

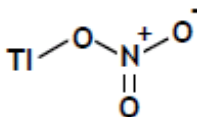
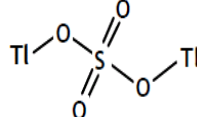
## タリウムおよびその水溶性化合物の測定手法検討結果

(元素状タリウム、硫酸タリウム、硝酸タリウム、フッ化タリウム)

1. はじめに

タリウムは、ホウ素と同じ周期律表3B族に属するホウ素族元素の一つで、性状は灰色で柔らかく、地殻には0.6ppm (0.00006%) 程度含まれる。タリウムの原子スペクトルは緑色のため、その元素名はギリシア語の「緑の小枝」を表す thallos に由来している。タリウムの物理化学的性状、用途、物性、許容濃度等を表1に示す。<sup>1) 2)</sup>

表1 タリウム及びその化合物の用途及び物理化学的性状

		元素状タリウム	硝酸タリウム	硫酸タリウム	フッ化タリウム
CAS No.		7440-28-0	10102-45-1	7446-18-6	7789-27-7
別名		—	硝酸第一タリウム	硫酸二タリウム(I)、硫酸第一タリウム、CFS、タリウム(I)テトラオキソスルファート、タリウムスルファート	フッ化第一タリウム、タリウム(I)フルオリド
用途		試薬、光学レンズ、殺鼠剤、合金	脱酸剤, 焰光線緑色着色剤, ノッキング防止剤試薬	殺鼠剤	低融点ガラス, 高屈折分散光学ガラス, (研究開発用)
化学式		Tl	TlNO <sub>3</sub> 	Tl <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 	TlF
分子量		204.38 g	266.39 g	504.83 g	223.38 g
物性	比重	11.9 g/mL	5.55 g/mL	6.8 g/mL)	8.3 g/mL
	沸点	823 °C	430°C	分解	655 °C
	融点	442 °C	206°C	632 °C	327 °C
	蒸気圧	133 Pa(825°C)	データなし	データなし	データなし
	形状	帯青白色～黒色の非常にやわらかい固体(金属)	白色の結晶	白色の結晶	無色の結晶
許容濃度等	A C G I H	TLV-TWA 0.02 mg/m <sup>3</sup> (skin)	0.02mg/m <sup>3</sup> (as Tl)TWA	TLV-TWA 0.02mg/m <sup>3</sup> (タリウム水溶性化合物として)	—

わが国におけるタリウムの需要の推移は2004年以後、減少傾向にあり、2006年には800 t となっている。内訳は、硫酸タリウムが300 t、酸化タリウム、硝酸タリウム、フッ化タリウムを合わせて300tで、残りの200 t がタリウム合金類、ヨードタリウム・ブロムタリウム、その他のタリウム化合物となっている。<sup>3)</sup>

本検討では、わが国でのタリウムの使用状況を考慮し硫酸タリウム、硝酸タリウムおよびフッ化タリウムなどの水溶性タリウム化合物に元素状タリウムを加えた4種類のタリウム化合物について測定法の検討を行った。

労働環境中のタリウムの定量法についてはNIOSH<sup>4)</sup>がエアロゾルの王水分解とICP発光分析法を組み合わせた方法を示しているが、本検討ではタリウムのTLV (0.02mg/m<sup>3</sup>) の100分の1の定量感度(0.2 μg/m<sup>3</sup>)を、100L程度(10 l/min, 10分)の採気量で測定できることを目標としてICP質量分析法を労働環境中のタリウム測定に用いることとした。

## 2. 実験

### 2.1 装置及び試薬

#### 装置

ICP質量分析装置：Agilent社製 Agilent 7700x

#### 試薬

元素状タリウム：99.9 % (和光純薬工業㈱)

硫酸タリウム：99.9 % (和光純薬工業㈱)

硝酸タリウム：99.9 % (和光純薬工業㈱)

フッ化タリウム：99 % (和光純薬工業㈱)

