文 献

- 1) E. B. Sandell: "Colorimetric Determination of Traces of Metals", 3rd Ed., p. 886 (1959), (Interscience Publishers Inc., New York).
- 2) H. E. Affsprung, J. W. Murphy: *Anal. Chim. Acta*, **30**, 501 (1964).
- 3) B. McDuffie, W. R. Bandi, L. M. Melnick: *Anal. Chem.*, **31**, 1311 (1959).
- 4) 学振 19 委員会編: "鉄鋼化学分析全書", 7 巻, p. 70 (1963), (日刊工業新聞社).
- 5) 後藤秀弘, 柿田八千代: 学振 19 委員会資料, No. 8458 (1968).
- 6) JIS G 2319 (1964).
- 7) H. Green: *Metallurgia*, **71**, 199 (1965).

☆

Extraction and spectrophotometric determination of tungsten in ferro-niobium with TPAC-thiocyanate complexes. (Study on analytical methods of steel-making materials. VII.) Rokuro KAJIYAMA, Koshiro ICHIHASHI and Koji ICHIKAWA (Kawasaki Plant of Nippon Yakin Kogyo Co., Ltd., Kojima-machi, Kawasaki-shi, Kanagawa-ken)

One fifth gram of a sample was fused with potassium pyrosulfate and taken up with 50 ml of hydrochloric acid (1+2) containing 2 g of ammonium oxalate. It was diluted to 100 ml with water. To a 10 ml aliquot corresponding to *ca.* 100 μ g of W were added 20 ml of hydrochloric acid and 5 ml of stannous chloride solution (20 w/v% in hydrochloric acid), and the mixture was boiled gently for about 2 min. to reduce tungsten. After cooling, it was transferred by washing with hydrochloric acid to a 200 ml polyethylene separatory funnel, and 5 ml of ammonium hydrogen fluoride solution (20 w/v%) was added as a masking agent for niobium. Each 3 ml of TPAC solution (0.025M) and sodium thiocyanate solution (15 w/v%) was added and shaken well. It was made up to 70 ml with hydrochloric acid and shaken vigorously with accurately 20 ml of chloroform for 2 min. The separated layer of chloroform was filtered through a dried paper, and the amount of tungsten was obtained by measuring absorbance at about 400 m μ . The method was successfully applied to the determination of about 0.5% of tungsten as an impurity in ferro-niobium.

(Received June 10, 1969)

殺ダニ剤, CMP 乳剤の薄層クロマト

グラフ分析法の改良*

小竹森正人, 山本 勉, 西沢文幸**

(1969 年 6 月 11 日受理)

1 緒 言

O,O-diethyl-S-(2,5-dichlorophenylmercaptomethyl)-dithiophosphate (CMP) はそ菜, 果樹の害虫防除に広く使用されている農業用殺ダニ剤の有効成分である。

製剤分析法には, 過酸化ナトリウムによる燃焼法¹⁾あるいは, 金属ナトリウム還元法²⁾による有機塩素の定量による方法, 臭素酸化法による有機イオウ定量法³⁾を応用する方法などがあるが, いずれも選択性に欠ける欠点がある。Stammbach ら⁴⁾は, CMP 原薬中の CMP を薄層クロマトグラフィーにより不純物から分別したのち, 臭素酸化法あるいは塩素分析法などにより定量する方法を報告している。また農業公定検査法⁵⁾では, 薄層クロマトグラフィーにより有効成分を分別し, イソプロパノールで抽出したのち, 過塩素酸と硝酸を用いて分解し, リン酸をバナドモリブデン酸法で比色定量する方法が採用されている。しかし, この方法は操作の安全性と所要時間の点が日常分析法としては不便である。これらの欠点を改良するため, CMP 20% を含む CMP 乳剤の分析法として, 農業公定検査法に準じた薄層クロマトグラフィーにより CMP を分離したのち, 塩化パラジウム比色法^{6)~8)}によって定量する方法を検討し, 日常分析法として満足すべき結果が得られたので報告する。

2 実 験

2.1 試薬および装置

薄層クロマトグラフィー用展開溶媒: 四塩化炭素-ベンゼン-アセトン混合液 (95:20:10)。各試薬は試薬 1 級を脱水, 蒸留したものを用いる。

シリカゲルプレート: 薄層クロマトグラフィー用シリカゲル (Kieselgel HF, Merck) を用い, 湿式法の常法により 20×20cm, 厚さ約 0.5mm のプレートを作製し, 130°C で 2 時間活性化したのち, シリカゲルを入れた密閉容器に保存する。

* クロマトグラフィーによる農薬の分析 (第 2 報)。

第 1 報は小竹森正人, 沢田武夫, 西沢文幸, 大林建三: 本誌, **18**, 392 (1969)

** 三共株式会社野洲川工場: 滋賀県野洲郡野洲町

塩化パラジウム試液：塩化パラジウム（試薬特級）0.5 g を 3.5*N* 塩酸 100 ml に溶かす。

CMP 標準品：CMP 工業品をシリカゲル乾式薄層クロマトグラフィーにより精製した。融点 16.1°C で、本報の薄層クロマトグラフィーにより単一のスポットを示す。

分光光度計：Hitachi Perkin-Elmer Model 139 spectrophotometer.

