

ニッケル化合物分析測定法に関する検討結果

平成22年2月26日

測定・分析手法検討チーム

中央労働災害防止協会

目次

目的

1. 本試験

1-1. 方法

1-1-1. 分析操作

1-1-2. 分析装置条件

1-2. 結果

1-2-1. 標準添加回収試験

1-2-2. 検量線

1-2-3. 繰り返し測定

2. まとめ

3. 備考

4. 引用文献

5. 検討実施者

目的

ニッケル化合物は労働安全施行令及び特定化学物質障害予防規則等の改正に伴い、特定化学物質の管理第2類物質に該当し、これにより平成22年4月1日から作業環境測定が義務づけられることになった。

ニッケル化合物の分析方法は作業環境測定ガイドブック4金属類(引用文献①)に記載されている他、中央労働災害防止協会により「ニッケル化合物分析測定法に関する検討結果報告書(引用文献②)」と「作業環境中ニッケル化合物の測定方法について(引用文献③)」にてそれぞれ報告されている。

そこで、これらの分析方法を参考に作業環境測定手法を確立するための検討を行ったので報告する。

1. 本試験

1-1. 方法

1-1-1. 分析操作

作業環境測定ガイドブック4金属類(以下ガイド法と記載)、中央労働災害防止協会の「ニッケル化合物分析測定法に関する検討結果報告書」(以下中災防法1と記載)と「作業環境中ニッケル化合物の測定方法について」(以下中災防法2と記載)の分析フローシートを図1に示す。

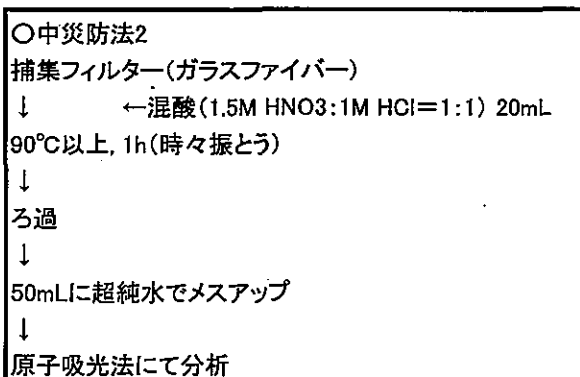
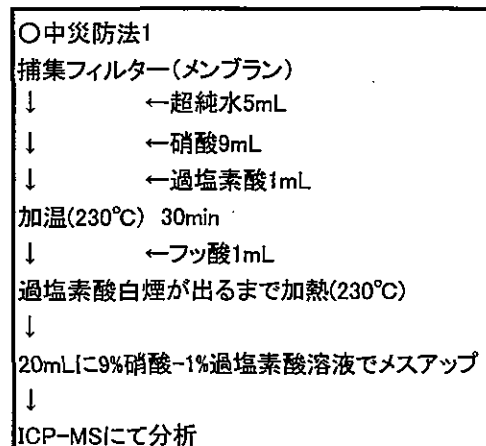
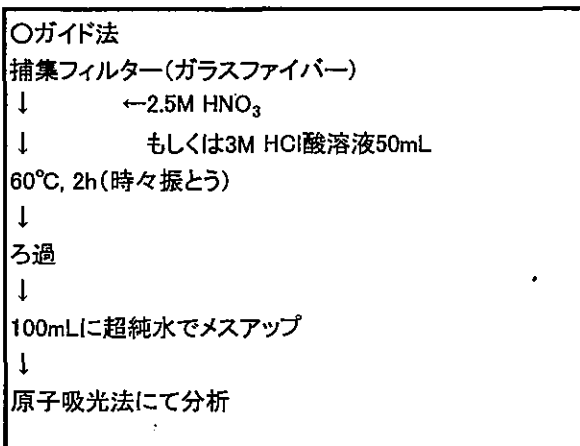


図1 分析方法のフローシート

これらの方法を比較すると、前処理方法、捕集フィルター、分析装置がそれぞれ異なっている。

そこで、ニッケル化合物としてステンレス鋼の原料であるニッケル粉末(ニッケル粉末:キシダ化学社製 99.9%以上)とメッキ、電池、触媒等の原料である硫酸ニッケル(硫酸ニッケル(II)無水:キシダ化学社製 97%以上)を選び、表1のような条件にて標準添加回収試験を実施した。

