

別紙-3

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 ↓ ←超純水5mL 硝酸9mL 過塩素酸1mL サンドバスにて加温(230°C) 30min ↓ ←フッ酸1mL 過塩素酸白煙が出るまで加熱(230°C) ↓ 100mLに9%硝酸-1%過塩素酸溶液でメスアップ												
精度-1	分析-2												
回収率:% (mean±SD) <table border="1"> <thead> <tr> <th>捕集ろ紙</th> <th colspan="2">物質名</th> </tr> <tr> <th></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>98.5±1.99</td> <td>97.7±0.975</td> </tr> <tr> <td>メンブランフィルター</td> <td>101±6.82</td> <td>103±6.47</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	98.5±1.99	97.7±0.975	メンブランフィルター	101±6.82	103±6.47	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	98.5±1.99	97.7±0.975											
メンブランフィルター	101±6.82	103±6.47											
精度-2	分析-2												
回収率:% (mean±SD) <table border="1"> <thead> <tr> <th>捕集ろ紙</th> <th colspan="2">物質名</th> </tr> <tr> <th></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>104±0.319</td> <td>101±2.50</td> </tr> <tr> <td>メンブランフィルター</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	104±0.319	101±2.50	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	104±0.319	101±2.50											
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

別紙-4

ニッケル化合物分析法

構造式 :Ni	GAS 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 ↓ ←混酸(1.5M HNO ₃ :1M HCl=1:1) 20mL 90°C, 1h温浴加熱(時々振とう) ↓ 5C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>77.0±7.37</td> <td>93.8±1.22</td> </tr> <tr> <td>メンブランフィルター</td> <td></td> <td>70.6±12.3</td> <td>93.7±0.799</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		77.0±7.37	93.8±1.22	メンブランフィルター		70.6±12.3	93.7±0.799	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		77.0±7.37	93.8±1.22										
メンブランフィルター		70.6±12.3	93.7±0.799										
精度-2	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>93.7±2.88</td> <td>-</td> </tr> <tr> <td>メンブランフィルター</td> <td></td> <td>-</td> <td>-</td> </tr> </tbody> </table> 定量下限値 精度-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		93.7±2.88	-	メンブランフィルター		-	-	前処理 捕集フィルター ↓ ←混酸(3M HNO ₃ :2M HCl=1:1) 20mL 90°C, 1h温浴加熱(時々振とう) ↓ 5Cろ紙にてろ過 ↓ 100mLに超純水でメスアップ
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		93.7±2.88	-										
メンブランフィルター		-	-										
備考	分析-1で回収率の低かったニッケル粉末については、分析-2の前処理条件で標準添加回収試験を行った結果、回収率が向上できた。												

作成日 :平成22年2月26日

砒素及びその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. 引用文献

4. 検討実施者

目的

砒素及びその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。

砒素及びその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「砒素及びその化合物の分析測定法に関する検討結果報告書(引用文献②)」にて報告されている。

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「砒素及びその化合物の分析測定法に関する検討結果報告書」(以下中災防法と記載)の分析フローシートを図1に示す。

○ガイド法	○中災防法
捕集フィルター(ガラスファイバー)	捕集フィルター(メンブラン)
↓ ←HNO ₃ 10mL	↓ ←HNO ₃ 2mL
↓ ←H ₂ SO ₄ 6mL	↓ ←H ₂ SO ₄ 2mL
30min 放置	30min 放置
↓ ←超純水 20mL	↓ ←超純水 5mL
透明な黄橙色を呈するまで加熱	黄橙色または無色透明になるまで加熱
↓ ←HClO ₄ 1mL	↓ ←HClO ₄ 0.2mL
硫酸白煙が出るまで加熱	硫酸白煙が出るまで加熱
↓ ←シュウ酸アンモニウム溶液10mL	↓
硫酸白煙が出るまで加熱	20mLにメスアップ
↓ ←H ₂ SO ₄ 2mL	↓
↓ ←超純水 50mL	水素化物発生原子吸光装置にて分析
ろ過	
↓	
100mLにメスアップ	
↓	
水素化物発生原子吸光装置にて分析	

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、捕集フィルター以外はほとんど同じ内容である。

そこで、砒素及びその化合物として、日本において主として製造・使用される砒素(三津和化学社製 99.5%以上)と三酸化二砒素(関東化学社製99.5%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砒素として約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、水素化物発生原子吸光装置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 μm、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(3σ)及び定量下限(10σ)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	ガラスファイバー	水素化物発生原子吸光装置及びICP-MS
ガイド法	メンブラン	水素化物発生原子吸光装置及びICP-MS
中災防法	ガラスファイバー	水素化物発生原子吸光装置及びICP-MS
中災防法	メンブラン	水素化物発生原子吸光装置及びICP-MS

