大気中のピリジン, 2-ビニルピリジンの キャピラリーガスクロマトグラフィー・ マススペクトロメトリーによる定量

神浦 俊一・中土井 隆

大阪市立環境科学研究所

(〒543 大阪市天王寺区東上町 8-34)

[平成 3 年 10 月 5 日受理]

Determination of Pyridine and 2-Vinylpyridine in Air by Capillary Gas Chromatography/Mass Spectrometry

Toshikazu Kamiura and Takashi Nakadoi

Osaka City Institute of Public Health

and Environmental Sciences

(8-34, Tojo-cho, Tennoji-ku, Osaka 543)

[Received October, 5, 1991]

Summary

Determination of pyridine and 2-vinylpyridine in air has been developed using capillary gas chromatography (GC)/mass spectrometry (MS). These compounds were collected on the Carbotrap^{TM} sorbent and injected into a GC/MS by using the thermal desorption-cold trap equipment. The detection limit for both the compounds on 30 L-air sampling was 0.3 ng/m³. The concentration range detected in real samples was N.D.~16.0 ng/m³ for pyridine, and 2-vinylpyridine was not detected in any samples.

Key Word: ピリジン, 2-ビニルピリジン, 大気, ガスクロマトグラフィー・マススペクトロメトリー, 常温吸着捕集

1. はじめに

一般大気環境中には非常に多岐にわたる有機化合物がガス状あるいは粒子状物質として様々な濃度で存在している。これらのうち、揮発性有機化合物の定性・定量分析法として、吸着剤による大気捕集及び熱脱着・ガスクロマトグラフ/マススペクトロメトリー法が、いろいろな大気試料の分析に適用されてきた¹⁻³⁾。

DJ.Eatough 等は室内環境のたばこの煙からの化学物質に関する一連の研究を行い、主要なガス状塩基としてアンモニアやニコチン等とともにピリジン, 2-および3-ビニルピリジンが存在することを報告した⁴⁾。しかしながらこの中で用いられた拡散デニューダーによる捕集

は、一般大気環境においてはピリジン及び2-ビニルピリジン濃度がかなり低いと思われるので、そのまま適用するのは困難である。

今回、一般大気環境中のピリジン, 2-ビニルピリジンの分析法として、大気試料を Carbotrap^{TM} に吸着捕集し TCT (サーマルデソープションコールドトラップ) 法により GC/MS に導入して測定する方法を検討し、良好な結果を得たので報告する。

2. 実験方法

2-1. 装置と試薬

本研究で用いた GC/MS システムは、HP5890 ガスクロマトグラフ (横河ヒューレットパッカード社製)、

DX303マススペクトロメーター（日本電子社製）及びTCT導入装置（クロムパック社製）からなる。分析カラムは化学結合型 DB-WAX (30m×0.25mm i.d. 膜厚0.5μm)を用いた。その昇温プログラムは次の通りである。35℃で3分間保持した後、2℃/minで55℃まで、更に5℃/minで120℃まで昇温する。その後10℃/minで240℃とし2分間保持した。注入口温度は250℃である。モニタリングイオンは、ピリジンについてはm/z 52, 79, 2-ビニルピリジンについてはm/z 52, 79, 105を利用した。イオン源及びセパレーター温度は250℃であり、イオン化電圧は70eVである。ヘリウムは定圧0.72kgf/cm²である。

2-ビニルピリジンの標準溶液は500ppm前後までアセトン/メタノール混合溶媒（85/15）で溶解し⁵⁾、その後段階的にヘキサンで希釈して調製した。ピリジンはヘキサンで標準溶液を調製した。溶媒は残留農薬試験用を使用した。

2-2. 方 法

内径3mm, 長さ160mmのガラス管に充分空焼きした（窒素気流中280℃で半日程度エージングし、かつ使用直前に同温度で10分間エージングする。）Carbotrap^{TM}0.1g（スバルコ社製、20/40メッシュ）を充填し、この捕集管に0.5L/minの流量で大気を30L吸引した。実験ごとに、GC/MSによってブランクチェックを行った。Carbotrap^{TM}に吸着されたサンプルはTCT装置により、250℃で5分間加熱脱着され、キャリアガス（約20ml/min）によって運ばれ、-130℃に冷却されたキャピラリー（0.53mm i.d. CP-SIL5CB, df = 1.5 μm）中にトラップされる。コールドトラップに濃縮された成分は、迅速な加熱によってキャピラリーカラムに注入される。検量線は各濃度の標準溶液1μlをマイクロシリンジにより捕集管に注入し、純化した窒素ガスで2, 3分展開後、得られたピーク面積と注入量とから作成した。

