0.1 M NaClO₄. In the presence of barbital, adenine, 2'-deoxyadenine, thymine, benzene, naphthalene, and anthracene in the solution, marked decrease in reflectivity ascribed to the adsorption of them was found on the reflectivity-potential curves. The adsorption isotherms and the potential dependence of the adsorption were obtained and the adsorption film thickness was estimated. According to McIntyre-Aspnes' theory, data of the reflectivity change caused by the adsorption were treated and the optical constants of adsorbed monolayer were calculated. The values of refractive index obtained at (400~525) nm appear to be close to those of the compounds in crystalline states, and the values

of extinction coefficient are essentially zero for most of the compounds. These facts suggest the usefulness of the specular reflectivity measurement as a tool in the study of the adsorbed state.

(Received Oct. 30, 1982)

Keyword phrases

determination of optical constants of adlayer; specular reflectivity measurement for electrode surface; adsorption of barbital, adenine, and aromatic hydrocarbons onto gold electrodes.

イオン会合性試薬による農薬カルタップの吸光光度定量

三井 利幸^{①*}, 藤村 義和^{②**}

(1983 年 1 月 8 日受理)

カルタップをアルカリ性下で塩化ベンジルと反応させベンジル誘導体とする。このときカルタップは酸化されネライストキシンになり、ネライストキシンのベンジル誘導体を生成する。このベンジル誘導体についてトロペオリン OO を用いて吸光光度法で定量する方法を検討した。すなわち、試料水溶液に 3% 炭酸ナトリウム溶液、塩化ベンジルのアセトン溶液を加え、(75±2)°C の温浴上でアセトンを加えながら 15 分間加熱後、更にアセトンを加えないで 10 分間加熱する。冷却後、ジクロロメタン相にベンジル誘導体のイオン会合体を形成させた後 543 nm で定量する。この方法では Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, アルキルベンゼンスルホン酸塩がカルタップに対しモル比で約 (14~20) 倍共存すると測定値に負の影響を与えるが、試料水溶液にアンモニア水を加え振とう後カルタップ (ネライストキシンに酸化された状態) をジクロロメタンに抽出することによりこれらの妨害の除去が可能であった。本方法による定量範囲は (1.60×10⁻⁶~2.16×10⁻⁶)M であった。又本方法はカルタップをネライストキシンのベンジル誘導体として定量しているため、ネライストキシンも同一の検量線で定量可能である。

1 緒 言

殺虫剤として繁用されているカルタップ {S, S'-2-(ジメチルアミノ)トリメチレンビス(チオカルバマート)} やその酸化生成物であるネライストキシンの定量法としては、既に蛍光光度 {FPD(S)} 検出器で 10% DC-200 あるいは 20% PEG 20M を用いたガスクロマトグラフィー^①、5, 5'-ジチオビス (2-ニトロ安息香酸)^② や

塩化パラジウム^③を用いた吸光光度法、ポーラログラフ法^④などが報告されている。本法では、吸光光度法による定量を目的としてイオン会合体の利用を検討した。その結果、カルタップあるいはその酸化生成物であるネライストキシンはそのままではイオン会合体を形成しないが、カルタップをネライストキシンに変え塩化ベンジルと反応させベンジル誘導体とした後トロペオリン OO (オレンジ IV) を用いてイオン会合体とし、ジクロロメタンに抽出すれば吸光光度法で定量できることが明らかとなった。又本方法は試料件数が多くても (40 件) 操作時間は約 90 分ですみ多数量の試料を比較的短時間で分析するのに適した方法と考えられる。

* 愛知県科学捜査研究所：愛知県名古屋市市中区三の丸 2-1-1

** 中部工業大学工業化学科：愛知県春日井市松本町 1200

2 試薬及び装置

2.1 試 薬

カルタップ塩酸塩, ネライストキシシユウ酸塩は武田薬品工業(株)製の原体を使用した。

トロペオリン OO 水溶液は次のようにして作製した。市販試薬(和光純薬製) $2.03 \times 10^2 \text{ mg}$ を 100 ml のビーカーとともにひょう量し, 蒸留水約 80 ml を加えた後 3 時間静置する。次いでデカンテーションにより水溶液を 100 ml のメスフラスコに移し蒸留水で全量を 100 ml とした。溶液の濃度は不溶のトロペオリン OO をビーカーとともに乾燥した後ひょう量し, 最初の値との差から求めた。濃度は 1.22 mg/ml ($3.25 \mu\text{mol/ml}$) である。なお定量操作においてはトロペオリン OO の飽和溶液を用いても定量可能である。