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

○水素化物発生原子吸光装置	
原子吸光部	:S-Series (サーモエレクトロン社)
水素化物発生部	:HYD-10 (サーモエレクトロン社)
分析波長	:193.7nm
キャリアーガス	:Ar(0.2L/min)
キャリアー溶液	:1+4 HCl
反応液	:1.5% 水酸化ホウ素ナトリウム・0.5%水酸化ナトリウム溶液
○ICP-MS	
装置	:ICP-MS Agilent 7500 Series(アジレント社)
測定質量数	:75m/z
内部標準	:Y(89m/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 砒素の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
ガイド法	ガラスファイバー	水素化物発生原子吸光装置	96.6±7.09	5
ガイド法	メンブラン	水素化物発生原子吸光装置	93.3±4.89	5
中災防法	ガラスファイバー	水素化物発生原子吸光装置	98.1±7.96	5
中災防法	メンブラン	水素化物発生原子吸光装置	90.7±9.18	5
ガイド法	ガラスファイバー	ICP-MS	101±5.61	5
ガイド法	メンブラン	ICP-MS	100±7.99	5
中災防法	ガラスファイバー	ICP-MS	98.2±3.39	5
中災防法	メンブラン	ICP-MS	95.0±5.66	5

表4 三酸化二砒素の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
ガイド法	ガラスファイバー	水素化物発生原子吸光装置	99.3±7.74	5
ガイド法	メンブラン	水素化物発生原子吸光装置	103±8.74	5
中災防法	ガラスファイバー	水素化物発生原子吸光装置	105±5.42	5
中災防法	メンブラン	水素化物発生原子吸光装置	99.9±9.15	5
ガイド法	ガラスファイバー	ICP-MS	96.7±6.15	5
ガイド法	メンブラン	ICP-MS	96.4±8.47	5
中災防法	ガラスファイバー	ICP-MS	97.2±7.11	5
中災防法	メンブラン	ICP-MS	98.8±4.96	5

砒素と三酸化二砒素両方において、全ての条件で90%以上の良好な回収率を得ることが出来た。捕集フィルターの選択により回収率に差は見られなかった。しかし、メンブランフィルターを用いた場合、前処理の過程でそれが溶解し、ろ過作業を省略することが可能なため、ガラスファイバーフィルターを用いた操作と比較して、作業効率が向上することに加え、最終メスアップ量を少なく出来る。

1-2-2. 検量線

検量線の結果を表5、表6、図2及び図3に示す。良好な直線性を得ることが出来た。

表5 水素化物発生原子吸光装置の検量線テーブル

濃度(μg/L)	シグナル(ABS)
0	0.005
7.6	0.051
15	0.101
25	0.162

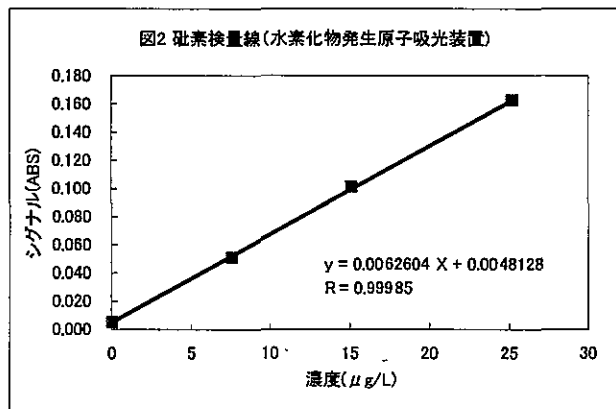
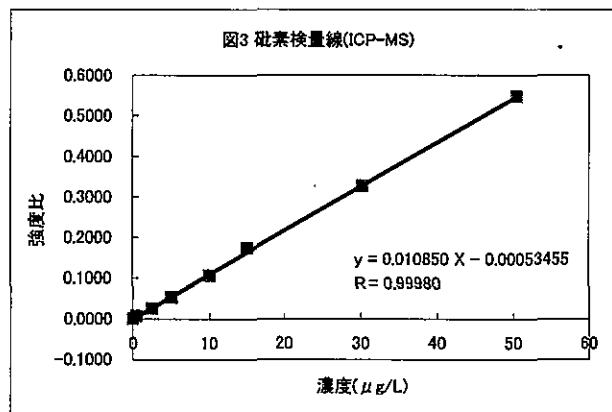


表6 ICP-MSの検量線テーブル

濃度(μg/L)	強度比
0	0.000064
0.50	0.005067
2.5	0.02468
5.0	0.05235
10	0.1055
15	0.1726
30	0.3256
50	0.5457



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7及び表8に示す。10σを定量下限値とみなした場合、管理濃度0.003mg/m³の10分の1の値、0.0003mg/m³を満たすには、表9に示す採気量が必要となることが分かった。

表7 水素化物発生原子吸光装置の繰り返し測定結果

n=1	7.5600
n=2	7.1788
n=3	7.5979
n=4	7.4027
n=5	7.2358
n=6	7.2128
n=7	7.2834
n=8	7.3371
n=9	7.5663
n=10	7.6802
average	7.4055
S.D.	0.18231
C.V.(%)	2.4618
3σ	0.54692
10σ	1.8231