フィルター上に標準品をニッケルとして約0.1mg秤量し、それぞれの方法で前処理した後、100mLにメスアップし、誘導結合プラズマ発光分光分析装置(以後ICP-AESと記載)及び誘導結合プラズマ質量分析装置(以後ICP-MSと記載)にて分析した。捕集フィルターとしてガラスファイバーはADVANTEC社製、GB-100R, 55mm、メンブランはADVANTEC社製、0.8 μ m, 47mmを用いた。

更に、各装置における検量線の直線性を確認し、標準液10回繰り返し測定により検出下限(3 σ)及び定量下限(10 σ)を算出した。

表1 標準添加回収試験の条件一覧

前処理方法	捕集フィルター	分析装置
ガイド法(HCl)	ガラスファイバー	ICP-AES及びICP-MS
ガイド法(HCl)	メンブラン	ICP-AES
ガイド法(HNO ₃)	ガラスファイバー	ICP-AES及びICP-MS
ガイド法(HNO ₃)	メンブラン	ICP-AES
中災防法1	ガラスファイバー	ICP-AES及びICP-MS
中災防法1	メンブラン	ICP-AES
中災防法2	ガラスファイバー	ICP-AES
中災防法2	メンブラン	ICP-AES

1-1-2. 分析装置条件

本試験において用いた分析装置の条件を表2に示す。

表2 分析装置条件

OICP-AES	
装置	:VISTA PRO (SII ナノテクノロジー)
測定波長	:221.648nm
内部標準	:Yb(328.937)
RFパワー	:1.30kW
プラズマフロー	:Ar(16.5L/min)
測定回数	:5回
OICP-MS	
装置	:ICP-MS Agilent 7500 Series(アジレント社)
測定質量数	:60m/z
内部標準	:Co(59m/z)
RFパワー	:1500W
RFマッチング	:1.74V
キャリアーガス	:Ar(0.9L/min)
コリジョンモード	:He(5.3mL/min)
積分時間	:0.9sec
測定回数	:5回

1-2. 結果

1-2-1. 標準添加回収試験

標準添加回収試験の結果を表3及び表4に示す。

表3 ニッケル粉末の標準添加回収試験の結果

No.	前処理方法	捕集フィルター	分析装置	回収率:% (mean±SD)	n
1	ガイド法(HCl)	ガラスファイバー	ICP-AES	90.2±6.43	5
2	ガイド法(HCl)	メンブラン	ICP-AES	84.1±3.70	5
3	ガイド法(HNO ₃)	ガラスファイバー	ICP-AES	95.0±2.14	5
4	ガイド法(HNO ₃)	メンブラン	ICP-AES	91.5±2.00	5
5	中災防法1	ガラスファイバー	ICP-AES	98.5±1.99	5
6	中災防法1	メンブラン	ICP-AES	101±6.82	3
7	中災防法2	ガラスファイバー	ICP-AES	77.0±7.37	5
8	中災防法2	メンブラン	ICP-AES	70.6±12.3	5
9	ガイド法(HCl)	ガラスファイバー	ICP-MS	99.7±1.11	3
10	ガイド法(HNO ₃)	ガラスファイバー	ICP-MS	94.6±4.97	2
11	中災防法1	ガラスファイバー	ICP-MS	104±0.319	3

表4 硫酸ニッケルの標準添加回収試験の結果

No.	前処理方法	捕集フィルター	分析装置	回収率:% (mean±SD)	n
1	ガイド法(HCl)	ガラスファイバー	ICP-AES	92.8±4.43	5
2	ガイド法(HCl)	メンブラン	ICP-AES	94.7±1.36	5
3	ガイド法(HNO ₃)	ガラスファイバー	ICP-AES	94.4±1.42	4
4	ガイド法(HNO ₃)	メンブラン	ICP-AES	94.2±1.00	6
5	中災防法1	ガラスファイバー	ICP-AES	97.7±0.975	5
6	中災防法1	メンブラン	ICP-AES	103±6.47	3
7	中災防法2	ガラスファイバー	ICP-AES	93.8±1.22	5
8	中災防法2	メンブラン	ICP-AES	93.7±0.799	5
9	ガイド法(HCl)	ガラスファイバー	ICP-MS	102±1.78	3
10	ガイド法(HNO ₃)	ガラスファイバー	ICP-MS	100±0.325	3
11	中災防法1	ガラスファイバー	ICP-MS	101±2.50	3

