

Spectrophotometric Determination of Malathion with Bismuth Nitrate. Masao YAMAUCHI (Agricultural Chemicals Inspection Station, Ministry of Agriculture and Forestry, Kodairashi, Tokyo) Fumitaka TANAKA (Zenkoren, Agricultural Technical Center, Hiratsukashi, Kanagawa Pref.) Received Dec. 7, 1964. *Botyu-Kagaku*, 30, 18, 1964. (with English Summary, 24)

4. 硝酸ビスマスによるマラソンの吸光光度定量法 山内正雄(農林省農薬検査所) 田中文隆(全購連農業技術センター) 39. 12. 7 受理

マラソンの銅塩比色法と同様な操作で、硫酸銅の代りに硝酸ビスマスを用いて近紫外部吸光光度定量法を行なった。マラソンを水酸化カリウムで分解して生じた K-O, O-dimethyl dithiophosphate を硝酸酸性にして、硝酸ビスマスと反応させると、 $327.5\text{m}\mu$ に最大吸収を有する有機溶媒に可溶の Bi-O, O-dimethyl dithiophosphate を生ずる。これを四塩化炭素で抽出して、吸光度を測定する。ビスマス塩は銅塩に比べて安定なため、分析操作が容易である。この方法によるとマラソン含有量既知の試料からの回収率及び変動係数は 100.0% 及び 1.07% 以下であった。

1. 緒言

マラソンの分析法には銅塩比色法¹⁻⁴⁾、ポーラログラフ法⁵⁻⁶⁾、及び赤外線吸収スペクトル法⁷⁾等が報告されているが、操作の簡便のために、もっぱら銅塩比色法が用いられている。しかし銅塩比色法においては、Cu-O, O-dimethyl dithiophosphate complex がはなはだ不安定であるため、分析操作に非常な熟練を必要とする。マラソンをアルカリで分解し、酸性にすると O, O-dimethyl dithiophosphoric acid (以下 DMMDTPA と略称する。)を生ずる。このものは種々の金属化合物と結合して、沈澱又は呈色物質を作る⁸⁾。従つて色々分析法が考えられ、筆者等もより安定な分析法を得るため種々検討したが、重量法、容量法を用いては満足できる結果が得られなかつた。しかし硝酸ビスマスとの反応で生ずる呈色物質 Bi-DMMDTPA は近紫外部に最大吸収を有することが分り、検討の結果、銅塩比色法より安定な硝酸ビスマスによる近紫外部吸光光度定量法を得たので報告する。

2. 試薬及び装置

2.1 試薬

- (1) エタノール：生石灰で脱水し、蒸留して用いる。
- (2) 四塩化炭素：濃硫酸、水酸化ナトリウム溶液(1%)で順次洗い、塩化カルシウムで脱水し、蒸留して用いる。
- (3) N/2 水酸化カリウム・エタノール溶液：水酸化カリウム 2.8g を上記エタノール 100ml 中にとかす。
- (4) 2%硝酸ビスマス溶液：硝酸ビスマス 2g を 1:4 硝酸水溶液 100ml にとかす。

2.2 装置及び器具

- (1) 溶媒の取出し口を有する共栓付 300ml 容三角フラスコ
- (2) ベックマン分光光度計 DU 型
- (3) セル：10mm シリカセル

3. 実験方法

標準マラソンのエタノール溶液を一定量(マラソンを約 0.5mg を含む)とり、エタノールで 10ml とする。これに N/2 エタノール性水酸化カリウム溶液 2ml を加えて分解し、蒸留水 50ml、四塩化炭素 25ml 及び 2%硝酸ビスマス溶液 1ml を順次加え振とうし、四塩化炭素層を分離する。これを四塩化炭素を対照として波長 $327.5\text{m}\mu$ で吸光度を測定する。

4. 定量条件の検討

4.1 吸収曲線

マラソン約 0.5mg を 3 の実験方法により処理し、吸収曲線を求めると、第 1 図の如くである。又同様にして試薬ブランクの吸収曲線を求めると、 $280\text{m}\mu$ 以下において、急激にブランクの吸収が増える。従つて

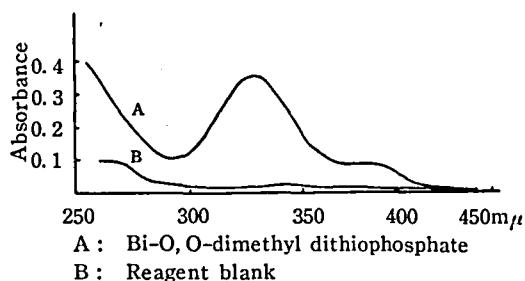


Fig. 1. Absorption curve of Bi-O, O-dimethyl dithiophosphate.

