

ばく露実態調査対象物質の測定分析法（案）

1 新たに測定を開始する物質のうち、承認されていないもの

○平成 21 年度に有害性評価及びばく露評価を予定していた物質で
測定分析法の承認を受けていない物質（3 物質）

	頁
(1) アンチモン・・・・・・・・・・・・・・・・	1
※ばく露評価については事前調査のみ	
(2) インジウム・・・・・・・・・・・・・・・・	11
(3) カテコール・・・・・・・・・・・・・・・・	21
※次年度以降に調査予定	

○平成 20 年度に有害性評価のみを実施し、平成 21 年度にばく露
評価を予定していた物質のうち、承認されていない物質（1 物質）

(1) フェニルヒドラジン・・・・・・・・	31
※ばく露評価については次年度以降に調査予定	

2 その他（参考）※作業環境の測定手法のみ

○労働安全衛生法第 28 条第 3 項に基づく指針策定を予定している
物質（2 物質）

(1) 1-ブロモブタン・・・・・・・・	41
(2) 2-アミノ-4-クロロフェノール・・・・・・・・	63

○その他

(1) ニッケル化合物・・・・・・・・	73
(2) 砒素及びその化合物・・・・・・・・	85

※いずれも昨年 4 月 1 日に特定第 2 類物質とされた物質

アンチモンおよびその化合物
(三酸化二アンチモン) の
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

1. はじめに

アンチモンは周期律表 15 族に属する窒素族元素の一つであり、Stibium 及び antimonium という名称が単体や硫化物に対して使われてきた。アンチモンはヒトに対しては必須元素ではなく、化学的特性がヒ素と類似している比較的微量な元素である。

最終消費される形態で最も多いのは三酸化二アンチモンであり、アンチモンの用途割合の 90% を占めている。その 80% 以上が各種プラスチック、ゴム、繊維などの耐防火安全性強化のための難燃助剤として用いられている。三酸化二アンチモンの主用途である難燃性プラスチックの用途は、電気・電子機器、OA 事務機器、住宅建材、自動車・車両関係あるいは電線被覆剤等として使用されている。残りの 20% ほどは、ポリエステルなどの重合触媒、ガラスの清澄剤、顔料等に用いられている。三酸化二アンチモン以外のアンチモン化合物の用途割合は不明であるが、用途としては、五酸化二アンチモンは難燃助剤、アンチモン酸ナトリウムは難燃助剤及びガラス清澄剤、三硫化二アンチモンは減摩剤及び花火、三塩化アンチモン及び五塩化アンチモンは各種触媒などに用いられている。また、酒石酸アンチモンカリウムは固着剤や触媒として、水素化アンチモンは半導体製造における特殊材料ガスとして利用されている。金属アンチモンの用途割合は 10% 程度であり、鉛やスズなどの硬度の低い金属と合金にし硬度を増加させたり、被削性や耐摩耗性を向上させるなどの特性がある。このため合金として蓄電池や快削鋼、軸受に使われる減摩合金、硬鉛鋳物などに用いられている（表 1）。

表 1. アンチモン及びその化合物の用途別使用量の割合
(製品評価技術基盤機構 2006)

化合物	用途	割合 (%)
三酸化二アンチモン	難燃助剤	86.9
	塗料・顔料	1.9
	ガラス清澄剤	0.4
	その他	2.1
アンチモン地金	蓄電池	4.9
	特殊鋼	1.9
	硬鉛鋳物	1.3
	その他	1.4
五酸化二アンチモン	難燃助剤	—
アンチモン酸ナトリウム	難燃助剤	—
	ガラス清澄剤	—
三硫化二アンチモン	減摩剤、花火	—
三塩化アンチモン	触媒	—
五塩化アンチモン	触媒	—
酒石酸アンチモンカリウム	固着剤、触媒	—
水素化アンチモン	半導体製造ガス	—
合 計		100

— : 情報なし

アンチモンはカドミウムや水銀と同じ中程度の有害元素で、その毒性は化学形態により大きく異なることが知られている。有機アンチモン化合物よりも無機アンチモン化合物の方が毒性が強く、無機アンチモン化合物でも、5 価のアンチモン化合物 Sb(V) よりも 3 価のアンチモン化合物 Sb(III) 方が毒性が強い。ヒトに対する慢性影響として、アンチモンフェームは肺炎とともに腹痛、下痢、頭痛などの全身症状を示す。¹⁾ 三酸化二アンチモン粉じんはじん肺を発症し、慢性的な咳症状、慢性気

管支炎を生ずる。三硫化ニアンチモンは心臓疾患を起こす。刺激性及び感作性に関して、アンチモンフューム、三酸化ニアンチモン粉じんは、全身（皮膚）ばく露によってアンチモン皮疹と呼称される皮膚炎を発症し、色素沈着、水疱性あるいは膿疱性発疹を前腕、胴体、顔などに生ずる。特に夏場や高温作業で発症する。¹⁾ また、発がん性に関しては、アンチモン製錬や三酸化ニアンチモン製造に従事した労働者に肺がんの増加が観察されたという報告があるが、交絡変数などの検討が不十分であることから、発がん性の有無について判断できない。

アンチモンおよびアンチモン化合物については、日本産業衛生学会の許容濃度(2009年度)で $0.1\text{mg}/\text{m}^3$ (Sbとして、スチビンを除く)、ACGIH(2009)のTLV-TWAで $0.5\text{mg}/\text{m}^3$ (Sbとして) が設定されている。

本検討では、金属アンチモン及びアンチモン化合物の中から、製造・輸入量の実績や用途情報、また、ヒトへの健康影響に対する有害性情報の有無等を考慮し、三酸化ニアンチモン、三硫化ニアンチモン、三塩化アンチモンを対象として選定した。

環境中のアンチモンの定量法としてはNIOSH¹⁾がICP発光分析法を推奨している。そこで本検討ではICP発光分析法による作業環境中のアンチモンおよびその化合物の測定法について検討を行った。

三酸化ニアンチモンおよび三塩化アンチモンの一般的な情報を表2に示す。

表2. 三酸化ニアンチモンおよび三塩化アンチモン一般情報

	三酸化ニアンチモン	三塩化アンチモン	三硫化ニアンチモン
CASNo.	1309-64-4	10025-91-9	1345-04-6
分子量	291.52	228.12	339.72
化学式	Sb_2O_3	SbCl_3	Sb_2S_3
融点(°C)	655	73	550
沸点(°C)	1550(分解)	223.5	1150
許容濃度等	日本産業衛生学会(2009)	$0.1\text{mg}/\text{m}^3$ (Sbとして,スチビンを除く)	$0.1\text{mg}/\text{m}^3$ (Sbとして,スチビンを除く)
	ACGIH(2009)	$0.5\text{mg}/\text{m}^3$ (Sbとして)	$0.5\text{mg}/\text{m}^3$ (Sbとして)
	OSHA	$0.5\text{mg}/\text{m}^3$ (Sbとして)	$0.5\text{mg}/\text{m}^3$ (Sbとして)
	NIOSH	$0.5\text{mg}/\text{m}^3$ (Sbとして)	$0.5\text{mg}/\text{m}^3$ (Sbとして)

2. 予備実験（溶解性試験）

ICP 発光分析装置を用いてアンチモン及びその化合物の定量分析をするためには、固体試料を溶液化しなければならない。そのため、これらの物質について溶解性の試験を行った。

2. 1 予備試験方法

200ml コニカルビーカーに固体試料約 2mg と酸溶液 10ml を入れ、ホットプレート上で約 30 分間加熱（約 150℃）した。溶解性については目視で判断した。

2. 3 予備試験結果

予備試験の結果、三酸化ニアンチモン、三塩化アンチモンおよび三硫化ニアンチモンは 3%塩酸および(1+1)塩酸に溶解することが分った（表3）。

表3. 溶解性試験結果

物質名	水	温水	希塩酸 (3%)	希硝酸 (3%)	塩酸 (1+1)	硝酸 (1+1)
アンチモン粉末	×	×	×	×	×	×
三塩化アンチモン	×	×	○	×	○	×
三酸化ニアンチモン	×	×	○	×	○	×
五酸化ニアンチモン	×	×	×	×	×	×
三硫化ニアンチモン	×	×	△	×	△	×
三酸化ニアンチモンドーブ SnO ₂	×	×	×	×	×	×

※ ○：溶解 ×：不溶 △：一部不溶

以上のことから、三酸化ニアンチモン、三塩化アンチモンおよび三硫化ニアンチモンの前処理は 3%塩酸で行うこととした。前処理の手順は、DFG²⁾ に示される三酸化ニアンチモンの溶解法で行なった。

（注意：王水等で溶解性試験を行なわなかったのは、金属化合物の分別定量を考慮に入れてのことである。）

3. 実験

3. 1 試薬および装置

試薬

アンチモン粉末：99.5%（和光純薬工業株式会社）

三塩化アンチモン：試薬特級（和光純薬工業株式会社）

三酸化ニアンチモン：99.9%（和光純薬工業株式会社）

Antimony(V) oxide Puratronic（五酸化ニアンチモン）：99.998%（Alfa Aesar）

三硫化ニアンチモン（和光純薬工業株式会社）

酸化アンチモンドーブ SnO₂（導電性粉末 T-1）（三菱マテリアル株式会社）

アンチモン標準液（1000ppm・原子吸光用）（和光純薬株式会社）

その他の試薬は重金属分析用または試薬特級を用い、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。

装置

ICP 発光分析装置 JY2000 ULTRAGE (JOBIN YVON)

3. 2 捕集および分析方法

捕集方法：作業環境の測定にはローボリウムエアサンプラーを用い毎分10Lで10分以上、個人ばく露の測定についてはミニポンプを用いて毎分2Lで480分程度の環境空気をメンブランフィルター(47mm φ・AAWP04700・日本ミリポア(株))で捕集する。

分析方法：

メンブランフィルターをパイレックス製コニカルビーカーを用いて、3%塩酸 25mL を加えて、ホットプレート上(約 150°C)で、約 20ml になるまで溶液を蒸発させた。溶解液は冷却後、3%塩酸で 25mL に定容した。これらの溶解液は表3の条件で ICP 発光分析を行った。

表 4 ICP 発光分析装置と操作条件

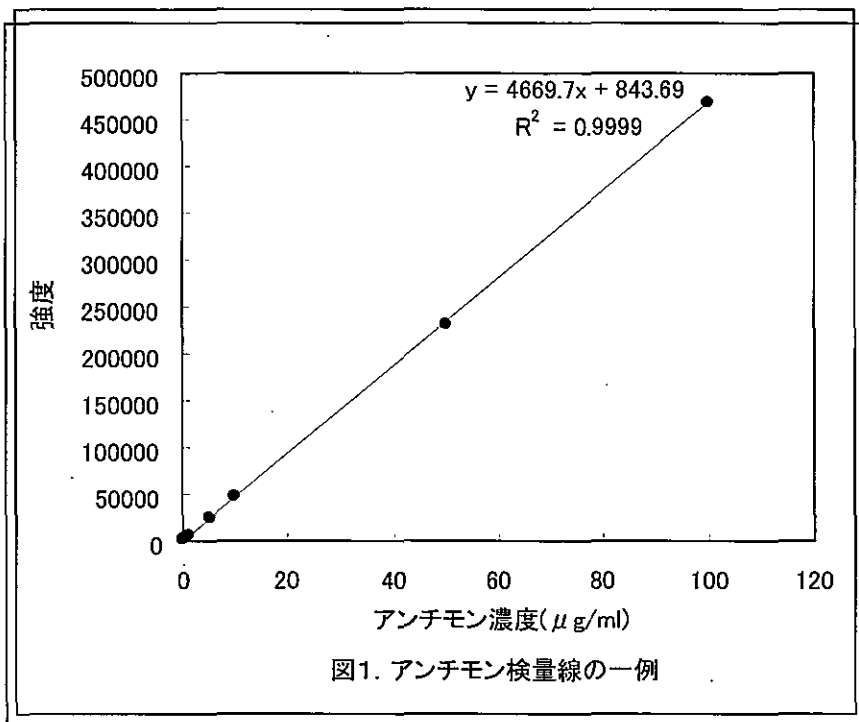
装置の構成と設定

装置	ICP 発光分析装置 JY2000 ULTRAGE (JOBIN YVON)
出力	1000W
プラズマガス	アルゴン 12L/min
測定波長	206. 833nm
試料注入量	約1mL/min

3. 3 定量範囲及び検出、定量下限について

アンチモンの検量線

アンチモンの定量範囲を求めるために ICP 発光分析法におけるアンチモンの発光強度と試料液中アンチモン濃度の検量線について調べた。結果は図 1 に示す通りとなり、アンチモン濃度 0~100 μg/mL まで直線性を示した。



試料溶液の検出下限及び定量範囲

ICP 発光分析法では、プラズマ中での自己吸収が少ないために直線範囲は広く、通常4～5桁ある。今回の検討では、アンチモン濃度0.1～100 μg/ml の範囲で良好な直線性が見られた(図1)。また、標準系列の最も低い標準液(0.1 μg/ml)を繰り返し測定(n=10)し、標準偏差の3倍及び10倍を試料溶液の検出及び定量下限としたところ検出下限は0.01 μg/ml、定量下限は0.05 μg/ml となった。(表5)

表5. アンチモンのICP 発光分析における検出下限および定量下限濃度

ピーク強度	ピーク強度	平均	標準偏差(σ)	検出下限濃度 (μg/mL)	定量下限濃度 (μg/mL)
1593.33	1620.00				
1633.33	1626.67				
1633.33	1620.00	1619.99	21.54	0.01	0.05
1633.33	1606.67				
1653.33	1580.00				

3. 4 添加回収試験

添加回収結果

アンチモン化合物をメンブランフィルターに添加し塩酸抽出を行った際の回収試験結果を表6～7に示す。三酸化ニアンチモンの添加回収率は97～104%となり、定量分析に十分な回収率が得られた。三硫化ニアンチモンは15～30%で十分な回収率が得られなかった。これは、三硫化ニアンチモンを3%塩酸に完全に溶解させることができなかったことが原因だと考える。また、三塩化アンチモンは潮解性があるため、精度良く秤量できないため添加回収率試験を行なうことができなかった。