タリウム標準溶液(1000 μg/ml)：原子吸光用タリウム標準液(和光純薬工業㈱)を用い、使用に際して、標準液を超純水(18~18.3MΩ/ml)で希釈して用いた。

塩酸、硝酸は有害金属測定用(和光純薬工業㈱)を、その他の試薬は市販特級品を用いた。試料液や試薬は超純水で調整しポリエチレン瓶に保存した。

## 2.2 操作

### 2.2.1 捕集方法

NIOSH法では、ポアサイズ0.8 μmのセルロースメンブランフィルターかポアサイズ5.0 μmのポリビニルクロライドメンブランフィルターを用いて毎分1~40の吸引流量でサンプリングすることとなっており、サンプリング流量の指定は無い。一方、わが国ではニッケルの測定においてオープンフェイス型サンプラーを用いフィルターの面速(以下、線速と略す)を約19 cm/secしてサンプリングすると定めている。したがって当該物質についても、線速約19 cm/secでサンプリングを行うことし、サンプリングに用いるフィルターは石英繊維ろ紙かセルロースメンブランフィルターとする。

線速19cm/s前後の場合の吸引流量 (L/min) 5)6)

線速 (cm/s)	フィルター径 [有効径] (φ mm)				
	110 [100]	55 [47]	47 [35]	35 [25]	25 [20]
18	84.8	18.7	10.4	5.3	3.4
19	89.5	19.8	11.0	5.6	3.6
20	94.2	20.8	11.5	5.9	3.8

### 2.2.2 前処理法

タリウムまたはその化合物を採取したろ紙を50mlコニカルビーカーに採り、タリウムおよびその水溶性化合物を抽出するために王水(硝酸1+塩酸3)を5ml加え、時計皿で覆い、ホットプレート上(約100℃)で概ね溶解液が2mlになるまで加熱蒸発させる。その後、硝酸5mlを加えて有機物を分解(セルロースメンブランフィルターは溶解し透明化する)し、再度ホットプレート上(約100℃)で加熱蒸発して約2mlまで加熱蒸発する。放冷後に超純水で10mlのメスフラスコに洗い込み定容する。

### 2.2.3 測定方法

タリウムの測定はICP質量分析装置（ICP-MS）を用いて行った。機器の測定条件を表2に示した。

表2 分析装置及び分析条件

ICP - MS	Agilent 7700x
RF パワー	1.4KW
キャリアーガス	アルゴン：1.0L/min
測定質量数(m/z)	205
積分時間	0.1sec(3回繰り返し)

### 3. 結果と考察

#### 3.1 定量範囲及び検出、定量下限

##### (1) タリウムの検量線

ICP 質量分析装置の検量線の直線範囲は広く通常8~9桁あるとされるが、今回の検討では、測定装置の汚染等を考慮しタリウム濃度0~200 ng/mLの範囲で検量線を作成した。その結果、タリウム濃度と強度の間に良好な直線性が見られた(図1)。