硫酸ニッケルの回収率は全ての条件において90%を越えたが、ニッケル粉末の回収率は90%を下回った結果がいくつかあり、中でも特に中災防法2の結果は、70~80%と低かった(中央労働災害防止協会の検討結果:95±1%)。この原因として、ニッケル粉末を分解するには加熱時間が短い、もしくは酸濃度が低いと考え、加熱時間を2倍(1時間から2時間)に変えた条件と、酸濃度を2倍(1.5M HNO₃:1M HCl=1:1から、3M HNO₃:2M HCl=1:1)に変えた条件で標準添加回収試験を実施した。

その結果を表5に示す。

表5 追加で実施した標準添加回収試験の結果

前処理方法	捕集フィルター	分析装置	回収率:% (mean±SD)	n
中災防法2の 加熱時間を2倍	ガラスファイバー	ICP-AES	80.1±5.28	5
中災防法2の 酸濃度を2倍	ガラスファイバー	ICP-AES	93.7±2.88	4

この結果から、中災防法2の前処理方法において加熱時間を2倍にしても回収率にほとんど影響しないが、酸濃度を2倍にすることでニッケル粉末の回収率が上昇し、90%を超えることがわかった。

1-2-2. 検量線

検量線の結果を表6、表7、図2及び図3に示す。ICP-AESとICP-MSの両方において広範囲で良好な直線性を得ることが出来た。

表6 ICP-AESの検量線テーブル

濃度(μg/L)	強度(C/S)
0	15.120
10	75.907
20	138.37
40	244.21
61	358.39
101	583.40
506	2884.4
1012	5739.5
3036	16949
5060	28399

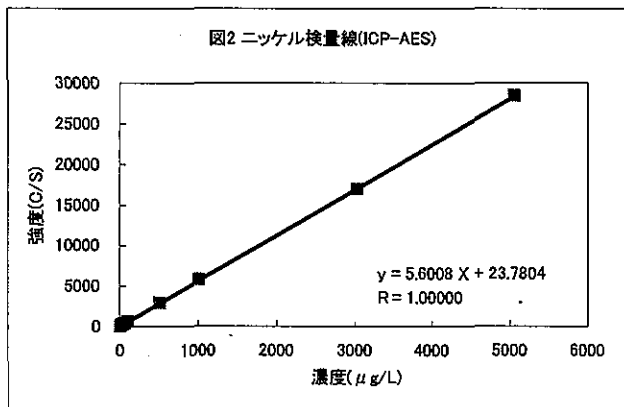
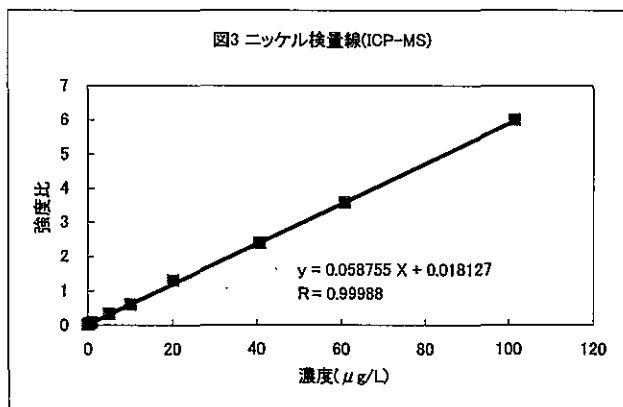


表7 ICP-MSの検量線テーブル

濃度(μg/L)	強度比
0	0.003420
0.51	0.03705
1.0	0.06663
5.1	0.3201
10	0.5982
20	1.286
40	2.387
61	3.555
101	5.972



1-2-3. 繰り返し測定

標準液を10回繰り返し測定し、3σ及び10σを算出した結果を表8及び表9に示す。10σを定量下限値とみなし、最終メスアップ量を100mLとした場合、管理濃度0.1mg/m³の10分の1の値、0.01mg/m³を満たすには、ICP-AESにて測定する場合42L、ICP-MSにて測定する場合約0.71Lを採気する必要があることが分かった(詳細は、表10を参照)。