表6. 三酸化ニアンチモンの添加回収試験結果

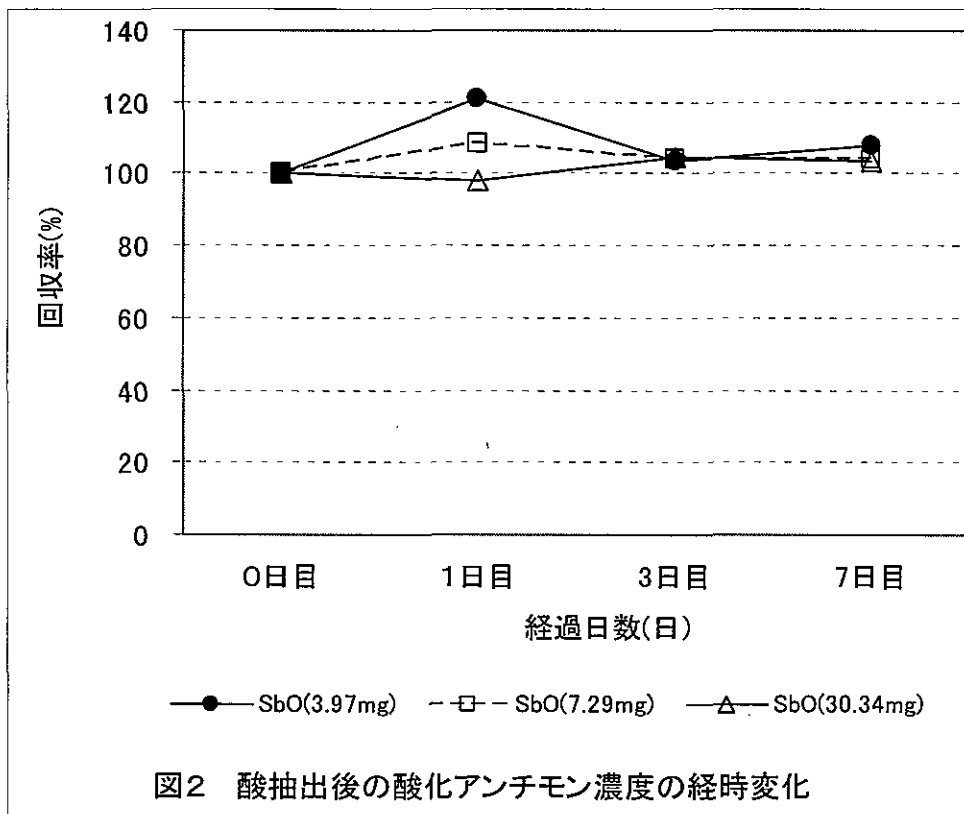
添加量 ($\mu\text{g}\cdot\text{Sb}_2\text{O}_3$)	添加量 ($\mu\text{g}\cdot\text{Sb}$)	作業環境測定 (採気量 100L) TLV 比	個人ばく露濃度 測定(採気量 960L) TLV 比	回収量 ($\mu\text{g}\cdot\text{Sb}$)	回収率 (%)	標準偏差 (%)	n
136	114	2.27	0.237	118	104	4.71	5
246	206	4.11	0.429	202	98	5.83	5
906	756	15.13	1.576	737	97	4.68	5

表7. 三硫化ニアンチモンの添加回収試験結果

添加量 ($\mu\text{g}\cdot\text{Sb}_2\text{S}_3$)	添加量 ($\mu\text{g}\cdot\text{Sb}$)	作業環境測定 (採気量 100L) TLV 比	個人ばく露濃度 測定(採気量 960L) TLV 比	回収量 ($\mu\text{g}\cdot\text{Sb}$)	回収率 (%)	標準偏差 (%)	n
105	75	1.5	0.16	35	47	5.29	5
212	152	3.0	0.32	39	26	4.11	5
1071	768	15.4	1.60	174	23	8.04	5

3. 5. 試料液の安定性

三酸化ニアンチモン抽出液の安定性（室温）を、抽出後0、1、3、7日目にアンチモンを分析して調べた。抽出後少なくとも7日目までは安定していた。（図2）



4. まとめ

本検討の結果、三酸化二アンチモンを総アンチモンとして精度よく分析できることが確認できた。三塩化アンチモンについては潮解性があるため、秤量が困難で添加回収試験ができなかった。そのため、定量可能かどうかの判断はできなかった。三硫化二アンチモンについて、今回の方法では完全に溶解しなかったため、定量は不可能であった。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. 検討事項

- ・三塩化アンチモンについての添加回収率試験方法、他のアンチモン化合物についての検討

6. 参考文献

- 1) 財団法人 化学物質評価研究機構 安全性評価技術研究所 化学物質の初期リスク評価書 No.132 アンチモン及びその化合物(2008)
- 2) Deutsche Forschungsgemeinschaft Analyses of Hazardous Substances in Air Volume7
- 3) NIOSH Manual of Analytical Methods 7301

7. 担当機関

中央労働災害防止協会 労働衛生調査分析センター

アンチモンおよびその化合物標準測定分析法
(三酸化二アンチモン)

構造式: Sb_2O_3	CASNo.: Sb_2O_3 1309-64-4
許容濃度等: 日本産業衛生学会: $0.1mg/m^3$ (Sbとして, Asを除外) ACGIH 金属: $0.5mg/m^3$	物性等 (Sbとして) 分子量: Sb_2O_3 291.52 密度 (g/cm^3): Sb_2O_3 5.2: 方安鉱、5.67: バレンチン鉱 沸点 ($^{\circ}C$): Sb_2O_3 1550 (分解) 融点 ($^{\circ}C$): Sb_2O_3 655
別名	三酸化アンチモン、セスキ酸化アンチモン
サンプリング	分析
<p>サンプラー: 作業環境 47mmφ 個人ばく露 35mmφ メンブランフィルター (AAWP04700、03500 日本ミリポア株)</p> <p>サンプリング流量: 2.0~10.0L/min サンプリング時間: 2.0L/min 480min(8h) 10.0L/min 10min</p> <p>採気量: 100L 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>	<p>分析方法: ICP 発光法</p> <p>溶解: 試料を採取したメンブランフィルターに3%塩酸を25mLを加え約200$^{\circ}C$ホットプレート上で20mLになるまで蒸発させる。冷却後、3%塩酸を加えて25mlに定容する。</p> <p>総アンチモンとして定量</p> <p>機器: ICP 発光分析装置 JY2000 ULTRACE (JOBIN YVON)</p>
精度	測定条件
<p>回収率 各化合物別に 83-96%</p> <p>検出下限 (3σ) 0.01 $\mu g/mL$ (最終試料液濃度)</p> <p>定量下限 (10σ) 0.05 $\mu g/mL$ (最終試料液濃度)</p> <p>定量下限 (10σ) 0.01mg/m^3 (採気量 10L/min\times10min\cdot最終試料液量 25mL) 0.001mg/m^3 (採気量 2L/min\times480min\cdot最終試料液量 25mL)</p>	<p>測定波長 206.833nm 出力 1000W プラズマガス アルゴン 12L/min 試料注入量 約1mL/min</p> <p>検量線: 酸溶液(塩酸3%)で調整 0 $\mu g/mL$ 0.1 $\mu g/mL$ 0.5 $\mu g/mL$ 1.0 $\mu g/mL$ 5.0 $\mu g/mL$ 10.0 $\mu g/mL$ 50.0 $\mu g/mL$ 100.0 $\mu g/mL$</p> <p>定量法: 絶対検量線法</p>
適用	
妨害	

リン化インジウムの分析測定法に関する検討結果

平成20年2月29日

測定・分析手法検討チーム
中央労働災害防止協会

【リン化インジウムについて】

表1 リン化インジウムについて

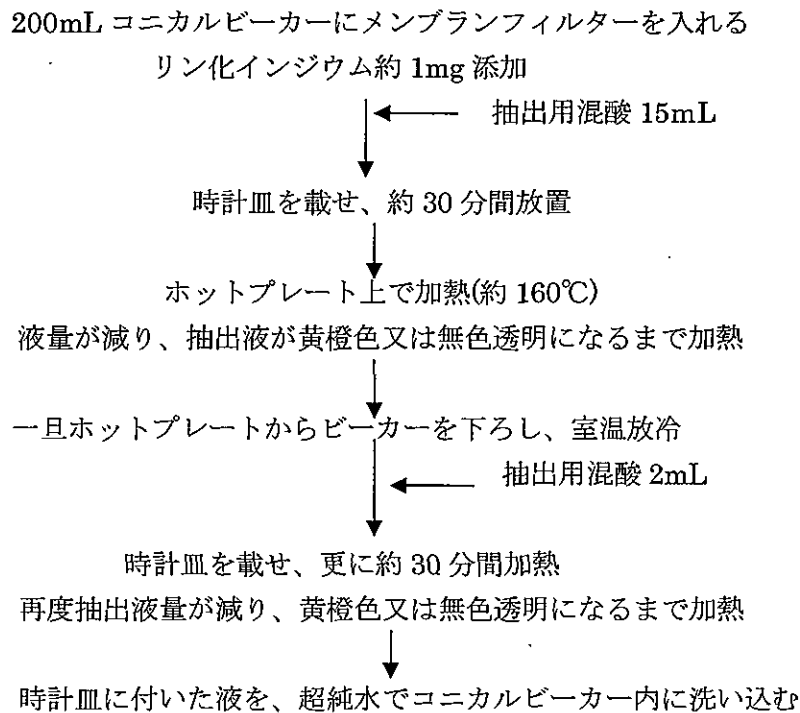
CAS No.	22398-80-7	
構造式	InP	
物性	密度(20℃)	4.79 g/cm ³
	沸点	— °C
	融点	1070 °C
	蒸気圧	— Pa
許容濃度等	OSHA	—
	NIOSH	—
	ACGIH	0.1mg/m ³ (Inとして)

【予備実験】

TLVの1/100を目標定量下限値(0.001mgIn/m³)とし、作業環境測定基準に準じ、10分間の捕集で測定できる方法について、NIOSH method (No.7301)を参考に予備実験を行った。

1. 前処理方法

使用する酸で、リン化インジウムの溶解・回収が可能かを調べた。併せて、メンブランフィルターおよびガラス等、抽出に使用するガラス器具からのインジウムの検出の有無を調べた。



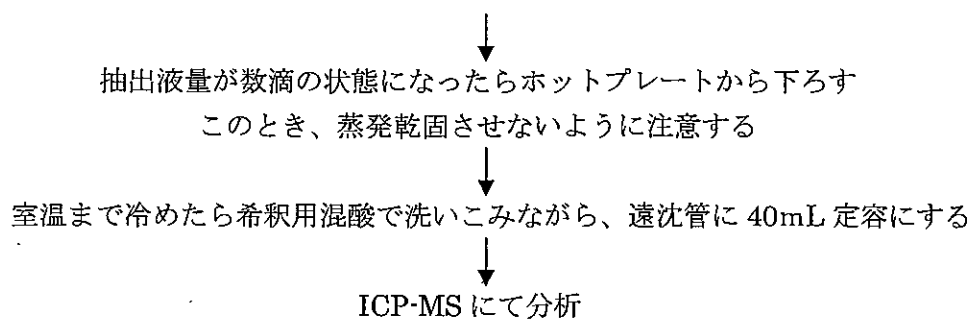


図1 前処理フローチャート

2. 試薬

- ・ 抽出用混酸；塩酸：硝酸：超純水＝200：100：400
 - ・ 希釈用混酸；抽出用混酸：超純水＝10：190
- なお、酸類は全て「有害金属測定用」を使用

3. 分析条件

ICP-MS の分析条件（表 2）を示す。

表 2 ICP-MS による分析条件

ICP-MS	Agilent 7500 i
RF パワー	1400w
RF マッチング	1.7V
キャリアガス	アルゴン：1.0L/min
測定質量数 (m/Z)	115 (インジウム)
積分時間	0.3sec (3 回繰り返し)

4. 濃度計算

分子イオンの影響による過剰なカウントを補正するために、EPA Method 200.8 の干渉補正式を用いる。

$$\text{干渉補正式} : 115\text{In} = (115\text{C}) \times 1 - (118\text{C}) \times 0.016$$

“m” C : m/z = “m” でのカウント値

結果、回収率は 90.3% (平均；n=4) となり、ほぼ全量が溶解・回収可能と考えられる。そこで、本検討は上記の方法により試料の調製を行うこととした。

また、メンブランフィルターおよび抽出に使用するガラス器具等からはインジウムが検出されないことを確認した。

【本検討】

1. 捕集方法および分析方法

メンブランフィルター47mmφを捕集材としたろ過捕集方法とし、【予備実験】に示す、前処理方法（図1）および分析条件（表2）により行った。

2. 検量線

市販のインジウム標準溶液（1000mg/L）を希釈用混酸で1000ng/mLに希釈し、標準原液とする。これを希釈して0.5～100ng/mLの範囲で9段階の標準系列を調製し、検量線の直線性について確認を行った。なお、内部標準としてセシウム（200ng/mL）を添加し、同時分析した。

その結果、絶対検量線法では、0.0～100.0ng/mLの範囲で直線性を示したのに対し、内部標準法ではばらつきがあり、直線性もあまりよくなかった（n=6）（図2、図3）。そこで、以下の検討は絶対検量線法で行うこととした。

