〔農化 第 37 卷, 第 6 号, p.367~369, 1963〕

ガスクロマトグラフィーによる乳剤中の クロルベンジレート^{*}の定量

金 沢 純, 佐 藤 六 郎 (農林省農薬検査所)

昭和 38 年 1 月 28 日 受 理

クロルベンジレート (ethyl *p,p'*-dichlorobenzilate) はガイギー社で創製された殺ダニ剤で, わが国でも果樹類の葉ダニの防除に近年多量に使用されている。

著者らはクロルベンジレートの製剤に特異的な分析法を見いだす目的からこの研究を行なった。クロルベンジレートの定量法には従来, 全塩素法⁽¹⁾, 酸化法⁽²⁾, 硝化法⁽³⁾などが知られている。これらの方法のうち, 全塩素法は他の塩素化合物の影響を受け, 特異性にとぼしく, また酸化法および硝化法は元来, 作物体における残留物の分析を目的とした方法であるので, 感度はすぐれているが, 精度および正確さの点から製剤の分析法としては不適当と考えられる。クロルベンジレートのガスクロマトグラフィーについては Burke ら⁽⁴⁾が他の塩素系殺虫剤とともに保持容量を示し, 測定の可能性を示唆しているのみで, 未だ本法による製剤の分析法は検討されていない。そこで著者らは諸々定量条件を検討したところ, 乳剤分析法としてほぼ満足すべき方法を設定することができたので, 以下に報告する。

実 験 方 法

- (1) 装置 ガスクロマトグラフ装置, カラム, ミクロ注射器は前報⁽⁵⁾と同様のものを用いた。
- (2) 試薬 クロルベンジレート純品は日本化薬製の m. p. 37~38° のものを, ジオクチルフタレート (DOP) は 1 級試薬を用いた。これらの純度を使用前に以下に記した条件でガスクロマトグラフィーにかけ, ガスクロマトグラムピークの切り取り重量法によって求め, 補正した。内部標準溶液として DOP 100 mg/ml トルエン溶液を調製し, 使用した。
- (3) カラム充填物 高真空用シリコングリース (Dow Corning) を酢酸エチルで溶解してセライト 545 (32~48 メッシュ) に 5 重量%担持させたものを用いた。
- (4) 測定条件 カラム温度は 215° とし, キャリヤーガスはヘリウムを用い, 流速は 73 ml/min とした。検出器のフィラメント電流は 180 mA に, 感度は 8 mV に調整し, チャート速度は 1 cm/min で測定した。
- (5) 検量線の作成 クロルベンジレート純品 100, 200, 300, 400, 500 mg を 50 ml の三角フラスコにはかりとり, なるべく少量のトルエンで溶解し, これに DOP 内部標準溶液 2 ml (DOP 200 mg を含む) を正確に加えよく混合する。これより 20 μ l をミクロ注射器でとり, (4) に記した測定条件でガスクロマトグラムを記録し, ピーク面積を半値幅法 (半値幅 $\times$ 高さ) で測定する。そして重量比 (クロルベンジレート/DOP) を縦軸に, ピーク面積比を横軸にとり, 検量線を作図する。
- (5) 乳剤の分析法 クロルベンジレート 300 mg を含む試料を 50 ml の三角フラスコにはかりとり, これに DOP 内部標準溶液 2 ml を正確に加え, よく混合する。これより 20 μ l をミクロ注射器でとり, 検量線を作成したときと同様の条件でガスクロマトグラムを測定し, 検量線によりピーク面積比を重量比に換算し, 試料中のクロルベンジレートの重量%を算出する。

結 果 お よ び 考 察

塩素系殺虫剤の固定相液体としては一般にシリコングリース類が用いられている。Burke ら⁽⁴⁾はシリコングリース: Chromosorb (2:8) のカラムを用い, クロルベンジレートを含む 71 種の塩素系農薬の相対保持容量 (アルドリン=1) を示した。著者らも 2, 3 の高温ガスクロマトグラフィー用の固定相液体を検討したが, 高真空用

* Determination of Chlorobenzilate in Emulsifiable Concentrates by Gas-Liquid Chromatography.
By Jun KANAZAWA and Rokuro SATO (Agricultural Chemicals Inspection Station, Ministry of Agriculture and Forestry)

農薬のガスクロマトグラフィー (第 10 報)。

第 1 表 保持容量*

化 合 物	保持容量 (ml)	相対保持容量 (DOP=1.00)
chlorobenzilate	161	0.48
DMC**	102	0.30
<i>p, p'</i> -DDT	219	0.65
<i>o, p'</i> -DDT	193	0.57
DOP	336	1.00