表8 ICP-AESの繰り返し測定結果

n=1	9.717
n=2	10.344
n=3	10.788
n=4	10.536
n=5	10.478
n=6	9.768
n=7	10.384
n=8	10.664
n=9	9.790
n=10	10.748
average	10.322
S.D.	0.41446
C.V.(%)	4.0155
3σ	1.2434
10σ	4.1446

表9 ICP-MSの繰り返し測定結果

n=1	0.5280
n=2	0.5329
n=3	0.5199
n=4	0.5356
n=5	0.5346
n=6	0.5404
n=7	0.5383
n=8	0.5409
n=9	0.5275
n=10	0.5391
average	0.5338
S.D.	0.007028
C.V.(%)	1.317
3σ	0.02108
10σ	0.07028

※単位はμg/L

※ICP-AESにおいては10.12μg/L、ICP-MSにおいては0.5060μg/Lの標準液を10回繰り返し測定した。

表10 管理濃度の10分の1(0.01mg/m³)を満たすための必要採気量

分析装置	メスアップ量(mL)	必要採気量(L)
ICP	25	11
	50	21
	100	42
ICP-MS	25	0.18
	50	0.36
	100	0.71

2. まとめ

本検討の結果、以下のことを確認することができた。

- ・硫酸ニッケルに関しては、全ての条件において良好な回収率を得ることが出来る。
- ・ニッケル化合物の分析において、ICP-AES及びICP-MSを用いた場合、両者とも検量線は広範囲にわたり良好な直線性を示し、管理濃度の10分の1である0.01mg/m³まで分析するためには、100mLにメスアップした場合、前者を用いた分析では42L、後者では0.71L採気する必要がある。

3. 備考

ニッケル粉末に関しては、混酸を用いた処理以外では良好な回収率を得ることが出来、混酸濃度を2倍にすれば混酸処理でも良好な回収率が得られた。

さらに、混酸処理におけるニッケル粉末の回収率が低い理由として、用いたニッケル粉末の粒径に問題があったと考え、メノウ鉢で粉碎したニッケル粉末を用意し、粉碎前後の粒度分布の測定及びそれらを用いた標準添加回収試験を実施した。粒度分布の結果を図4、標準添加回収試験の結果を表11に示す。