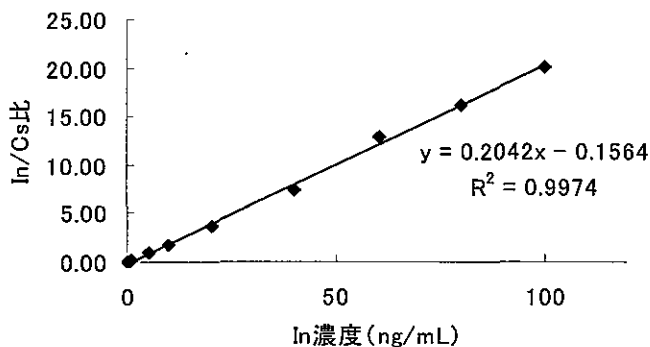


図2 検量線（内部標準法）

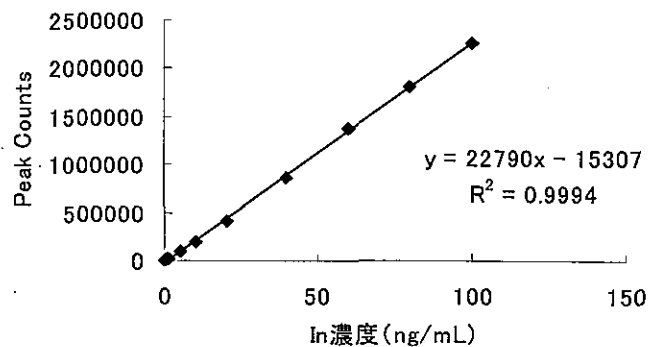


図3 検量線（絶対検量線法）

3. 検出下限及び定量下限

使用機器（ICP-MS；Agilent 7500i）のアプリケーションハンドブックに記載されている方法を参考に、超純水を10回繰り返し測定し、インジウムのCPSを求め、その標準偏差（SD）を算出した。得られた標準偏差から、検量線を用い、次式より検出下限及び定量下限を求めた。

$$\text{検出下限 (ng/mL)} = 3\text{SD}/a$$

$$\text{定量下限 (ng/mL)} = 10\text{SD}/a$$

※ aは検量線の傾き

その結果、検出下限0.02ng/mL、定量下限0.07ng/mLとなり、10L/min.で10分間測定したと仮定し気中濃度を計算すると、それぞれ0.00001mg/m³、0.00003mg/m³となった（表3）。

したがって、今回の方法では目標定量下限値（0.001 mg/m³）の約1/30倍までが測定可能である。

表3 検出下限及び定量下限

	検出下限値(3SD)	定量下限値(10SD)
溶液濃度 (ng/mL)	0.02	0.07
100L 採気時の気中濃度 (mg/m ³)	0.00001	0.00003

n=10

4. 添加回収率

メンブランフィルターを入れた 200mL コニカルビーカーに、リン化インジウムを約 1mg および 2mg ずつ量り取った。これを前処理および分析し、インジウムの回収率を求めた。その結果、回収率は 99~103% の範囲にあり、平均回収率は 101% となった (表 4)。

表4 添加回収率

秤量 (mg)	添加 In 量 (mg)	分析量 (mg)	回収率 (%)
1.013	0.800	0.8021	100
0.887	0.701	0.6969	99
1.250	0.988	1.0190	103
0.547	0.432	0.4331	100
2.047	1.617	1.6566	102
2.038	1.610	1.6525	103
2.212	1.747	1.7553	100
2.485	1.963	1.9462	99
平均			101
R S D (%)			1.5

5. 保存性

抽出・定容したサンプルを常温で保存した。抽出・定容した日を基準 (0 日目) とし、1~15 日目の保存性を確認した。

その結果、少なくとも 15 日目までは安定していることが確認された (表 5, 図 4)。

表5 保存性

保存日数	保存率	RSD (%)
0	100	1.7
1	95	2.0
2	96	2.3
6	96	3.3
8	93	1.8
15	96	1.3

(n=9)

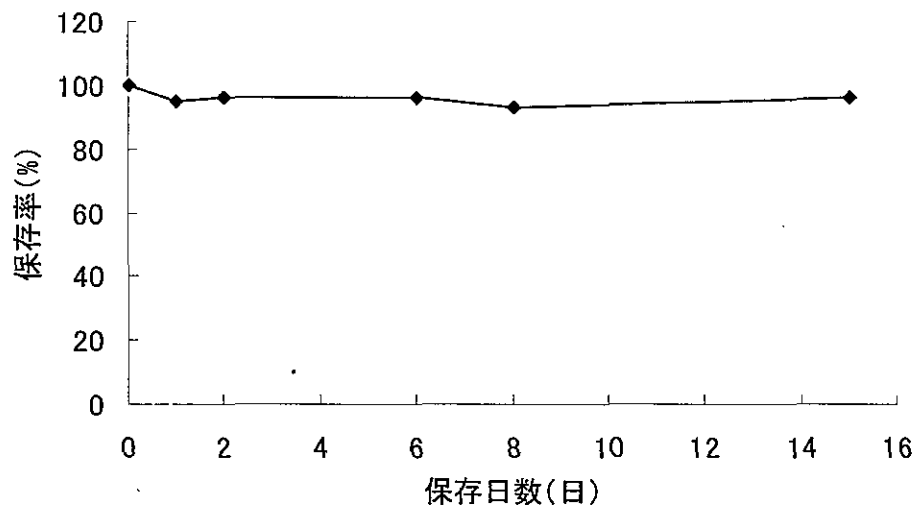


図4 保存性

6. 担当機関

中央労働災害防止協会 労働衛生調査分析センター

(別紙)

リン化インジウム標準測定分析法 (作業環境測定)

構造式: InP	分子量:145.79	CASNo.: 22398-80-7
許容濃度等: OSHA NIOSH ACGIH 0.1mg/m ³ (Inとして)	— —	物性等 密度: 4.79 g/cm ³ (20℃) 沸点: — °C 融点: 1070 °C
別名		
サンプリング		分析
サンプラー: 47mmΦメンブランフィルター (AAWP04700・日本ミリポア(株)) サンプリング流量: 10.0L/min サンプリング時間: 10min 採気量: 100L以上 保存性: 抽出用混酸で抽出後の試料液(抽出液) は15日間までは常温で変化しないことを 確認 ブランク: 検出せず		分析方法: ICP-MS法 抽出: 抽出用混酸(水:硝酸:塩酸=4:1:3) 17mL :160℃ホットプレートで蒸発乾固直前ま で加熱、冷却後、希釈用酸(5%抽出用 混酸)で40mLに定容 総インジウムとして定量 機器: Agilent 7500 i RFパワー: 1400W RFマッチング: 1.7V キャリアーガス: アルゴン 1.0L/min 測定質量数(m/Z): 115 積分時間: 0.3sec (3回繰り返し) 検量線: 市販標準液(1000μg/mL)を希釈酸 (5%抽出用混酸)で調整 0~100ng/mLの範囲で直線 濃度計算: 干渉補正式を使用 定量法: 絶対検量線
精度		
回収率 101% (99~103%) 定量下限 (10σ) 0.07ng/mL (酸溶液の濃度) 0.00003mg/m ³ (採気量100L, 定容液量40mL) 検出下限 (3σ) 0.02ng/mL (酸溶液の濃度) 0.00001mg/m ³ (採気量100L, 定容液量40mL)		
適用		
妨害		
リット参考 NIOSH Manual of Analytical Methods No.7301		

作成日平成20年2月29日

(別紙)

リン化インジウム標準測定分析法 (個人ばく露測定)

構造式: InP	分子量:145.79	CASNo.: 22398-80-7
許容濃度等: OSHA NIOSH ACGIH 0.1mg/m ³ (Inとして)	— —	物性等 密度: 4.79 g/cm ³ (20°C) 沸点: — °C 融点: 1070 °C
別名		
サンプリング		分析
サンプラー: 25mmΦメンブランフィルター (AAWP02500・日本ミリポア(株)) サンプリング流量: 1.0L/min サンプリング時間: 480min 採気量: 480L 保存性: 抽出用混酸で抽出後の試料液(抽出液) は15日間までは常温で変化しないことを 確認 ブランク: 検出せず	分析方法: ICP-MS法 抽出: 抽出用混酸(水:硝酸:塩酸=4:1:3) 17mL :160°Cホットプレートで蒸発乾固直前ま で加熱、冷却後、希釈用酸(5%抽出用 混酸)で40mLに定容 総インジウムとして定量 機器: Agilent 7500 i RFパワー: 1400W RFマッチング: 1.7V キャリアーガス: アルゴン 1.0L/min 測定質量数(m/Z): 115 積分時間: 0.3sec(3回繰り返し) 検量線: 市販標準液(1000μg/mL)を希釈酸 (5%抽出用混酸)で調整 0~100ng/mLの範囲で直線 濃度計算: 干渉補正式を使用 定量法: 絶対検量線	
精度		
回収率 101% (99~103%) 定量下限(10σ) 0.07ng/mL(酸溶液の濃度) 0.000006mg/m ³ (採気量480L, 定容液量40mL) 検出下限(3σ) 0.02ng/mL(酸溶液の濃度) 0.000002mg/m ³ (採気量480L, 定容液量40mL)		
適用		
妨害		
リット参考 NIOSH Manual of Analytical Methods No.7301		

作成日平成20年2月29日

(参考 インジウム化合物の溶解性追加試験)

メンブランフィルターを入れた 200mL コニカルビーカーに、現場で実際に取り扱っているインジウム化合物を約 1mg および 2mg ずつ量り取った。これをリン化インジウムと同様の手順で前処理および分析し、溶解性を確認した。

その結果を以下に示す。

化合物	秤量値 (mg)	添加 In 量 (mg)	分析 In 量 (mg)	回収率 (%)		
	平均	平均	平均	平均	SD	RSD
A	1.158	0.093	0.094	102	5.8	5.7
	2.521	0.202	0.211	105	4.4	4.2
B	1.327	0.987	0.900	91	10.1	11.1
	2.116	1.574	1.527	97	3.2	3.3
C	1.094	0.753	0.804	107	4.4	4.1
	2.186	1.504	1.589	106	5.0	4.7

n=4

- A. インジウム, スズ, 銅, 銀 混合物 (インジウム含有率; 8%)
- B. IZO (インジウム含有率; 74.4%)
- C. 水酸化インジウム (インジウム含有率; 68.8%)

平均回収率は 91~107%の範囲となり、ほぼ全量が溶解・回収可能と考えられる。

カテコールの測定・分析法に関する検討結果
(2005年度における追加検討)

平成 21 年 10 月 8 日

測定・分析手法検討チーム

中央労働災害防止協会

1. はじめに

カテコールは特徴的な臭気のある、無色の結晶であり、用途として重合防止剤原料、医薬原料、香料合成原料、酸化抑制剤などに使用されている。空気や光にばく露されると茶色となる。2005年度にこの物質の測定・分析法に関する検討を行ったが、その際、脱着率及び保存性など、現実の測定に対応し得る結果を得る事が出来なかった。そこで今回、追加検討を行った。検討濃度は20 μ g/捕集管(10 μ g/mL)、200 μ g/捕集管(100 μ g/mL)付近とした。20 μ g/捕集管は、2mL脱着、10L捕集の場合に気中濃度として0.4ppm、240L捕集の場合に気中濃度として0.02ppmとなる。同様に200 μ g/捕集管は4.4ppm(10L)、0.2ppm(240L)となる。

2. 物理化学的性状

カテコールについて物理化学的性状を以下に示す。

表1 カテコールについて

CAS No.	120-80-9	
別名	1,2-ベンゼンジオール (1,2-Benzendiol) 1,2-ジヒドロキシベンゼン (1,2-Dihydroxybenzene) ピロカテコール (Pyrocatechol)	
構造式	C ₆ H ₄ (OH) ₂	
物性	比重	1.3
	分子量	110.12
	沸点	240-245°C
	融点	104-105°C
	蒸気圧	13hPa 昇華性あり
許容濃度等	OSHA	—
	NIOSH	5ppm(Skin)
	ACGIH	5ppm(Skin)

3. 捕集方法および分析方法について

OSHAのSampling Analytical Method PV2014(以下Method PV2014)ではGlass Fiber Filter付 XAD-7 (2層式) 捕集管を用い、水素炎イオン化型検出器 (FID)を用いたガスクロマトグラフで分析することとしている。この方法では、1 L/minの流量で100分間捕集をした場合、0.014ppmが検出下限であると報告されている。今回は作業環境測定として10分間の測定をした際と、個人ばく露で240分間(4時間)の測定をした場合を想定した。Method PV2014を参考に、SKC社製捕集管(Glass Fiber Filter/ XAD-7 (270/140mg) : 以下捕集管とする)を使用した固体捕集法を行い、捕集管から溶媒により脱着した後、分析はガスクロマトグラフ (FID) により行うこととした。実験条件を表2に示し、カテコールの分析チャートを図1に示した。

表2 ガスクロマトグラフ分析条件

ガスクロマトグラフ	Agilent GC6890 (FID)
カラム	DB-WAX 30m×0.53mm φ×1 μ m
カラム温度	100°C(1min)→15°C/min→220°C(8min)
キャリアーガス	ヘリウム : 4.66psi 5.01mL/min(41cm/sec)
注入法	パルスドスプリットレス パルス圧 10psi
注入口温度	225°C
検出器	250°C
注入量	2 μ L

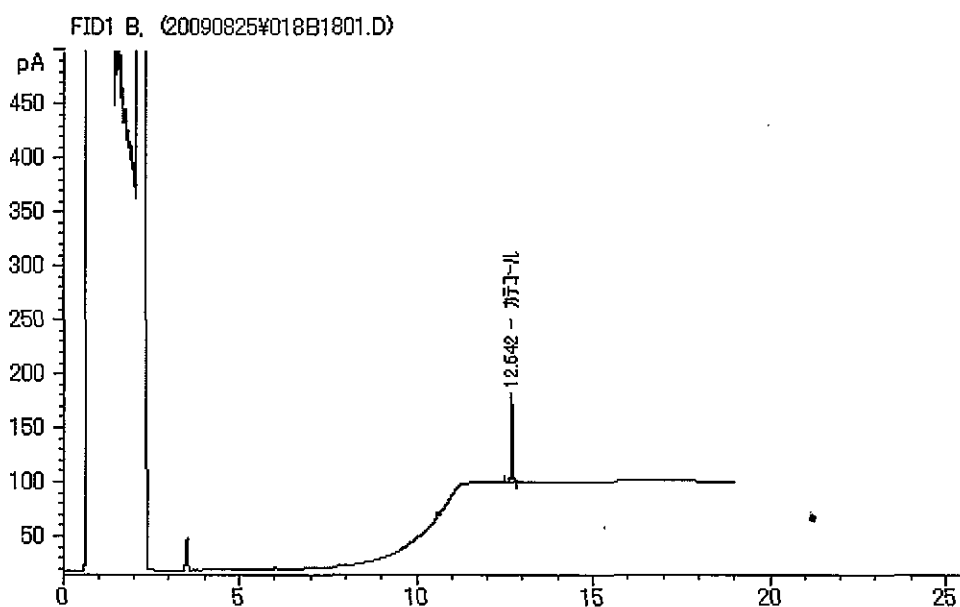


図1 カテコール(11.04 μ g/mL)の分析チャート

4. 異性体について

ヒドロキシ基の位置が異なる構造異性体としてヒドロキノン、レゾルシノールがあるため、表2の分析条件でカテコールのピークに重ならない事を確認した。

表2の分析条件による異性体のリテンションタイム (Rt)