2.2 CMP 乳剤分析法

2.2.1 定量操作 試料（CMP 20% 乳剤）約 800 mg を精密に量り、重量既知の共せん三角フラスコ 50 ml に入れ、エタノール 10 ml を加えて溶かし、エタノール溶液の重量（A mg）を量る。エタノール溶液約 0.15 ml をプレートに注射器を用いて線状に添付し、添付したエタノール溶液の重量（B mg）を量る。上昇法により約 15 cm 展開を行ない、プレートを風乾後、紫外線（2537 Å）照射により CMP の位置を確認し、CMP 相当部分のシリカゲルを吸引管により吸い取る。エタノールで湿した少量の脱脂綿でガラス面をぬぐい、吸引管に入れる。吸引管にエタノール約 10 ml を加えて加圧、流出させる。この操作を 4 回くりかえし、全溶出液を合わせてメスフラスコ 50 ml に入れる。塩化パラジウム試液 1 ml を加えたのち、エタノールで定容とする。以下検量線作成の操作に準じて吸光度を測定し、検量線より CMP の量（C mg）を求め、次式により乳剤の CMP 含量百分率を算出する。

$$\text{CMP (\%)} = \frac{C \times A}{\text{試料量 (mg)} \times B} \times 100$$

2.2.2 検量線の作成 CMP 標準品約 100 mg を精密に量り、メスフラスコ 200 ml に入れ、エタノールを加えて定容とする。この液 1, 2, 3, 4, 5 および 6 ml をそれぞれメスフラスコ 50 ml にとり、エタノールを加えて約 45 ml とする。塩化パラジウム試液 1 ml を加えたのちエタノールで定容とし、20°C の水浴中に 20 分間放置したのち、400 mμ における吸光度を塩化パラジウム試液 1 ml をエタノールで 50 ml にうすめた液を対照液として測定し、CMP の量と吸光度の回帰直線を求め検量線とする。

2.3 分析条件の検討

2.3.1 薄層クロマトグラフィー 2.2.1 の定量操作に準じて操作したときの薄層クロマトグラムには、原点のほかに、*R_f* 0.05, 0.35, 0.44, 0.53, 0.66 (CMP), 0.82 および 0.91 の 7 個のスポットが認められる。

けい光指示薬を含まないプレートでは紫外線照射によ

るスポットの呈色が不明りょうであったが、Kieselgel HF を用いた本実験では呈色が明りょうであり、CMP 相当部分の、その上下のスポットからの分離が容易である。CMP 上下のスポットをエタノールで溶出し、定量操作に準じて塩化パラジウム試液を加えて発色させた液の 400 mμ における吸収は対照液の吸収と有意な差を認めない程度に小さい。

2.3.2 呈色条件の検討 検量線作成の操作に準じて操作し、比色液中、CMP 60 ppm 以下の濃度において、塩化パラジウム試液の添加量および塩酸濃度の呈色に及ぼす影響を調べた。

比色液の 400 mμ における吸光度は、塩化パラジウムの濃度 0.008~0.014%，塩酸 0.05~0.09*N* では一定の値を示した。呈色は塩化パラジウム試液添加後、10 分間でほぼ最大値に達し、さらに少なくとも 120 分間の吸光度の変化はきわめて緩慢である。

2.3.2 吸収曲線 吸収曲線の 1 例を Fig. 1 に示した。400 mμ における分子吸光係数は、 2.64×10^3 であった。

Fig. 1 Absorption curves

(1) 45 ppm of CMP vs. reagent blank; (2) 45 ppm of CMP vs. ethanol; (3) Reagent blank vs. ethanol

