殺線虫剤 1,2-ジブロム-3-クロルプロパンの ガスクロマトグラフィー*

金 沢 純 , 佐藤 六郎**

殺線虫剤 DBCP のガスクロマトグラフィーを検討し、固定相液体：シリコンオイル DC 550, カラム温度：150°C, キャリヤーガス：ヘリウム, 流速：70 ml/min で良好なガスクロマトグラムをえた。安息香酸エチルを用いる内部標準法により工業用原体、乳剤および油剤中の DBCP の定量をおこない、精度のよい分析法を設定した。

1 緒 言

1,2-ジブロム-3-クロルプロパン(以下 DBCP と略す)は商品名ネマゴンあるいはネマセットと呼ばれる土壌線虫(ネマトーダ)の防除剤で、作物に対する葉害が少なく、残効性が永いなどの性質により最近特に注目されてきた。

DBCP の分析法としては、イソプロピルアルコール中で金属ナトリウムで分解したのち、生じたハライドイオン中の臭素イオンを電位差滴定法¹⁾、蒸留法²⁾、イオン交換クロマトグラフ法³⁾などで分離定量し、この臭素量から DBCP% を求める方法が知られている。したがって、これらの方法はいずれも DBCP に特異的な方法ではなく、他の臭化物が混入する場合には当然プラスの誤差をあたえる。

よって、著者らは DBCP に特異的な方法としてガスクロマトグラフィーを検討し、工業用原体、乳剤、油剤中の DBCP の定量をおこない、満足すべき結果をえたので報告する。

2 試薬および装置

2-1 試 薬

DBCP 純品：工業用原体を減圧蒸留(71~78°C/23~26mm)を2回繰り返す、ガスクロマトグラフィーによる純度 98.68% のものを用いた。

安息香酸エチル(内部標準物質)：東京化成の一級品を減圧蒸留し、85~91°C/19mm の留分を取り、ガスクロマトグラフィーによる純度 99.87% のものを用いた。

カラム充填剤：セライト 545(40~60メッシュ) 100 g に石油エーテルに溶かしたシリコンオイル DC 550

20 g を加え混合したのち、溶媒を水浴中で蒸発し、さらに電気乾燥器(110°C)中で乾燥した。

2-2 装 置

ガスクロマトグラフ：島津製 GC-2A 型。

検出器：熱伝導度型。

カラム：銅製(内径 4mm, 長さ 3m)。

試料注入器：島津製マイクロシリンジ A 型。

流速計：石ケン膜流量計。

面積測定：島津製ボールディスク型自動積分器。

3 固定相の選択と分析条件

DBCP の沸点は 196°C であるのでカラム温度は 140°C 以上にする必要がある。したがって 140°C 以上の温度で使用可能な固定相液体のうち、ジオクチルフタレート、ポリエチレングリコール(6000)、シリコンオイル DC 500 およびシリコングリース(Dow Corning 高真空用)について比較検討した。その結果、ジオクチルフタレートおよびポリエチレングリコール(6000)はカラム温度 150°C において DBCP ピークの形状はシャープでなく、保持時間も約 20 分を要し、不適當であった。一方、シリコンオイルおよびシリコングリースでは良好なピークがえられ、保持時間も短く、かつこれらの固定相は使用温度で非常に安定であった。しかし、シリコングリースはシリコンオイルに比べ、担体に対し同一保持割合で DBCP の溶出が速く、したがって油剤中の DBCP の定量において石油成分の影響をうけることが多かった。以上の検討より分析条件をつぎのように決定した。

固定相液体：20 wt% シリコンオイル DC 550/セライト 545。

カラム温度：150°C。

キャリヤーガス：ヘリウム 70 ml/min。

検出器のフィラメント電流：180 mA。

* 農薬のガスクロマトグラフィー(第3報)

** 農林省農薬検査所：東京都北多摩郡小平町鈴木新田

検出器の感度: 16 mV.

試料量: 0.005 ml.

記録紙送り速度: 1 cm/min.

4 相対保持容量

DBCP の *m*-キシレンおよび安息香酸エチルに対する相対保持容量を Table I に示した. 分析は 3 の条件で行なった. ポリエチレングリコール (6000) を固定相とするカラムでは DBCP と安息香酸エチルは完全に分離しなかった.