カテコール : Rt12.6min

ヒドロキノン : Rt17.5min

レゾルシノール : Rt16.3min

5. 検量線の直線性について

メタノール（和光純薬：残留農薬用）に溶解したカテコール（和光純薬：特級）の濃度を 0~100.25 $\mu\text{g/mL}$ に調整し、表 2 の条件で分析したところ（2005 年時は 0.25mm Φ カラム使用）、表 3-1 及び、図 2-1 の様に良好な直線性が得られなかった（2005 年度検討）。そこで今回は溶解する溶媒をメタノールからアセトン（和光純薬：残留農薬用）に変更して同様に分析した。濃度範囲は 0~220.8 $\mu\text{g/mL}$ とした。表 3-2 及び図 2-2 の様に良好な直線性が得られた。

表 3-1 溶液濃度と検出エリア
(溶媒：メタノール)

溶液濃度 ($\mu\text{g/mL}$)	検出エリア (n=3)
0	0
10.03	32.0
50.13	350.9
100.25	1744.8

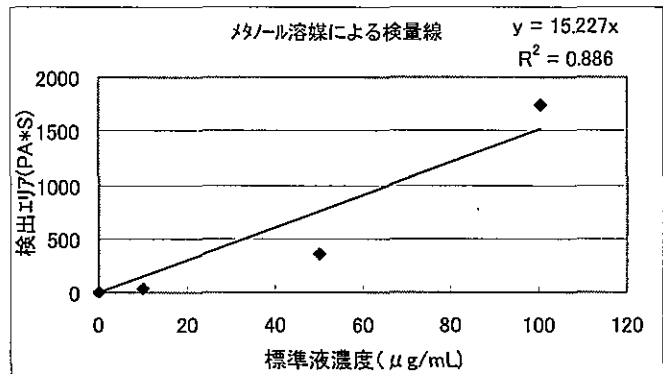


図 2-1 カテコールの検量線 (溶媒：メタノール)

表 3-2 溶媒濃度と検出エリア
(溶媒：アセトン)

溶液濃度 ($\mu\text{g/mL}$)	検出エリア (n=3)
0	0
1.10	24.2
11.04	275.7
55.2	1418.6
110.4	2844.3
220.8	5789.7

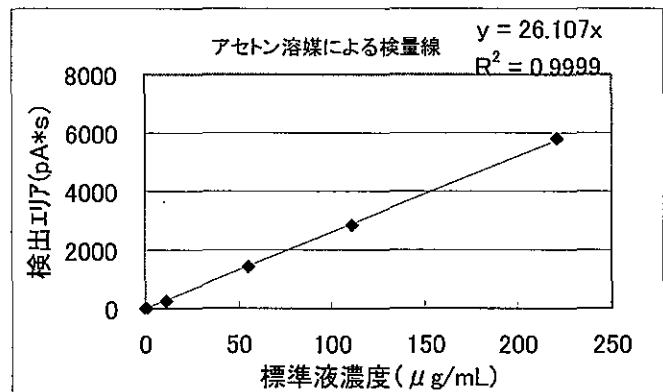


図 2-2 カテコールの検量線 (溶媒：アセトン)

6. 脱着溶媒の選定

2005 年度の検討時には捕集管におけるカテコールの脱着率は、直接添加法において 30.82% (溶媒：メタノール、検討濃度：50.13 $\mu\text{g/mL}$) と非常に低い結果であったため他溶媒 (アセトン、酢酸エチル) の使用を検討した。

脱着溶媒の選定に当たっては、捕集管を構成しているガラス管やガラスウール、プラグなどの部材の影響を除去し、捕集剤 (XAD-7) 自身の脱着率を確認するために、4 mL ガラスバイアルビンに捕集管の 1 層目の捕集剤のみを入れ、それに各溶媒で調整したカテコール標準液をマイクロシリンジ (10 μL ハミルトン社製) で添加した (標準液濃度：11040 $\mu\text{g/mL}$ 2 μL 添加量：22.03 μg 検討濃度：11.04 $\mu\text{g/mL}$)。そして直ちに密栓し、1 昼夜常温で捕集剤に十分に吸着させた後、各溶媒 2mL で脱着した。同時に 4mL ガラスバイアルビンに 2mL の各溶媒を入れ、標準液をマイクロシリンジで同様に添加したものを作成し、これを対照として分析を行い脱着率を算出した。その結果を表 4 に示した。脱着率は酢酸エチル、アセトン共に 90% 以上となり脱着溶媒として使用可能と判断された。そこ

で溶媒ピークの妨害やばらつきを考慮してアセトンを使用することとした。なお、メタノールは今回検討時においても前回同様、脱着率が低い結果となった。さらにメタノールでは、分析値は対照（標準液）であっても9.4c.v.%とばらつき、感度も低く、検量線も直線性が得られなかったことから、捕集剤-脱着溶媒の組み合わせの問題と共に、メタノールを使用することによるガスクロマトグラフ分析上の問題があることが示唆された。

表4 脱着溶媒の種類による捕集材の脱着率

添加量:22.08 μ g 溶媒量:2mL		酢酸エチル		アセトン		メタノール	
脱着液	捕集材(n=3)	対照(n=3)	捕集材(n=3)	対照(n=3)	捕集材(n=3)	対照(n=3)	
分析エリア(PA*s)	262.9	266.9	255.9	277.4	192.9	441.8	
c.v.(%)	3.2	2.2	0.9	2.5	9.3	9.4	
脱着率(%)		98.5		92.2		43.7	

7. 脱着率の検討

脱着率の検討は、捕集管に標準液を直接添加する直接添加法により行った。アセトンで調整した標準液をマイクロシリンジ(ハミルトン社製 10 μ L)で22.08 μ g、203.64 μ g(検討濃度:11.04 μ g/mL、101.82 μ g/mL)となるように捕集管1層目の捕集剤部分に添加した。なお、カテコールは添加後に捕集剤に十分吸着させるため、短時間の通気は行わず、室温で1昼夜保管した(OSHA PV2014による方法を採用)。捕集管は1濃度について3本添加し、密閉して1昼夜常温で保管した。その後、アセトン2mLで60分間静置して脱着を行い、同時に捕集管に添加した標準液をマイクロシリンジで2mLのアセトン溶媒に添加したものを作成し、これを対照として分析を行った。その結果を表5に示した。カテコールは保管している間に捕集管全体に拡散したと推察され、各部分から検出された。全体から検出された量を合計して脱着率を算出すると平均して90.8%の脱着率が得られた。

表5 捕集管のアセトンによる脱着率

検討濃度:11.04 μ g/mL (添加量:22.08 μ g 溶媒量:2mL)				
捕集管	フィルター脱着率(%)	1層目脱着率(%)	2層目脱着率(%)	合計(%)
1	2.1	81.6	9.4	93.1
2	2.1	77.9	8.8	88.8
3	2.1	95.1	10.6	107.8
平均	2.1	84.9	9.6	96.6

検討濃度:101.82 μ g/mL (添加量:203.64 μ g 溶媒量:2mL)

捕集管	フィルター脱着率(%)	1層目脱着率(%)	2層目脱着率(%)	合計(%)
1	0.3	79.7	1.1	81.1
2	0.2	84.6	1.8	86.6
3	0.2	85.3	1.7	87.2
平均	0.2	83.1	1.5	85.0

8. 脱着に要する時間について

十分な脱着が行われるために要する時間を確認した。捕集管1層目の捕集材に 203.64 μg を添加し、1 昼夜保管後、4mL のバイアルビンに 1 層目の捕集材を移し、脱着溶媒 2mL を加えた。そして時間経過ごとにマイクロシリンジで 1 μL はかり取り、ガスクロマトグラフに手動で導入した。脱着時間におけるカテコールの検出エリアの推移を図 3 に示した。捕集管①、②は通常の脱着操作をしたもの（同様のもの）、③は脱着時に 15 分間の超音波処理を行ってから静置したものである。どの捕集管も概ね 60 分の脱着時間を要し、超音波処理の必要性もない事が確認された。ただし、脱着溶媒を捕集材に添加しただけでは多数の気泡が捕集材粒子の周りに付着する。静かに十分に振とうし、脱着時間中は何度か攪拌し気泡が発生しない事を確認しておくことが必要である。

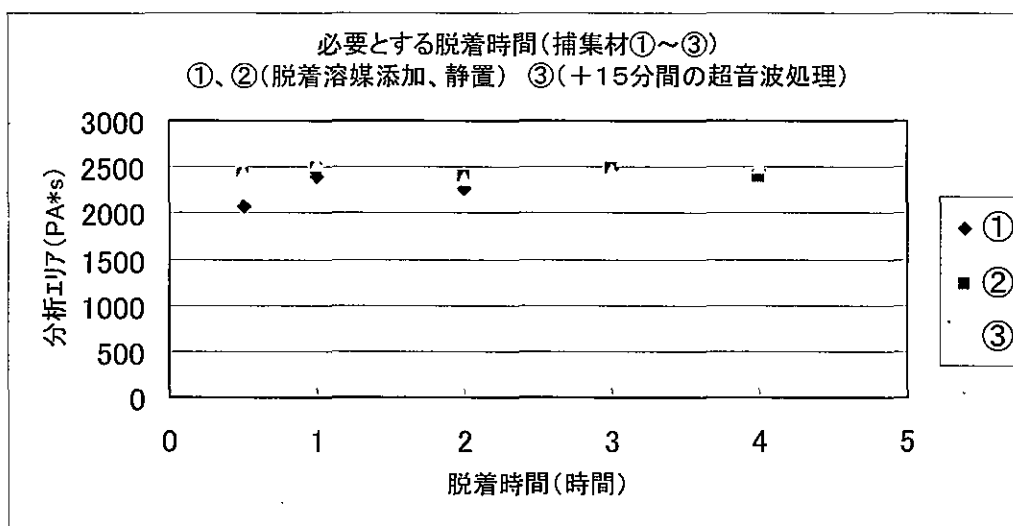


図 3 脱着時間（経過時間）に対する分析エリア

9. 保存性について

保存性の検討について直接添加法により行った。アセトンで調整した標準液をマイクロシリンジで 22.08 μg 、203.64 μg （2 濃度設定）となるように、捕集管 1 層目の捕集剤に添加し、常温で 1 昼夜保管し、十分に捕集剤に吸着させた。保管サンプルは 1 濃度について 3 本作成し、1（添加翌日ー常温保管）、3、10 日後に脱着して分析を行った。脱着を行うまでは 1 日後以外は冷蔵庫（4°C）に保存した。結果を表 6 及び図 4 に示した。保管後の回収率は脱着率とほぼ同値であり、保存による損失がない事が確認された。

表 6 捕集管に添加したカテコールの保存性検討結果

経過日数(日)	Filter	回収率(%) n=3					
		22.08 $\mu\text{g}/\text{mL}$			203.64 $\mu\text{g}/\text{mL}$		
		1層目	2層目	Filter	1層目	2層目	
1	2.1	84.9	9.6	0.2	85.0	1.7	
3	5.6	85.0	10.3	0.2	90.2	1.2	
10	6.0	86.6	10.2	0.1	87.2	2.0	
平均	4.6	85.5	10.0	0.2	87.4	1.6	

捕集管回収率平均: 94.6%

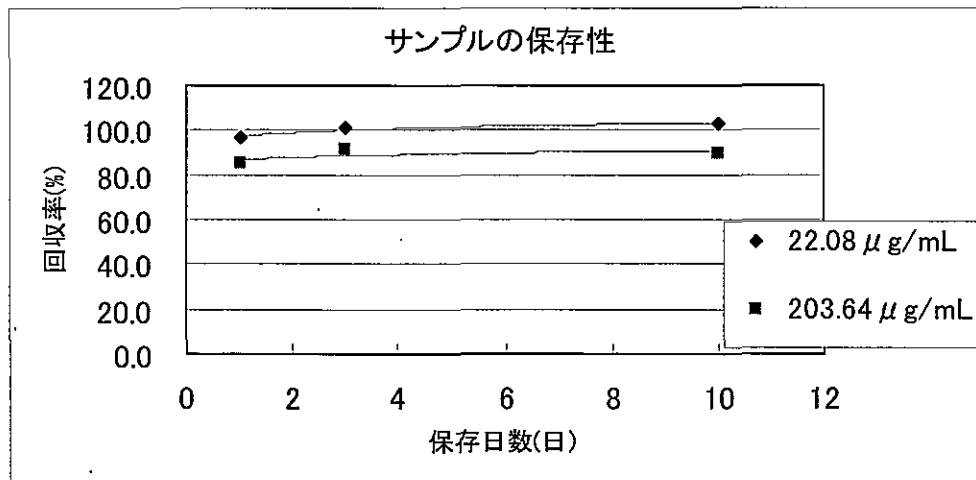


図3 捕集管に添加したカテコールの保存性 (Filter+1層目+2層目)

10. 通気試験における回収率について

環境気中で捕集をする際、カテコール(粒子)はまず捕集管1層目の Glass Fiber Filter に捕集される。そこでマイクロシリンジでカテコール標準液を Filter 上に添加し (添加量 22.08 μg、203.64 μg)、1 L/min のサンプリング速度で通気を行った。なお、Filter を押さえているプラスチック性のプラグに付着しないように注意した。通気時間はカテコールの揮散性を考慮し、作業環境測定を想定した 10 分間、個人ばく露を想定した 240 分間とした。通気には SKC 社製の AirChek2000 を使用した。その後捕集管の Filter 及び 1 層目と 2 層目の捕集剤を取り出し、それぞれ 2m L アセトンで脱着し、同時にアセトン溶媒 2m L に捕集管に添加したのと同じ標準液をマイクロシリンジで添加した対照と共に分析し、その回収率を比較した。その結果を表 7 に示した。Filter 上の回収率にはばらつきがあり、グラスファイバー上の捕集は不安定な事を示している。また少ないながらもカテコールは 2 層目からも検出された。但し全体の量から回収率を算出するとアセトンにおける脱着率とほぼ一致することから捕集に使用できると考える。その際には全ての部分を分析する必要がある。

表6 通気試験における回収率 (%) (通気時条件: 22.5-24.0°C 39.9-43.5%(R.H.))

