約1.5%であった。本報は製剤の日常分析法として有用であると考えられる。

モノフルオル酢酸の電子捕獲型検出器に対する感度は水素炎イオン化検出器とほぼ同等であった。

ハロゲン化脂肪酸の両検出器に対する感度は化合物によって著しく異なるが、この現象についてはなお検討中である。

終わりに、ご校閲を賜わり、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。

(昭和42年10月、本会第16年会において発表)

文 献

- 1) H. H. Willard, O. B. Winter : *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **5**, 7 (1933).
- 2) P. A. Clifford : *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists*, **25**, 394 (1942).
- 3) A. J. Appleby, J. E. O. Mayne : *J. Gas-chromatog.*, **5**, 211 (1967).

☆

Gas chromatographic determination of sodium monofluoroacetate in rhodenticidal preparations. (Studies on analysis of pesticides by chromatography. I.) Masato KOTAKEMORI, Takeo SAWADA, Humiyuki NISHIZAWA and Kenzo OBAYASHI (Sankyo Co., Ltd., Yasugawa Plant, Yasu-cho, Yasu-gun, Shiga-ken)

Gas chromatographic determination of sodium monofluoroacetate in aqueous rhodenticidal preparations has been presented.

Sodium monofluoroacetate was converted into the corresponding free acid by the method of ion exchange with Dowex W 50-8X, and the free acid solutions were immediately applied to gas chromatograph.

The apparatus used was a Model 700 gas chromatograph (F & M scientific Co.) equipped with a hydrogen flame detector and the 2 m, 3 mm, i.d. glass column packed with porous polymer beads, Porapak Q. The instrument was operated at a column temperature of 210°C and with a flow rate of 30 ml per minute of nitrogen.

By the internal standard method using *n*-butyric acid as the standard, the calibration line with peak height was linear and passed through the origin. The coefficient of variation was about 1%.

(Received July 12, 1968)

電解分析法による有機化合物中の 超微量水分定量法

水上 聡, 大勝康至, 家城忠義*

(1968年9月12日受理)

1 緒 言

現在有機化合物中の水分定量法としては、試料を減圧下加熱乾燥し、その損失重量をもって水分量とみなす、いわゆる乾燥減量法¹⁾、あるいはカール・フィッシャー法²⁾などが広く普及している。乾燥減量法は一般元素分析のように特殊装置の必要性がなく、かつ乾燥後得られた無水試料をただちに他種目分析に提供できるなど、多くの有利性を持った定量法である。したがって固体試料に関するかぎり、カール・フィッシャー法よりも高く評価されている応用の広い分析法といえる。しかしこのものの欠点としては恒量状態に到達させる関係上、比較的測定時間が長くなり、また熱的に不安定な試料や揮発性試料などには、その適用が不可能であることがあげられる。さらに試料量1mg以下で行なう超微量分析³⁾での操作では、その重量測定技術がやや高度化し、困難性を伴うことになる。

今回、超微量規模において、その定量的測定が可能であり、かつ広範囲の試料に適用性のある方法として、加熱により放出された水分を Keidel ら^{4)~6)}の電解法によって測定する方式に着眼し、水分の放出手段、検出器への導入法、さらには検出セルの安定性確保など、高精度を得るための必要条件について詳細な検討を加えた。

2 装置および操作法

定量装置の概念図を Fig. 1 に示す。キャリアーガスとしてヘリウムを使用、シリカゲル、アンヒドロン、無水リン酸などの乾燥剤を通過させてじゅうぶん乾燥したのち、100 ml/min の流速で分析系に導入する。三方コック①~⑥および高度減圧用コック a, b, c を調節し、ヘリウムを①, ②, 電解セル M, ③, ④, ⑤, a, b, c, ⑥の順に通じ、系内を逆流させる。試料は白金製バスケットにはかりとり、Fig. 2 に示すような保護管に入れて乾燥管 T にそう入する。本保護管の使用は、そのそう入

* 塩野義製薬株式会社研究所：大阪市福島区鷺洲上通2丁目

時、混入する大気中からの水分の排除操作過程でも、試料に含有される被測定水分の逸失が防止でき、かつその一端は毛管になっているので、加熱時、試料中の水分も容易に放出される。5分後ヘリウムを③より流量計 F_2 を通じて排出させ、乾燥系への通気をシャ断、b, c, ⑥を閉じ、⑤, aを開いて④より吸引し、まず拡散室Dを減圧状態(約1 mmHg)にする。ついでaを閉じ、bを開くとD, Tは互いに流通し、両室は約100 mmHgの減圧状態になる。暫時放置後、乾燥管Tに加熱炉 F_1 をかぶせ、100~150°Cで試料を乾燥、放出される水分をあらかじめ50°Cに保温したD(容量200 ml)内に拡散させる。一定時間(普通15分)後、ふたたびコックを調節してヘリウムを①, ⑥, c, T, b, D, a, ⑤, ②の順に通じ、キャリアーガスとともに水分を電解セル内に導入し、水分濃度の動的变化をセルの電解電流として検出する。検出器としてCEC26-303型Moisture monitorを用いた。本器はKeidelらにより開発された電解セル、すなわち2本の白金線間に無水リン酸をコーティングした電極を包蔵している。電解電流の変化は日立QPD-53型記録計により観察し、その計数化にはタ

Fig. 1 Schematic diagram of water determining apparatus

A: Anhydrous; D: Diffusion chamber; F_1 : Furnace; F_2 : Flow meter; I: Integrator; M: Moisture monitor; P: P_2O_5 ; R: Recorder; S: Silica gel; 1~6: Three-way stop cock; a, b, c: Two-way stop cock for high vacuum