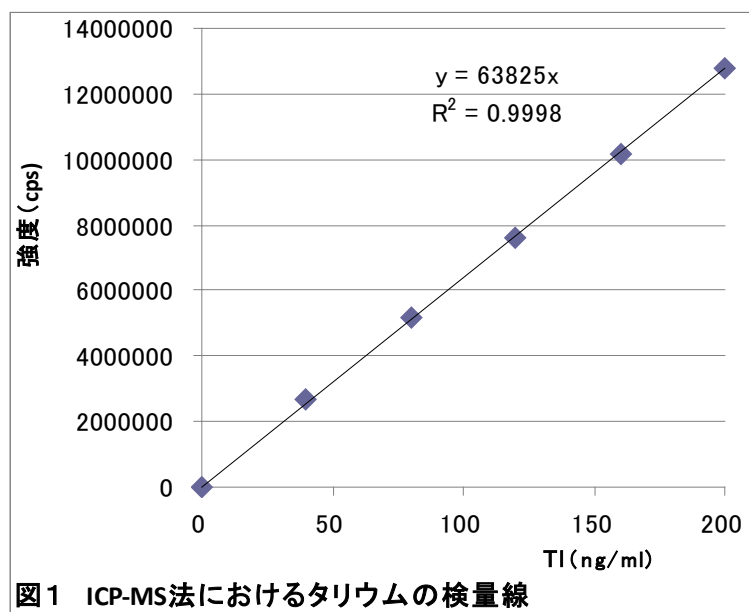


図1 ICP-MS法におけるタリウムの検量線

##### (2) 試料溶液の検出下限及び定量範囲

試料溶液の検出下限値及び定量範囲は、ろ紙中のタリウム酸抽出含有量(バックグラウンド量)の最も少ない石英繊維ろ紙(n=10)を酸抽出して測定した。測定値の標準偏差の3倍を検出下限, 10倍を定量下限としたところ、検出下限は0.03 ng/ml、定量下限は0.1ng /ml となった(表3)。

表3 ICP 質量分析法におけるタリウムの検出下限および定量下限濃度

ピーク強度	平均	標準偏差(σ)	検出下限濃度 (ng/mL)	定量下限濃度 (ng/mL)
2570.3	872.3			
4390.9	1146.7			
1575.7	2344.7	1807.3	0.03	0.1
1479	1680.1			
1157.9	857.9			

### 3.2 添加回収試験

ろ紙の前処理法としてNIOSH<sup>2)</sup>はセルロースメンブランフィルターから元素状タリウムを王水で溶解する方法を採用している。そこで本検討では、元素状タリウムに加えて、硝酸タリウム、硫酸タリウム、フッ化タリウムの各タリウム化合物をセルロースメンブランフィルターに添加し、王水処理した場合の回収率について調べた。結果は表4に示したが、元素状タリウム98.5~101.0%、硫酸タリウム96.3~99.0%、硝酸タリウム91.7~96.6%、フッ化タリウム93.3~96.4%と定量分析に十分な数値を得ることができた。

表4 元素状タリウム、硫酸タリウム、硝酸タリウム、フッ化タリウムのメンブランフィルターへの添加回収試験結果

	添加量 (mg)	検出量 (mg)	回収率 (平均, %)	標準偏差 %	CV (%)	平均値 (%)
元素状タリウム (Tl-metal)	0.94	0.92	97.9	2.93	2.97	99.8
	4.71	4.73	100.4	5.45	5.41	
	8.01	8.09	101.0	3.74	3.70	
硫酸タリウム (Tl <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	1.65	1.61	97.6	5.18	5.31	97.7
	3.66	3.53	96.4	2.58	2.67	
	5.39	5.34	99.1	2.20	2.22	
硝酸タリウム (TlNO <sub>3</sub> )	0.16	0.15	93.8	4.44	4.85	95.2
	1.45	1.38	95.2	6.14	6.55	
	4.62	4.47	96.8	4.33	4.48	
フッ化タリウム (TlF)	1.10	1.05	95.5	3.75	3.96	95.9
	2.38	2.30	96.6	2.34	2.42	
	5.07	4.85	95.7	2.76	2.95	

(N=5)

### 3.3 ろ紙の選定

捕集に用いるろ紙を標準操作の溶解条件で処理した際の溶解液のタリウム含量(ブランク値)の調査結果を表5に示す。

25mmΦテフロンバイディングフィルター(T60A20)は7.2 ng/枚、55mmΦガラス繊維ろ紙(GB100R)は4.2ng/枚、47mmΦメンブランフィルターは1.5 ng/枚、37mmΦ石英繊維ろ紙は検出下限以下(<0.03ng)の値を示した。ただしガラス繊維ろ紙(GB100R)についてはろ紙一枚あたりの溶解液吸収量が大きく、溶解液5mlでは殆どろ紙に吸収されてしまい定量的な回収が難しいことから、少量の溶解液でも前処理が可能で、かつタリウム含有量の小さい石英繊維ろ紙またはセルロースメンブランフィルターが捕集に適当であると考えられた。また、サンプリング時の静電気の発生や圧損を考慮するとサンプリングには石英繊維ろ紙が適当であると判断された。