塩化ベンジルのアセトン溶液は, 塩化ベンジル $3.00 \times 10^2 \text{ mg}$ をひょう量しアセトンで全量を 100 ml とした。この溶液の濃度は 3.00 mg/ml ($23.7 \mu\text{mol/ml}$) である。

緩衝液は Britton-Robinson 広域緩衝液を用いた。

その他の試薬は市販特級試薬をそのまま使用した。

2.2 装 置

分光光度計: 日立 624 型デジタル分光光度計, セルは 1 cm のガラスセル

pH メーター: 日立-堀場 F-7 型 pH メーター

振とう機: イワキ V-D 振とう機

遠心分離機: 久保田 KC-20F 卓上用小型遠心分離機

3 定量操作

約 30 ml の三角フラスコに濃度 ($2.00 \times 10^{-8} \sim 2.70 \times 10^{-7} \text{ mol/ml}$) の試料水溶液 1 ml, 3 % 炭酸ナトリウム水溶液 5 ml, $23.7 \mu\text{mol/ml}$ の塩化ベンジルのアセトン溶液 5 ml を加え, 温浴上 (75 ± 2) °C で反応液中にアセトンがなくならないようにアセトンを加えながら 15 分間(約 20 ml を加える)加熱する。更に同一温度でアセトンを加えないで 10 分間加熱し, アセトンを完全に蒸発除去した後冷却する。ジクロロメタン 10 ml を加えた後約 30 秒間振とうし生成したベンジル誘導体を抽出する。約 15 ml の試験管にジクロロメタン相の 5 ml を採り, 更に $3.25 \mu\text{mol/ml}$ のトロペオリン OO 水溶液 1 ml, pH 3.29 の Britton-Robinson 緩衝液 2 ml を加えた後 2 分間振とうする。次いで 3000 rpm で 2 分間遠心分離後, ジクロロメタン相の 2 ml を採り, これに 10 % 塩酸のメタノール溶液 0.5 ml を加え 543 nm で吸光度を測定する。

カルタップ(ネライストキシシンのベンジル誘導体)とトロペオリン OO とのイオン会合体の組成比を連続変化法で求めたところ, カルタップ:トロペオリン OO = 1:1 であることが明らかとなった。

4 実験結果及び考察

4.1 添加塩化ベンジル量の検討

カルタップを塩化ベンジルと反応させネライストキシシンのベンジル誘導体を生成させるために必要な添加塩化ベンジル量について 3 に準じた操作を行い検討したところ, Fig. 1 に示したようにモル比(〜100)倍までと 350 倍以上の間で一定の吸光度を示した。本実験では感度のよいところで一定の吸光度を示すモル比の範囲内にある 430 倍以上添加することとした。又このように 2 箇所のモル比の間で一定の吸光度を示す原因については不明である。

Fig. 1 Effect of benzyl chloride on absorbance

Cartap [*S, S'*-2-(dimethylamino)trimethylene bis(thiocarbamate)]: $1.56 \times 10^{-5} \text{ M}$; Cartap is oxidized and yield the benzyl derivative of nereistoxin.

反応液中の炭酸ナトリウム濃度は検討した (1.5~15) % の間では常に一定の吸光度を示し, 炭酸ナトリウムの濃度差による変化は認められなかった。本実験ではすべて 3 % で行うこととした。

加熱温度及び時間については反応の速度と試料の気化による誤差をなくすための最適温度 (75 ± 2) °C, 反応時間 25 分間の条件で行うこととした。なおこれらの条件の検討において抽出溶媒はジクロロメタンを使用した。

4.2 pH の検討

試料のベンジル誘導体とトロペオリン OO とのイオン会合体をジクロロメタン中で形成させるに最適な pH 域について 3 に準じた操作を行い検討した。その結果 Fig. 2 に示したように pH 1.81~3.78 の間で一定の最大吸光度を示した。本実験においてはジクロロメタン相が水相と分離しやすい pH 3.29 で行うこととした。