表8 ICP-MSの繰り返し測定結果

n=1	0.5211
n=2	0.5239
n=3	0.5149
n=4	0.5040
n=5	0.4850
n=6	0.4899
n=7	0.4986
n=8	0.4975
n=9	0.4949
n=10	0.4803
average	0.5010
S.D.	0.01488
C.V.(%)	2.971
3σ	0.04465
10σ	0.1488

※単位はμg/L

※水素化物発生原子吸光装置においては7.56 μg/L、ICP-MSにおいては0.5040 μg/Lの標準液を10回繰り返し測定した。

表9 管理濃度の10分の1(0.0003mg/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)
水素化物発生原子吸光装置	25	160
	50	310
	100	610
ICP-MS	25	13
	50	25
	100	50

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。

- ・砒素及び三酸化二砒素に関して、全ての条件において良好な回収率を得ることが出来る。
- ・捕集フィルターとしてメンブランフィルターを用いることにより、試料溶液のろ過を省くことが可能なため、ガラスファイバーフィルターを用いた操作と比較して、作業効率が向上することに加え、最終メスアップ量を少なく出来る。
- ・砒素及びその化合物の分析において、水素化物発生原子吸光装置及びICP-MSを用いた場合、両者とも検量線は良好な直線性を示し、管理濃度の10分の1である0.0003mg/m³まで分析するためには、100mLにメスアップする場合、前者を用いた分析では610L、後者では50L採気する必要がある。

3. 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:砒素及びその化合物の分析測定法に関する検討結果報告書

4. 検討実施者

田村 三樹夫(上越環境科学センター)

別紙

砒素及びその化合物分析法

構造式 :As	CAS No. :7440-38-2									
許容濃度等 OSHA :0.01mg/m ³ NIOSH :0.002mg/m ³ /15min 発癌物質 ACGIH :0.01mg/m ³ 発癌物質 作業環境測定管理濃度 :0.003mg/m ³	物性等(As) 分子量 :74.92 比重 :4.7~5.72									
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, 0.8µm, 47mm) 捕集速度 :10L/min (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 ↓ ←HNO ₃ 2mL ↓ ←H ₂ SO ₄ 2mL 30min 放置 ↓ ←超純水 5mL 黄橙色または無色透明になるまで加熱 ↓ ←HClO ₄ 0.2mL 硫酸白煙が出るまで加熱 ↓ 100mLに超純水でメスアップ									
精度-1	分析条件									
回収率:% (mean±SD) <table border="1"> <thead> <tr> <th>物質名</th> <th>砒素</th> <th>三酸化二砒素</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>ガラスファイバーフィルター</td> <td>98.1±7.96</td> <td>105±5.42</td> </tr> <tr> <td>メンブランフィルター</td> <td>90.7±9.18</td> <td>99.9±9.15</td> </tr> </tbody> </table>	物質名	砒素	三酸化二砒素	ガラスファイバーフィルター	98.1±7.96	105±5.42	メンブランフィルター	90.7±9.18	99.9±9.15	機器 :水素化物発生原子吸光装置 原子吸光部 :S-Series (サーモエレクトロン社) 水素化物発生部 :HYD-10 (サーモエレクトロン社) 定量法 :絶対検量線法 分析波長 :193.7nm キャリアーガス :Ar(0.2L/min) キャリアー溶液 :1+4 HCl 反応液 :1.5% 水酸化ホウ素ナトリウム :0.5%水酸化ナトリウム溶液
物質名	砒素	三酸化二砒素								
ガラスファイバーフィルター	98.1±7.96	105±5.42								
メンブランフィルター	90.7±9.18	99.9±9.15								
検出下限値(3σ) :0.55 µg/L 定量下限値(10σ) :1.9 µg/L 定量下限値(気中濃度):0.0019mg/m ³ (10L/minにて10分採気し、100mLにメスアップした場合)	分析条件 機器 :ICP-MS Agilent 7500 Series 測定質量数 :75m/z 内部標準 :Y(89m/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									
精度-2	分析-2									
回収率:% (mean±SD) <table border="1"> <thead> <tr> <th>物質名</th> <th>砒素</th> <th>三酸化二砒素</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>ガラスファイバーフィルター</td> <td>98.2±3.39</td> <td>97.2±7.11</td> </tr> <tr> <td>メンブランフィルター</td> <td>95.0±5.66</td> <td>98.8±4.96</td> </tr> </tbody> </table>	物質名	砒素	三酸化二砒素	ガラスファイバーフィルター	98.2±3.39	97.2±7.11	メンブランフィルター	95.0±5.66	98.8±4.96	前処理 分析-1と同様。
物質名	砒素	三酸化二砒素								
ガラスファイバーフィルター	98.2±3.39	97.2±7.11								
メンブランフィルター	95.0±5.66	98.8±4.96								
検出下限値(3σ) :0.045 µg/L 定量下限値(10σ) :0.15 µg/L 定量下限値(気中濃度):0.00015mg/m ³ (10L/minにて10分採気し、100mLにメスアップした場合)										

作成日 :平成22年2月26日