

ヒドラジン分析測定法に関する検討結果報告書

1. 検討の目的

ヒドラジンの ACGIH の TLV は 0.01ppm(10ppb)、OSHA の PEL は 1ppm となっている。また、日本産業衛生学会による許容濃度は 0.1ppm となっている。このことから本検討では、最も濃度の低い ACGIH の TLV を十分に定量できる測定分析法の検討を行った。

2. ヒドラジンについて

検討の対象であるヒドラジンの物理的性質を以下に示した。

表 1 ヒドラジンについて (ICSC より抜粋)

物理的性質	
CAS 番号	302-01-2
沸点	114°C
融点	2°C
比重(水=1)	1.01
蒸気圧	1.4kPa (20°C)
分子量	32.06

3. 捕集方法および分析方法について

ヒドラジンの測定分析法は OSHA、NIOSH にて示されている。このうち NIOSH による測定分析法はバブラーを用いた方法である。OSHA による測定分析法は硫酸含浸フィルターを用いている。このことより本検討は OSHA による測定分析法 (OSHA 108、以下、OSHA 法という。)に従って測定し、表 2 の液体クロマトグラフ (HPLC) 分析条件で分析を行うこととした。以下に OSHA 法の測定分析法の概略を示す。

① 捕集

硫酸を含浸させた直径 37mm のグラスファイバーフィルターを 2 枚保持するフィルターカセット (SKC 社製、225-9012) を用い、1L/min の捕集速度で 10 分以上空気を捕集する。

② 抽出

グラスファイバーフィルターを 7mL バイアル瓶に移し、EDTA-2Na (0.05M)・リン酸二水素ナトリウム (0.1M) 溶液の pH をリン酸で 3.5 に調製した緩衝液 5mL を加え、振とう器で 30 分間攪拌し、ヒドラジンを抽出する。その後、20 分間、2000rpm で遠心分離する。

③ 前処理

3. の抽出液 1mL を 2mL バイアル瓶に移し、ベンズアルデヒドのアセトニトリル溶液 (1% V/V) を 0.5mL 添加しよく混合する。その後、室温で 30 分以上反応させ誘導体化する。

④ 分析

HPLC を用いて、誘導体であるベンザルアジンの 300nm の吸収を測定する。

表 2 分析条件

分析機器	液体クロマトグラフ分析計 1100 シリーズ (Agilent 社製)
検出器	フォトダイオードアレイ検出器
カラム	Mightysil RP-18 GP 150-2.0 (3μm) (関東化学社製)
移動相	アセトニトリル/水=67/33 (V/V%)
流量	0.3mL/min
試料注入量	10μL
検出器波長	300nm

4. 検討項目

4.1. 検量線の直線性の確認

ヒドラジン濃度として $0\mu\text{g/mL} \sim 1.6\mu\text{g/mL}$ を検量線範囲として直線性を確認した。

4.2. 検出下限値、定量下限値の確認

ヒドラジン濃度として $0.05\mu\text{g/mL}$ (標準系列の内最も低い濃度の $1/4$) を5回繰り返し測定し、その偏差の3倍を検出下限値、10倍を定量下限値とした。

4.3. フィルターブランクの確認

ブランクフィルターに含まれるヒドラジン量を確認するため、未使用のフィルターカセットから前層と後層のフィルターを取り出し、別々に分析した。

4.4. 回収率の確認

フィルターカセットの前層フィルターに空気を吸引しながら、ヒドラジン濃度が $9.9\mu\text{g/mL}$ のメタノール溶液 $50\mu\text{L}$ (ヒドラジン絶対量として $0.49\mu\text{g}$) を添加し、その後 1L/min の流量で10分間空気を吸引し、3.に従って抽出、前処理、分析を行い、回収率を確認した。また、同様にヒドラジン濃度が $98.9\mu\text{g/mL}$ のメタノール溶液を $70\mu\text{L}$ (ヒドラジン絶対量として $6.92\mu\text{g}$) 添加したものの回収率も確認した。

4.5. 捕集後の保存性の確認

フィルターに捕集したヒドラジンの保存性を確認するため、ヒドラジン量が $0.49\mu\text{g}$ 、 $6.92\mu\text{g}$ となるように4.4と同様に添加(それぞれ2個ずつ)し、添加後0日目、1日目、3日目、7日目に分析を行った。

