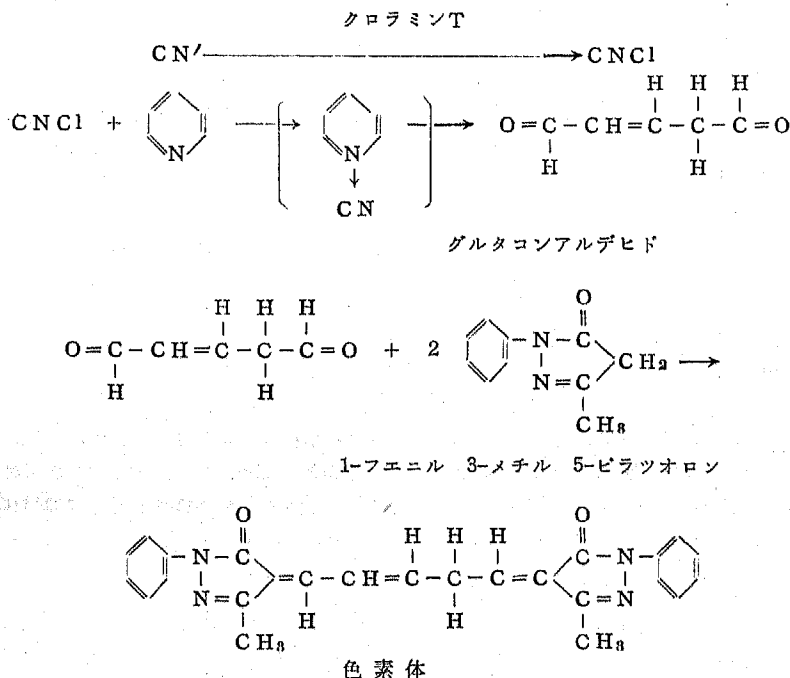
(1) Pyridine-Pyrazolone 法及びその関連法

Pyridine-Pyrazolone 法は Epstein^⑦ が青酸の定量に用いてその利用性を示唆して以来、次第に各方面で用いられるようになり、また更に種々と改良法が論じられて来た。

この一連の分析法はハロゲン化シアンが、ピリジンと特異的に反応してグルタコンアルデヒドを形成することを利用している。従つて反応の第1段階では青酸イオンをクロロミンT、ブロムなどのハロゲン化試薬

でハロゲン化シアンとし、第2段階でピリジンと反応せしめる。こゝに生じたグルタコンアルデヒドは各種の有機試薬(アミン類)に対する反応性が高く(König Reaction)^⑧, 容易に色素化合物を形成す

るから、生じた色調を比色して靑酸の定量を行うことが出来る。今最も一般的なピリジン-ピラツオロン法の発色様式を図示すると次の如くである。



Epstein の改良法として、Boxer^⑨等は、反応時の pH を一定にするために緩衝液を使用して呈色度の安定化を計り、また Jørgensen^⑩ はピラツオロン試薬の製法に改良を加えている。特に Boxer 法は後記の分離法を用いて、瓦当り r 単位の含量である極めて微量なビタミン B₁₂ 分子中の CN' を測定した。鈴木等も Boxer 法を追試した結果、感度も靑酸の絶対量として 0.1 r を越えること、特異性も十分に高いことを経験^⑪している。

Pyridine-Pyrazolone 法の関連法としては、Feldstein^⑫等が 1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone の代りにバルビツール酸を用いたピリジン-バルビツール酸法を報じ、Bruce等^⑬はプロムシアンにピリジン-ベンジジン試薬を用いる所謂 Aldridge 法^⑭の改良法を述べている。また塩化シアンをピリジンの代りにニコチン酸アミドに作用せしめ、生じた螢光を定量する Hanker 等^⑮の方法もこの分析法として挙げる事が出来る。

