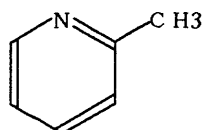


2-メチルピリジン、3-メチルピリジン、4-メチルピリジン、1,1-ジメチルヒドラジン

① 2-メチルピリジン

α -ピコリン

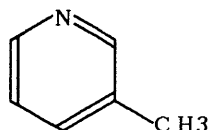
C_6H_7N



② 3-メチルピリジン

β -ピコリン

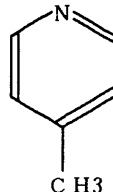
C_6H_7N



③ 4-メチルピリジン

γ -ピコリン

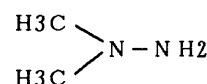
C_6H_7N



④ 1,1-ジメチルヒドラジン

UDMH

$C_2H_8N_2$



物理化学的性状値

物質	分子量	融点 ($^{\circ}C$)	沸点 ($^{\circ}C$)	比重 (g/ml) (測定温度)	水溶解度	蒸気圧 mmHg (測定温度)	溶解性
①	93.1	-70 ~ -64	129	0.95(20)	易溶	10(24.4)	水, エタノール etc.
②	93.1	-18 ~ -17	143~144	0.96(20)	易溶	—	〃
③	93.1	3.7~4.3	143.1~145.4	0.95(20)	可溶	—	〃
④	60.1	-58	63.3~63.9	0.79(20)	易溶	157(25)	〃

分 析 法 要 旨

大気試料をCarbotrap(20/40)を充填したガラス製捕集管に吸着捕集する。この試料をTCT（サーマルディ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、SIMで測定する。

分 析 法

【試料捕集管】

捕集管はTCT用サンプルチューブ（長さ159mm、内径3mm）にCarbotrap(20/40)を0.1g充填し、両端を石英ウールで止めて作製する。窒素気流中250 $^{\circ}C$ で一昼夜空焼きし、両端を盲栓で密栓して保存する。

【試料捕集法】

大気を0.05~0.1 l/minの流速で30 l 捕集管に通気して捕集する。試料を捕集した捕集管は盲栓で密栓して分析時まで保存する。

【標準液の調製】

標準物質それぞれ100 μ lをメタノール100mlに溶解したものを標準原液とする。この標準原液1 μ lは2-メチルピリジン0.95 μ g、3-メチルピリジン0.96 μ g、4-メチルピリジン0.95 μ g、1,1-ジメチルヒドラジン0.79 μ gを含む。この標準原液を適宜メタノールで希釈して標準液を調製する。標準液は使用時に調製し、標準原液は冷暗所に保存する。

【試料導入法】

捕集した試料はCHROMPACK社製TCT装置でGC/MSに導入してSIMで定量する。キャリアーガスの流れの方向は試料採取時とは逆にする。

【測定方法】

(1)分析条件

GC/MS条件

使用機種	HP 5989A
使用カラム	Supelco carbowax amine 30 $\times$ 0.32 $\times$ 1.0 μ m
カラム温度	80 $^{\circ}$ C(1min) $\rightarrow$ 5 $^{\circ}$ C/min $\rightarrow$ 110 $^{\circ}$ C $\rightarrow$ 20 $^{\circ}$ C/min $\rightarrow$ 220 $^{\circ}$ C
注入口温度	200 $^{\circ}$ C
インターフェイス温度	220 $^{\circ}$ C
注入法	TCT
キャリアーガス	He 1.0Kg/cm ²
イオン源温度	200 $^{\circ}$ C
モニター	93,66

TCT設定条件

キャピラリートラップ	熔融石英 内径0.53mm
トラップ温度	-100 $^{\circ}$ C
予備冷却	2min
脱着温度	240 $^{\circ}$ C, 15min
インジェクション温度	220 $^{\circ}$ C, 3min
脱着フロー	10ml/min

(2)検量線

各標準物質の混合標準液(0.05~1.0ppm)を1 μ l捕集管に添加し、純空気を0.5l程通気して溶媒を揮散させた後、【試料導入法】に準じて分析する。添加量と得られたピーク面積から検量線を作成する。

(3)定量

試料を採取した捕集管を【試料導入法】に準じて分析する。得られたピーク面積を検量線に照らして定量する。

(4)濃度の算出

大気試料中の各項目の濃度(ng/m³)は次式から算出する。

$$C(\text{ng/m}^3) = W \times \frac{1000 \times (273 + t)}{V \times (273 + 20)} \times \frac{760}{P}$$