表5 ろ紙のタリウム含有量

ろ紙の種類	分析値 (ng)
ガラス繊維ろ紙 (TOYO GB100R, 55mmΦ)	4.2
テフロンバイディングフィルター(東京ダレック T60A20, 25mmΦ)	7.2
セルロースメンブランフィルター (Milipore AAWP04700, 47mmΦ)	1.5
石英繊維ろ紙(東京ダレック 2500 QAT-UP, 37mmΦ)	<0.1

### 3.4 空気試料の検出下限値、定量下限値

表3に示した試料の定量下限値を用いて、試料溶解液を10mLとして、種々の採気量(採気流量・採気時間)ごとの気中濃度定量下限値を求め表6に示した。

これらの数値はACGIHのTLV-TWAの100分の1に相当する $0.2\mu\text{g}/\text{m}^3$ を採気量5ℓで満たし、仮に35mmφ(有効径25mmφ)フィルター、線速9cm/sec(吸引流量5.6ℓ/min)、10分間サンプリングの56ℓで十分測定可能なことを示していた。

表6 採気量と定量下限の関係

	採気量 (L)	採気流量 (L/分)	採気時間 (分)	最終試料液量 (mL)	気中濃度定量下限 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )*
吸引流速 2ℓ/min と仮定	960	2	480(8h)	10	0.001
	480	2	240(4h)	10	0.0021
	300	2	150(2.5h)	10	0.0033
	300	10	30	10	0.0033
吸引流速 10ℓ/min と仮定	200	10	20	10	0.005
	150	10	15	10	0.0067
	100	10	10	10	0.0100
	109	10.9	10	10	0.0092
	198	19.8	10	10	0.0051

\*ACGIHのTLV-TWAは $0.02\text{mg}/\text{m}^3$ 、求められる定量下限はこの1/100の $0.0002\text{mg}/\text{m}^3$   
= $0.2\mu\text{g}/\text{m}^3$

### 3.5 試料液の保存安定性

試料液の保存安定性として、ろ紙から抽出したタリウムおよびその化合物3種(金属タリウム, 硝酸タリウム, 硫酸タリウム, フッ化タリウム)溶解液の室温における保存安定性を調べた。結果は図2-1~2-4に示すとおりであり、各化合物ともに溶解後1週間はその濃度が安定していることが確認できた。

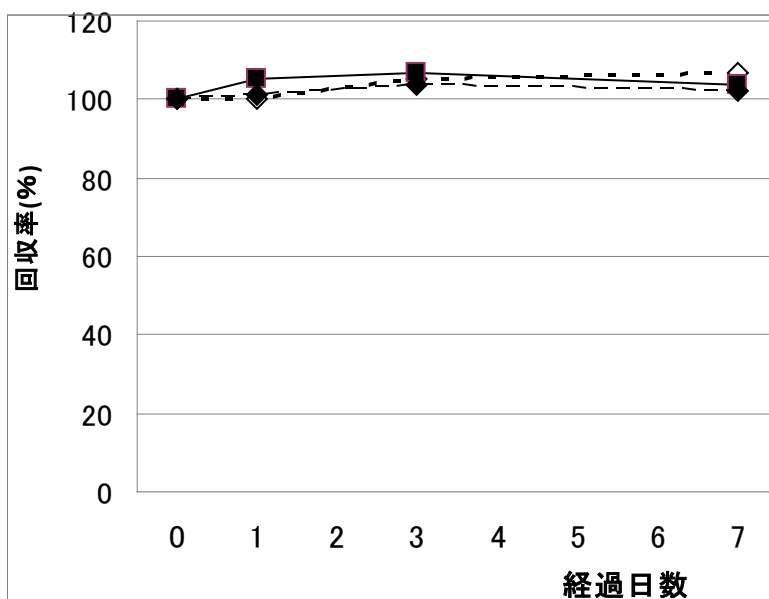


図2-1 酸抽出後の金属タリウムの経時変化

-◇- L(0.94mg) —■— M(4.71mg) -◆- H(8.01mg)