Table I Relative retention volume of DBCP

Standards	Columns ^{a)}		
	PEG 6000 ^{b)}	Silicone DC 550 ^{c)}	Silicone grease ^{d)}
<i>m</i> -Xylene=1	8.29	3.77	2.81
Ethyl benzoate=1	0.95	0.75	0.69

a) ϕ 4mm $\times$ 3m, Temp.: 150°C, He flow rate: 70ml/min

b) Polyethylene glycol 6000 (30 wt%)-Fire brick C-22 (35~42 mesh)

c) Silicone DC 550 (20 wt%)-Celite 545 (40~60 mesh)

d) Silicone grease DC (20 wt%)-Celite 545 (40~60 mesh)

5 定量分析

5.1 内部標準物質

液体試料の正確な分析には一般に内部標準法が採用されている. DBCP 剤を 3 の条件でガスクロマトグラフ法で分析する場合の内部標準物質を選択するため, トルエン, *m*-キシレン, *o*-ジクロルベンゼン, モノジブromベンゼン, アニリン, ベンジルアルコール, 塩化ベンジルおよび安息香酸エチルを比較検討した. その結果 DBCP ゼークの前に溶出するものとしてはモノブromベンゼン, 後に溶出するものとしては安息香酸エチルが最良であった. これらによる検量線を作製して, DBCP の分析に応用したところ, 工業用原体ではいずれの内部標準物質でもよい結果をえた. しかしながら油剤, 乳剤ではモノブromベンゼンを用いる場合は石油や溶剤の影響をうけ, 不適当であった. 一方, 安息香酸エチルはこの影響は少なく, 内部標準物質として最適であった.

5.2 検量線

DBCP 純品に内部標準物質として一定量の安息香酸エチル (以下 EB と略す) を添加して濃度既知の混合物をつくり, この混合物のガスクロマトグラムのピーク面積を自動積分器で測定し, 作製した検量線を Fig. 1 に示した.

検量線は Fig. 1 に示されるように重量比 (DBCP/EB) が 0.6~5.0 の範囲でほぼ原点を通る直線となった.

Fig. 1 Calibration curve

6 分析結果

6.1 工業用原体

工業用原体を本法で分析した場合のガスクロマトグラムの一例を Fig. 2 に, 分析結果を Table II に示した.

Fig. 2 Gas chromatogram of technical DBCP

Column liquid: Silicone DC 550
Column temp: 151°C
Carrier gas: He 70ml/min
Int. std: Ethyl benzoate (EB)
Chart speed: 1cm/min

Table II Analytical results of technical DBCP

Sample No.	Weight ratio (Sample/EB)	Area ratio (DBCP/EB)	Weight ratio (DBCP/EB)	DBCP (%)
1	1.412	0.766	1.19	84.3
2	2.368	1.294	2.00	84.5
3	2.319	1.271	1.96	84.5
4	1.596	0.877	1.35	84.6
5	1.609	0.880	1.36	84.5
				Mean 84.48
				Range 0.3
				Standard deviation† 0.11

$$\dagger \sigma = \sqrt{\frac{\sum (Y - \bar{Y})^2}{n-1}}$$

6.2 乳 剤

DBCP 純品に 製剤用の乳化剤および 溶剤を添加して 濃度既知の乳剤を 2 種つくり、本法で分析した場合のガスクロマトグラムの一例を Fig. 3 に、分析結果を Table III に示した。なお、この分析に用いた試料の DBCP 純品の純度より計算した 期待値はそれぞれ 79.73%、20.11% であった。

乳剤の場合は Table III に示されるように分析精度

Fig. 3 Gas chromatogram of DBCP emulsion (79%)

Column temp.: 150°C
Carrier gas: He 70ml/min

Table III Analytical results of DBCP emulsions

Sample No.	Weight ratio (Sample/EB)	Area ratio (DBCP/EB)	Weight ratio (DBCP/EB)	DBCP (%)	
(I)	6	2.320	1.189	1.84	79.3
	7	2.879	1.478	2.29	79.4
	8	2.175	1.131	1.74	79.8
	9	5.988	3.039	4.72	78.8
	10	4.034	2.094	3.24	80.3
			Mean		79.52
			Range		1.5
			Standard deviation		0.56
			Recovery		99.74
	(II)	11	5.480	0.718	1.11
12		7.850	1.040	1.56	19.9
13		5.905	0.786	1.17	19.8
14		8.605	1.141	1.72	20.0
15		5.972	0.811	1.20	20.1
			Mean		20.02
			Range		0.5
			Standard deviation		0.19
			Recovery		99.55

(I) Calculated DBCP % : 79.73

(II) Calculated DBCP % : 20.11

は十分高く、標準偏差で 0.6% 以下であり、期待値に対する平均回収率は 99% 以上であった。

6.3 油 剤

DBCP 純品に 製剤用石油を添加して 濃度既知の油剤をつくり、本法で分析した場合のガスクロマトグラムの一例を Fig. 4 に、分析結果を Table IV に示した。なお、この分析に用いた試料の期待値は 44.57% であった。