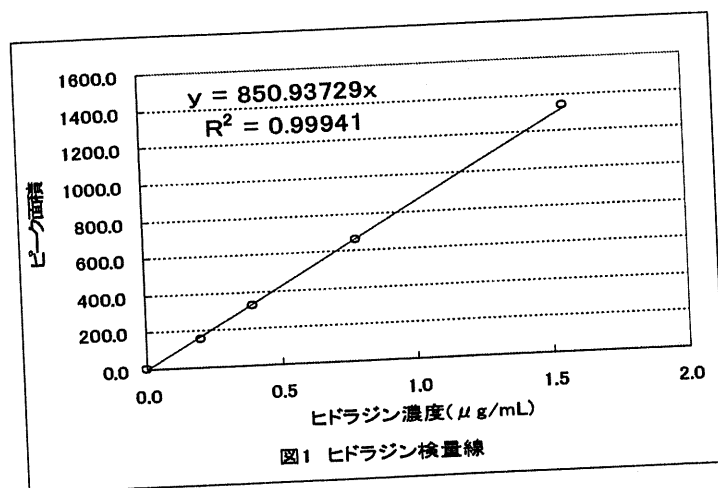
5. 検討結果

5.1. 検量線の直線性の確認

ヒドラジン濃度を 0 、 0.20 、 0.39 、 0.79 、 $1.56\mu\text{g/mL}$ として検量線の直線性について確認を行った結果、以下のように良好な直線性が得られた。

表3 標準液濃度と信号強度

ヒドラジン濃度 ($\mu\text{g/mL}$)	ピーク面積 ($\text{mAu} \times \text{s}$)
0.00	0
0.20	150.3996
0.39	321.0502
0.79	661.5989
1.56	1336.2719



5.2. 検出下限値、定量下限値の確認

ヒドラジン濃度として $0.05 \mu\text{g/mL}$ (標準系列の内最も低い濃度の $1/4$) を5回繰り返し分析し、その結果の標準偏差の3倍を検出下限濃度、10倍を定量下限濃度として計算すると以下のようになった。

表4 検出下限値、定量下限値の確認結果

分析回数	ピーク面積 ($\text{mAu} \times \text{s}$)	ピーク面積 ($\text{mAu} \times \text{s}$)		検出下限濃度 ($\mu\text{g/mL}$)	定量下限濃度 ($\mu\text{g/mL}$)
		平均	標準偏差 (σ)		
1回目	43.99778	43.96085	0.24448	0.001	0.003
2回目	43.63274				
3回目	44.15165				
4回目	44.28342				
5回目	43.73866				

表4の定量下限濃度るとき、緩衝液量を 5mL として採気量(採気時間)を変化させた場合の気中濃度(気中濃度定量下限値)を計算すると、以下のようになる。測定時には以下の採気量を参考に捕集する必要がある。

表5 気中濃度定量下限値の確認

採気量(L)	採気流量 (L/min)	採気時間 (min)	緩衝液量 (mL)	ヒドラジン 総捕集量 (μg)	気中濃度 定量下限値 (ppm)	気中濃度 定量下限値 (ppb)
10	1.0	10	5	0.015	0.00113	1.13
20	1.0	20	5	0.015	0.00056	0.56
60	1.0	60(1h)	5	0.015	0.00019	0.19
120	1.0	120(2h)	5	0.015	0.00009	0.09
240	1.0	240(4h)	5	0.015	0.00005	0.05
480	1.0	480(8h)	5	0.015	0.00002	0.02

5.3. フィルターブランクの確認

3個の未使用のフィルターカセットから前層と後層のフィルターを取り出し、3.に示した測定分析法に従ってそれぞれ分析し、ブランクフィルターに含まれるヒドラジン量を確認した。その結果、表6に示すようにいずれのフィルターからもヒドラジンは検出されなかった。

表6 フィルターブランクの確認

サンプル名		ヒドラジン 総捕集量 (μg)
フィルター カセット-1	前層	0.005 未満
	後層	0.005 未満
フィルター カセット-2	前層	0.005 未満
	後層	0.005 未満
フィルター カセット-3	前層	0.005 未満
	後層	0.005 未満

5.4. 回収率の確認

ヒドラジン絶対量が $0.49\mu\text{g}$ と $6.92\mu\text{g}$ となるように添加したフィルターカセット(各3個ずつ)を3.の測定分析法により分析を行い求めた回収率は表7のようになった。なお、後層のフィルターからは全てのサンプルでヒドラジンが検出されなかったため、表の分析値は前層フィルターのものである。

いずれの絶対量でも80%を超える回収率となったが、若干ばらつきが大きかった。なお、(独)産業医学総合研究所作業環境計測研究部の資料によると回収率は91%であった。

表7 回収率の確認

No.	添加ヒドラジン量 (μg)	分析ヒドラジン量 (μg)	回収率 (%)	回収率 平均 (%)
フィルター カセット-1	0.49	0.37	76	83
フィルター カセット-2	0.49	0.40	82	
フィルター カセット-3	0.49	0.45	92	
フィルター カセット-4	6.92	6.26	90	87
フィルター カセット-5	6.92	5.65	82	
フィルター カセット-6	6.92	6.22	90	

5.5. 捕集後の保存性の確認

フィルターに捕集したヒドラジンの保存性は添加後0日目の分析濃度を100%として保存後の分析濃度と比較し、その結果を表8と図2に示す。7日目までで約90%まで保存されていることが確認できた。