(2) シアンイオンの配位性を利用する方法

最近種々の配位化合物を利用する分析法が著しく発

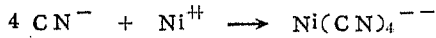
達し、シアン化合物についてもその錯塩形成能を利用する分析法が報告されている。

(a) 比色法：これに関する方法として Ohlweiler^⑯の方法は比較的早期から用いられている。これは 2 価の水銀イオンが p-dimethylamino-benzylidene rhodanine と呈色する反応をシアンイオンが阻害すること、即ちシアンイオンの陰蔽作用を用い逆にシアン量を定める方法である。この反応は他に有害性金属イオンが混在しなければ、定量的結果が得られるので、拡散分析法などで靑酸を Hg(NO₃)₂ 中に吸収せしめた後定量を行なっている。本法によると 3 r 程度のシアンイオンが検出出来る。

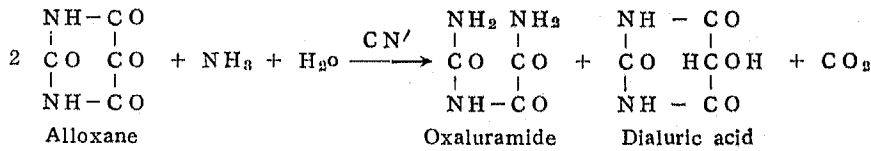
又別に Heilman^⑰は Ni(CN)₄ イオンの色調に対するシアンイオンの影響を、Kralije^⑱はニトロベンゼンとフェロシアン化カリウムとの呈色反応に対するシアンイオンの作用を利用して靑酸を比色定量している。

(b) 滴定法：この関連分析法は所謂コンプレクソン滴定法の名称で発展した方法で、いずれも適当なキレート指示薬を使用して滴定を行なう点に特徴がある。

青酸の定量に際して、一般に規定液として最もよく使用されるのはニッケル塩溶液であり、シアンイオンは次の



の如くに錯塩を作り、消費された Ni^{++} はキレート指示薬に依つて終末点から測定される。この指示薬として Naršúnová⁽¹⁹⁾, Borchert⁽²⁰⁾ は Murexide を用い NiSO_4 で, Vreštal 等⁽²¹⁾ は Pyrocathocol violet を用い $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ で, Bhaki⁽²²⁾ は resacetophenone-Oxime で定量を行つている。本法は他の金属イオン



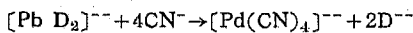
この方法は微量カンメル装置を用い、スライドグラス上の検液で反応させ直ちに顕微鏡下に観察すれば、感度、特異性も非常に高める事が出来る。我国でも本法について検討した川辺⁽²⁴⁾佐藤⁽²⁵⁾野田⁽²⁶⁾等の報告があり、数 r の青酸の存在を容易に検知することが出来る。

(b) ベンゾイン呈色反応: Feigl 等⁽²⁷⁾ は Benzaldehyde 類が青酸の触媒作用によつて縮合し Benzoin を生成することを分析手段として用い、生じた Benzoin を o-dinitrobenzen と反応せしめ、この呈色状態から青酸の存在を確認している。この反応は還元性物質が共存しなければ、0.01r の感度を有すると謂う。

(4) その他の化学的方法

Fedorov⁽²⁸⁾ はシアンイオンを NH_2Cl 及び Anabasine-Fluorosilicate と反応させ、これに Aniline を作用せしめた際の発色を検した。感量 0.4r/ml。

Feigl⁽²⁹⁾, 萩原⁽³⁰⁾ は Dimethylglyoxim-Pd のアルカリ溶液に青酸を作用させることにより、Dimethylglyoxim (D) は隠蔽を解かれることを利用し、この (D) がニッケルイオンにより既知の赤色化合物を生成するので、これにより青酸を検した。



この方法は先に述べた配位性を利用した一応用例に属すべきではあるが、同様な原理の下に加藤等⁽³¹⁾は α -Nitroso- β -naphthol-Pd を用い、青酸により濾液中に移行した α -Nitroso- β naphthol を紫外外部吸収によつて測定し、これから青酸量を定量している。感量 0.5 r/ml。内海⁽³²⁾はまたチオシアン水銀あるいはチオシア