添加量: 22.08 g 通気流量: 1L/min ×10min

捕集管	フィルター回収率(%)	1層目回収率(%)	2層目回収率(%)	合計(%)
1	18.3	51.5	14.7	84.5
2	11.2	74.5	10.0	95.6
3	8.2	76.6	9.4	94.2
4	20.1	59.5	7.6	87.2
5	38.2	34.0	9.1	81.3
平均	19.2	59.2	10.2	88.6

添加量: 203.64 g 通気流量: 1L/min ×10min

捕集管	フィルター回収率(%)	1層目回収率(%)	2層目回収率(%)	合計(%)
1	60.0	22.9	1.9	84.8
2	25.5	69.8	1.3	96.7
3	26.9	66.6	1.2	94.7
4	56.9	38.6	1.1	96.6
5	36.9	58.4	1.3	96.6
平均	41.2	51.3	1.4	93.9

添加量: 22.08 g 通気流量: 1L/min ×240min

捕集管	フィルター回収率(%)	1層目回収率(%)	2層目回収率(%)	合計(%)
1	6.4	86.6	11.0	104.0
2	4.7	88.2	8.7	101.6
3	3.8	93.2	7.8	104.8
4	4.6	90.5	7.1	102.2
5	3.4	99.9	6.9	110.3
平均	4.6	91.7	8.3	104.6

添加量 203.64 μg 通気流量: 1L/min ×240min

捕集管	フィルター回収率(%)	1層目回収率(%)	2層目回収率(%)	合計(%)
1	0.7	91.5	1.7	93.9
2	0.6	90.1	1.2	91.8
3	0.3	88.9	0.8	90.0
4	2.0	80.6	0.8	83.5
5	0.4	87.8	0.7	88.9
平均	0.8	87.8	1.0	89.6

回収率平均: 94.2%

1.1. 定量下限について

濃度が $11.04 \mu\text{g/mL}$ の標準溶液を繰返し 5 回分析し、その結果の標準偏差の 10 倍を定量下限として計算すると $1.451 \mu\text{g/mL}$ となった。この値を使って 1L/min で 10 分間測定したと仮定し、脱着溶媒量を 2mL 、脱着率 90.8% として気中濃度を計算すると定量下限は 0.071ppm となる。

個人ばく露濃度測定を $1\text{L/min} \times 240$ 分間で実施すると、定量下限は 0.0030ppm となる。

なお、検出下限は標準偏差の 3 倍とし、 $1.45 \mu\text{g/mL}$ となった(表 7)。

表 7 定量下限の検討結果

分析回数	ピーク面積	ピーク面積平均	ピーク面積標準偏差 (σ)	定量下限濃度
1 回目	273.5	275.7	3.784	1.45($\mu\text{g/mL}$) 0.071ppm (10L) 0.0030ppm(240L)
2 回目	278.2			
3 回目	272.6			
4 回目	281.2			
5 回目	273.1			

1.2. まとめ

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。

1.3. 担当機関

中央労働災害防止協会 労働衛生調査分析センター

(別紙)

カテコール標準測定分析法(21年度再検討)

構造式: $C_6H_4(OH)_2$	分子量:110.12	CASNo.: 120-80-9
許容濃度等: OSHA — NIOSH 5ppm (Skin) ACGIH 5ppm (Skin)	物性等 比重: 1.3 MP: 104-105°C BP: 240-245°C VP: 13hPa(118°C) 昇華性あり	
別名 1,2-ベンゼンジオール (1,2-Benzendiol) ピロカテコール (Pyrocatechol)	1,2-ジヒドロキシベンゼン (1,2-Dihydroxybenzene)	
サンプリング		分析
<p>サンプラー: XAD-7 捕集管(SKC 社) (Glass Fiber Filter /XAD-7 270/140mg)</p> <p>サンプリング流量: 1.0 L/min (定点、個人ばく露)</p> <p>サンプリング時間: 10min(定点) 240min(個人ばく露)</p> <p>採気量: 10L(定点) 240L(個人ばく露)</p> <p>保存性: 冷蔵(4°C)10日間保存において減衰せず</p> <p>ブランク: 検出せず</p>		<p>分析方法: ガスクロマトグラフ-FID 分析法</p> <p>脱着: アセトン 2mL 60min 静置 (気泡発生、時々振とう) フィルター、1層、2層全てをそれぞれ 2mL で 脱着のこと。</p> <p>機器: AgilentGC6890 (FID)</p> <p>カラム: DB-WAX 30m×0.53mm×1μm</p> <p>温度-注入口 225°C 検出器 250°C</p> <p>昇温:100°C (1min) →15°C/min→220°C (8min)</p> <p>注入法: パルスレス スプリットレス パルス圧 (10psi)</p> <p>試料液導入量: 2μL</p> <p>キャリアガス: He 5.01mL/min ヘッド圧 4.66psi</p> <p>メイクアップ: N₂</p> <p>検量線: 絶対検量線法 (アセトンで調整)</p> <p>0 μg/mL 1.10 μg/mL 11.04 μg/mL 55.2 μg/mL 110.4 μg/mL 220.8 μg/mL</p> <p>分析時のリテンションタイム (異性体など)</p> <p>○ カテコール: 12.6min ○ ヒドロキノン: 17.5min ○ レゾルシノール: 16.3min</p>
精度		
<p>脱着率</p> <p>直接添加法 アセトン 2mL 脱着</p> <p>添加量 22.08 μg (10L サンプリング -0.4ppm 相当) (240L サンプリング -0.02ppm 相当)</p> <p>203.64 μg (10L サンプリング -4.4ppm 相当) (240L サンプリング -0.2ppm 相当)</p> <p>平均脱着率 90.8%</p> <p>通気試験における回収率</p> <p>1.0L/min×10分間、240分間</p> <p>添加量 22.08 μg、203.64 μg</p> <p>平均回収率 94.2%</p> <p>定量下限 (10σ)</p> <p>11.04 μg/mL の標準液繰り返し 5 回分析</p> <p>10σ を定量下限とすると 1.45 μg/mL</p> <p>0.071ppm (10L サンプリングとして)</p> <p>0.0030ppm (240L サンプリングとして)</p>		
適用		
妨害		
参考: OSHA Sampling Analytical Method PV2014		

フェニルヒドラジンの測定・分析法に関する検討結果

(インピンジャー捕集・HPLC分析)

平成21年10月28日

平成22年2月28日(追加)

測定・分析手法検討チーム

中央労働災害防止協会

1. 目的

フェニルヒドラジンの ACGIH の TLV は 0.1ppm、OSHA の PEL は 5ppm 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なった。

2. フェニルヒドラジンについて

検討の対象であるフェニルヒドラジンの物理的性質を表-1 に示した。また、図-1 にフェニルヒドラジンの構造を示した。

表-1 フェニルヒドラジンについて (ICSC より抜粋)

物理的性質	
CAS 番号	100-63-0
沸点	243.5°C
融点	19.5°C
比重(水=1)	1.1
蒸気圧	14.5kPa (20°C)
分子量	108.1

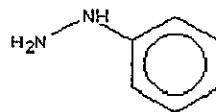


図-1. フェニルヒドラジンの構造式

フェニルヒドラジンは、染料、医薬、医薬中間体、合成中間体、糖・アルデヒド・ケトンの検出用試薬、金属沈殿用分析などに使用され、日本においてはフェニルヒドラジン自体としては1社(住友化学)が製造している(15509の化学商品、化学工業日報社)。

物性としては、ヒドラジン、N,N-ジメチルヒドラジンに比べ、活性な芳香族アミノ基を有しているため反応性に富み、酸化され易い特徴を有している(和光純薬工業 MSDS より)。

3. 捕集法・分析法について

フェニルヒドラジンの捕集法・分析法については、以下のものが公開されている。

表-2. 公開されているフェニルヒドラジン関連の捕集法・分析法

対象物質	方法名	対象媒体	捕集法	分析法	感度
フェニルヒドラジン	NIOSH 3518	空気	ミゼットイペンジャー	リン酸モリブデン錯体 比色法	1.1-11ppm(100L)
フェニルヒドラジン N,N-ジメチルヒドラジン	環境省 1984年化学 物質分析法 開発調査報 告書	河川水	抽出	カルブール誘導体化 GC/MS	?
ヒドラジン	NIOSH 3503	空気	バブラー(0.1N塩酸)	ベンズアルデヒド誘導体化 比色法	0.07-3ppm(91L)
ヒドラジン	OSHA 108	空気	硫酸含浸2段フィルター	ベンズアルデヒド誘導体化 HPLC/UV	0.000058ppm(240L)
ヒドラジン	OSHA 20	空気	硫酸含浸Gas Chrom R	ベンズアルデヒド誘導体化 HPLC/UV	0.0012ppm(20L)

表-2 に示したように、ヒドラジンについては OSHA method 108 により、高感度の捕集・分析法が開発されているが、N,N-ジメチルヒドラジン及びフェニルヒドラジンについては、TLV の 1/100 程度の感度を有する捕集・分析法は開発されていないと言える。N,N-ジメチルヒドラジンについては、捕集は OSHA method 108 で行い誘導体化は上記の河川水の方法を応用し、良好な結果(ヒドラジン及びN,N-ジメチ

ルヒドラジンの同時分析について)を得たが、フェニルヒドラジンについてはその反応性のため安定的な結果を得られなかった。

4. 検討内容

今回は NIOSH method 3518 (0.1M 塩酸 15mL を用いたミジェットインピンジャー捕集—比色法)を参考に、フルフラール誘導体化に硫酸を用いることを考慮し、0.1M 硫酸 15mL を用いたミジェットインピンジャー捕集—HPLC 分析について検討を行った。

5. 試薬

今回の検討で使用した試薬は以下の通りである。

- ① フェニルヒドラジン：和光純薬工業製、特級、99%、比重 1.094.
- ② フルフラール：東京化成工業製、特級、98.0%.
- ③ 硫酸：関東化学製、精密分析用、97%.
- ④ 酢酸ナトリウム 3 水和物：和光純薬工業製、特級、99.0%.
- ⑤ ノルマルヘキサン：和光純薬工業製、HPLC 用、96%.
- ⑥ イソプロピルアルコール：和光純薬工業製、HPLC 用、99.7%.
- ⑦ アセトニトリル：和光純薬工業製、HPLC 用、99.8%.
- ⑧ 水：超純水.

6. 分析

6-1. 誘導体化条件

捕集液は 0.1M 硫酸であることを考慮し、使用液量は試料液 3mL、誘導体化試薬液量 1.5mL とし、誘導体化試薬 (4%フルフラール+酢酸ナトリウム) の最適濃度を、酢酸ナトリウム濃度 0.2M、0.4M および 0.6M について検討したところ、0.6M 酢酸ナトリウム溶液に 4%フルフラールを調整したものが最も高いレスポンスを与えることから、誘導体化は (4%フルフラール+0.6M 酢酸ナトリウム) 水溶液とした。誘導体は水系溶媒中では安定ではないため、ノルマルヘキサン 1.5mL により抽出を行った。なお、誘導体化時間は参考文献 (昭和 59 年度化学物質分析法開発調査報告書・環境庁環境保健部保健調査室) に従い 2 時間とした。

6-2. 分離分析条件

フェニルヒドラジンのフルフラール誘導体フルアルデヒトフェニルヒドラゾン (図-2、CAS. No. 2216-75-3) はシス体、トランス体が存在するが、NIST (National Institute of Standards Technology, U.S.A.) のマスライブラリーでは異性体の区別はなく 1 つのマススペクトルのデータのみが公開されている。GC/MS においても分離挙動、感度を調べたが HPLC のそれら以下であったので、今回は抽出溶媒がノルマルヘキサンであることから、順相 HPLC 分析により検討を行なった。

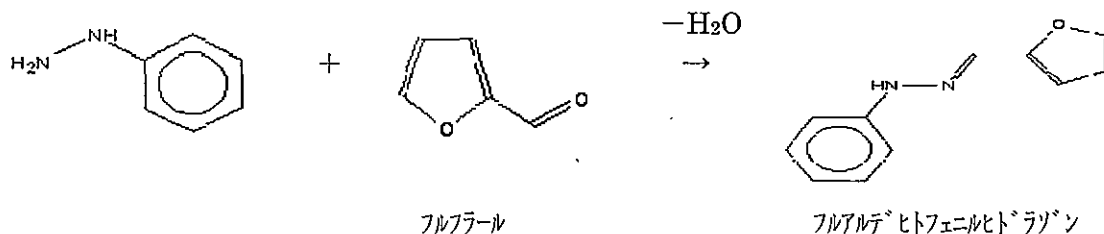


図-2. フルフラールとの誘導体化反応

6-3. 検量線

0.1M 硫酸にフェニルヒドラジン 100 μ L を溶解し、これを標準原液 1083 μ g/mL とした。これを順次 0.1M 硫酸で希釈し、0、1.08、2.71、5.42、10.8、27.1、54.2、81.2、および 108.3 μ g/mL の標準溶液を調整した。それぞれの 3mL をスクリーキャップ付 10mL 試験管に取り、4%フルフラ

