

ピリジンの測定・分析手法に関する検討結果報告書

1. はじめに

ピリジンの物理化学的性状を示す¹⁾(表1)。外観は無色透明の液体で、水、アルコール、エーテル、ベンゼンなどの有機溶剤に可溶である。

表1 ピリジンの物理化学的性状

CAS No.	110-86-1	
用途	医薬品(スルホンアミド剤、抗ヒスタミン剤)、無水金属塩の溶剤、および反応媒介剤医薬品原料、界面活性剤、加硫促進剤、鎮静剤、アルコールの変性に使われている。	
構造式		
分子量	79.10 g/mol	
物性	比重	0.982 g/mL(20 °C)
	沸点	115.5°C
	融点	-42.0°C
	蒸気圧	2.0 kPa(20 °C)
	形状	常温・常圧で淡黄色または無色の液体。特異臭がする。
許容濃度等	日本産業衛生学会	設定されていない
	NIOSH	設定されていない
	ACGIH(TLV-TWA)	1 ppm(2009)

ピリジンの測定手法については、NIOSH、及びOSHAで報告されている。しかし、個人ばく露濃度測定及び作業環境測定の測定手法は示されておらず、職場における化学物質リスク評価の対象物質となっていることから、より低濃度まで精度良く分析できる手法が必要と思われる。そこで、これらの文献を参考に個人ばく露濃度測定及び作業環境測定手法の検討を行ったので報告する。

2. 文献調査

ピリジンの測定方法に関する文献を表2に示す。

表2 ピリジンの測定方法に関する文献

出典	捕集方法	脱着溶媒	測定範囲	分析方法
NIOSH No.1613	固体捕集活性炭	ジクロロメタン	7.6~30 mg/m ³	GC/FID
OSHA.PV2295	XAD-7	メタノール	—	GC/FID

3. 捕集および分析条件

本検討ではOSHA.PV2295の手法を参考として、測定手法の検討を行うこととした。捕集剤にはXAD-7を用い、回収率、保存安定性、及び破過の確認を行った。また、分析装置はアミン分析用カラムを装着したGC/FIDを採用し、GC/FID法における検量線の直線性、定量下限、検出

下限等を調べた。

3-1. 試薬

ピリジン (東京化成工業(株) >99%)

メタノール (和光純薬(株) $\geq 99.8\%$)

3-2. 捕集管及び吸引ポンプ

捕集管 : XAD-7(Cat.No. 226-35) SKC製(100 mg/50 mg)

吸引ポンプ : $\Sigma 30N$ 柴田科学(株)製

3-3. サンプルング

個人ばく露濃度測定については24L(0.1 L/minで4時間)、作業環境測定については1 L(0.1 L/minで10分間)のサンプルングを想定して測定手法の検討を行った。試料採取後の捕集管は、キャップをして冷蔵庫(4℃)で保管した。