表8 捕集後の保存性の確認

ヒドラジン 添加量(μg)	分析値(μg)			
	経過日数			
	0	1	3	7
0.49	0.31	0.39	0.39	0.35
0.49	0.36	0.39	0.33	0.34
平均値	0.34	0.39	0.36	0.35
0日目に対する割合 (%)	100	116	107	103
6.92	6.38	5.65	(10.37)	5.96
6.92	6.34	6.06	5.07	5.42
平均値	6.36	5.86	5.07	5.69
0日目に対する割合 (%)	100	92	80	89

* 保存性3日目の括弧は、異常値のためデータを削除した。

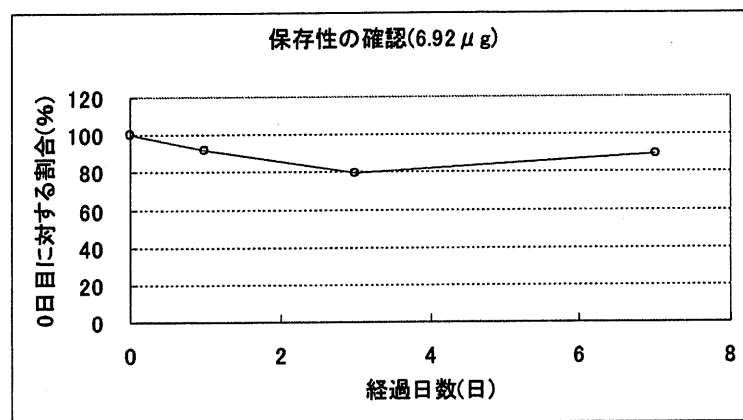
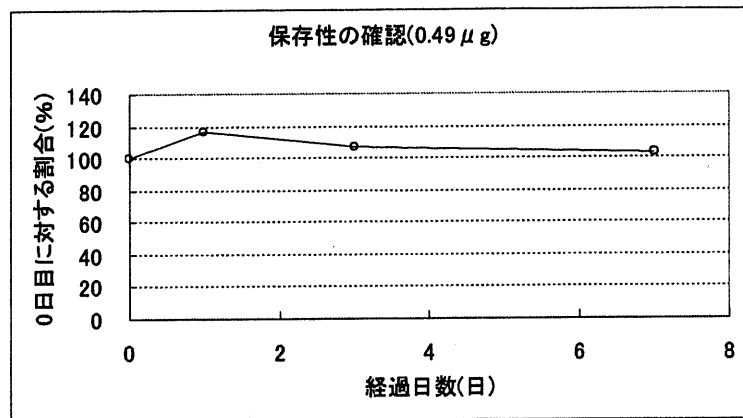


図2 捕集後の保存性の確認

6. まとめ

本検討の結果、ヒドラジンを分析できることが確認できた。また、本検討による測定分析法によると、定量下限値は採気量が10Lの場合ACGIHのTLVの約1/9、採気量が120Lの場合約1/100とすることができる。

以上の検討結果を標準測定分析法として別紙にまとめた。

別紙

ヒドラジン標準測定分析法

CASNo.: 302-01-2

構造式: H_2NNH_2	
許容濃度等: 日本産業衛生学会: 0.1ppm ACGIH TLV: 0.01ppm OSHE PEL: 1ppm	物性等 分子量: 32.06 比重: 1.01 沸点: 114°C 融点: 2°C
別名	
サンプリング	分析
サンプラー: 37mmφ硫酸含浸グラスファイバー フィルター (225-9012・SKC 社製) サンプリング流量: 1.0L/min サンプリング時間: 10min~ 採気量: 10L 以上 保存性: 7 日目までで約 90%の保存を確認 ブランク: 検出せず	分析方法: HPLC 法 抽出: 緩衝液 (EDTA-2Na (0.05M)・リン酸二水素ナトリウム (0.1M) 溶液 (pH=3.5)) 5mL : 振とう器にて 30 分間攪拌。その後、20 分間、2000rpm で遠心分離。 抽出液 1mL をバイアルに移した後、ベンゼン・アルデヒドのアセトニトリル溶液 (1%V/V) 0.5mL を加え、混合後室温にて 30 分以上放置。 機器: HPLC1100 シリーズ (Agilent 社製) 検出器: フォトダイオードアレイ検出器 カラム: Mightysil RP-18 GP 150-2.0 (3μm) (関東化学社製) 移動相: アセトニトリル/水=67/33 (V/V%) 流量: 0.3mL/min 試料導入量: 10μL 波長: 300nm 検量線: メタノールで 1/10000 に調整したものを標準原液とする。 緩衝液 5mL に以下の濃度となるように標準原液を添加。 0μg/mL 0.20μg/mL 0.39μg/mL 0.79μg/mL 1.56μg/mL 定量法: 絶対検量線
精度	
回収率 83~87% 定量下限 (10σ) 0.015μg/mL 0.00113ppm (採気量 10L) 0.00002ppm (採気量 480L)	
適用	
妨害	

作成日 2008/02/29