ン銅が混在しない際には容易に定量化出来、実際に杏仁水製剤中の青酸の定量に利用した例もみられる⁽³³⁾。

(3) 触媒作用の利用

青酸は或種化合物の接異的な触媒としてはたつき、従つてこれを利用して定性・定量を行うことが出来る。

(a) アロキサン結晶法: アロキサンのアンモニア性溶液は、シアンイオンの触媒作用によつて急激に変化し、接異的な結晶性化合物を生じる事を利用してゐる。その反応機序は次式の如くである。

ン銅に青酸を作用させ、これ等の不溶性チオシアン塩から遊離するチオシアンイオンを鉄明礬と反応させ、この色調から青酸を定量した。感量 HCN 0.05r/cc。

常俊⁽³⁴⁾は青酸塩にヒドロキシルアミンを作用させ、これにジメチルグリオキシム試薬及びチオセミカルバチッド試薬を添加しこの呈色を測定し青酸塩量を求めた。感量 HCN 50r。又硝酸銀法の変法として Brandstetr⁽³⁵⁾ 等はシアンイオンと硝酸銀とによる濁濁を比濁法で定量し、Brown⁽³⁶⁾ は沃化カリ加硝酸銀とシアンイオンの反応を比濁法で定量化している。

尚ガストリーとしては、Muraca⁽³⁷⁾ がシアンイオンを $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ と反応せしめ生じた窒素ガスから青酸量を測定している。更に青酸の酵素阻害作用を利用して定量を行なう試みも為され、Catalase に対する阻害作用をワールブルグ検圧計を用いて測定することにより青酸を定量した森田⁽³⁸⁾の報文があるが、この方法の実用化には未だ種々の問題があろう⁽³⁹⁾。

(5) 物理化学的機器分析

青酸は特に機器分析法に依らずとも比較的簡単に分析出来るために、機器分析法として深く検討されている例が少ない。従つて現在では基礎的な純分析学的な取扱いや、理論的な興味的面が多分にあるが、将来は生体からの分離確認或いは定量化がこの分野でも行なはれることもあろうし、また生化学的な意味で多種に亘る成分の一斉分析も可能にならう。これ等の意味を含め一応述べてみたい。

(a) 電気滴定法: 電位差滴定法を利用して青酸を分析したものは多種に亘つている。Maute⁽⁴⁰⁾は Liebig-Denigé の硝酸銀滴定法に本法を応用して 0~100

ppm の青酸を分析し、Čihalik⁴⁰ は I·Cl を規定液としてこの方法を利用している。また Singh⁴¹ は先ず青酸を MnO_4^{2-} と反応せしめ、こゝに残存する MnO_4^{2-} を蟻酸塩で電位差滴定を行なっている。

次に Baker 等⁴² は白金陽極、銀陰極によつて電流測定法によるターモメトリーを行ない、0-14r の青酸を定量している。更に硝酸銀による電導度滴定を行つた Ricci の方法⁴³ などがある。

(b) ポーラログラフイー：一般に鉄工業などで一定金属の増減とシアンイオンの消長をみる場合の手段として用いられている。これには基礎的な条件を検討し、流通試料中の青酸イオンを連続的に定量した Jura⁴⁴ の方法、Cd と共存する場合の定量を行なつた Forsyth⁴⁵ Zn との共存時における Collard 法⁴⁶ 等がある。我国でも田中等が水銀滴下電極を使用する際の Hg-CN complex 形成の状態を調べて青酸分析を行なっている。尚 Heyrovský^{47, 48} は Oscillograph-Polarography を用いて青酸の分析を試み空気中のシアン量を測定した。

(c) 赤外線吸収スペクトル法：赤外線吸収スペクトル法によれば、このシアン基特異の吸収像により多種類のガス体の混合物が同時に分析出来ると謂はれており Lay 等⁴⁹ は特種なガス捕集装置を用い、数種のガス混合物を直接に分析している。かつて、Fowler⁵⁰ は内科的に疾患のある血液中のシアン基を赤外分析法で定量して、シアン基と病氣との相関を観察したが、生体成分研究の手段として興味あるものと考えられる。