3-4. 試料調製

1.5 mLバイアル瓶に捕集剤を移し入れ、1 mLのメタノールを添加し、時々振り混ぜながら30分以上脱着した。

3-5. 測定機器

表3に測定条件を示す。

表3 GC/FID測定条件

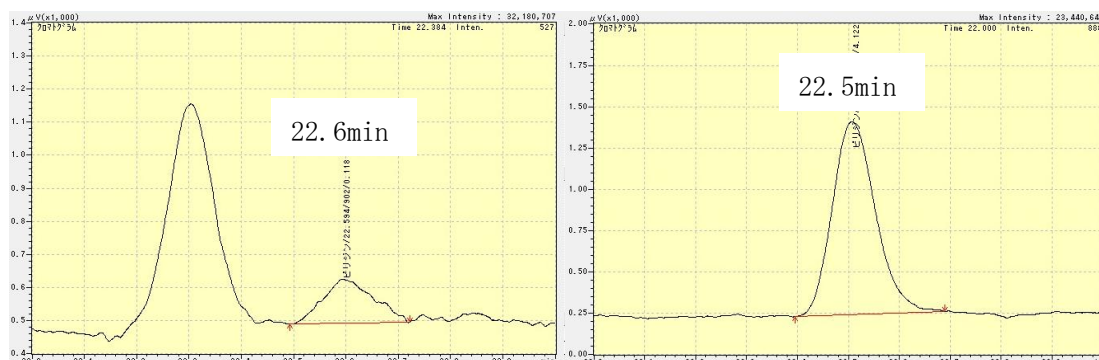
装置	GC/FID GC2014 (島津製作所製)
カラム	InertCap for Amines (0.32 mmI.D.×60 m) (GL Sciences製)
キャリヤガス	He 150 kPa
注入量	高濃度域 : 2 μ L 低濃度域 : 1 μ L
注入法	高濃度域 : スプリット10:1 低濃度域 : スプリットレス
オープン温度	50℃(5 min保持) $\rightarrow$ 5℃/min $\rightarrow$ 140℃ $\rightarrow$ 10℃/min $\rightarrow$ 220℃(5 min保持)
注入口温度	260℃
検出器温度	250℃
検量線	絶対検量線法

4. ブランク

脱着溶媒および捕集剤のブランク試験を行ったところ、ピリジンは検出されず、妨害ピークも認められなかった。

5. クロマトグラム

標準液（メタノールベース）のクロマトグラムの例を図3、4に示す。



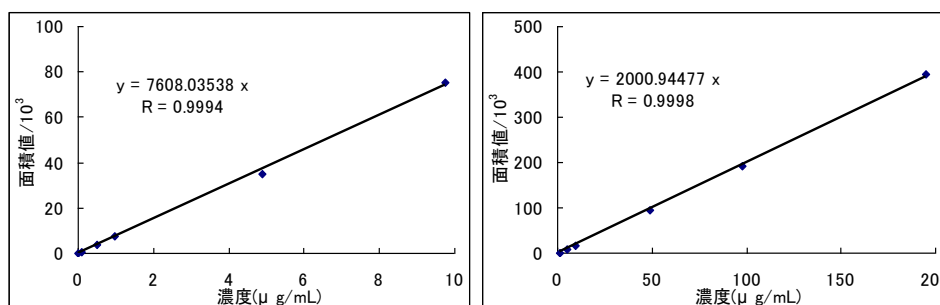
左：図3 測定クロマトグラム ピリジン濃度0.122 $\mu\text{g/mL}$ スプリットレス

右：図4 測定クロマトグラム ピリジン濃度4.88 $\mu\text{g/mL}$ スプリット10:1

6. 検量線

50 mLメスフラスコの標線付近までメタノールを入れたのち、10 μL マイクロシリンジを用いてピリジンを10 μL 添加してメスアップし、195 $\mu\text{g/mL}$ の標準原液を調製した(なお、本検討では標準物質を純度99%、密度0.985 g/mL として調製を行う)。これを順次希釈して0.122、0.488、0.975、4.88、9.75、48.8、97.5、195 $\mu\text{g/mL}$ の標準系列を調製し、検量線の直線性について確認を行った。

本検討では、目標とする測定濃度域が広いため、低濃度域(0.122～9.75 $\mu\text{g/mL}$)と高濃度域(4.88～195 $\mu\text{g/mL}$)で2つの検量線を作成した。結果は図5、6のようになり、良好な直線性を得ることができた。



左：図5 低濃度域検量線(0.122～9.75 $\mu\text{g/mL}$)

右：図6 高濃度域検量線(4.88～195 $\mu\text{g/mL}$)

7. 検出下限および定量下限

0.0975 $\mu\text{g/mL}$ の標準液を5サンプル分析し、その標準偏差(SD)を算出した。得られた標準偏差から検量線を用い、次式より検出下限および定量下限を求めた。

$$\text{検出下限 } (\mu\text{g/mL}) = 3\text{SD}/a \quad \text{定量下限 } (\mu\text{g/mL}) = 10\text{SD}/a$$