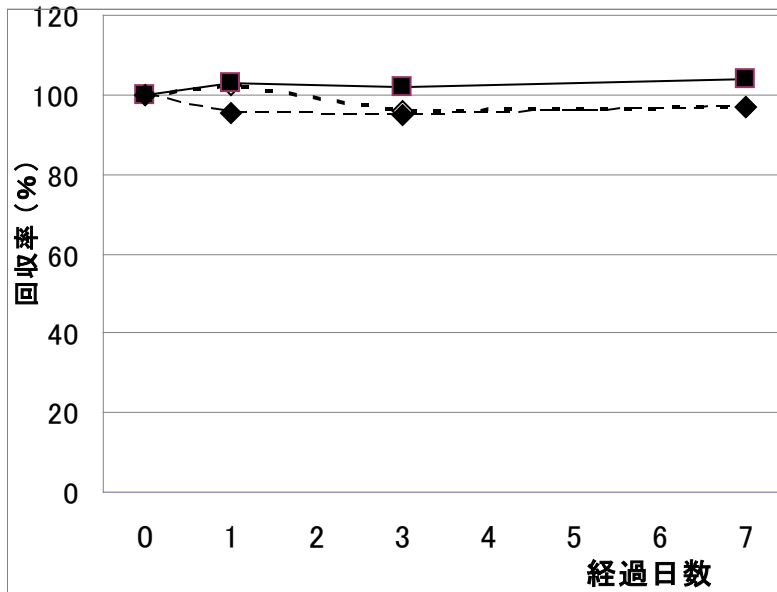


図2-2 酸抽出後の硝酸リウムの経時変化

-◇- L (1.65mg) —■— M (3.66mg) -◆- H (5.39mg)

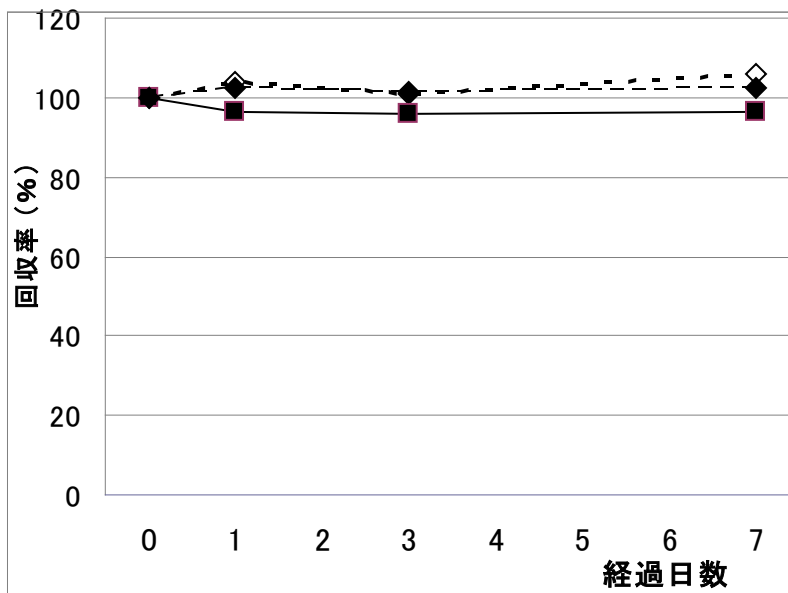
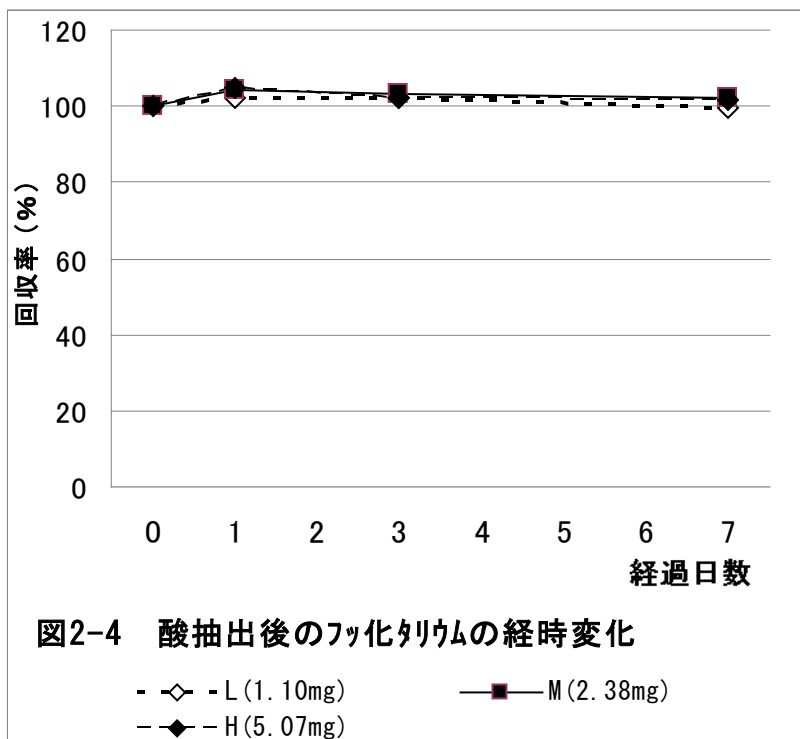