W：検量線から求めた測定物質質量(ng)

t：試料採取時の平均気温

V：大気採取量(ℓ)

P：試料採取時の気圧(mmHg)

(5)定量限界

大気採取量を30 ℓとした場合の定量限界を表2に示す。

試 薬 ・ 器 具

【試 薬】

メタノール：和光純薬製残留農薬試験用

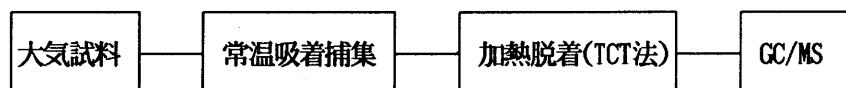
捕集剤：Carbotrap (20/40) (スベルコ社製)

【器 具】

捕集管：TCT用サンプルチューブ(159×5×3mm) (CHROMPACK社製)

解 説

【分析法フローチャート】



【破過容量測定結果】

TCT用サンプルチューブをそのままガスクロの分離管として破過容量を測定した結果を表1に示す。キャリアガスはヘリウムで流速は50ml/minである。このように30℃以下程度の常温で30 ℓを通気した場合、メチルピリジン類が破過する可能性はまずないと考えられるが、1,1-ジメチルヒドラジンの捕集は困難である。

	表1 破過容量		単位：ℓ
	10℃	20℃	30℃
2-メチルピリジン	2.5×10^3	8.5×10^2	3.3×10^2
3-メチルピリジン	1.3×10^4	4.4×10^3	1.4×10^3
4-メチルピリジン	3.1×10^4	1.1×10^4	3.6×10^3
1,1-ジメチルヒドラジン	9.5×10^2	3.2×10^1	1.0×10^1

【添加回収率、検出限界】

各標準物質のメタノール溶液を添加した捕集管と無添加の捕集管に同日同地点で環境大気を30 ℓ採取し、

その定量値の差から添加回収率を求めた結果を表2に示す。このようにメチルピリジン類の回収率は良好であったが、1,1-ジメチルヒドラジン¹は回収されなかった。1,1-ジメチルヒドラジンの標準物質を添加した捕集管をそのまま分析しても、ピーク形状が乱れたり一部がヒドラゾン体に変化したりして定量性は非常に悪かったため、本法で1,1-ジメチルヒドラジンを測定するのは困難である。

表2 添加回収率及び定量限界 (N=6)

	添加量(ng)	回収率(%)	変動係数(C.V.%)	定量限界(ng/㎥ ³)
2-メチルピリジン	1	96.7	7.5	1
3-メチルピリジン	1	96.9	5.4	1
4-メチルピリジン	1	91.2	10.4	1 (S/N=3)
1,1-ジメチルヒドラジン	10	0	-	-

【試料の保存性】

標準試料1ngを添加した捕集管に環境大気を30ℓ 通気して密栓し、冷蔵庫で保存して回収率を求め、保存性を検討した。結果を図1に示す。このように1週間以上保存しても定量値に大きな変化はなく保存性は良好であった。ただし環境試料の捕集を10回以上繰り返した捕集管では2-メチルピリジンの回収率が保存2日目で50%近くに下がるなど保存性が悪化した。

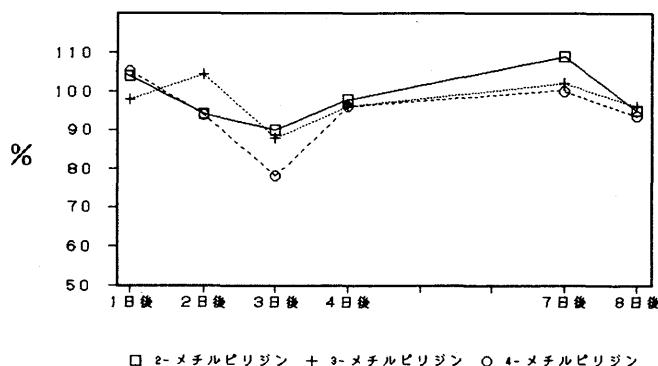


図1 試料の保存性

【環境大気の測定例】

本法を用いて神奈川県平塚市内の大気を測定した結果、2-メチルピリジンが15~30ng/㎥³、3-メチルピリジンが8.3~15ng/㎥³、4-メチルピリジンが3.0~5.3ng/㎥³検出された。