※a:検量線の傾き

その結果、検出下限(LOD)および定量下限(LOQ)は、それぞれ0.0367 $\mu\text{g/mL}$ 、0.122 $\mu\text{g/mL}$ となった。24 L及び1 L採気時の気中濃度の検出下限および定量下限は表4のようになり、個人

ばく露濃度測定についてはTLV-TWAの1/636まで、作業環境測定についてはTLV-TWAの1/26.5まで定量が可能である。

表4 検出下限と定量下限

	液中濃度 ($\mu\text{g/mL}$)	気中濃度 個人ばく露濃度測定 (ppm at 24 L)	気中濃度 作業環境測定 (ppm at 1 L)
検出下限値(LOD)	0.0367	0.00048	0.011
定量下限値(LOQ)	0.122	0.0016	0.038

備考：液中濃度は、有効数字3桁。気中濃度は有効数字2桁で、3桁目を切り上げた。

8. 脱着率

0.1 L/minで4時間採気したとき、気中濃度(24 L中)が約0.0016 ppm(TLV-TWAの1/636)、0.01 ppm (TLV-TWAの1/100)、2 ppm(TLV-TWAの2倍)となるよう、捕集管に標準をそれぞれ0.122 μg 、0.780 μg 、156 μg 添加した。その後0.1 L/minで5分間通気し、一晚冷蔵庫保存(4℃)し、3－4．に従い調製した試料を分析し、脱着率を調べた。結果を表5に示す。いずれも回収率90%以上、CV $\pm$ 10%となり、良好な結果となった。

表5 脱着率

単位：%(mean $\pm$ SD) n=5

設定濃度(ppm at 24 L)	0.0016	0.01	2
	101.6 $\pm$ 7.2	103.1 $\pm$ 5.9	100 $\pm$ 10

9. 添加回収率(通気試験)及び破過試験

捕集管に気中濃度(24 L中)が約0.0016 ppm (TLV-TWAの1/636)、0.01 ppm (TLV-TWAの1/100)、2 ppm(TLV-TWAの2倍)となるように、標準をそれぞれ0.122 μg 、0.780 μg 、156 μg 添加した。その後、4時間通気し(室内空気温湿度は表のとおり)、3－4．に従い調製した試料を分析し、回収率を調べた。結果を表6に示す。いずれも回収率90～100%の範囲内で、CV $\pm$ 10%となり、良好な結果であった。

表6 添加回収率(通気試験)

単位：%(mean $\pm$ SD) n=5

設定濃度(ppm at 24 L)	0.0016 ^{*1}	0.01 ^{*1}	2 ^{*2}
	106.3 $\pm$ 8.3	91.5 $\pm$ 9.0	100.9 $\pm$ 5.7

*1：気温 19.0℃、湿度 44%

*2：気温 19.7℃、湿度 47%

また、2 ppmの設定濃度で行った通気試験は、予備試験で捕集管の2層目に8%程度のピリジンが検出され、破過の恐れがあると思われた為、捕集管を2連にして実施した。その結果、前段に設置した捕集管からの回収率は101%となった。内訳は、1層目が平均で95.2%、2層目が5.7%であった。尚、後段に接続した捕集管からピリジンは検出されず、破過は認められなかった。

10. 保存性

捕集管に気中濃度として約0.0016 ppm及び2 ppm(24L中)になるように標準をそれぞれ0.122 µg、156 µg添加し、0.1 L/minで5分間通気した後、0日、1日、3日、5日間冷蔵庫保存(4℃)し、3-4. に従い調製した試料を分析し、回収率を調べた。結果は表7のようになり、5日間保存後も回収率が90～110%の範囲内で、安定であった。

表7 保存性

単位：%(mean±SD) n=3

保存日数(日)	設定濃度(ppm at 24L)	
	0.0016	2
0	96.2 ± 6.7	107 ± 13
1	100.9 ± 3.9	101.8 ± 8.4
3	94.2 ± 1.0	99.2 ± 7.9
5	97.7 ± 2.7	99.7 ± 8.9