図2-3 酸抽出後の硫酸リウムの経時変化

-◇- L (0.16mg) —■— M (1.45mg) -◆- H (4.62mg)



#### 4. まとめ

本検討の結果、元素状ナトリウム（金属ナトリウム）、硝酸ナトリウム、硫酸ナトリウム、フッ化ナトリウムの気中濃度を ACGIH の TLV の 100 分の 1 まで定量できることが確認できた。

以上の検討結果は、標準測定分析法として別紙にまとめた。

#### 5. 検討機関

中央労働災害防止協会・労働衛生調査分析センター

#### [参考文献]

- 1) 製品安全データシート（ナトリウム）、厚生労働省、2006  
製品安全データシート（硝酸ナトリウム）、厚生労働省、2008  
製品安全データシート（硫酸ナトリウム）、厚生労働省、2008  
[http://anzeninfo.mhlw.go.jp/anzen\\_pg/GHS\\_MSD\\_DET.aspx](http://anzeninfo.mhlw.go.jp/anzen_pg/GHS_MSD_DET.aspx)
- 2) 改訂4版 化学便覧 基礎編、p.220-221, 日本化学会 丸善 1993年
- 3) 38. ナトリウム (T1) - 金属資源情報 - 石油天然ガス・金属鉱物資源機構  
[mric.jogmec.go.jp/public/report/2012-05/38.T1\\_20120619.pdf](http://mric.jogmec.go.jp/public/report/2012-05/38.T1_20120619.pdf)
- 4) NIOSH Manual of Analytical Methods 7301
- 5) ニッケル化合物を対象とした測定法に関する基礎研究 第49回に本労働衛生工学会 p42~43 2009
- 6) 作業環境評価基準の一部を改正する件等の施行等について 基発第0331024号平成21年3月31日



(別紙)