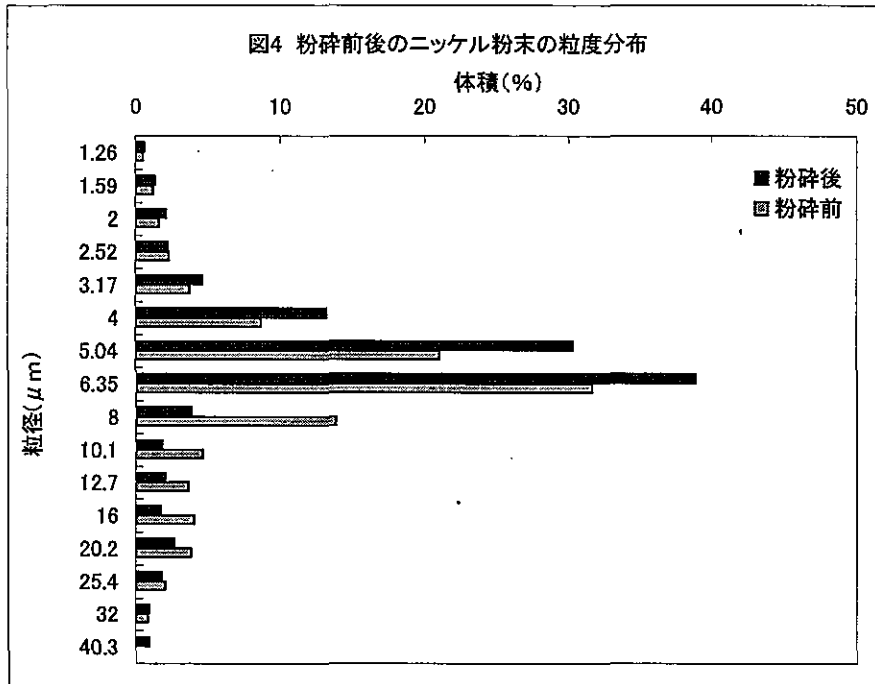


表11 混酸処理による粉碎前後のニッケル粉末の標準添加回収試験

粉碎	回収率:% (mean±SD)	n
粉碎前	69.9±10.5%	5
粉碎後	77.8±10.3%	5

メノウ鉢で粉碎することにより、6.35 μmを超える大きさの粒子が減少し、それ以下の大きさの粒子が増加したが、最も存在比の高い粒径は6.35 μmのままであった。標準添加回収試験の結果は粉碎後の方が回収率が高めではあったが、粉碎前後の間で有意差は見られなかった(t検定 P>0.05)。

4. 引用文献

- ①社団法人日本作業環境測定協会:作業環境測定ガイドブック4 金属類
- ②中央労働災害防止協会:ニッケル化合物分析測定法に関する検討結果報告書 平成21年8月21日
- ③中央労働災害防止協会:第49回日本労働衛生工学会 作業環境中ニッケル化合物の測定方法について

5. 検討実施者

田村 三樹夫(上越環境科学センター)

別紙-1

ニッケル化合物分析法

構造式 : Ni	CAS No. : 7440-02-0
許容濃度等 日本産業衛生学会 : 1mg/m ³ ACGIH 金属 : 1mg/m ³ 可溶性化合物 : 0.1mg/m ³ 不溶性化合物 : 0.2mg/m ³ 硫化ニッケル : 0.1mgNi/m ³ 有害大気汚染物質指針値(環境省) ニッケル化合物 : 0.025 μgNi/m ³ 作業環境測定管理濃度 : 0.1mg/m ³	物性等(Ni) 分子量 : 58.69 比重 : 8.85~8.9 沸点 : 2730~3075°C 融点 : 1453~1455°C
サンプリング	分析-1
捕集ろ紙 : ガラスファイバーフィルター(ADVANTEC, GB-100R, 55mm) : メンブランフィルター(ADVANTEC, 0.8 μm, 47mm) 捕集速度 : 面速19cm/s(オープンフェース) (注)メンブランフィルターで捕集した場合、保存容器の静電気対策を考慮すること。	前処理 捕集フィルター ↓ ←3M HCl 50mL 60°C, 2h温浴加熱(時々振とう) ↓ 50ろ紙にてろ過 ↓ 100mLに超純水でメスアップ
精度-1	分析条件
回収率:% (mean±SD) 物質名 捕集ろ紙 ニッケル粉末 硫酸ニッケル ガラスファイバーフィルター 90.2±6.43 92.8±4.43 メンブランフィルター 84.1±3.70 94.7±1.36 検出下限値(3σ) : 1.3 μg/L 定量下限値(10σ) : 4.2 μg/L 定量下限値(気中濃度) : 0.0024mg/m ³ (17.3L/minにて10分採気し、100mLにメスアップした場合)	機器 : ICP-AES VISTA PRO 測定波長 : 221.648nm 内部標準 : Yb(328.937) 定量法 : 内部標準補正法 RFパワー : 1.30kW プラズマフロー : Ar(16.5L/min) 測定回数 : 5回
精度-2	分析-2
回収率:% (mean±SD) 物質名 捕集ろ紙 ニッケル粉末 硫酸ニッケル ガラスファイバーフィルター 99.7±1.11 102±1.78 メンブランフィルター - - 検出下限値(3σ) : 0.022 μg/L 定量下限値(10σ) : 0.071 μg/L 定量下限値(気中濃度) : 0.00005mg/m ³ (17.3L/minにて10分採気し、100mLにメスアップした場合)	前処理 分析-1と同様。 分析条件 機器 : ICP-MS Agilent 7500 Series 測定質量数 : 60m/z 内部標準 : Co(59m/z) 定量法 : 内部標準補正法 RFパワー : 1500W RFマッチング : 1.74V キャリアーガス : Ar(0.9L/min) コリジョンモード : He(5.3mL/min) 積分時間 : 0.9sec 測定回数 : 5回
	作成日 : 平成22年2月26日