【分析上特に留意すべきこと】

試料採取時に吸引速度が上がりすぎないように注意する。破過容量は吸引速度が上がると大きく減少する。

Carbowax amineのようなアルカリ修飾されたWAXカラムは耐久性が良くなく、劣化が早い。TCT装置で試料導入するとキャリアガスに空気が混入しやすく劣化が加速されるので十分な注意が必要である。カラムを保存するときは両端を密栓しておく。保存性の項で述べたとおり環境試料の採取を繰り返した捕集管は試料の保存性が悪化している可能性があるため、なるべく新しく調製した捕集管を用いる。

高濃度の試料を分析するとその後しばらくブランクが出ることがある。

【マススペクトル及びSIMクロマトグラム】

図2に標準物質のマススペクトル、図3にSIMクロマトグラムを示す。

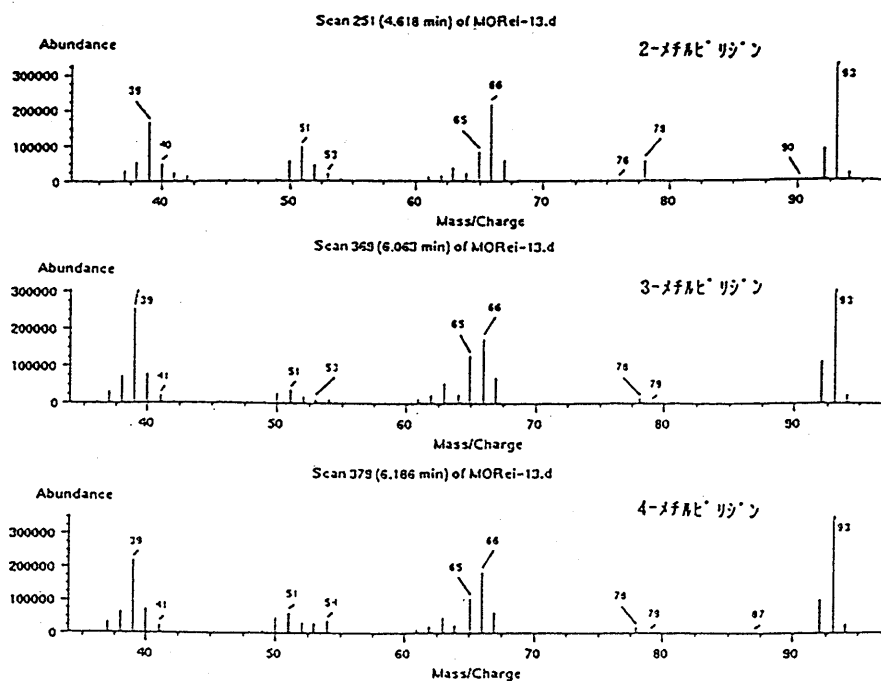


図2 マススペクトル

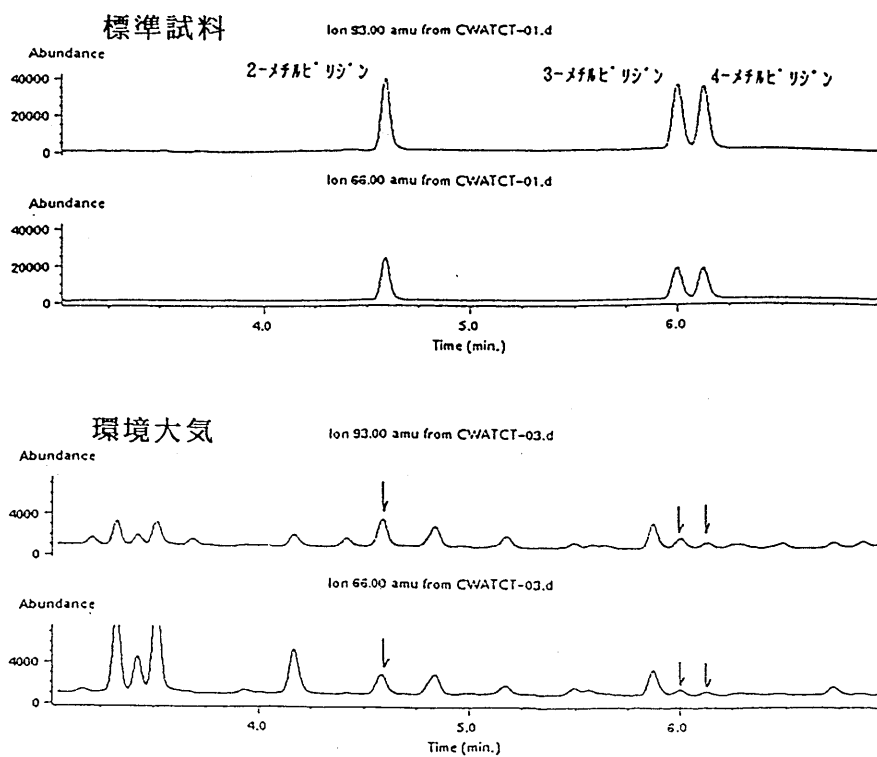


図3 SIMクロマトグラム

【検量線】

検量線を図4に示す。

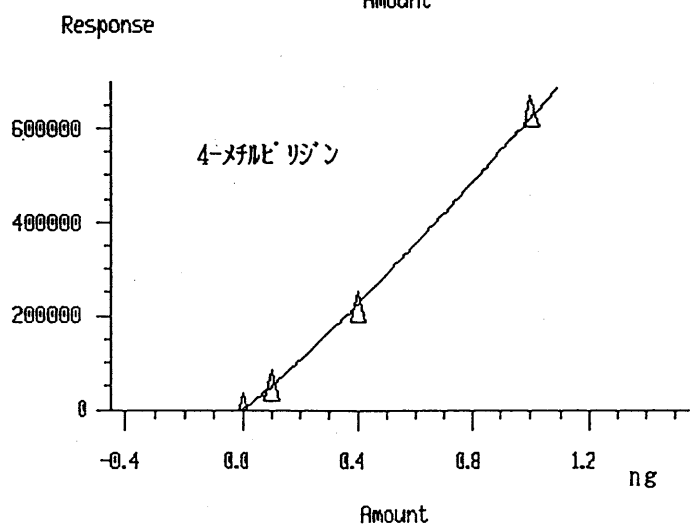
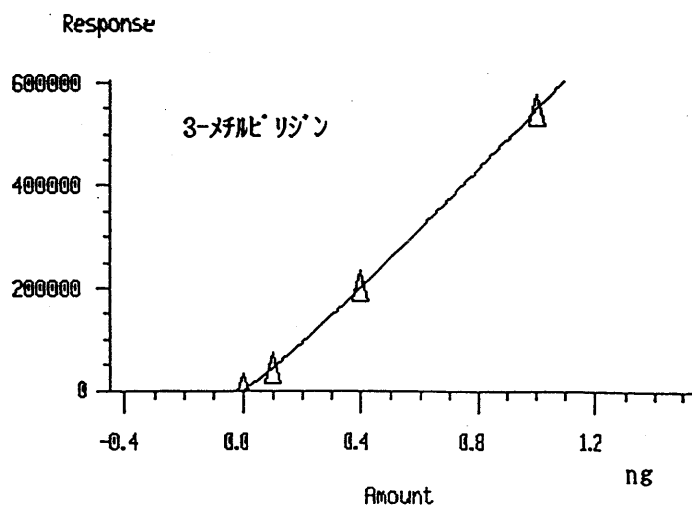
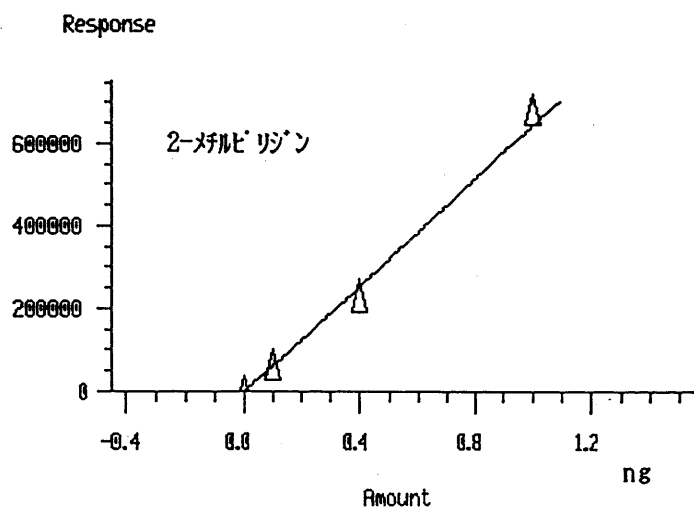


図4 検量線

担当者氏名 長谷川 敦子