ールー0.6M 酢酸ナトリウム水溶液 1.5mL を加え密栓して 2 時間放置した。その後、1.5mL のノルマルヘキサンを加え液々分配、次いで 3000r.p.m. で 10 分間遠心分離を行った。上澄みのノルマルヘキサン相を分取し分析に供した。

6-4. 保存性

0.1M 硫酸に溶解したフェニルヒドラジン 2.708、10.83 および 27.08 ($\mu\text{g/mL}$) の溶液 15mL をそれぞれ 5 サンプル、インピンジャーに入れ、1.0L/min. で 30 分空気を捕集した後遮光冷蔵保存し、0 日目、1 日目、3 日目、5 日目、7 日目に分析し、採気しない時の濃度を 100 としその変化を百分率で調べた。(最低濃度を 2.708 ($\mu\text{g/mL}$) としたのは、7-2 および 7-3 に示すように誘導体の異性体微量成分の推移も調べるためである。)

7. 結果

7-1. HPLC 分析条件

通常順相分析に用いられる溶媒ノルマルヘキサン-イソプロピルアルコール、酢酸エチル-イソプロピルアルコールの組み合わせを用いて、シリカゲルカラムで分離挙動と感度を検討した。最終的には試薬成分と誘導体との分離が最も重要な因子であった。分析装置および分析条件は表-3 に示す。図-3 および 4 に標準溶液濃度 0 および 10.83 ($\mu\text{g/mL}$) のクロマトグラムの一例をそれぞれ示す。図中 PH-1 および PH-2 とあるのは、それぞれ誘導体の微量成分および主成分を示す。また、標準溶液 10.83 ($\mu\text{g/mL}$) を分析した際の PH-1 および PH-2 のオンライン UV スペクトルをそれぞれ図-5 および 6 に示す。

表-3. 分析装置と分析条件

分析機器	Agilent Technology製 高速液体クロマトグラフ 1100シリーズ
検出器	DAD検出器
検出波長	340nm (bandpass 20nm)
カラム	Agilent Technology製 ZORBAX Rx-SIL ($5\mu\text{m}$) 4.6mm (i.d.) x 25cm (length)
カラム温度	40°C
移動相	n-Hexane / isopropyl alcohol =99 / 1 (v/v%)
流量	1.0 mL/min.
試料注入量	5 μL

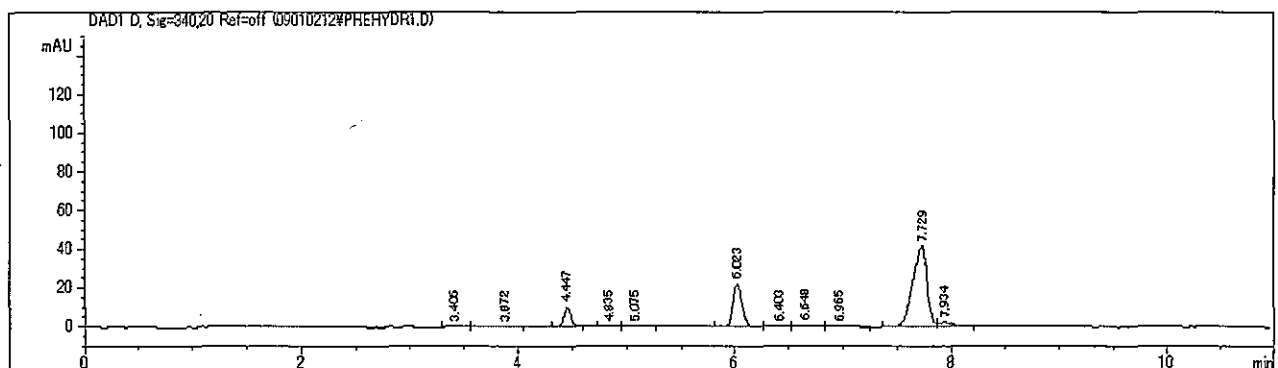


図-1. 標準溶液 0 ($\mu\text{g/mL}$) (試薬ブランク) のクロマトグラムの一例

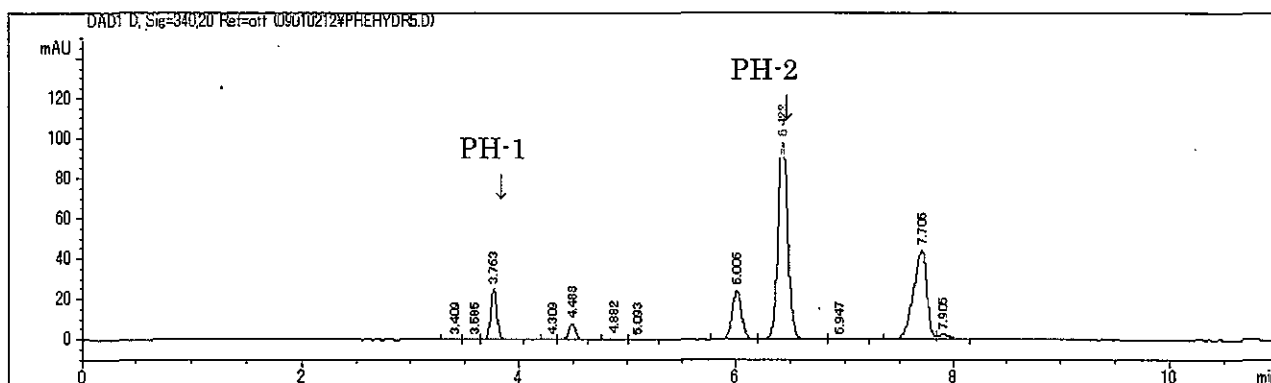


図-4. 標準溶液 10.83 ($\mu\text{g/mL}$) のクロマトグラムの一例

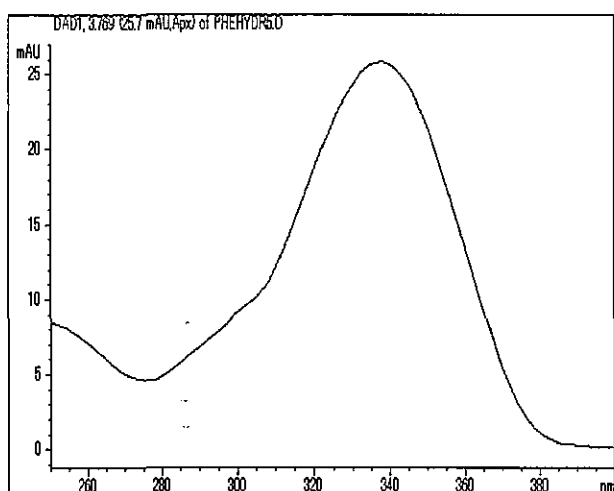


図-5. PH-1 のオンライン吸収スペクトル

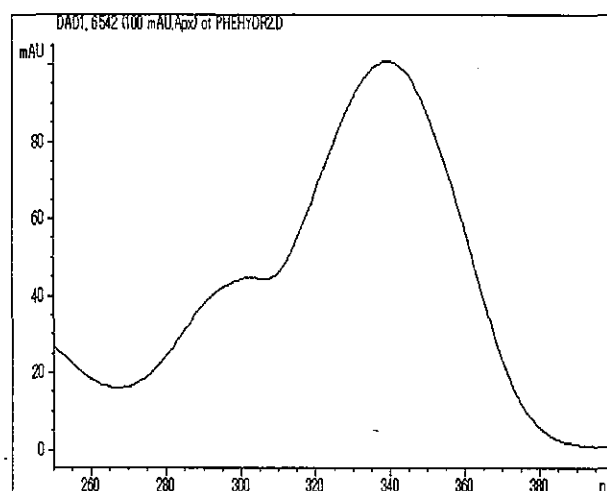


図-6. PH-2 のオンライン吸収スペクトル

7-2. 検量線

図-7に検量線の一例を示す。異性体の判別は出来ないが、いずれもこの濃度範囲で直線性が確認された(フェニルヒドラジン 108.3 ($\mu\text{g/mL}$) では主成分 (FH-2) は直線から外れるのが確認された)。このことからこの濃度範囲では異性体の組成比は一定であり、傾きの比からその比は 0.13 : 0.87 と算出された。この値を仕込み濃度に乗じて、補正したのが図-8の検量線である。シス体とトランス体の組成比は、異なる5日間の分析で微量成分が 12.32%、12.99%、12.45%、12.41%、13.02%と平均 12.6% (標準偏差 0.3、変動係数 2.7%)、主成分が 87.66%、87.01%、87.55%、87.59%、86.98%と平均 87.4% (標準偏差 0.3、変動係数 0.4%) と実験誤差内で一定、即ち同じ感度を有することが分かる。

以上から、定量は主成分について行い、その値にファクター (1/0.87) を乗ずれば良いことが分かる。

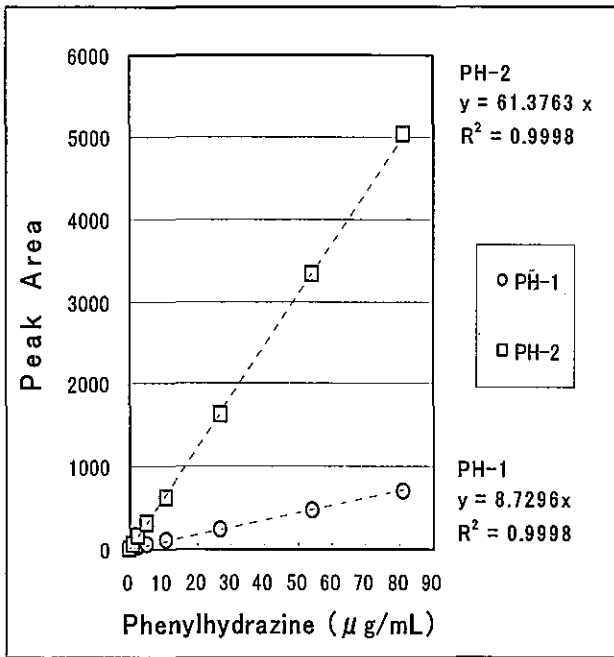


図-7. フェニルヒドラジンの検量線

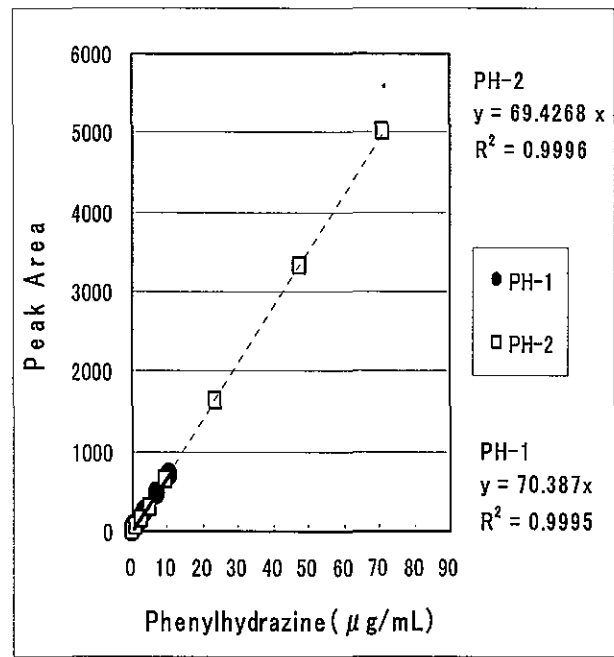


図-8. フェニルヒドラジンの補正検量線

7-3. 保存性

表-3 および図-7 に保存性の結果を示す。今回のデータは、補正検量線で成分毎に分析した結果を示した。いずれの濃度においても、遮光冷蔵保存で7日目までは86%以上と良好であった。

表-4. 保存性試験結果

濃度		仕込み日	採気後直後	1日後	3日後	5日後	7日後
2.708 (μg/mL)	N=	-	5	5	5	5	5
	average	100(%)	93.88	89.16	91.47	86.09	88.96
	s.d.	-	1.18	1.35	1.9	1.61	2.05
	c.v.(%)	-	1.25	1.51	2.07	1.87	2.31
10.83 (μg/mL)	N=	-	5	5	5	5	5
	average	100(%)	104.0	99.96	99.42	97.59	100.7
	s.d.	-	0.73	2.08	2.92	1.47	1.02
	c.v.(%)	-	0.71	2.08	2.94	1.50	1.01
27.08 (μg/mL)	N=	-	5	5	5	5	4
	average	100(%)	107.5	102.4	103.1	100.6	103.3
	s.d.	-	0.66	0.35	0.47	1.19	1.4
	c.v.(%)	-	0.61	0.34	0.45	1.18	1.36

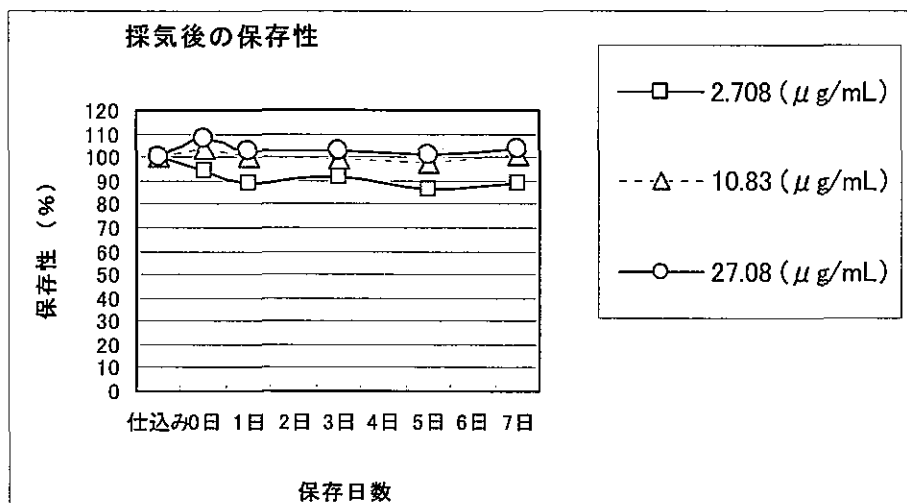


図-9. 保存性

7-4. 定量下限

検量線の最小濃度 2 点 1.083 および 2.708 ($\mu\text{g/mL}$) についてそれぞれ 10 点誘導体化を行ない、繰り返し分析を行なった。その結果を表-4 に示す。主成分 FH-2 を用いて定量下限を算出した。いずれの濃度でも同程度の値が得られた。分析感度的には十分な定量下限濃度であるが、インピンジャー捕集による捕集液量 15mL が大きな要因となり、最終的な気中濃度では 1 L/min、30 分採気で ACGIH-TLV (TWA) 0.1ppm の 1/6 (0.016ppm)、90 分で 1/19 (0.005ppm) となった。

表-5. 定量下限

PH-2	1.083($\mu\text{g/mL}$)	2.708($\mu\text{g/mL}$)	Factor
	Area	Area	
1	48.30	136.82	
2	49.26	139.44	
3	49.98	138.94	
4	51.80	140.26	
5	52.82	138.06	
6	50.27	135.94	
7	50.29	137.75	
8	50.50	138.44	
9	52.24	138.86	
10	53.76	134.28	
average	50.92	137.88	
s.d.	1.69	1.78	
3xs.d.	5.07	5.34	
($\mu\text{g/mL}$)	0.07	0.09	x(1/0.87)
(μg)	0.55	0.69	x(1.5x(15/3)x1/0.87)
10xs.d.	16.90	17.76	
($\mu\text{g/mL}$)	0.28	0.30	x(1/0.87)
(μg)	2.10	2.28	x(1.5x(15/3)x1/0.87)

1.5mL抽出

定量下限(1.083 $\mu\text{g/mL}$ で算出)

1L/minで30分採気の場合

$$(2.10(\mu\text{g})/1000)/((1.0 \times 30\text{min})/(1000)) \times 24.47/108.14 = 0.016\text{ppm}$$

7-5. 追加検討

7-5-1.