測定波長は、327.5m μ の吸収極大を用いた。

4.2 加水分解の条件

加水分解の条件は農林省公定分析法における場合と全く同様で、これについてはすでに発表した⁹⁾。加水分解に関する検討結果を要約すれば、次の如くである。

(1) 加水分解試薬は N/2 水酸化カリウム水溶液の代りに、N/2 水酸化カリウムエタノール溶液を用いると吸光度が増し、バラツキも少なくなる。

(2) 加水分解温度及び時間は、エタノールを用いる場合には、20°C 以上で瞬間的に分解されるが、メタノールを用いる場合には、40°C 以上で5分間必要である。

4.3 Bi-O, O-dimethyl dithiophosphate 生成時の条件

馬拉ソンをアルカリで分解し、硝酸ビスムス溶液を加えると、にごりを生ずることがある。これは水、エタノール、硝酸及び硝酸ビスムス等の量的不均こうによると思われるので、これらの適量を求めるため実験した。

4.3.1 エタノールの濃度 マラソン約 0.4mg/ml のエタノール溶液 1ml をエタノール性水酸化カリウム溶液 1ml で加水分解し、エタノールを 2~15ml 加え、吸光度を測定した。結果は第 2 図の如く、エタノールの濃度が低いと吸光度が高くなる傾向があるが、エタノールの量が 8~15ml 間ではほぼ一定値が得られる。

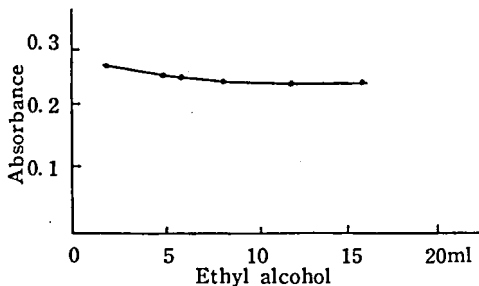


Fig. 2. Effect of ethyl alcohol content on absorbance.

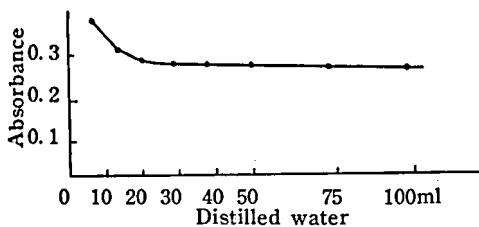


Fig. 3. Effect of distilled water quantity.

4.3.2 水の量 マラソン約 0.4mg を実験方法に従って処理し蒸留水の量を 10~100ml 変化させた時の影響を求めると、第 3 図の如く 20~100ml 間で一定値が得られ、それより水量が減少すると、にごりを生ずる。

4.3.3 硝酸の濃度 マラソン約 0.5mg を 3 の実験方法に従って分解し、硝酸ビスムスを 5% 含む 1:4 硝酸液で中和後、更に 1:4 硝酸液 (2.8N) を 0.1, 0.6, 1.6 及び 4.6ml 加え、水溶液中の硝酸の濃度を 0~0.194N に変化させて、その影響をみた。結果は硝酸濃度が 0.0045~0.194N 間では、ほぼ一定値が得られるが、中和したのみでは吸光度も低く、にごりを生ずる。なお 2% 硝酸酸性硝酸ビスムス溶液 1ml を用いた場合の酸性度は 0.07N である。

4.3.4 硝酸ビスムスの濃度 マラソン約 0.5mg を 3 の実験方法に従って分解し、1:4 硝酸液を用いて 0.5~5% の硝酸酸性硝酸ビスムス溶液を作り、それらを 1ml 加えて、濃度の影響をみた。結果は検討した濃度内では、吸光度に変化がみられない。従って、2% 硝酸ビスムス溶液を用いることは適当と思われる。

