

ピクロラム試験法

1. 分析対象化合物

ピクロラム

2. 装置

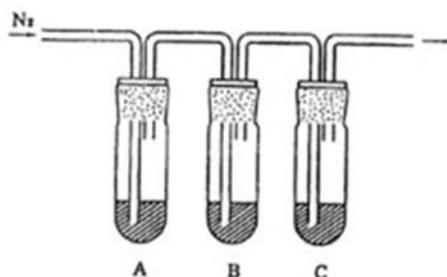
電子捕獲型検出器付きガスクロマトグラフ、ガスクロマトグラフ・質量分析計及びメチル化装置を用いる。

メチル化装置の概略は、次の図による。

A：エーテル管

B：ジアゾメタン発生管

C：反応管



3. 試薬、試液

次に示すもの以外は、総則の3に示すものを用いる。

ジアゾメタンエーテル溶液　メチル化装置のエーテル管にエーテル5 mLを入れる。メチル化装置のジアゾメタン発生管にジエチレングリコールモノエチルエーテル4 mL及び10 mol/L水酸化カリウム溶液2 mLを入れる。メチル化装置の反応管にエーテル50 mLを入れる。メチル化装置のジアゾメタン発生管に*N*-メチル-*N*-ニトロソ-*p*-トルエンスルホンアミド2 gをエーテル5 mLに溶かしたものを加えた後、窒素を5分間緩やかに通じて反応させ、反応管の溶液を採る。用時調製する。

リン酸緩衝液　0.2 mol/Lリン酸一水素カリウム溶液に0.2 mol/Lリン酸二水素カリウム溶液を加えてpH 5に調整する。

4. 標準品

ピクロラム　本品はピクロラム98%以上を含む。

分解点　本品の分解点は215°Cである。

5. 試験溶液の調製

a 抽出法

検体を420 μm の標準網ふるいを通るように粉碎した後、その10.0 gを量り採り、水100 mLを加え、2時間放置する。

振とう機を用いて30分間激しく振り混ぜた後、ケイソウ土を1 cmの厚さに敷いたろ紙を用いて三角フラスコに吸引ろ過する。ろ紙上の残留物を水50 mLで洗い、洗液を上記のろ液に合わせ、500 mLの分液漏斗（I）に移す。これにエーテル50 mL及び塩化ナトリウム30 gを加え、激しく振り混ぜた後、静置し、水層を500 mLの分液漏斗（II）に採る。これにエーテル100 mL及びリン酸5 mLを加え、振とう機を用いて5分間激しく振り混ぜた後、静置し、エーテル層を300 mLの三角フラスコに移す。水層にエーテル50 mLを加え、上記と同様に操作して、エーテル層を上記の三角フラスコに合わせる。これに適量の無水硫酸ナトリウムを加え、時々振り混ぜながら15分間放置した後、すり合わせ減圧濃縮器中にろ過する。次いでエーテル20 mLを用いて三角フラスコを洗い、その洗液でろ紙上の残留物を洗う操作を2回繰り返す。両洗液をその減圧濃縮器中に合わせ、40°C以下でエーテルを除去する。この残留物に水、0.01 mol/Lラウリル硫酸ナトリウム溶液及び1 mol/Lリン酸の混液（17 : 2 : 1）10 mLを加えて溶かす。

b 精製法

オクタデシルシリル化シリカゲルミニカラム（360 mg）に、メタノール10 mLを注入し、流出液は捨てる。次いで水10 mLを注入し、流出液は捨てる。次いで0.01 mol/Lラウリル硫酸ナトリウム溶液10 mLを注入し、流出液は捨てる。このカラムにa 抽出法で得られた溶液を注入し、流出液は捨てる。次いで水、0.01 mol/Lラウリル硫酸ナトリウム溶液及びリン酸緩衝液の混液（13 : 2 : 5）10 mLを注入する。流出液をあらかじめ飽和塩化ナトリウム溶液40 mL及びリン酸2 mLを入れた200 mLの分液漏斗に移す。これにエーテル50 mLを加え、振とう機を用いて5分間激しく振り混ぜた後、静置し、エーテル層を200 mLの三角フラスコに移す。水層にエーテル50 mLを加え、上記と同様に操作して、エーテル層を上記の三角フラスコに合わせる。これに適量の無水硫酸ナトリウムを加え、時々振り混ぜながら15分間放置した後、すり合わせ減圧濃縮器中にろ過する。次いでエーテル20 mLを用いて三角フラスコを洗い、その洗液でろ紙上の残留物を洗う操作を2回繰り返す。両洗液をその減圧濃縮器中に合わせ、40°C以下でエーテルを除去する。

c メチル化

この残留物にジアゾメタンエーテル溶液をジアゾメタンの黄色が残るまで加え、密栓し、1分間放置した後、40°C以下で溶媒を除去する。この残留物にエーテル5 mLを加えて溶かす。

内径15 mm、長さ300 mmのクロマトグラフ管に、カラムクロマトグラフィー用アルミナ（塩基性）5 gをエーテルに懸濁したもの、次いでその上に無水硫酸ナトリウム約5 gを入れ、カラムの上端に少量のエーテルが残る程度までエーテルを流出させる。このカラムに上記の溶液を注入した後、エーテル70 mLを注入し、流出液をすり合わせ減圧濃縮器中

に採り、40℃以下でエーテルを除去する。この残留物に*n*-ヘキサンを加えて溶かし、正確に5 mLとして、これを試験溶液とする。

6. 操作法

a 定性試験

次の操作条件で試験を行う。試験結果は標準品について、5. 試験溶液の調製のc メチル化と同様に操作をして得られたものと一致しなければならない。

操作条件

カラム 内径0.53 mm、長さ15 mのケイ酸ガラス製の細管に、ガスクロマトグラフィー用50%フェニル-メチルシリコンを1 μmの厚さでコーティングしたもの。

カラム温度 200℃

試験溶液注入口温度 250℃

検出器 280℃で操作する。

ガス流量 キャリヤーガスとしてヘリウムを用いる。4-アミノ-3, 5, 6-トリクロロピリジン-2-カルボン酸メチルが約7分で流出する流速に調整する。

b 定量試験

a 定性試験と同様の操作条件で得られた試験結果に基づき、ピーク高法又はピーク面積法により定量を行う。

c 確認試験

a 定性試験と同様の操作条件でガスクロマトグラフィー・質量分析を行う。試験結果は標準品について、5. 試験溶液の調製のc メチル化と同様に操作をして得られたものと一致しなければならない。また、必要に応じ、ピーク高法又はピーク面積法により定量を行う。

7. 定量限界

0.01 mg/kg

8. 留意事項

なし

9. 参考文献

なし

10. 類型

A