

LC/MS を用いた環境水中のヒドラジン及びメチル化ヒドラジンの分析

Analysis of Hydrazine and Methylated hydrazine in Environmental Water by LC/MS

ヒドラジンは、その無水物がロケット燃料として使用されていることが知られていますが、水和物も、発泡剤原料、水処理剤、還元剤等の工業用途に広く使用されています。有害性が高いため、化審法優先評価化学物質及び化管法(PRTR)第一種指定化学物質に指定されています。分析法には、誘導体化GC/MS、電気化学検出器や電位差検出器等を使用した HPLC 法及び LC/MS 法が用いられています。本報では、アルデヒドとのヒドラゾン形成反応を利用した LC/MS による分析例を紹介します。

ヒドラジン(Hy ; PRTR 第一種)、メチルヒドラジン(MH ; PRTR 第二種)、1,1-ジメチルヒドラジン(UDMH ; PRTR 第一種)の3物質を測定対象としました。誘導体化試薬として、ペンタフルオロベンズアルデヒド(PFBA)を使用し、生成するヒドラゾンを分析種としました(図1)。分析条件を表1に示しま

す。分析カラムには、TSKgel ODS-100V 3µm を用いました。溶離液には、ギ酸を含むギ酸アンモニウム水溶液/アセトニトリル混合溶液を使用し、有機溶媒グラジエント溶離で条件を最適化しました。

標準試料のクロマトグラムを図2に、本法の定量性を確認した結果を表2に示します。ヒドラジン及びメチルヒドラジンで、0.025~5.0 µg/L、1,1-ジメチルヒドラジンで 0.05~2.0 µg/L の濃度範囲で直線性が認められ、決定係数はいずれも 0.993 以上でした。定量下限濃度(LOQ)は、ヒドラジンで 0.021 µg/L、メチルヒドラジンで 0.023 µg/L、1,1-ジメチルヒドラジンで 0.038 µg/L となりました。また、操作ブランクで検出されたシグナル強度は、分析種のうちで最も高く検出されたヒドラジンにおいても LOQ の 1/10 以下でした。

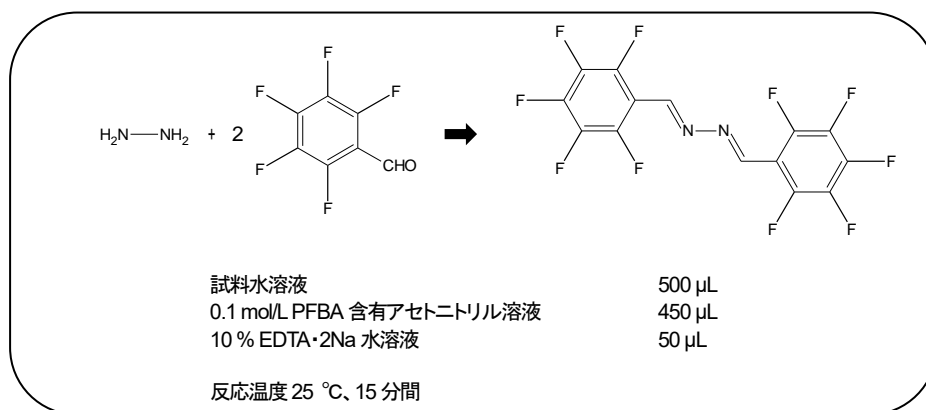


図1 ヒドラジンとPFBAによるヒドラゾン形成反応

表1 分析条件

Column : TSKgel ODS-100V 3µm (2.0 mm I.D. × 15 cm, 3 µm)
Eluent : A; 0.05 % formic acid + 5 mmol/L ammonium formate in water
B; acetonitrile
Gradient : B conc.(0 min) 50 % →(10-13 min) 100 % →(13.1-23 min) 50 %
Flow rate : 0.2 mL/min Column temp. : 40 °C Injection volume : 5 µL
Instrument : TripleTOF 5600* (SCIEX)
Ionization : ESI
Polarity : Positive
m/z : Hy-derivative ; 389 / 194 MH-derivative ; 225 / 196 UDMH-derivative ; 239 / 196