4.4 抽出温度と振とう時間

Bi-DMDTPA の抽出温度と振とう時間との関係について検討した。馬拉ソン約 1.0mg を 3 の実験方法に従って分解処理し、硝酸ビスマス溶液を加える前の四塩化炭素を加えた分解処理液を、0~20°C に保ち、振とう抽出時間を、15~90秒変化させて吸光度を測定した。結果は第 1 表の如く、いずれの温度においても振とう抽出時間による吸光度の変化がみられないから 15秒で完全に抽出されることがわかる。又 0~20°C 間における温度による抽出率には有意差が認められない。

Table 1. Relationship between temperature and shaking time for extraction.

temp. (°C)	time (sec.)				
	15	30	45	60	90
0	0.696	0.696	0.696	0.696	0.696
5	0.705	0.705	0.710	0.705	0.705
10	0.680	0.680	0.675	0.685	0.683
20	0.695	0.695	0.700	0.695	0.693

All figures : absorbance, malathion : 1.0mg

4.5 Bi-O, O-dimethyl dithiophosphate の安定性

Bi-DMDTPA は Cu-DMDTPA より安定であるが温度が余り高くなると褐色がすみやかに経時変化によつて吸光度が減少する。また馬拉ソンを分解処理して、Bi-DMDTPA を四塩化炭素で抽出し分離した場合と、分離せずに硝酸酸性液と接触させておいた場合と、

Table 2. Stability of Bi-O, O-dimethyl dithiophosphate.

(a) Degradation in cubette.

temp (°C)	time (min)				
	1	5	10	20	30
0	0.345	0.344	0.342	0.334	0.332
5	0.345	0.342	0.342	0.338	0.332
10	0.333	0.333	0.330	0.327	0.325
15	0.345	0.345	0.345	0.345	0.343
20	0.326	0.327	0.322	0.317	0.312
30	0.322	0.322	—	0.315	0.315

All figures : absorbance, malathion : 0.5mg

(b) Degradation in acid solution.

temp (°C)	time (min)				
	1	5	10	20	30
0	0.674	0.674	0.671	0.667	0.659
5	0.670	0.669	0.667	0.663	0.659
10	0.661	0.658	0.656	0.642	0.626
15	0.658	0.657	0.653	0.644	0.630
20	0.656	0.653	0.648	0.648	0.636
30	0.652	0.641	0.636	0.616	にごる

All figures : absorbance, malathion : 1.0mg

合とにより、吸光度の減少率が異なると思われるので、それぞれの場合について、温度を0~30°C変化させ、吸光度の経時変化をしらべた。抽出液を分離する場合には、馬拉ソン約0.5mgを3の実験方法にしたがつて抽出分離し、キューベット中における経時変化を測定する。分離せぬ場合には、馬拉ソン約1.0mgを同様に処理し、測定時間毎に、キューベットに必要量だ

けとり測定した。結果は第2表の如く、分離した場合は分離せぬ場合よりも幾分吸光度の減少率が少ないが温度を15°C以下にすれば約10分間、いずれの場合においても吸光度は安定である。

5. Bi-O, O-dimethyl dithiophosphate の組成

Cu-DMDTPA は錯化合物であるが、Bi-DMDTPA は m. p. 137°C の黄褐色の結晶である。ベンゾール、二硫化炭素、クロロホルム等によくとけるが、四塩化炭素、エタノール、メタノール、エチルエーテル等には難溶である。推定される構造式は $\left(\begin{matrix} \text{CH}_3\text{O} \\ \text{CH}_3\text{O} \end{matrix} \right) \text{P}(\text{S})_2 \text{Bi}$ で、磷及びビスマスの理論含有量はそれぞれ13.66%及び30.71%である。Bi-DMDTPA の結晶を酸分解し、磷及びビスマスの分析値を求めると、それぞれ13.34%及び29.88%であった。従つて上記推定式は正しいものと思われる。

6. 検量線

以上の検討の結果、15°C以下の温度においては抽出能力も吸光度も安定していることがわかつたので、実際に-5~15°C間の検量線を求め、温度による検量線の変動を検討した。結果は第3表及び第4図の如く、各検量線はいずれも原点を通るものとみなしてさしつかえなく、温度による変動も9°Cの検量線を基準にすれば無視することが出来る。なお溶媒にメタノールを用いた場合にも、加水分解条件を変えることにより、エタノールの場合と全く同様な操作で検量線が求められる。結果は第4表及び第5図の如く、検定により原点を通るものとみなされる。

Table 3. Inspection of calibration curve between -5~15°C by ethyl alcohol-bismuth nitrate method.