生体等からの分離分析における展望

先に触れたように、法医裁判化学的な意味から毒物としての青酸化合物を観た場合、生体からこれ等物質を分離することは重要な意義を有した或る場合には中毒状態の判断のために、定量的に分離し得る必要がある。

青酸の分離法は、何れもこの物質が酸性でシアン化水素ガス（沸点 26.5°C）として常温でもガス化することを利用している。（これまでに用いた「青酸」なる名称は一応塩として了解して戴きたい）。

即ち酒石酸、硫酸、磷酸、硼酸、トリクロール酢酸などで検体を酸性にした後 (1) 蒸溜法、(2) 通気法 (3) 拡散法のいづれかで分離後、再びアルカリ等の吸収剤中に捕集している。ここで液性を変えるために用いられる酸の種類についてもそれぞれ、その後の測定と関連して選択すべきである。即ち一般的に磷酸は有機物を蒸溜する際に発生するアミン類を抑えるし、トリクロール酢酸を用いれば検体の蛋白は変性凝固する

ために通気法の分離に泡立ちがない等の利点がある。また酒石酸、硼酸は青酸以外の複塩及びロダシオン等を分解することが極めて少ない。

(1) 蒸溜法：本法は主として水蒸気蒸溜法または炭酸ガス導通蒸溜法が用いられ、更に微量化した装置として Winkler 法^{51, 52} がある。

尚沼田⁵³ は空気導通法即ち緩やかなアスピレーター吸引により空気を導入しつつ、磷酸々性、50°C、2時間の条件下で冷苛性アルカリ液中に吸収せしめた青酸を測定（プロム・シアン法）して、97.09±0.6%（HCN 10mg）の回収率を得た。

たゞ蒸溜法で注意すべきことは、青酸複塩が熱分解し、シアンガスを発生し易いため、特に液性、温度等を考慮しなければならない。

(2) 通気法 (aeration method)：本法は検体を酸性とした後に、窒素ガス等の不活性ガスを吹きこんでアルカリ等の吸収剤中に導入せしめるものである。この方法によれば、温度を上げる必要のない点、分離吸収液の容積が増加しない点、ガスの通過する途に目的に応じたトラップを附して阻害性ガスを除去できる点などの長所を活用出来る。

我国では本法による報告⁵⁴ もあるが、特に Boxer 等^{55, 56, 57} は厳密なトラップを用い、天然物中のビタミン B₁₂ の構成成分である微量の青酸を分離し、Pyridine-Pyrazolone 法を用いて、その定量に成功している。この方法の条件は生体成分の場合 pH=5 附近とし、特にチオシアン酸塩を多量に含む場合には次亜硫酸ナトリウムを加えて酸化を防ぎ、シリコンで塗膜したガラス器具により、20-25°C で数時間通気分離している。阻害物質除去用のトラップは ①空トラップ ②N-硫酸中に硫酸セリウムを0.9%に溶解した液 ③硝酸銀を飽和した20%硫酸液 ④硫酸を用いている。また Bruce 等⁵⁸ は血清中の青酸を通気法によつて分離し、Pyridine-Pyrazolone 法で定量し、青酸とチオシアン酸、ニトリルとの分離分析を行つている。

更に通気法から発達した方法として、分離したガスを、直接反応試薬を含ませた濾紙に通過せしめ、生じた斑点から直ちに比色分析する所謂 Test Fleck method がある。

Getter⁵⁹ は青酸標準液を用いて本法の分離とフェロシアン青発色を組合せた場合には青酸として 0.1r 迄測定が可能であると報告し、更に各種の動物臓器と混合した場合の回収も行い得ると述べている。また小幡等⁶⁰ もこの方法を用いて青酸を測定し定量範囲 10-140 r d r = ±7.09 r と報告している。

通気法は優れた点を有するが、その性質を生かすには可成り面倒な操作が要求されると考えなければならない。

(3) 微量拡散法 (Microdiffusion method)