Fig. 2 Sample protector

ケダ理研 TR6154B 型電圧周波数計を使用した。

3 結果と考察

Fig. 3 は上記の設定条件下、cadmium acetate を乾燥して求めた電解曲線である。装置の安定性確認のため前後に測定したから試験値は Fig. 3 のように無視できる程度であった。Table I は種々の化合物の定量結果である。水分量はあらかじめ cadmium acetate を標準試料として作成した Fig. 4 の検量線により換算した。定量誤差の標準偏差は 0.21% であり、超微量領域における定量値としては満足すべきものである。

脱水の困難性が予想される試料に対しては、適宜加熱

Fig. 3 Typical electrolysis curve

Sample: Cadmium acetate 373.7 μ g (H_2O : 50.5 μ g)

Fig. 4 Calibration line standardized by Cd-acetate and resulting response signals counted by electronic integrator

Table I Ultramicrodetermination of crystal water by electrolytic method using Keidel's moisture monitor

Compounds	Sample weight (μg)	H_2O (%)		
		Calcd.	Found	Error
Sodium tartrate dihydrate	329.8	15.66	15.32	-0.32
	316.0		15.19	-0.47
	319.7		15.61	-0.05
	358.4		16.16	+0.50
	427.5		15.38	-0.28
	443.3		15.79	+0.13
Disodium ethylenediamine-tetraacetate dihydrate	572.2	9.80	9.63	-0.17
	548.8		9.93	+0.13
	591.0		9.86	+0.06
	601.2		9.48	-0.32
	695.6		10.18	+0.38
	718.6		9.98	+0.16
Sodium 4-amino-2-methylpyrimidine-5-carbohydrazino-methylsulfonate tetrahydrate	304.0	20.44	20.50	+0.06
	374.1		20.93	+0.49
	278.0		20.76	+0.32
Sodium saccharinol dihydrate	396.0	14.94	14.52	-0.42
	403.9		14.44	-0.50
	371.8		14.55	-0.39
3-Methoxy-4-phenoxy-6-hydroxy-N-methylmorphinan hydrochloride hydrate	385.2	4.44	4.19	-0.25
	434.8		3.89	-0.55
	397.5		4.39	-0.05
5-Acetoamidomethyl-4-amino-2-methylpyrimidine hemihydrate	534.5	4.80	5.01	+0.21
	450.0		4.78	-0.02
	481.4		4.54	-0.26
$\sigma: 0.21$				

時間の延長,あるいは乾燥操作を反復して水分量放出の終末を確認する必要があるが,超微量規模においては普通 15 分間の乾燥でじゅうぶんと思われる。したがって諸操作を合わせ,1 回の分析所要時間は約 50 分とみておけばよい。

本装置においては検出器の安定性を保持するため,試料乾燥中もヘリウムが電解セル内を流通するような流路方式を採用した。また放出された水分はただちにセル内に導くことなく,いったん拡散室に捕集したのち導入する方式によるので,放出条件の異なる含水体に対しても同一条件で水分のセルへの導入が行なわれ,広い範囲にわたる試料に対しても結果の信頼性を高めることができる。なお本電解セルは水分に対して選択的な応答を示すため,有機溶媒の影響は少なく,かつ電解反応に関与しないかぎり,揮発性試料さらには熱に不安定な試料への利用も可能である。

4 結 語

以上のように本電解法による水分定量法は従来の乾燥減量法の利点を失わず,さらにその適用範囲を拡大したものであり,操作も迅速簡単となり,精度面でもじゅうぶん信頼のおけるものである。有機化合物中の水分定量決定は現在でも組成推定上に重要な手がかりを与えており,この意味においても利用性の高い超微量定量法であると考ええる。

(昭和 43 年 5 月,第 35 回元素分析,第 3 回微小質量測定合同シンポジウムにおいて講演)

文 献

- 1) 舟阪 渡: 本誌, **13**, 813 (1964).
- 2) A. M. G. MacDonald: *Ind. Chem.*, **36**, 292 (1960).
- 3) S. Mizukami, T. Ieki: *Mikrochim. Technanal. Acta*, **1966**, 147.
- 4) E. R. Weaver, E. E. Hughes: *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **60**, 489 (1958).
- 5) F. A. Keidel: *Anal. Chem.*, **31**, 2043 (1959).
- 6) L. G. Cole, M. Czuba, R. W. Mosley: *Anal. Chem.*, **31**, 2048 (1959).
- 7) R. G. Armstrong, K. W. Gardiner, F. W. Adams: *ibid.*, **32**, 752 (1960).
- 8) J. A. J. Walker, P. Champion: *Analyst*, **90**, 199 (1965).

☆

Electrolytic ultramicro determination of water in organic compounds. Satoshi MIZUKAMI, Koji DAIKATSU and Tadayoshi IEKI (Shionogi Research Laboratory, Shionogi & Co., Ltd., Fukushima-ku, Osaka-shi)

A method for measuring water in organic compounds at the microgram scale, based on quantitative electrolysis in a specially designed apparatus, has been developed.

A quartz sample protector containing 0.3~0.5 mg of sample weighed in a platinum boat is placed into the drying tube, and is heated at 100~150°C under vacuum. Water vapor liberated from the sample is despersed in the diffusion chamber, and is introduced into the electrolytic cell in the stream of helium gas by the new technique of exchanged flow line. The method usually requires only 50 min. per sample, and the accuracy is within about ± 0.5 per cent.

(Received Sept. 12, 1968)