Temp. (°C)	Slope of regression line (b)	Intersecting point of Y axis and regression line (a)	Variance from regression line (s)	Standard deviation of intersecting Point (s _a)	Standard deviation of slope (s _b)
-5	0.6446	-0.0031	0.0295	0.0081	0.0066
3	0.6476	-0.0060	0.0112	0.0052	0.0043
9	0.6452	-0.0085	0.0526	0.0111	0.0091
15	0.6396	-0.0115	0.0210	0.007	0.0057

"t" Check-testing

Temp (°C)	$t_a = \frac{a}{s_a}$	$t = \frac{ b_1 - b_2 }{\sqrt{s_d}}$
-5	0.38	0.16
3	1.15	0.71
9	0.77	
15	1.64	1.56

n=4, t(n=3:0.05)=3.182
 n=8, t(n=6:0.05)=2.447
 b₁: slope at each temp.
 b₂: slope at 9°C

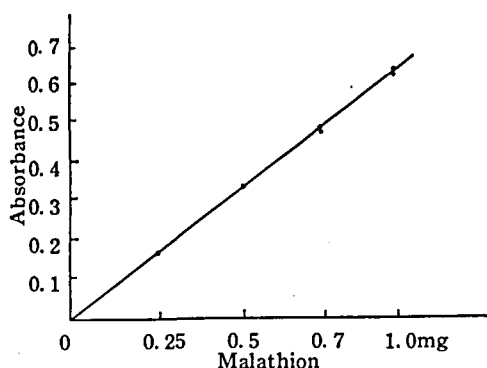


Fig. 4. Calibration curve between $-5\sim 15^{\circ}\text{C}$ by ethyl alcohol-bismuth nitrate method.

Table 4. Inspection of calibration curve by methyl alcohol-bismuth nitrate method.

Slope of regression line (b)	0.6456
Intersecting point of Y axis and regression line (a)	-0.0025
Standard deviation from regression line (s)	0.0014
Standard deviation of slope (s_a)	0.0012
Standard deviation of intersecting point (s_b)	0.0018
$t_a = \frac{a}{s_a}$	2.07

$n=8, t(n=7: 0.05)=2.365$

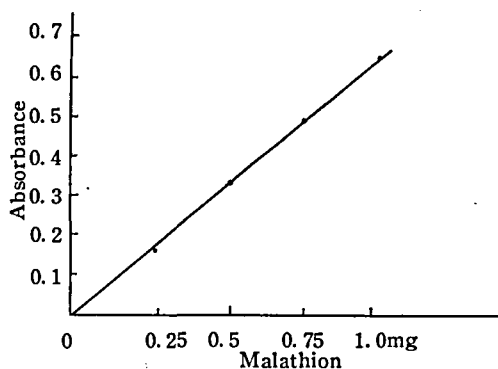


Fig. 5. Calibration curve by methyl alcohol-bismuth nitrate method.

7. 定 量 方 法

7.1 検量線の作成

標準 マラソン 約 0.1g を 100ml の メスフラスコに正確にとり、エタノールを用いて定容とする。この溶液 10ml をとり 100ml のメスフラスコに移してエタノールで定容とし、この液をマラソンの標準溶液とする

(0.1mg/ml)。標準溶液 10ml を三角フラスコ(容量300) ml にとり、四塩化炭素 25ml, 蒸留水 50ml, 2%硝酸ピスマス溶液 1ml, N/2 水酸化カリウム溶液 2ml を順に加え、カラン付の栓をつけて20秒間激しくふりまぜ、四塩化炭素層をとり、波長 $327.5\text{m}\mu$ における吸光度を測定する*。別に同様の方法で空試験を行ない、この値を差引いて、遊離ジメチルジチオ磷酸による吸光度を求める。次に標準溶液 2.5ml, 5ml, 7.5ml, 10 ml をそれぞれ三角フラスコ(容量 300ml) にとり、エタノールを用いて、全容を 10ml とする。これに N/2 エタノール性水酸化カリウム溶液 2ml を加えて、ゆるやかにふりまぜ、 $20\sim 25^{\circ}\text{C}$ で 2 分間放置する。これに蒸留水 50ml, 四塩化炭素 25ml, 2%硝酸ピスマス溶液 1ml を順に加えて 20 秒間激しくふりまぜ、四塩化炭素層をとり、波長 $327.5\text{m}\mu$ における吸光度を測定し、上記空試験の値を差引いて、全ジメチルジチオ磷酸による吸光度を求める。更にそれぞれの全ジメチルジチオ磷酸による吸光度から、対応する遊離ジメチルジチオ磷酸による吸光度を差引いて検量線を作成する。