別紙-2

ニッケル化合物分析法

構造式 :Ni	CAS No. :7440-02-0												
許容濃度等 日本産業衛生学会 :1mg/m ³ ACGIH 金属 :1mg/m ³ 可溶性化合物 :0.1mg/m ³ 不溶性化合物 :0.2mg/m ³ 硫化ニッケル :0.1mgNi/m ³ 有害大気汚染物質指針値(環境省) ニッケル化合物 :0.025 μgNi/m ³ 作業環境測定管理濃度 :0.1mg/m ³	物性等(Ni) 分子量 :58.69 比重 :8.85~8.9 沸点 :2730~3075°C 融点 :1453~1455°C												
サンプリング	分析-1												
捕集ろ紙 :ガラスファイバーフィルター(ADVANTEC, GB-100R, 55mm) :メンブランフィルター(ADVANTEC, 0.8 μm, 47mm) 捕集速度 :面速19cm/s(オープンフェース) (注)メンブランフィルターで捕集した場合、保存容器の静電気対策を考慮すること。	前処理 捕集フィルター ↓ ←2.5M HNO ₃ 50mL 60°C, 2h温浴加熱(時々振とう) ↓ 50ろ紙にてろ過 ↓ 100mLに超純水でメスアップ												
精度-1	分析-2												
回収率:% (mean±SD) <table border="1"> <thead> <tr> <th>捕集ろ紙</th> <th>物質名</th> <th>ニッケル粉末</th> <th>硫酸ニッケル</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>ガラスファイバーフィルター</td> <td></td> <td>95.0±2.14</td> <td>94.4±1.42</td> </tr> <tr> <td>メンブランフィルター</td> <td></td> <td>91.5±2.00</td> <td>94.2±1.00</td> </tr> </tbody> </table> 検出下限値(3σ) :1.3 μg/L 定量下限値(10σ) :4.2 μg/L 定量下限値(気中濃度) :0.0024mg/m ³ (17.3L/minにて10分採気し、100mLにメスアップした場合)	捕集ろ紙	物質名	ニッケル粉末	硫酸ニッケル	ガラスファイバーフィルター		95.0±2.14	94.4±1.42	メンブランフィルター		91.5±2.00	94.2±1.00	分析条件 機器 :ICP-AES VISTA PRO 測定波長 :221.648nm 内部標準 :Yb(328.937) 定量法 :内部標準補正法 RFパワー :1.30kW プラズマフロー :Ar(16.5L/min) 測定回数 :5回
捕集ろ紙	物質名	ニッケル粉末	硫酸ニッケル										
ガラスファイバーフィルター		95.0±2.14	94.4±1.42										
メンブランフィルター		91.5±2.00	94.2±1.00										
回収率:% (mean±SD) <table border="1"> <thead> <tr> <th>捕集ろ紙</th> <th>物質名</th> <th>ニッケル粉末</th> <th>硫酸ニッケル</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>ガラスファイバーフィルター</td> <td></td> <td>94.6±4.97</td> <td>100±0.325</td> </tr> <tr> <td>メンブランフィルター</td> <td></td> <td>-</td> <td>-</td> </tr> </tbody> </table> 検出下限値(3σ) :0.022 μg/L 定量下限値(10σ) :0.071 μg/L 定量下限値(気中濃度) :0.00005mg/m ³ (17.3L/minにて10分採気し、100mLにメスアップした場合)	捕集ろ紙	物質名	ニッケル粉末	硫酸ニッケル	ガラスファイバーフィルター		94.6±4.97	100±0.325	メンブランフィルター		-	-	前処理 分析-1と同様。
捕集ろ紙	物質名	ニッケル粉末	硫酸ニッケル										
ガラスファイバーフィルター		94.6±4.97	100±0.325										
メンブランフィルター		-	-										
	分析条件 機器 :ICP-MS Agilent 7500 Series 測定質量数 :60m/z 内部標準 :Co(59m/z) 定量法 :内部標準補正法 RFパワー :1500W RFマッチング :1.74V キャリアーガス :Ar(0.9L/min) コリジョンモード :He(5.3mL/min) 積分時間 :0.9sec 測定回数 :5回												
	作成日 :平成22年2月26日												