11. まとめ

GC/FID法を用いて測定を実施したところ、検量線は気中濃度0.0016～2 ppm(24 L中)の範囲において良好な直線性を示し、個人ばく露濃度測定では0.0016 ppmまで、作業環境測定では0.038 ppmまで精度よく分析できることを確認した。

また、固体捕集・溶媒脱着の標準添加による脱着率、保存安定性は90～110%の範囲と良好であり、捕集後冷蔵庫保存で5日間安定であることを確認した。

通気安定性試験では、各設定濃度での回収率が90～110%の範囲内となり、良好な結果が得られた。しかし、2 ppmの設定濃度で行った通気安定性試験において、破過は認められなかったものの、捕集管の2層目で添加量に対して平均5.7%のピリジンが検出された。従って、個人ばく露濃度測定のような長時間の測定においては、回収率を確保するため、捕集管を2連にしてサンプリングを行うこととし、後段を分析して破過の有無を確認する必要がある。

12. 参考文献

1. 化学物質の環境リスク評価 第4巻、環境省環境保健部環境リスク評価室
2. The National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH): PYRIDINE: METHOD 1613 (1994)
3. Occupational Safety & Health Administration (OSHA): PV229

(別紙)

ピリジン標準測定分析法

化学式: C ₅ OH ₅ N		分子量: 79.10	CASNo: 110-86-1
許容濃度等: ACGIH : 1 ppm(2009)		物性等 沸 点 : 115.5℃ 融 点 : -42.0℃ 蒸気圧 : 2.0 kPa(25℃) 形 状 : 常温・常圧で淡黄色または無色の液体。特異臭がする。	
別名			
サンプリング		分析	
サンプラー : XAD-7(Cat.No. 226-35) SKC製 (100 mg/50 mg) サンプリング流量 : 0.1 L/min サンプリング時間 : 4時間 (24 L) 保存性 : 冷蔵 (4℃) ですくなくとも5日間保存可能であることを確認。 ブランク : 検出せず		分析方法 : GC/FID法 脱着 : メタノール1 mL 30 min静置 (時々振とう) 機器 : GC2014 (島津製作所製) カラム : InertCap for Amines(GL Sciences製) 内径0.32 mm×長さ60 m 注入口温度 260℃ 検出器温度 250℃ 昇温 : 50℃(5min)→5℃/min→140℃→ 10℃/min→220℃(5 min) 注入法 : スプリットレス(低濃度域) スプリット10:1(高濃度域) 注入量 : 1 μL(低濃度域) 2 μL(高濃度域) キャリアガス : He 150 kPa 検量線 : 0.122～195 μg/mL の範囲で直線性が得られている。 分析時のリテンションタイム : 約22.5 min 定量法 : 絶対検量線法	
精度			
脱着率 ; 添加量	0.122 μgの場合 101.6% 0.780 μgの場合 103.1% 156 μgの場合 100%		
回収率 ; 添加量 (4時間)	0.122 μgの場合 101.6% 0.780 μgの場合 103.1% 156 μgの場合 100%		
定量下限 (10σ) 0.122 μg/mL 0.0016 ppm(v/v) (採気量 ; 24 L)			
検出下限 (3σ) 0.0367 μg/mL 0.00048 ppm(v/v) (採気量 ; 24 L)			
適用 : 個人ばく露測定、作業環境測定			
妨害 : -			

1. 化学物質の環境リスク評価 第4巻、環境省環境保健部環境リスク評価室
2. The National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH): PYRIDINE: METHOD 1613 (1994)
3. Occupational Safety & Health Administration (OSHA): PV229

備考: 個人ばく露濃度測定のような長時間の測定においては、回収率を確保するため、捕集管を2連にしてサンプリングを行い、後段を分析して破過の有無を確認する必要がある。

作成日: 平成27年2月28日