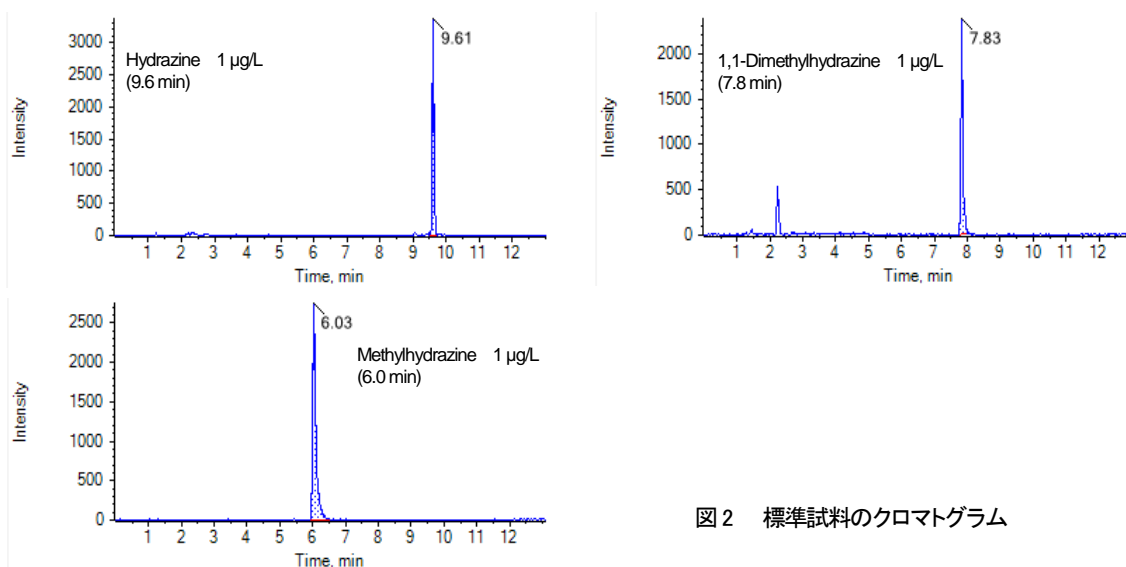


図2 標準試料のクロマトグラム

表2 検量線の濃度範囲及び再現性

Analytes	Calibration curve		LOQ(10σ) (µg/L)	RSD(n=10)	
	Range (µg/L)	r ²		(%)	(µg/L)
Hy	0.025-5.0	0.998	0.021	0.8	0.05
MH	0.025-5.0	0.997	0.023	0.7	0.05
UDMH	0.05-2.0	0.993	0.038	1.1	0.05

河川水及び浄水処理流入水 1 L に対して、0.1 % チオ硫酸ナトリウム水溶液 10 mL、りん酸 1 mL を添加し、pH 2 付近であることを確認した水試料をマ

トリックスとして添加回収試験を行いました。結果を表 3 に示します。添加濃度 0.05~1.0 µg/L において、回収率 76~104 %、RSD 5.0 % 以下でした。

表3 環境水への添加回収率

Analytes	matrix	Concentration spiked in water (µg/L)							
		0.05		0.1		0.5		1.0	
		Recovery (%)	RSD (%; n=5)	Recovery (%)	RSD (%; n=5)	Recovery (%)	RSD (%; n=5)	Recovery (%)	RSD (%; n=5)
Hy	influent water	102	4.1	102	3.1	102	3.5	101	2.5
	river water	104	3.5	100	3.0	100	2.1	100	1.9
NH	influent water	102	4.2	98	2.5	99	2.4	100	2.8
	river water	89	3.4	94	2.6	101	2.9	99	2.0
UDMH	influent water	76	4.1	85	3.0	94	2.0	101	1.3
	river water	84	5.0	89	2.0	97	2.6	99	1.8

【参考文献】

- 1) Alexander D. Smolenkov, Oleg A. Shpigun, Talanta 102, 93-100, 2012.
- 2) 竹峰秀祐, 茂木 守, 堀井勇一, 蓑毛康太郎, 大塚宜寿, 野尻喜好, 第 27 回環境化学討論会, 2018.
- 3) 古川浩司, 橋本 真, 金子 聡, 第 26 回環境化学討論会, 2017.

品番	品名	粒子径	カラムサイズ
0021810	TSKgel ODS-100V 3µm	3 µm	2.0 mm I.D. × 15 cm



※ "TSKgel"は日本における東ソー株式会社の登録商標です。
 ※ "TripleTOF"は AB Sciex Pte. Ltd. の登録商標です。
 ※ 掲載のデータ等はその数値を保証するものではありません。お客様の使用環境・条件・判断基準に合わせてご確認ください。