## タリウム及びその水溶性化合物標準測定分析法

化学式: Tl TlNO <sub>3</sub> Tl <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> TlF																														
CAS No.: Tl : 7440-28-0、 TlNO <sub>3</sub> : 10102-45-1、 Tl <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : 7446-18-6、 TlF : 7789-27-7																														
許容濃度等 : ACGIH TLV-TWA : 0.02mg/m <sup>3</sup> (Tl と して) フッ化タリウム、タリウム、粒状、硝酸タリウム、 硫酸タリウム、フッ化タリウム	物性等 Tl-metal 分子量:204.38: 融点(°C) : 828° C Tl NO <sub>3</sub> 分子量:266.39: 融点(°C) : 430° C Tl <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 分子量:504.83: 融点(°C) : 分解 Tl F 分子量: 223.38 融点(°C) : 700° C																													
別名 硝酸タリウム(I)硝酸第一タリウム:硫酸二タリウム(I)、硫酸第一タリウム、CFS、タリウム(I) テトラオキソスルファート、タリウムスルファート																														
サンプリング																														
<p>サンプラー : 総粉じん採取用ホルダー ろ紙 石英繊維ろ紙(東京ダイルック 2500 QAT-UP) またはセルロースメンブランフィルター(AAWP04700 or AAWP03500 日本ミリポア株)</p> <p>サンプリング流量: 面速19cm/s前後の吸引流量(L/min)とする</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th rowspan="2">面速 (cm/s)</th> <th colspan="5">フィルター径〔有効径〕 (φ mm)</th> </tr> <tr> <th>110 〔100〕</th> <th>55 〔47〕</th> <th>47 〔35〕</th> <th>35 〔25〕</th> <th>25 〔20〕</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>18</td> <td>84.8</td> <td>18.7</td> <td>10.4</td> <td>5.3</td> <td>3.4</td> </tr> <tr> <td>19</td> <td>89.5</td> <td>19.8</td> <td>11.0</td> <td>5.6</td> <td>3.6</td> </tr> <tr> <td>20</td> <td>94.2</td> <td>20.8</td> <td>11.5</td> <td>5.9</td> <td>3.8</td> </tr> </tbody> </table> <p>(有効径はサンプラーにより差異が考えられるので適宜確認のこと)</p> <p>サンプリング時間: 最小採気量5Lを満たす時間 採気量: 5L以上 保存性: 溶解後少なくとも7日間は常温で安定 ブランク: 分析時はブランクフィルターが必要</p>	面速 (cm/s)	フィルター径〔有効径〕 (φ mm)					110 〔100〕	55 〔47〕	47 〔35〕	35 〔25〕	25 〔20〕	18	84.8	18.7	10.4	5.3	3.4	19	89.5	19.8	11.0	5.6	3.6	20	94.2	20.8	11.5	5.9	3.8	<p>分析方法: ICP 質量分析法 試料を採取したメンブランフィルターまたは石英繊維ろ紙に王水5mlと硝酸5mlを加え、2mlまで加熱蒸発後、放冷し、超純水で10mlのメスフラスコに洗い込み定容する。石英繊維ろ紙を用いた場合は、溶解液をろ過または遠心分離したのち定容する。</p> <p>機器: ICP 質量分析装置 ICP-MS 7700x ICP-MS (Agilent 製)</p> <p>ICP 質量分析装置測定条件 測定質量数(m/z) 205(定量用) 出力 1.4KW キャリアーガス アルゴン 1L/min 試料注入量 約1mL/min</p> <p>検量線: 酸溶液(王水 3%)で調整</p> <p>ICP 質量分析法 0, 40, 80, 120, 160, 200ng/mL</p> <p>定量法: 絶対検量線法</p>
面速 (cm/s)		フィルター径〔有効径〕 (φ mm)																												
	110 〔100〕	55 〔47〕	47 〔35〕	35 〔25〕	25 〔20〕																									
18	84.8	18.7	10.4	5.3	3.4																									
19	89.5	19.8	11.0	5.6	3.6																									
20	94.2	20.8	11.5	5.9	3.8																									
精 度																														
<p>回収率 4 化学種全体として 91.7-101.0%</p> <p>ICP 質量分析法 検出下限 (3σ) 0.03ng/mL(最終試料液濃度) 定量下限 (10σ) 0.1ng/mL(最終試料液濃度) 0.01μg /m<sup>3</sup> (採気量 10L/min×10min・最終試料液量 10mL) 0.001μg /m<sup>3</sup> (採気量 2L/min×480min・最終試料液量 10mL)</p>																														
適用 個人ばく露測定, 作業環境測定																														
妨害																														
参考																														
NIOSH Manual of Analytical Methods 7301 改訂4版 化学便覧 基礎編、p.220-221, 日本化学会 丸善 1993年 ニッケル化合物を対象とした測定法に関する基礎研究 第49回に本労働衛生工学会 p42~43 2009																														