

プロピネブの測定方法

(1) 装置

電子捕獲型検出器 (ECD) 付きガスクロマトグラフを用いる。

(2) 試薬試液

アセトニトリル、酢酸エチル、アセトン、ヘキサン、無水硫酸ナトリウム: 残留農薬試験用又はこれと同等のもの

水: 蒸留水又は精製水

炭酸水素ナトリウム: pH標準液用又はこれと同等のもの

炭酸水素ナトリウム溶液: 水を用いて2%(v/v)及び飽和濃度の溶液を作成する

塩化ナトリウム、塩酸: 試薬特級

塩化スズ(II): 純度99.9%以上のもの

無水ヘプタフルオロ酪酸: 分析用試薬

陽イオン交換樹脂カラム: ポリプレップ カラム50W-X8: バイオ・ラッド(Cat No. 731-6213) 又はこれと同等のもの

プロピレンジアミン(PDA)標準品

プロピネブ標準品

(3) 試験溶液の調製

試料100mLを300mLのナス型フラスコに入れ、塩化スズ(II)1g及び2N塩酸30mLを加え、水冷管を付け50分間煮沸還流を行い、プロピネブをプロピレンジアミン(PDA)に分解し氷冷する。水10mLを通過して洗浄した陽イオン交換樹脂カラムに試料を添加して流下し、次いで水50mL及び1M塩化ナトリウム溶液15mLを流下させ、溶出液は廃棄する。続いて、飽和炭酸水素ナトリウム溶液10mLを加えて流下し、PDAを20mLのメスフラスコに溶出させる。溶出液は水で定容後、その1mL(試料5mLに相当)を50mLのナス型フラスコに取り、濃塩酸0.5mLを加えPDAを塩酸塩とする。すり合わせ減圧濃縮器を用いて50°C以下で濃縮し、最後は真空凍結乾燥機を用いて乾固する。この残留物にアセトニトリル1mLと無水ヘプタフルオロ酪酸50μLを加え、5分間静置し、PDAをHFB-PDAへと誘導化する。反応液をすり合わせ減圧濃縮器を用いて50°C以下で濃縮乾固し、その残留物に2%炭酸水素ナトリウム溶液40mLを加えた後、100mLの分液漏斗に移す。ヘキサン及び酢酸エチルの混液(7:3)40mLでガラス容器を洗い分液漏斗に加え、振とう機を用い5分間振とうする。暫時放置し、分液後、水層を100mLの分液漏斗に取る。この分液漏斗中の水層にヘキサン及び酢酸エチルの混液(7:3)40mLを加え、同様の振とう及び分液の操作を行い、有機溶媒層を先の分液漏斗に合わせる。水70mLを分液漏斗に加え、同様の振とう及び分液の操作を行う。有機層溶媒層を200mLの三角フラスコに移し、そこに無水硫酸ナトリウム20~30gを加え、軽く振り混ぜ、約10分間放置した後、ろ紙を用いてろ過し、200mLのナス型フラスコに受ける。10~20mLのヘキサン及び酢酸エチルの混液(7:3)で数回三角フラスコ内を洗い、その液でろ紙上の硫酸ナトリウムを洗い、ろ液に合わせる。すり合わせ減圧濃縮器を用い約40°Cの水浴でヘキサン及び酢酸エチルの混液(7:3)を1~2mLまで濃縮し、更に窒素気流をゆるやかにふきつけ完全に揮散させる。アセトンを用い2.5mLに定容し、試験溶液とする。

(4) ガスクロマトグラフの操作条件

分離管: 内径0.2~約0.7mm、長さ10~30mの熔融シリカ製の管の内面に50%フェニルメチルポリシロキサンを0.1~1.5μmの厚さで被覆したもの又はこれと同等の分離性能を有するものを用いる。

キャリアーガス: 高純度窒素ガス又はヘリウムガスを用い、内径0.2~約0.7mmの分離管に対して線速度を毎秒20~40cmとする。

試料導入部温度: スプリットレス方式の場合は200~270°C、コールドオンカラム方式の場合は50~100°C

分離管槽昇温プログラム: 80°Cで2分保ち、80~250°Cの範囲で毎分2~20°Cの昇温を行う。

検出器温度: 260~300°C

ガス流量: 追加ガスとして高純度窒素ガスを用い、流量を至適条件になるように調整する。

感度: HFB-PDAのPDAとして0.01ngが十分確認できるように感度を調整する。

(5) 検量線の作成

PDA標準品100mgを100mLのナス型フラスコにとり、アセトニトリル5mLに溶解した後、無水ヘプタフルオロ酪酸を約1mL加え、10分間静置し、HFB-PDAに誘導化する。生成した結晶を2%炭酸水素ナトリウム溶液100mLに懸濁させた後、ろ紙を敷いたブフナー漏斗で結晶をろ別する。結晶を水で洗浄し、真空デシケーター中で乾燥する。得られた結晶全量をアセトンに溶解し、PDAとして100 mg/Lの標準原液を調製する。この原液をアセトンで希釈して0.01~0.25mg/L溶液を数点調製し、それを1 μ Lずつ、ガスクロマトグラフに注入し、それぞれのピーク高又はピーク面積を測定し検量線を作成する。

(6) 定量試験

試験溶液から1 μ Lを取り、ガスクロマトグラフに注入し、(5)の検量線によりPDAの重量を求め、係数3.91を乗じて試料中のプロピネブの濃度を算出する。