Fig. 2 Effect of pH on extraction

Cartap : 9.84×10^{-6} M

Fig. 3 Effect of Tropaeoline OO on absorbance

Cartap : 1.12×10^{-5} M

4.3 抽出溶媒の検討

試料のベンジル誘導体を抽出し、トロペオリン OO とのイオン会合体を形成させるのに最も適した有機溶媒について、3 に準じた操作を行い検討したところ、Table 1 に示したような結果が得られ、ジクロロメタンが最適と考えられたので実験はすべてジクロロメタンを使用することとした。

Table 1 Effect of extractable solvent on molar absorptivity

	Solvent				
	CCl_4	CHCl_3	CH_2Cl_2	$\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$
Molar absorptivity	0	23000	45000	15000	0

4.4 添加トロペオリン OO 量の検討

トロペオリン OO の最適添加量について 3 に準じた操作を行い検討したところ、Fig. 3 に示したように使用したカルタップ量に対しモル比で約 12 倍以上の添加量で一定の最大吸光度を示した。本実験では添加量はすべて 12 倍以上に添加することとした。

4.5 振とう時間及び遠心時間の検討

試料のベンジル誘導体とトロペオリン OO がイオン会合体を形成し、ジクロロメタンに抽出されるのに必要な遠心時間を検討した。その結果振とう時間は検討した (0.25~15) 分の間では全く変化は認められなかった。又遠心時間も 3000 rpm で 1 分以上行えば分離したが、完全を期すためすべて 2 分間遠心分離することとした。

4.6 検量線

3 に従って作成したカルタップの検量線は原点を通る直線を与えた。その定量範囲は $(1.60 \times 10^{-6} \sim 2.16 \times 10^{-5})$ M であった。カルタップはネライストキシンに酸化されベンジル誘導体を形成しているため、ネライストキシンも同一の検量線で定量可能である。

再現性をカルタップ塩酸塩 25.3 μg を用いて各 10 回繰り返し検討したところ、標準偏差 0.44 μg 、変動係数 1.74 % の結果が得られ十分満足できるものであった。

4.7 共存物質の影響

カルタップ塩酸塩 25.3 μg を用いて 3 の定量操作を行い共存の考えられる物質が回収率に与える影響について検討したところ Table 2 に示すような結果が得られた。

ここで影響を示した Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 、アルキルベンゼンスルホン酸塩については、まず試料水溶液に 6 N アンモニア水 2 ml を加え 5 分間振とう後¹⁾ジクロロメタンで抽出し、この抽出液に炭酸ナトリウム、塩化ベンジルのアセトン溶液を加え 3 の定量操作を行えばこれらの共存物質の影響の除去は可能であった。農業については市販のカルタップ製品に含有されているものを含め検討した。

5 応 用

市販のカルタップ塩酸塩を含有する農薬について定量した結果を Table 3 に示した。試料中のカルタップは一部酸化されネライストキシンに変化していることも考えられたが、得られたモル数をすべてカルタップ塩酸塩として計算し、重量%で示した。これらの値は市販製品

Table 2 Diverse metal ions and organic compounds

Metal ions or organic compounds	Compounds/Cartap (mol/mol)	Recovery (%)
Ca ²⁺	45	100
Mg ²⁺	17	102
Fe ³⁺	19	100
Al ³⁺	15	100
Ni ²⁺	18	83
	(18)	(102)
Cu ²⁺	17	69
	(17)	(100)
Zn ²⁺	19	108
	(19)	(101)
Co ²⁺	14	80
	(14)	(95)
Sodium acetate	550	96
Phenol	15	99
Acetaldehyde	430	102
Alkylbenzene sulfonate	21 mg/ μ g	77
	(21 mg/ μ g)	(98)
BCPE	1.7	97
DEP	2.0	99
BPMC	2.0	103
CPMC	3.2	102
PHC	2.8	101
MTMC	6.8	100
Malathion	6.0	100

BCPE: 1,1-Bis(*p*-chlorophenyl)ethanol; DEP: Dimethyl 2,2,2-trichloro-1-hydroxyethyl phosphonate; BPMC: *o*-*s*-Buthylphenyl methyl carbamate; CPMC: *o*-Chlorophenyl *N*-methyl carbamate; PHC: *o*-Isopropoxyphenyl methyl carbamate; MTMC: *m*-Tolyl methyl carbamate; (): Extracted in ammonia water

Table 3 Determination of cartap hydrochloride in commercial samples

Samples	Measurement value (%)
1	50.6
2	53.3
3	52.5
4	49.0
5	48.9

The amount of cartap hydrochloride in powder were shown 50 %.