微量拡散法は Conway 一派⁽⁶⁾が、その理論的な取扱いと共に実際面でも優れた結果が得られると紹介してから各国で盛んに取上げられるようになった。本法は特に装置、操作が簡便であること、一定の条件で数種の試料が取扱える点など多くの優れた特徴を持っている。一般に、容易にガス化出来る試料であれば何れにも応用出来る訳であり、Feldstein⁽⁶⁾はこの方法を血液中よりの青酸分離に用い、Pyridine-Pyrazolone 法について微量の青酸を定量している。鈴木等⁽⁷⁾⁽⁸⁾もこの拡散法が精度が極めて高く優れた方法であることを確認している。

本法は更に Feldstein⁽⁶⁾等によつて改良法が報告され呈色反応が安定化されている。

この方法は検体を直ちに分析に移せるので、生体成分中の青酸の含量変化を時間的に追跡する場合、又数個の試料を一度に処理出来る点など甚だ有利であり、又特異性も著しく高い点など、青酸の予試験的な検査にも活用すべきであると考えられる。

尚本法は34年度日本薬学会でも取上げられており、協定法として検討されている⁽⁹⁾。

また青酸の分離に拡散法を用い、定量法に硝酸銀滴定法を用いた報告⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾もある。

Baker⁽¹²⁾等は S²⁻ イオン共存下、青酸イオンの測定法 Pyridine-benzidine 法の改良法を報告しているが、いずれにせよ青酸の分離・分析はその条件に応じた方法を選ばなければならない。

迅速・簡易分析法の展望

ここに述べる分析法は衛生学的な危険度の予知や、法医裁判化学的な検査で特に急を要する場合、即ち現場分析等に要求される。

この方法としては主として試験紙と検体を反応させ試験する所謂 (a) 試験紙法と、シリカゲル等を担体とし、これに反応試薬を含ませてガラス管内に封入し、この管中に被験ガスを通じて判定する (b) 検知管法とに分れる。

(a) 試験紙法：古くから青酸の予試験法として知られている方法は、いずれもこの種に属する。特に最近この検知紙を携帯、保存を可能ならしめる様改良したものとして、堤の Benzidine 試験紙法⁽¹³⁾下瀬の黄色酸化ホ素-赤色ヨード派試験紙法⁽¹⁴⁾大瀬の Dimethylglyoxime-Pd-硝酸ニッケル法⁽¹⁵⁾J. F. Johnson 等の p-nitrobenzaldehyde 試験紙法⁽¹⁶⁾がある。

しかしながらこれ等はいずれも検出試験であるが、更に定量的な値を必要とする場合次の検知管法が優れている。

(b) 検知管法：検知管は内径 2-4mm のガラス管中に、シリカゲル等の担体に適当な発色試薬を浸み込ませて乾燥した検知剤を約 10cm 程度の長さに封入し、使用に際してはガラス管の両端を切り、注射筒形のポンプ等でこの中に一定の試料ガスを送入して検知剤と反応せしめる。この際の検知管層の着色部の長さ、色調の変化などによつて定量を行う。

この方法は 1911 年 O. R. Hooper が一酸化炭素の分析に用いて以来、その応用範囲が広く認められ、我国では北川・小林⁽¹⁷⁾等によつて系統的に検討が加えられている。

この方法による青酸の検知剤として、o-Tolidin 銅またはピクリン酸が用いられ野田・北川等による幾多の報告⁽¹⁸⁾⁻⁽²⁰⁾がある。その他 Mc Connanghey⁽²¹⁾による o-Tolidine-硫酸銅検知管法、Falkof⁽²²⁾によるピリジン・ピラツオロン検知管法の報告もある。

尚検知管法とは稍異なるが、空気等検体を反応液即ちフェノールフタリン硫酸銅液中に通じ、その呈色状況を比較してこの通気量よりシアン化水素量を求める方法⁽²³⁾も発表されている。