* 高真空用シリコングリース-セライト 545 (5:100)
カラム

カラム温度 215°, ヘリウム流速 73 ml/min

** 1,1-bis (*p*-chlorophenyl) ethanol

シリコングリースが最良であった。固定相液体の担体に対する担持割合はピークの形状や分析時間などから考え、5% 位が適当と思われた。

(4) の測定条件におけるクロルベンジレートおよび類縁殺虫剤の保持容量を第 1 表に示した。このカラム条件ではクロルベンジレートと 1,1-bis(*p*-chlorophenyl) ethanol (DMC) および *o, p'*-DDT との分離は不完全であった。しかしクロルベンジレート製剤中にこのような物質を含むことは考えられず、また現在これら殺虫剤との混合製剤も見られないので、このカラム条件で定量法の検討を進めた。

内部標準物質としてはクロルベンジレートのピークよりも前に溶出するジブチルフタレートは、乳剤の分析において溶剤や乳化剤の影響を受け、不適当であった。一方 DOP はクロルベンジレートのピークよりも後に溶出するのでこの影響がみられなかった。DOP を内部標準物質として作成した検量線は、第 1 図に示したように重量比 (クロルベンジレート/DOP) 0.5~2.5 の範囲でほぼ原点を通る直線がえられ、この検量線の傾斜は 1.1515 であった。したがって、この検量線の傾斜をピーク面積比から重量比に換算する係数として採用することができる。

この検量線を用いてクロルベンジレートの工業用原体を分析した場合の 1 例を第 2 表に示した。この結果は分析値の変動が少

第 1 図 クロルベンジレートの検量線

第 2 表 クロルベンジレート工業用原体の分析結果

No.	試料量 (g)	添 加 DOP 量 (g)	ピーク面積比 (クロルベンジ レート/DOP)	クロルベンジ レート定量値	
				(g)	(%)
1	0.3311	0.2953	0.9137	0.3107	93.8
2	0.4968	"	1.3731	0.4669	94.0
3	0.4692	"	1.2939	0.4400	93.8
4	0.5735	"	1.5834	0.5384	93.9
				平 均	93.9
				標準偏差	0.10

第 3 表 クロルベンジレート調製乳剤* の分析結果

No.	試料量 (g)	添 加 DOP 量 (g)	ピーク面積比 (クロルベンジ レート/DOP)	クロルベンジ レート定量値		
				(g)	(%)	回収率 (%)
1	1.2483	0.1969	1.2157	0.2756	22.1	98.7
2	1.2702		1.2730	0.2886	22.7	101.5
3	1.1845		1.1570	0.2623	22.1	98.9
4	1.1858		1.1420	0.2589	21.8	97.5
5	1.2155		1.1794	0.2674	22.0	98.3
6	1.5025		1.4836	0.3364	22.4	100.0
7	1.0402		1.0086	0.2288	22.0	98.2
				平 均	22.2	99.0
				標準偏差	0.30	
				変動係数	1.36	

* クロルベンジレート計算値 22.38%

なく、本法が工業用原体の純度分析に有用であることを示している。

つぎに本法の正確さおよび精度を明らかにするため、第 2 表で純度分析した工業用原体を用いて、含有量既知のクロルベンジレート乳剤を調製し、同一調製試料を繰り返し分析した結果を第 3 表に、このときにえられたガスクロマトグラムの 1 例を第 2 図に示した。またこの調製乳剤で同一試料分析時の面積比の変動を調査した結果を第 4 表に示した。第 3 表に示されるように本法の精度は標準偏差で 0.30% であり、計算値に対する平均回収

第 2 図 クロルベンジレート乳剤のガスクロマトグラム

カラム：高真空用シリコングリース-セライト 545 (5:100) 2m
カラム温度：215°, キャリヤガス流速：He 73 ml/min

第 4 表 同一試料分析時の面積比の変動

No.	ピーク面積 (mm ²)		ピーク面積比 (クロルベンジレート/DOP)
	クロルベンジレート	DOP	
1	489.6	433.2	1.1302
2	551.2	486.0	1.1342
3	485.1	423.5	1.1455
4	515.0	452.4	1.1384
5	485.1	428.4	1.1324
6	485.1	425.6	1.1398
	平 均		1.1367
	標準偏差		0.0056
	変動係数		0.493

率は 99.0% を示し、クロルベンジレート乳剤の品質管理分析法として満足すべきものと思われる。

分析所要時間はガスクロマトグラフ装置の調整時間を除けば約 30 分である。

- (1) 農林省告示第 718 号：農薬公定検査法(3), 2 (1956).
- (2) R. C. Blinn, F. A. Gunther, M. J. Kolbezen: *J. Agr. Food Chem.*, 2, 1080 (1954).

- (3) H. J. Harris: *ibid.*, 3, 939 (1955).
- (4) J. Burke, L. Johnson: *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists*, 45, 348 (1962).
- (5) 金沢 純, 佐藤六郎: 本誌, 37, 306(1963).