7.2 粉剤の分析

マラソン約 5mg を含む試料を 100ml のメスフラスコに正確にはかりとり、エタノール約 50ml を加えて良くふりまぜ、エタノールを用いて定容とし、これを試料溶液とする。試料溶液 10ml を三角フラスコ(容量300ml) にとり、N/2 エタノール性水酸化カリウム溶液 2 ml を加えてゆるやかにふりまぜ、 $20\sim 25^{\circ}\text{C}$ で 2 分間放置する。以下検量線の場合と同様に操作し試料溶液 10ml を用いて行なつた空試験の値を差引き検量線よりマラソンの百分率を計算する。

7.3 乳剤の分析

マラソン約 50mg を含む試料を 100ml のメスフラスコに正確にとり、エタノールを用いて定容とする。この溶液 10ml をとり、100ml のメスフラスコに移し、エタノールを用いて定容とし、これを試料溶液とする。試料溶液 10ml をとり、粉剤の場合と同様に操作し、マラソンの百分率を算出する。

7.4 メタノールを用いた場合の定量法

溶媒にメタノールを用いる場合には、N/2 メタノール性水酸化カリウム溶液を用い、 45°C で 7 分間加水分解することにより、以後の操作はエタノールの場合と全く同様である。

* 備考：遊離ジメチルジチオ磷酸による吸光度を求めるとき、試料溶液に四塩化炭素を加え、蒸留水 N/2 エタノール性水酸化カリウム溶液及び 2%硝酸ピスマス溶液は別の容器で混合し、測定直前に両者を合して振とう抽出すれば失敗がない。

Table 5. Recovery of malathion from formulated samples by bismuth nitrate method and official method.

1. Ethyl alcohol-bismuth nitrate method.

Sample No.	Paracol emulsifiable concentrate (malathion : 54.4%)		Sorpul emulsifiable concentrate (malathion : 53.9%)		Newkalgen emulsifiable concentrate (malathion : 54.2%)	
	malathion Found (%)	Recovery (%)	malathion Found (%)	Recovery (%)	malathion Found (%)	Recovery (%)
1	54.3	99.8	53.8	99.8	53.8	99.3
2	54.2	99.6	52.9	98.1	54.0	99.6
3	54.6	100.4	53.6	99.4	54.0	99.6
4	54.5	100.2	54.5	101.1	53.7	99.1
5	54.5	100.2	53.8	99.8	53.9	99.4
Mean	54.4	100.0	53.7	99.6	53.9	99.4
Standard deviation	0.166		0.573		0.132	
coefficient of variance(%)	0.305		1.067		0.245	

Sample No.	Talc dust (malathion : 2.04%)		Clay dust (malathion : 2.22%)	
	malathion Found (%)	Recovery (%)	malathion Found (%)	Recovery (%)
1	2.05	100.5	2.22	100.0
2	2.04	100.0	2.21	99.5
3	2.07	101.4	2.24	100.9
4	2.05	100.5	2.24	100.9
5	2.05	100.5	2.25	101.4
Mean	2.05	100.5	2.23	100.5
Standard deviation	0.0109		0.0166	
coefficient of variance (%)	0.532		0.744	

2. Methyl alcohol-bismuth nitrate method.

Sample No.	Paracol emulsifiable concentrate (malathion : 54.4%)		Sorpul emulsifiable concentrate (malathion : 53.9%)		Newkalgen emulsifiable concentrate (malathion : 54.2%)	
	malathion Found (%)	Recovery (%)	malathion Found (%)	Recovery (%)	malathion Found (%)	Recovery (%)
1	54.8	100.7	54.0	100.2	53.8	99.3
2	54.3	99.8	54.0	100.2	54.0	99.6
3	54.4	100.0	53.4	99.1	54.0	99.6
4	54.7	100.6	53.7	99.6	54.5	100.6
5	54.2	99.6	53.9	100.0	54.0	99.6
Mean	54.5	100.1	53.8	99.8	54.1	99.7
Standard deviation	0.260		0.260		0.265	
coefficient of variance(%)	0.477		0.483		0.490	