Fig. 4 Gas chromatogram of DBCP oil (45%)

Column temp.: 150°C
Carrier gas: He 69ml/min

Table IV Analytical results of DBCP oil

Sample No.	Weight ratio (Sample/EB)	Area ratio (DBCP/EB)	Weight ratio (DBCP/EB)	DBCP (%)
16	2.529	0.751	1.16	45.9
17	3.227	0.941	1.46	45.2
18	3.120	0.939	1.45	46.5
19	2.133	0.627	0.97	45.5
20	3.467	1.012	1.56	45.0
Mean				45.62
Range				1.5
Standard deviation				0.60
Recovery				102.36

DBCP 油剤の場合は、Fig. 4 に示されるように DBCP および EB のピークはいずれも石油成分の影響をうけ、期待値に対する平均回収率は、Table IV に示されるように 2~3% プラスの誤差が認められた。

6.4 他の分析法との比較

本法と硝酸銀滴定法²⁾を比較するため、純度の高い工

業用原体を両法で分析した。その結果を Table V に示す。

Table V Comparison of this method with argentimetry

Sample No.	DBCP (%)	
	Gas chromatography	Argentimetry
1	95.1	95.5
2	94.8	94.1
3	95.6	96.1
4	95.7	95.6
5	94.9	94.1
6		95.5
	Mean 95.22	95.17
	Standard deviation 0.41	0.85

両法の分析精度の比較および平均値の差の検定をおこなった³⁾。

両法の分析値の不偏分散を V_G , V_I とし, F 検定すれば,

$$F_0 = \frac{V_I}{V_G} = \frac{0.714}{0.167} = 4.275$$

$$F_4^5(0.05) = 6.26$$

したがって, $F_0 < F_4^5(0.05)$ であり, 両法の分析精度に差があるとはいえない。

つぎに, 両法の分析値のカタヨリの有無を次式により検定した。

$$t_0 = \frac{\bar{X}_G - \bar{X}_I}{\sqrt{V_E \left(\frac{1}{n_G} + \frac{1}{n_I} \right)}}$$

ただし, $\bar{X}_G$, $\bar{X}_I$ は両法の平均値, n_G , n_I は両法の分析個数, また V_E は両法の偏差平方和をそれぞれ S_G , S_I とすれば,

$$V_E = \frac{S_G + S_I}{n_G + n_I - 2} = \frac{0.668 + 3.57}{5 + 6 - 2} = 0.471$$

したがって,

$$t_0 = \frac{95.22 - 95.17}{\sqrt{0.471 \times \left(\frac{1}{5} + \frac{1}{6} \right)}} = 0.12$$

$t(\phi, \alpha)$ を求める。いま, $\alpha = 0.01$ とすると

$$\phi = n_G + n_I - 2 = 9$$

$$t(9, 0.01) = 3.25$$

$$t_0 < t(9, 0.01)$$

したがって, 両法の分析値には有意水準 0.01% で差がないといえる。

終りにのぞみ, 分析試料を提供された八洲化学, 東亜農薬両社に対し謝意を表する。

文 献

- 1) シエル石油株式会社: 社内資料 "Determination of Nemagon in Solid and Liquid Formula-tion" (1957).
- 2) 金沢 純, 佐藤六郎: 農薬生産技術, No. 4, 42 (1961).
- 3) 石川 馨: "分析化学講座", 7-A, 15 (1957), (共立出版).

☆

Gas chromatography of nematocide 1,2-dibromo-3-chloropropane. Jun KANAZAWA and Rokuro SATO (Agricultural Chemicals Inspection Station, Ministry of Agriculture and Forestry)

Gas-liquid chromatographic method was applied for the analysis of 1,2-dibromo-3-chloropropane (DBCP) in technical products, preparations as emulsions and oils, and the following results were obtained.

The samples containing ethyl benzoate (EB) as the internal standard, were analyzed in a Shimadzu Gas Chromatograph 2A, with thermal conductivity detection using helium as the carrier gas, the flow rate of which was 70 ml per minute. The column (4 mm×3 m) contained 20 weight % Silicone DC 550 as a stationary phase on a support of Celite 545, and the column temperature was adjusted to 150°C.

The retention times from the air peak of DBCP and EB were, respectively, 5.4 to 5.6 and 6.9 to 7.0 minutes. A calibration curve in the range 0.6 to 5.0 weight ratio (DBCP/EB) was an almost straight line. The standard deviations were 0.11% at the technical products, 0.56% at the emulsions and 0.60% at the oils, respectively. The analytical results on DBCP in technical products by the proposed method were in good agreement with the results found by the argentimetry.

(Received June 21, 1961)