3. 結果と考察

3-1. 吸着剤の選択

Tenax GCは熱安定性が良く、加熱による迅速な脱着が可能であるが、低分子量化合物に対するTenax GCの吸着容量が低く、大容量の定量的捕集が困難である⁶⁾。今回使用したCarbotrap^{TM}は、graphitized carbon blackで熱安定性に優れTenax GCやXAD-2樹脂より疎水性であり、従ってその性能は湿度にあまり影響を受けない^{1,7)}。既に大気中のC₈-C₁₈炭化水素の測定に用いられ、たとえ雨降りの期間でも、サンプリングラインに脱水剤が不必要と述べている¹⁾。

3-2. 保持容量測定結果と添加回収率

Carbotrap^{TM}捕集管をGCのカラムとした時のピリジン、2-ビニルピリジンの保持容量と温度の関係を利用して求めた20℃, 25℃, 30℃の保持容量の推定値を表1に示す。この結果から0.1gのCarbotrap^{TM}では室温においてはピリジンは5L程度しか吸引できないと推定された。しかし表2に示すように捕集管を2本直列につなぎ、最初の捕集管にピリジン、2-ビニルピリジンを各20ng添加し、精製したボンベ空気を30L通した場合ほとんど最初の捕集管に保持されていた。この原因はCarbotrap^{TM}による吸着は主に分散力に基づき、室温付近では分散力が非常に増大し、ガスクロマトグラフ法による外挿値より大きくなるためと思われる。

3-3. 検量線と検出限界

2-ビニルピリジン（m/z=105）及びピリジン（m/z=79）の注入量とピーク面積は少なくとも0-2.0ngで良好な直線関係を示した。試料採取量を30Lとした場合の検出限界はS/N=3でピリジン、2-ビニルピリジンとも0.3ng/m³である。

3-4. 試料の安定性

約300ppmのピリジン、2-ビニルピリジンを0.3ml捕集管に担持させ、室内室温に放置した場合の試料の安定性について検討した。但し測定はTDI（サーマルデソープションインジェクター、ジエールサイエンス社製）による加熱脱着後、GC/FIDにより行った。その結果を表3に示す。Carbotrapを含む積層カラムによる結果¹¹⁾と同様良好であった。但し、当該物質以外の室内空気からの若干のピークが出現するので、できるだけ速やかに分析する必要がある。

3-5. 大気のアナリシ

図1に標準試料と大気試料のSIM（Selected ion monitoring）グラムを示す。ピリジン類のキャピラリー

Table 1. Estimated values of retention volume (L) (0.3g of Carbotrap^{TM})

Temperature	20℃	25℃	30℃
pyridine	46	33	24
2-vinylpyridine	180×10 ³	102×10 ³	58×10 ³

Table 2. Percent recoveries from Carbotrap^{TM} tubes (N=3)

Compound	Recovery(%)
pyridine	98.7±0.2
2-vinylpyridine	100 ± 0

Table 3. Recoveries of samples stored (%)

Storage (day)	pyridine	Recovery (%) 2-vinylpyridine
1	100	110
2	106	106
4	99	100
5	104	97
7	110	124

Fig. 1 GC/MS-SIM chromatograms of the pyridine and 2-vinylpyridine. (A) : Standard, (B) : ambient air. The chromatographic conditions; 35°C, 3-min isothermal, to 55°C at 2°C/min and then programmed to 120°C at 5°C/min and finally to 240°C at 10°C/min followed by an isothermal hold at this temperature for 2 min.