に表示された値とよい一致を示している。

6 結 語

カルタップを炭酸ナトリウム溶液中で塩化ベンジルと反応させベンジル誘導体とした後、トロペオリン OO を用いてイオン会合体としジクロロメタンに抽出し吸光度から定量する方法について検討した。検量線は $(1.60 \times 10^{-6} \sim 2.16 \times 10^{-5})$ M の間でよい直線性を示し、見掛けのモル吸光係数は約 45000 であった。本法は再現性もよく、カルタップの定量に十分応用でき、更に一度に数多くの試料を処理し比較的短時間で結果を必要とする裁判化学分析などに広く利用できるものと考えられる。

本研究に当たり試料を提供していただいた武田薬品工業株式会社並びに御助言をいただいた同社武居三郎博士に深謝致します。

文 献

- 1) 後藤真康, 加藤誠哉: “残留農業分析法”, p. 144 (1980), (ソフトサイエンス社).
- 2) 大杉利章, 増田京子: 武田研究所報, **35**, 241 (1976).
- 3) 庄山正敏: 科学警察研究所報告, **32**, 19 (1979).
- 4) 西 清司, 大脇繁子, 丹 信行: 武田研究所報, **27**, 47 (1968).

☆

Spectrophotometric determination of agricultural chemical Cartap by ion association reagent.

Toshiyuki MITSUI* and Yoshikazu FUJIMURA** (*Criminal Science Laboratory, Aichi Prefecture, 2-1-1, Sannomaru, Naka-ku, Nagoya-shi, Aichi; **Department of Industrial Chemistry, Chubu Institute of Technology, 1200, Matsumoto-cho, Kasugai-shi, Aichi)

Cartap {*S*, *S'*-2-(Dimethylamino) trimethylene bis (thiocarbamate)} reacts with benzylchloride to form benzyl derivative, which is extracted into dichloromethane at pH 1.81~3.78 in the presence of Tropaeoline OO forming an ion association complex. The concentration of Cartap can be measured by the absorbance at 543 nm. Calibration curve obeyed Beer's law over the range of $(1.60 \times 10^{-6} \sim 2.16 \times 10^{-5})$ M. The procedure for the determination is as follows. Place 1 ml of the sample solution containing less than 2.70×10^{-4} M of Cartap, 5 ml of benzylchloride acetone solution containing 2.37×10^{-2} M, and 5 ml of 3 % sodium carbonate solution in a 30 ml Erlenmeyer's flask. Warm it a water bath for 15 min adding acetone, and for 10 min without adding acetone at $(75 \pm 2)^{\circ}\text{C}$. After cooling, add 10 ml of dichloromethane. Shake it for 30 s and allow to stand for 3 min. In a 15 ml test tube, place 5 ml of the dichloromethane phase, 1 ml of a Tropaeoline OO solution containing 3.25×10^{-3} M, and 2 ml of a buffer solution (pH 3.29). Shake the solution for 2 min mechanically, and centrifuge for 2 min at 3000 rpm. Take 2 ml of the dichloromethane, and 0.5 ml of methanol solution of 10 % hydrochloric acid and measure the absorbance at 543 nm using 1 cm glass cells. No detectable interference for the determination of Cartap have been observed with other compounds, such as Ca²⁺, Mg²⁺, Fe³⁺, Al³⁺, sodium acetate, phenol, acetaldehyde, and agricultural chemicals of carbamate derivatives. Interference of Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Co²⁺, and alkylbenzene sulfonate were eliminated by extraction of Cartap with dichloromethane under alkaline condition.

(Received Jan. 8, 1983)

Keyword phrases

Spectrophotometric determination of Cartap; benzyl derivative; ion association complex with Tropaeoline OO; nercistoxin; dichloromethane.