前回の検討時、フェニルヒドラジン誘導体を逆相系で分析した検量線の傾きが $5\mu\text{L}$ 注入換算で約 110(area $\cdot\text{mL}/\mu\text{g}$)で、今回が約 85(area $\cdot\text{mL}/\mu\text{g}$)であったことから分析感度そのものは逆相系の方が高いと推定される。更に感度上昇を図るため、試料液量 6mL、誘導体化試薬液量 3mL で誘導体化後ノルマルヘキサン 3mL で液々分配を行いその 2.4mL を分取し、 35°C 以下の温浴中で窒素気流下濃縮乾固した後、逆相系 HPLC 分析の溶媒-アセトニトリル-0.5mL に溶媒置換して分析を行なった。その際の分析条件を表-6、クロマトグラムを図-10(a)および (b) にそれぞれ示す。

表-6. 逆相 HPLC 分析での分析条件

分析機器	高速液体クロマトグラフ Agilent社製1100シリーズ
検出器	フोटダイオードアレイ検出器
カラム	TSK-gel ODS-100S 2.0mm(i.d.)x25cm(L)(5 μm) (東ソー社製)
移動相	水/アセトニトリル=55/45(v/v%)
流量	0.2mL/min
試料注入量	5. μL
検出器波長	フェニルヒドラジン 340 nm
	N,N-ジメチルヒドラジン 300 nm
	ヒドラジン 335 nm
bandpass	20 nm

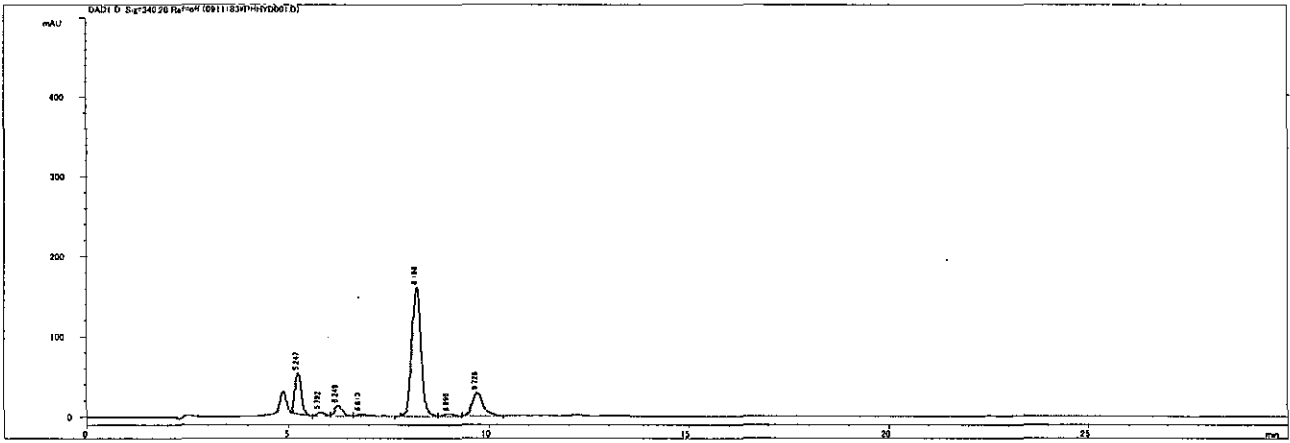


図-10 (a) 標準溶液 0 μg/ml (試薬ブランク) のクロマトグラム

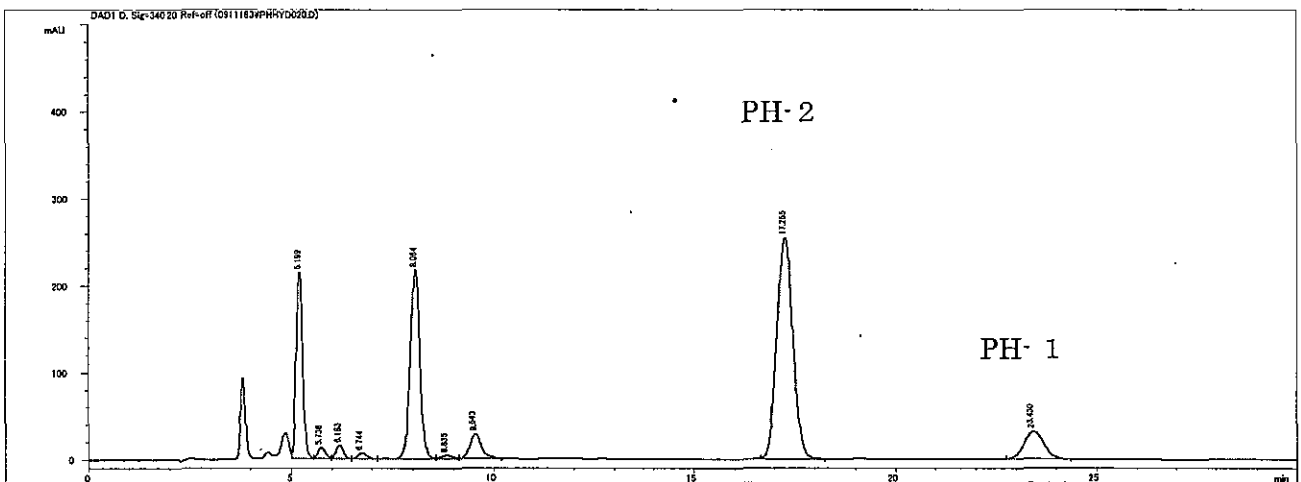


図-10 (b) 標準溶液 10.83 μg/mL のクロマトグラム

また、図-11 (a) および (b) に、その際のオンライン UV スペクトルをそれぞれ示す。

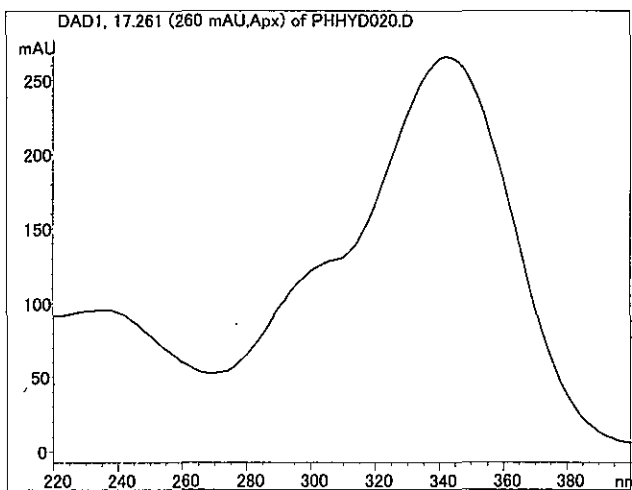


図-11 (a) PH-2 のオンライン吸収スペクトル

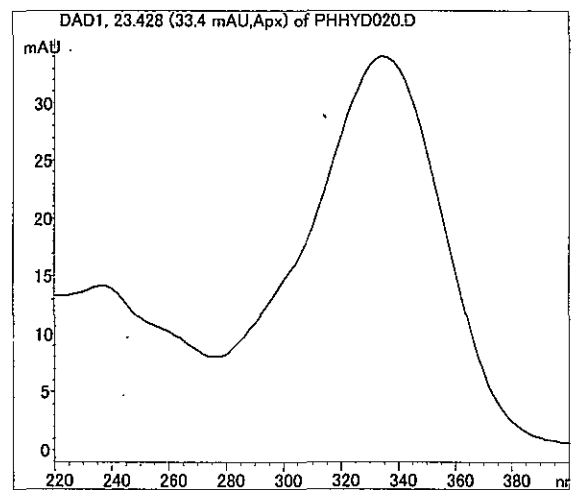


図-11 (b) PH-1 のオンライン吸収スペクトル

検量線についても、7-2. で示したのと同様にして、図-12 (a) 及び (b) にそれぞれ示す。

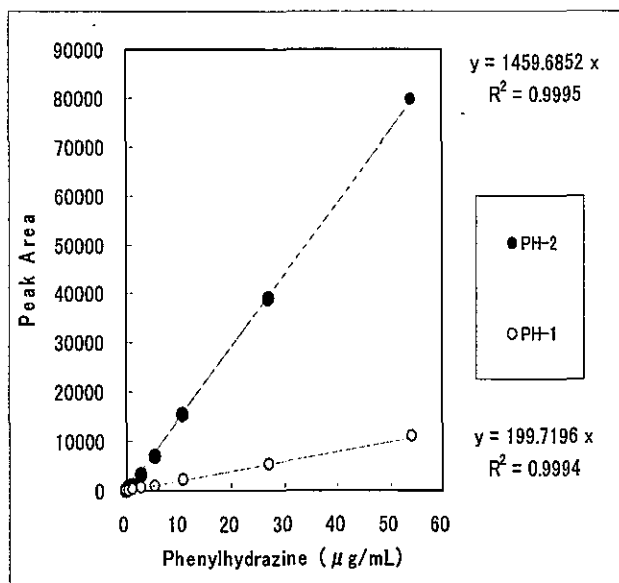


図-12(a) フェニルヒドラジンの検量線 (逆相)

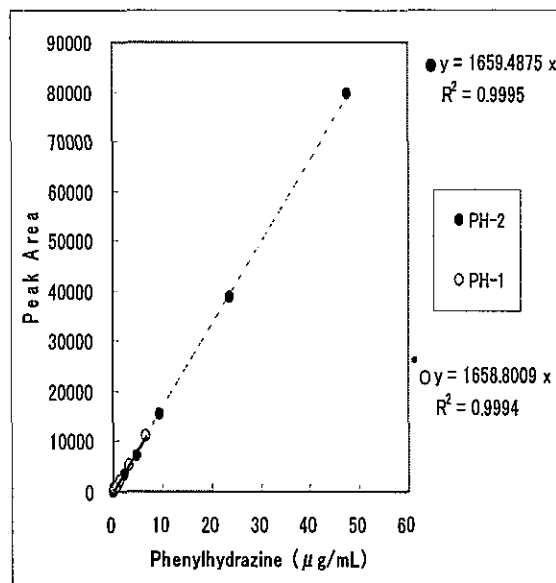


図-12(b) フェニルヒドラジンの補正検量線 (逆相)

検量線の傾きから、濃縮の効果 4.8 倍 (抽出液 2.4mL を 0.5mL に濃縮)、及び順相から逆相に条件変更したことにより、定量下限比で約 10 倍の感度アップとなった。また、主成分 (PH-2) と微量成分 (PH-1) の傾きの比は、88.0 : 12.0 となり、順相系分析と濃縮・逆相分析ではその成分組成差は 1% 以内であった。

以上から、濃縮-逆相分析の方がやや煩雑ではあるが、より高感度測定が可能であることが分かった。表-7 に定量下限濃度を示した。

表-7. 濃縮-逆相分析での定量下限

0.542 µg/mL	PH-2	PH-1	Factor
	Area	Area	
0.5-1	487.92	83.94	
0.5-2	519.66	83.33	
0.5-3	500.15	78.10	
0.5-4	459.16	76.79	
0.5-5	487.24	78.32	
average	490.83	80.10	
s.d.	22.04	3.29	
c.v.(%)	4.49	4.11	
3xs.d.	66.11		
3xs.d.(µg/mL)	0.045		x1/0.8796
3xs.d.(µg)	0.07		x0.5x(3/2.4)x(15/6)x1/0.8796
10xs.d.	220.36		
10xs.d.(µg/mL)	0.151		1/0.8796
10xs.d.(µg)	0.236		x0.5x(3/2.4)x(15/6)x1/0.8796

定量下限 (1L/min.x30分)
 $(0.236/1000)/(1.0 \times 30/1000) \times 24.47/108.14$
 $= 0.0018(\text{ppm})$

8. まとめ

別紙に、フェニルヒドラジンの測定・分析法として、インピンジャー捕集-フルフラール誘導体化-抽出-濃縮-逆相分析でのマニュアルを纏めた。なお、インピンジャー捕集であるので、空気吸引による捕集液の損失を考慮し、最大限の採気量を 120L とした。