カラムによる分離分析としてDB-5, Carbowax 20MやDB-WAXメガボアカラムがそれぞれ浮遊粉じん⁸⁾及び河川水等⁹⁾に用いられた。大気試料では、ピリジンの直前にm/z 52, 79, 105を持つ物質が出現し(図1-B参照), DB-5では、この物質が完全に重なり分析が不可能であった。この分離はDB-WAXの膜厚カラムの使用と前述したGCオープン温度条件により可能となった。

ピリジンは昭和63年度実績で4000t生産され¹⁰⁾, 医薬品, 界面活性剤, 加硫促進剤, 鎮静剤等に用いられているが, 一般環境では発生源としてはたばこの煙からのものが大きいと思われる。図2に示すように喫煙の行われている室内ではピリジンは常に検出された。当研究所前

Fig. 2 Determination of pyridine in road-side air (A) in the room air (B). The chromatographic conditions are the same as in Fig. 1.

の道路横での測定ではN.D.-16.0ng/m³検出された。

2-ビニルピリジンはタイヤコード接着用原料, 医薬用原料, 樹脂用原料等として700t(昭和63年度)生産されている¹⁰⁾。またD.J.Eatough等は, たばこの煙からガス状塩基として2-ビニルピリジンが排出されると報告している⁴⁾。しかしながら, これまでの測定では検出されなかった。

本研究は環境庁保健調査室の委託業務として行われ, 1991年2月, 第8回環境科学セミナーにおいて発表したものに加筆したものである。

要 約

キャピラリーガスクロマトグラフィー/マスマスペクトロメトリーを用いた大気中のピリジン, 2-ビニルピリジンの分析法を開発した。大気試料はCarbotrap^{TM}に吸着捕集され, TCT装置によりGC/MSに導入される。大気30Lをサンプリングした時の検出限界は, ピリジン, 2-ビニルピリジンとも0.3ng/m³であった。本法によるピリジンの実大気濃度範囲は, N.D.-16.0ng/m³であり, 2-ビニルピリジンは検出されなかった。

文 献

- 1) Raymond, A and Guiochon, G.: Gas chromatographic analysis of C8-C18 hydrocarbons in Paris air. *Environ.Sci & Technol.*, Vol. **8**, 143-148 (1974)
- 2) Krost, K.J., Pellizari, E.D., Walburn, S.G. and Hubbard, S.A.: Collection and analysis of hazardous organic emissions. *Anal. Chem.*, Vol. **54**, 810-817 (1982)
- 3) Dupont, R.R.: Measurement of volatile hazardous organic emissions from land treatment facilities. *J.Air Pollut. Contr. Assoc.*, Vol. **37**, 168-76 (1987)
- 4) Eatough, D.J., Benner, C.L., Bayona, J.M., Richards, G., Lamb, J.D., Lee, M.L., Lewis, E.A and Hansen, L.D.: Chemical composition of environmental tobacco

- smoke. 1. Gas-phase acids and bases. *Environ. Sci & Technol.*, Vol. **23**, 679-687 (1989)
- 5) Cook, L.A., Hensley, J.L., Miller, E.G. and Tindall, G.W.: Determination of styrene and 2-vinylpyridine monomers in poly (2-vinylpyridine-styrene). *J. Chromatogr.*, Vol. **463**, 127-132 (1989)
- 6) Przyjazny, A. and Staszewski, R.: Evaluation of Polichrom A for preconcentration of volatile organic compounds from the atmosphere. *Anal. Chim. Acta.*, Vol. **226**, 213-219 (1989)
- 7) Carbotrap^{TM}. an excellent adsorbent for sampling many airborne contaminants. *Supelco Report.*, Vol. **7** (3), (1988)
- 8) 郭 錦堂, 田辺 潔, 今宮俊一郎, 松下秀鶴: キャピラリーガスクロマトグラフィーによるアザヘテロ環式化合物の分離分析法, 大気汚染学会誌, Vol. **24**, 196-207 (1989)
- 9) Tukioka, T. and Murakami, T.: Capillary gas chromatographic-mass spectrometric determination of pyridine bases in environmental samples. *J. Chromatogr.*, Vol. **396**, 319-326 (1987)
- 10) 「11290の化学商品」, 化学日報社, p656-658 (1990)
- 11) Bishop, R.W. and Valis, R.J.: A laboratory evaluation of sorbent tubes for use with a thermal desorption gas chromatographymass selective detector technique. *J. Chromatogr. Sci.*, Vol. **28**, 589-593 (1990)