また変つた方法として Witten⁽²⁴⁾は携帯、保存を容易になし得る様、シアン検知用クレヨンを作成した。即ち反応試薬を Ba SO₄ などと混じたものを圧縮してクレヨン状とし、検査に当つて白紙にこれを塗りつけたものを試験紙とする訳である。この反応試薬としてクロラミン T のクレヨンとピリジン-ピラツオロンのクレヨンを重ねて使用する。感度は 0.4mg HCN/mn と報じている。

む す び

分析化学の進歩は止まる所を知らず、感度の鋭敏化、特異性の増加等は全く驚異的である。

所が法医裁判化学的な意味に於ては、必ずしもその優れた方法を直ちに利用しえない。それは、毒物が生体に作用した場合、多かれ少かれ、生体の種々な作用を受け、又臓器とか、血液、胃液尿等からの抽出に際しての障蔽、更に該毒物の体成分としての微量存在の問題等がある。殊に、反応が敏感になればなる程、今迄不明であつた程微量に正常成分として存在する物質も、検査にひつかかつて来、先づその点の検討がなされなければならない。

前記の如く、日常我々の周囲にみられる青酸の検知法を通覧してみても、この点大に感ずる所である。一

方, 薬学関係の進歩は, 今後益々多くの薬剤を生む可能性がある時, 社会医学の一端を受持つ我々として, 医学, 薬学, 理学, 工学関係者一体となつて, 中毒学を確立し, 今後更に社会福祉に益する所あらん事を望むものである。