Sample No.	Talc dust (malathion : 2.04%)		Clay dust (malathion : 2.22%)	
	malathion Found (%)	Recovery (%)	malathion Found (%)	Recovery (%)
1	2.06	101.0	2.18	98.2
2	2.07	101.4	2.21	99.5
3	2.05	100.5	2.20	99.1
4	2.04	100.0	2.20	99.1
5	2.06	101.0	2.21	99.5
Mean	2.06	101.0	2.20	99.1
Standard deviation	0.012		0.012	
coefficient of variance (%)	0.583		0.545	

3. Official method.

No.	Sample	Paracol emulsifiable concentrate (malathion : 54.4%)		Sorpfol emulsifiable concentrate (malathion : 53.9%)		Newkalgen emulsifiable concentrate (malathion : 54.2%)	
		malathion Found (%)	Recovery (%)	malathion Found (%)	Recovery (%)	malathion Found (%)	Recovery (%)
1		54.8	100.7	53.3	98.9	54.2	100.0
2		54.0	99.3	53.6	99.4	54.2	100.0
3		53.5	98.3	53.8	99.8	54.4	100.4
4		54.1	99.4	53.4	99.1	54.4	100.7
5		54.6	100.4	53.4	99.1	54.7	100.9
Mean		54.2	99.6	53.5	99.3	54.4	100.4
Standard deviation		0.515		0.200		0.206	
coefficient of variance(%)		0.950		0.374		0.379	

No.	Sample	Talc dust (malathion : 2.04%)		Clay dust (malathion : 2.22%)	
		malathion Found (%)	Recovery (%)	malathion Found (%)	Recovery (%)
1		2.06	101.0	2.21	99.5
2		2.03	99.5	2.22	100.0
3		2.03	99.5	2.22	100.0
4		2.06	101.0	2.23	100.5
5		2.08	102.0	2.24	100.9
Mean		2.05	100.5	2.22	100.0
Standard deviation		0.015		0.012	
coefficient of variance (%)		0.732		0.550	

8. 回収試験

以上の定量法を用いて粉剤、乳剤について、マラソン含有量既知の試料を作り、回収率及び精度を求め、公定法と比較した。乳剤に用いた乳化剤は、Paracol-910, Newkalgen 252-G₂ 及び Sorpfol 200 の3種でマラソン含有量を、それぞれ54.4%, 54.2%及び53.9%に調合した。粉剤に用いた増量剤は満洲タルク及びクレーの2種で、マラソン含有量を、それぞれ2.04%及び2.22%に調合した。但しクレー粉剤には分解防止剤として、P. A. P. * を1%加えた。結果は第5表の如く、乳剤及び粉剤を通しての回収率及び変動係数はエタノールを用いた場合には100.0%, 1.07%, メタノールを用いた場合には99.9%, 0.6%, 公定法においては、100.0%, 0.95%である。従つて硝酸ビスムスによる吸光度定量法は公定法と同等の精度及び正確さを有することが分る。

9. 摘 要

マラソンの公定分析法と同様な操作で、硝酸ビスムスによる近紫外部吸光度定量法を行なつた。

1. 加水分解の条件は公定法の場合と同様である。

* Isopropyl acid phosphate

硝酸ビスムスを反応させるときの条件は、硝酸濃度が0.0045~0.194N, 硝酸ビスムス溶液の濃度は0.5~5%まで吸光度に変化なく安定である。

2. 振とう抽出時間は15秒で完了し、90秒振とうしても吸光度に変化がない。又 Bi-DMDTPA は Cu-DMDTPA より安定で、抽出後15°C以下で10分間、吸光度の経時変化が殆んどない。

3. Bi-DMDTPA は Cu-DMDTPA の如く錯塩でなく、 $(\begin{matrix} \text{CH}_3\text{O} \\ \diagup \\ \text{P-S} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3\text{O} \end{matrix})_2\text{Bi}$ の構造式を有するものと思われる。

4. 検量線は9°Cを基準にとれば、-5°Cから15°Cまで、温度による変動に有意差がみられない。

5. 乳剤及び粉剤に対する回収率及び変動係数は公定法と同程度で、エタノールを用いた場合は100.0%, 1.07%, メタノールを用いた場合は99.9%, 0.6%, 公定法では100.0%, 0.95%である。