Fig. 2 Calibration curve for CMP

2.3.3 CMP 濃度と吸光度の関係 CMP 60 ppm

以下では、濃度と 400 m μ における吸光度の関係は Fig. 2 のとおりで、ベールの法則に適合する。

3 分析結果および分析誤差

CMP 乳剤 3 試料について、農薬公定検査法と本法による分析結果を Table I に示した。

Table I Analysis of 20% CMP emulsifiable concentrates

Sample	Method	Found (%)					Mean (%)	Range (R)
		19.2	19.7	20.1	20.1	19.8		
No. 1	Official	19.2	19.7	20.1	20.1	19.8	19.8	0.9
	Proposed	19.4	20.0	20.5	19.8	19.9	19.9	1.1
No. 2	Official	19.0	18.4	18.9	18.5	18.7	18.7	0.6
	Proposed	18.6	18.6	18.6	18.7	18.6	18.6	0.1
No. 3	Official	18.9	18.6	18.2	18.7	18.6	18.6	0.7
	Proposed	18.1	18.9	18.4	18.5	18.5	18.5	0.8

Standard deviation ($\bar{R}/d_2$) are for official method 0.35 and proposed method 0.32.

両法間にかたよりは認められず、精度はともに変動係数として約 1.5% であった。

終わりに、発表を許可された農学博士岡田清治工場長に深謝の意を表する。

文 献

- 1) B. Wurzschnitt : *Chem. Ztg.*, **74**, 356 (1950).
- 2) R. H. Carter, P. E. Hubanks : *J. Assoc. Agr. Chem.*, **29**, 112 (1946).
- 3) J. B. McPherson, G. A. Jhosen : *J. Agr. Food Chem.*, **4**, 42 (1956).
- 4) K. Stambach, R. Delley, R. Suter, G. Szekely : *Z. Anal. Chem.*, **196**, 332 (1963).
- 5) 鈴木照磨 : “農薬公定検査法註解”, p. 138 (1967), (南江堂).
- 6) 中尾正三, 佐藤章子 : 農薬生産技術, **15**, 21 (1966).
- 7) 藤本昌彦, 辻野泰広 : 三共研年報, **18**, 144 (1966).
- 8) 山岡 剛, 小竹森正人, 岡田清治 : 本誌, **15**, 67 (1966).

☆

Improved thin-layer chromatographic determination of CMP in its acaricidal emulsifiable concentrates. (Studies on analysis of pesticides by chromatography. II.) Masato KOTAKEMORI, Tutomu YAMAMOTO and Humiyuki NISIZAWA (Sankyo Co., Ltd., Yasugawa Plant, Yasu-cho, Yasu-gun, Siga-ken)

A combination of thin-layer chromatography on silica gel and spectrophotometry with palladium chloride was applied to the determination of CMP{*O,O*-diethyl-*S*-(2,5-dichlorophenyl mercaptomethyl)-dithiophosphate} in acaricide emulsifiable concentrates.

The thin-layer chromatographic procedure is essentially the same with the official method for CMP

emulsifiable concentrates, except that the color development of spots was made distinct by using silica gel containing fluorescence indicator. For the determination of separated CMP, 1 ml of 3.5*N* hydrochloric acid solution of 0.5% palladium chloride is added to 45 ml of ethanol solution of ≤ 60 ppm CMP, and is made up to 50 ml with ethanol. It is allowed to stand for 20 min. in a water bath at 20°C, and the absorbance at 400 m μ is then measured against the reagent blank. The Beer's law is obeyed for ≤ 60 ppm CMP, and the molar absorptivity is 2.64×10^3 .

Replicate analysis of 3 samples by the proposed and the official methods gave identical mean recovery, with standard deviation of 0.35 and 0.32%, respectively.

(Received June 11, 1969)

ジチゾン法による廃水中の

カドミウムの定量

矢口 公彦, 兼子 潤*

(1969 年 6 月 17 日受理)

1 緒 言

廃水中のカドミウムの定量は、ジチゾンによる吸光度法およびポーログラフ法が JIS¹⁾ に規定されている。

著者らは廃水中の全カドミウムを JIS¹⁾ に規定されているジチゾンによる吸光度法で定量したが、ある種の試料についてはカドミウムの抽出が不完全で、著しく低い分析値となることがあった。この現象は、鉄とマンガンが多量に共存したときに起こることが判明した。この対策としては、強塩基性イオン交換樹脂を用いて、カドミウムを鉄およびマンガンから分離する。次にジチゾンによる吸光度法を行えば正確な分析値が得られる。

なお、本法では JIS 法¹⁾ のように抽出したカドミウム錯塩を酒石酸で逆抽出し、ふたたびジチゾン抽出を行なう必要はない。

2 試薬および装置

2.1 試 薬

各元素の標準溶液：それぞれの純金属を酸に溶解し、一定量にうすめて 1 mg/ml のものを調製し、これを原液とした。使用の際は適宜にうすめて用いた。

* 日本鉱業株式会社日立鉱業所：茨城県日立市宮田町