文 献

- ①A. O. Gettler : Am. J. Med. Sci. 195 182 (1938)
 ②丹波敬三 : 新編裁判化学 (昭9) ③塚元, 奥井 : 裁判化学 (昭33) ④公衆衛生年報 : 1 (1) 135 (1953) ⑤公衆衛生年報 : 2 (2) 117 (1954) ⑥高木誠司 : 定量分析の実験と計算 (昭31) ⑦J. Epstein : Anal. Chem. 19 272 (1947) ⑧W. Köning : J. Prakt. Chem. 64 105 (1904) ⑨G. E. Boxer, et al : Arch. Biochem. 30 372 (1951) ⑩K. Jørgensen : Acta. Chim. Scand. 9 548 (1955) ⑪鈴木, 大野 : 日本法医学雑誌 (会) 12 316 (1958) ⑫M. Feldstein, et al : Can. J. Med. Technol. 17 29 (1955) ⑬R. B. Bruce, et al : Anal. Chem. 27 1346 (1955) ⑭W. N. Aldridge : Analyst 69 262 (1944) ⑮J. S. Hanker, et al : Anal. Chem. 29 879 (1957) ⑯O. A. Ohlweiler : Anal. Chem. Acta. 11 111 (1954) ⑰G. Heilman : Z. Anal. Chem. 148 29 (1955) ⑱I. Kraljic : Croat. Chem. Acta 28 249 (1956) ⑲M. Saršunová : Farmacia 25 196 (1956) ⑳O. Borchert : Chem. Tech. (Berlin) 7 736 (1955) ㉑J. Vreštál ; et al : Chem. Listy 50 1321 (1956) ㉒K. N. Bhak. : Analyst 82 24 (1956) ㉓M. Saršunová : Pharmazie 12 33 (1957) ㉔川辺泰彦 : 京都医学雑誌 40 (1) ㉕佐藤隆 : 犯罪学雑誌 20 136 (昭28) ㉖野田金次郎 : 文部省総合研究報告集録 昭29年度 p296 (昭30) ㉗F. Feigl : Mikrochim. Acta 1955 992 ㉘V. P. Fedotov : Zhnr. Anal. Khim. 11 250 (1956) ㉙エフ・ファイグル : 有機斑点分析 (邦訳) ㉚萩原義郎 : 科学と捜査 5 (1) 77 (昭27) ㉛加藤武, 外 : 日本化学雑誌 77 885 (昭31) ㉜内海喩 : 日本化学雑誌 74 32, 479 (昭28) ㉝常俊定彦 : 衛生化学 6 30 (1958) ㉞J. Brandštetr, et al : Chem. Listy 50 1316 (1956) ㉟F. Brown, et al : Anal. Chem. 24 1032 (1952) ㊱R. F. Muraca : Tech. Proc. Am. Electroplaters Soc. 43 223 (1956) ㊲森田茂広 : 化学の領域 増刊 20号71頁 ㊳古畑種基 : 文部省総合研究報告集 医学及び薬学編 昭和29年度 226 (昭30) ㊴R. L. Maute, et al : Anal. Chem. 26 1723 (1954) ㊵J. Cihalik, et al : Chem. Listy 50 1761 (1956) ㊶B. Singh, et al : J. Indian. Chem. Soc. 30 488 (1953) ㊷B. B. Baker, et al : Anal. Chem. 27 1306 (1955) ㊸J. E. Ricci ; ibid 25 1650 (1953) ㊹W. Hl. Jure ; ibid. 26 1121 (1954) ㊺G. T. Forsyth : Tech. Proc. Am. Electroplaters Soc. 43rd Ann. Conv. 1956 91 ㊻J. Hl. Collard Jr : ibid. 1956 51 ㊼N. Tanaka, et al : Z. Physik. Chem. 11 366 (1957) ㊽J. Hleyrovský : Acta. Chim. Acad. Sci. Hnng 9 73 (1956) ㊾J. Hleyrovský : Öster. Chem. Ztg. 58 94 (1957) ㊿J. O. Lay, et al : Metallurgia 51 109 (1955) ①R. C. Fowler, et al : Am. J. Physiol. 171 724 (1952) ②W. O. Winkler : J. Assoc. Official. Agr. Chem. 22 349 (1939) ③F. D. Snell, C. T. Snell. Colorimetric Methods of Analysis (1949) ④沼田一 : 未発表 ⑤山形政利 : 医学研究 20 753 (昭25) ⑥G. E. Boxer, et al : Arch. Biochem. 30 382 (1951) ⑦G. E. Boxer, et al : ibid 30 392 (1951) ⑧A. O. Gettler, et al : Anal. Chem. 19 270 (1947) ⑨小幡武郎, 外 : 衛生化学 5 (1) 28 (1957) ⑩F. J. Conway : Microdiffusion Analysis & Volumetric error 4nd, ed. (1957) ⑪M. Feldstein, et al : J. Lab. & Clin. Med. 44 166 (1954) ⑫鈴木・大野 : 日本法医学雑誌 (会) 13 383 (1959) ⑬鈴木・大野 : 信州医学雑誌 8 167 (1959) ⑭M. Feldstein, et al : J. Forensic Sci 2 39 (1957) ⑮石坂音治 : 犯罪化学試験法 (昭和34年度追加) ⑯竹村豊造 : 科学と捜査 8 68 (1955) ⑰M. C. Baker, et al : Anal. Chem. 27 448 (1955) ⑱提正雄, 外 : 科学と捜査 10 61 (昭32) ⑲下瀬文雄 : 日本法医学雑誌 (会) 8 397 (昭29) ⑳大瀬貴光, 外 : 学術科学 9 286 (昭28) ㉑J. E. Johnson, et al : U. S. 2, 753, 248 July 3 (1956) ㉒北川徹三, 外 : 化学の領域 6 386 (1952) ㉓野田金次郎 : 日本法医学雑誌 3 209 (昭24) ㉔野田・北川・小林 : 日本法医学雑誌 5 167 (1951) ㉕野田 : 医学と生物学 14 364 (1949) ㉖野田, 外 : 犯罪と医学 1 20 (1949) ㉗野田, 外 : 日本医事新報 1324 19 (1949) ㉘稲葉, 外 : 犯罪学雑誌 20 6 (1949) ㉙北川徹三, 外 : 工業化学雑誌 56 222 (1953) ㉚Mc Connaughey : U. S. 2, 728, 639 Dec 27 (1955) ㉛M. M. Falkof, et al : U. S. 2, 678, 260 May 11 (1954) ㉜P. Witten, et al Anal. Chem. 29 885 (1957)