文 献

- 1) Norris, M. V., Vail, W. A., and Averill, P. R., *J. Agr. Food. Chem.*, 2, 570 (1954)
- 2) Ware, J. H., *J. A. O. A. C.*, 44, 608 (1961)
- 3) Ware, J. H., *ibid.*, 45, 529 (1962)
- 4) Orłaski, E. J., *ibid.*, 47, 248 (1964)

- 5) Water, H. Jura., *Anal. Chem.*, 27, 525 (1955)
- 6) Prat J., and Bodin. D., *Mem. Serv. Chim. etat.*, 41, 243 (1956)
- 7) Upham, S. D., *J. A. O. A. C.*, 43, 360 (1960)
- 8) 山内正雄, 牟田一郎, 佐藤六郎, *防虫科学* 24, 168 (1959)
- 9) 佐藤六郎, 牟田一郎, 山内正雄, 日本農芸化学会関東支部第182回(昭和33年2月)において講演.

Summary

The spectrophotometric determination of malathion with bismuth nitrate has been investigated and compared with the colorimetric method with cupper sulfate recognized to be an official method in Japan.

The analytical procedure is as follows; about 0.5mg of malathion in 10ml of ethyl alcohol is decomposed by 2ml of N/2 ethanolic potassium hydroxide at 20~25°C in a 300ml flask with a joint cap. After decomposition for 2 minutes, 50ml of distilled water, 1ml of 2% bismuth nitrate in 2.8N nitric acid solution and 25ml of carbon tetrachloride are added, and the mixture is shaken vigorously for 20 seconds. After carbon tetrachloride is separated, the flask with joint cap is turned, and the solvent layer is transferred into a cell (1 cm thickness) through the exit of

the cap. Absorbance is measured at 327.5m μ within 10 minutes at less than 15°C by a photoelectric colorimeter against carbon tetrachloride. At the same time, the absorbance corresponding to free, O, O-dimethyl dithiophosphoric acid contained in sample solution is measured. Correction is made from the absorbance of total O, O-dimethyl dithiophosphoric acid by subtracting the absorbance of free acid. The amount of malathion was calculated from a calibration curve obtained by the same procedure.

Methyl alcohol is also applicable as a solvent, by following the same procedure as in the case of ethyl alcohol after decomposition of malathion by N/2 methanolic potassium hydroxide at 45°C for 7 minutes.

The recoveries and coefficients of variances were compared between bismuth nitrate method and the official one for analysis of malathion emulsifiable concentrates and dusts.

Thus, the recovery and the precision of the proposed method are coincided with these of the official one. Furthermore, the procedure is easy to carry out, because Bi-O, O-dimethyl dithiophosphate is more stable than cupper complex. Therefore, this method is recommended for analysis of formulated malathion products.

Difference in Susceptibility of the Sexes of the German Cockroach, *Blatella germanica* L., to B-1946, with Special Reference to the Estimation of the Dosage-Mortality Curve from the Individual Records. Studies on the Biological Assay of Insecticides. XLIX. Sumio NAGASAWA and Michiyo SHIBA (Ihara Agricultural Chemicals Institute, Shimizu, Shizuoka Pref.) Received Jan. 23, *Botyu-Kagaku*, 30, 24, 1965 (with English Summary, 29)

5. チャバネゴキブリの雌雄の B-1946 にたいする感受性の相違, とくに個体別記録にもとづく薬量一致致死率回帰直線の算定について 殺虫剤の生物試験に関する研究 第49報 長沢純夫・柴三千代(イハラ農薬研究所) 40. 1. 23 受理

個体別に投与薬量をかえてその生死を記録する方法によつて, チャバネゴキブリの雌雄の B-1946 に対する感受性の相違を比較した. B-1946 のチャバネゴキブリに対する LD₅₀ は, 雌 0.10375 μ g/mg, 雄 0.06340 μ g/mg で, 雄は雌にくらべて 1.64 倍感受性であつた. 同じ実験記録を体重を考慮せず 1 個体あたりの薬量によつて集計し, それから算定された LD₅₀(μ g/roach) を, 用いた個体の平均体重で割つた結果は, 雌 0.11146 μ g/mg, 雄 0.06400 μ g/mg となり, 雄の感受性は雌より 1.74 倍高い結果をしめた. この僅かの差は体重を考慮しない 1 個体あたりの薬量にもとづいて集計したための精度の低下によるものと考えられる.