9. 担当機関

中央労働災害防止協会 労働衛生調査分析センター

フェニルヒドラジン標準測定分析法

構造式 C ₆ H ₅ NHNH ₂		CAS No.: 100-63-0
許容濃度等 : ACGIH TLV : 0.1ppm OSHA PEL : 5ppm NIOSH C : 0.14ppm/120min.		物性等 分子量 : 108.14 比重 : 1.098 沸点 : 243.5°C (分解) 融点 : 19.5°C
別名 hydrazinobenzene, hydrazine-benzene		
サンプリング		分析
サンプラー : ミジェットインピンジャー (15mL、0.1M 硫酸) サンプリング流量 : 0.2~1.0L/min サンプリング時間 : 採気量(MAX) : 120L 保存性 : 通気後 (30L) 遮光冷蔵保存で7日目まで で、 2.71 μg/mL、86% (0日比) 10.8 μg/mL、100% (0日比) 27.1 μg/mL、100% (0日比) ブランク : 検出せず		分析方法 : HPLC-UV 法 誘導体化 : 捕集液または標準液 6mL に 4%フル ラル水溶液 (含 0.6M 酢酸ナトリウム) 3mL を 加え 2 時間放置。その後、3mL n-ヘキサン を加え抽出する。3000r.p.m. で 10 分間 遠心分離。ヘキサン相を 2.4mL 分取し、35°C 以下の温浴中で、窒素気流下濃縮する。 アセトニトリル 0.5mL に転溶し、HPLC 分析する。 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 : TSK-gel ODS 100S (2.0mm(i.d.)x25cm(Lengh) (5 μm) 移動相 : 水/アセトニトリル=55/45 (V/V%) カラム温度 : 40°C 流量 : 0.2mL/min 試料導入量 : 5 μL 波長 : 340nm (bandpass 20nm) 検量線 : 100 μL を 0.1M 硫酸 100mL に溶解した ものを、標準原液 (1083 μg/mL) とす る。以下の溶液を誘導体化、抽出、 濃縮し、検量線とする。 0 μg/mL 1.08 μg/mL 2.71 μg/mL 5.42 μg/mL 10.8 μg/mL 27.1 μg/mL 54.2 μg/mL 定量法 : 絶対検量線 注意 : 要時調整
精度		
検出下限 (3σ) 0.045 μg/mL 定量下限 (10σ) 0.151 μg/mL 定量下限気中濃度 0.0036 ppm (採気量 10L) 0.0018 ppm (採気量 30L) 0.0009 ppm (採気量 60L) 0.0005 ppm (採気量 120L)		
適用 : 同誘導体化にてヒドラジン、N,N-ジメチルヒドラジンも分析可能		
注意 : (1) 空気、光により酸化されるので遮光、冷蔵保存する。また、インピンジャーの擦り合わ せ部をパラフィルム等で密封する。 (2) 誘導体はシス体、トランス体の 2 種に分離され、メインピークの面積比は 87% である。		
参考文献 : 昭和 59 年度化学物質分析法開発調査報告書 (環境庁環境保健部保健調査室)		

作成日 2010/2/28

1- プロモブタン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. 文献調査
2. 予備試験
 - 2-1. 分析条件
 - 2-2. 標準添加条件
 - 2-3. 抽出溶媒
3. 本試験
 - 3-1. 方法
 - 3-1-1. 試薬の調製
 - 3-1-2. 分析操作
 - 3-2. 結果
 - 3-2-1. 脱着率
 - 3-2-2. 捕集時間
 - 3-2-3. 保存安定性
 - 3-2-4. 検量線
 - 3-2-5. 検出下限及び定量下限
 - 3-2-6. 妨害物質等
4. まとめ
5. 参考文献
6. 検討実施者

① 溶媒抽出 GC/MS 法

目的

1-ブロモブタンは、医薬品中間体、農薬中間体、塩化ビニル安定剤原料などに使用されているが、変異原性が認められたことから、化学物質による労働者の健康障害防止に係るリスク評価の対象物質となった。しかし、現在のところ作業環境測定手法は示されていない。そこで、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. 文献調査

表1に大気中のプロモアルカンの測定法に関する文献を示す。

表1 プロモアルカンの測定法に関する文献

出典	対象物質	サンプリング法	脱着溶媒	濃度範囲	測定装置
OSHA PV2061	1-ブ ^ロ モブ ^タ ン 2-ブ ^ロ モブ ^タ ン	活性炭	CS ₂ /DMF (99/1)	0.007 ppm (0.037 mg/ m ³) at 12L	GC/FID
NIOSH No. 1025	1-ブ ^ロ モブ ^タ ン 2-ブ ^ロ モブ ^タ ン	活性炭	CS ₂	1 μg (LOD)	GC/FID
化学物質分析法開発調査報告書：1989 (環境省)	1,5-ジ ^ブ ロ ^モ ブ ^タ ン 他	Tenax-GC +Carbopack B	—	0.01 μg/ m ³ at 10L	加熱脱着-GC/MS
化学物質分析法開発調査報告書：1997 (環境省)	2-ブ ^ロ モブ ^タ ン 他	TenaxTA +Carboxen1000	—	20ng/ m ³ at 4L	加熱脱着-GC/MS
川崎市公害研究所年報：1999	1-ブ ^ロ モブ ^タ ン 1-ブ ^ロ モブ ^タ ン 他	Carboxen1000 又は Carbosieve S2	—	5ng/ m ³ at 10L	加熱脱着-GC/MS

2. 予備実験

1-ブロモブタンの分子構造を図1に示す。1-ブロモブタンは1-ブロモプロパンより分子の炭素数が1つ大きいだけで構造が類似することからNIOSH No. 1025 または OSHA PV2061 により測定が可能であると考えた。この方法は吸引ポンプを用いて活性炭チューブに捕集し、二硫化炭素または1%N,N-ジメチルホルムアミドの二硫化炭素溶液で抽出後、ガスクロマトグラフ-FID 検出法により分析する方法であるが、本実験においては、FID 検出器ではなく質量選択性を特長とするガスクロマトグラフ質量分析 (GC/MS) を分析機器に用いる方法を考えた。

2-1 分析条件

GC/MS 条件

分離カラムにはVOC化合物の分離に一般的に使用される100%ポリジメチルシロキサンカラムとし、膜厚1 μmのものを用いた。定量方法は絶対検量線法よりも定量性のよい内部標準法とし、内部標準物質には1-ブロモブタンに保持時間が近く、妨害イオンの少ないフルオロベンゼン-d5を用いた。1-ブロモブタンのスペクトルを図2に示す。定量イオンはピーク強度の最も高いm/z=57の質量イオンとし、確認イオンは1-ブロモブタンの特徴的な質量イオンであるm/z=136及び138とした。

注入方法による測定クロマトグラムの違いを図3に示す。スプリットレス注入では、1-ブロモブタンの保持時間が脱着溶媒の二硫化炭素の過大なテーリングと重なり、さらに1-ブロモブタンもテーリングを生じたため、測定精度への影響が懸念された。そこでスプリット比を5:1に変更

したところ、1-ブロモブタン及びフルオロベンゼン-d5 共に二硫化炭素の残留による影響を受けることなく良好なピークが得ることができた。また、スプリット 5:1 までは殆どピーク高さは変化せず、0.45 秒/サイクルの測定サイクルにおいて 14 点で構成されるシャープなピークが得られた。

以上により決定した GC/MS 分析条件を表 2 に示す。本試験はこの GC/MS 条件で行った。

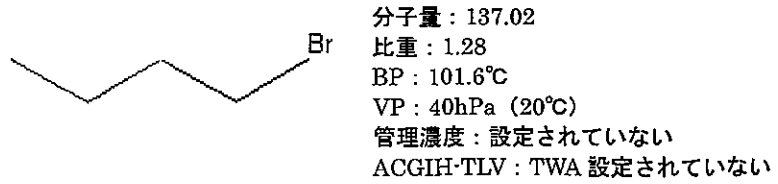


図1 1-ブロモブタンの分子構造

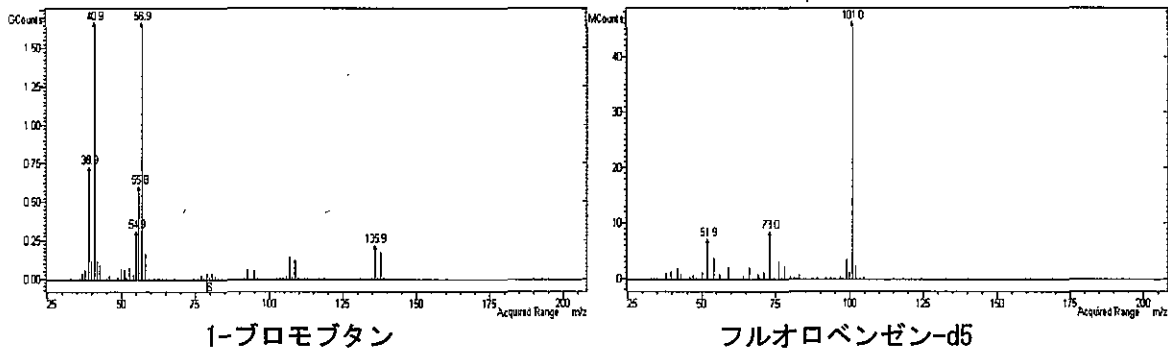


図2 1-ブロモブタン及びフルオロベンゼン-d5 (内部標準) の質量スペクトル

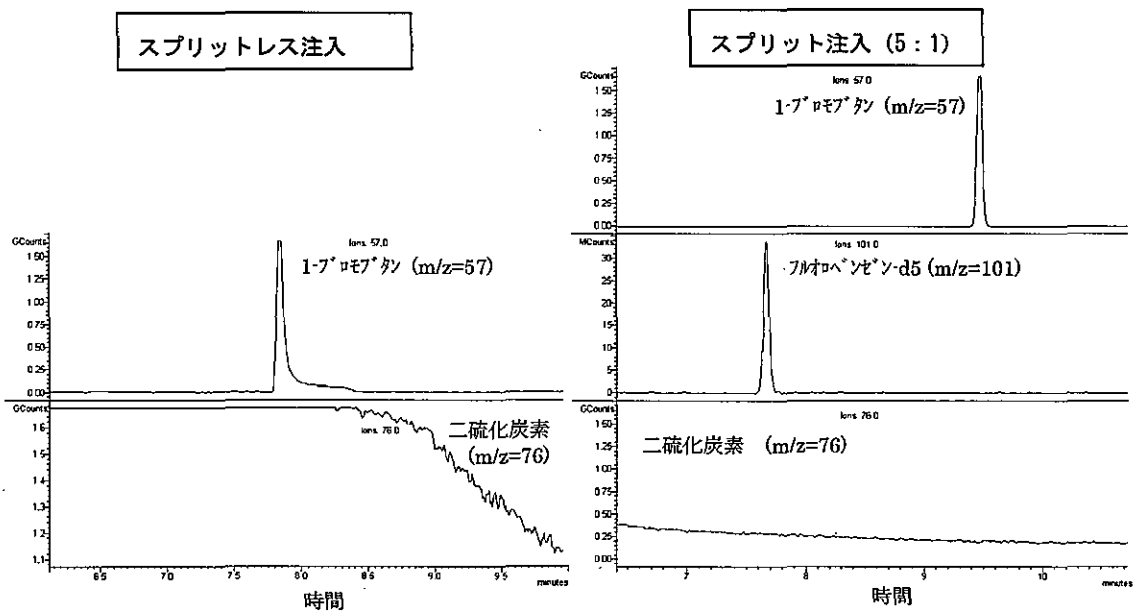


図3 注入法による測定クロマトグラムの違い (SIM クロマトグラム)

表 2 GC/MS 分析条件

装置	Varian 8400GC/320MS
<GC 部>	
カラム	VF-1ms 内径 0.25mm×膜厚 1μm×長さ 30m
カラム温度	35°C (5min) →8°C/min→80°C→20°C/min→200°C
キャリアガス	He 1mL/min
注入方法	スプリット (5:1)
注入量	1μL
注入口温度	220°C
インターフェース温度	200°C
<MS 部>	
イオン源温度	200°C
測定モード	SIM
測定サイクル	0.45s/cycle
測定イオン (m/z)	1-プロモブタン (対象物質): 定量イオン 57 確認イオン 136、138 フルオロベンゼン-d5 (内部標準物質): 定量イオン 101

2-2 標準添加条件

捕集剤への標準添加は、図 4 に示すガラス管を用いて吸引ポンプにより 0.1L/min の速度で通気しながら行った。標準溶液は二硫化炭素により各濃度に希釈調製し、マイクロシリンジにより捕集剤の先端のガラスウールに 2μL を添加した。

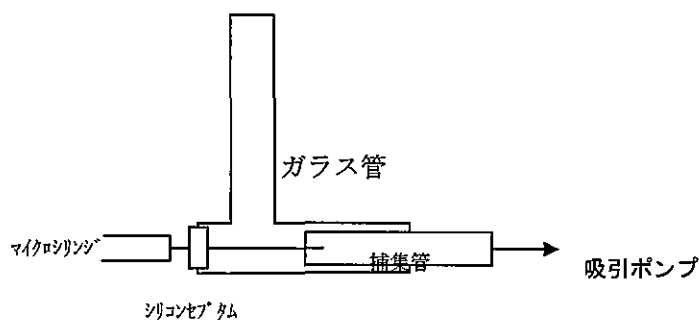


図 4 標準添加操作に用いたガラス管

2-3 抽出溶媒

NIOSH method No. 1025 および OSHA PV2061 共に活性炭を捕集剤として用いているため、本試験においても活性炭捕集剤（柴田科学 スタンダード型；φ6×70mm 20~40mesh 100mg/50mg）を用いた。捕集剤からの抽出操作は NIOSH method No. 1025 では、二硫化炭素のみで脱着するが、OSHA PV2061 では 1%の N,N ジメチルホルムアミド (DMF) を含有する二硫化炭素を用いて脱着する。これら 2 方法について検証するため、標準を添加して 5 分間通気した試料を 1mL の二硫化炭素により脱着し、測定した結果を表 3 に示す。いずれの溶媒においても脱着率 64~71% と少し低めであったが、DMF の有無による差異は特に認められなかった。

二硫化炭素以外にジクロロメタン、メタノールを用いて脱着を試みたが、二硫化炭素が最も良い結果であった。そこで、本試験においては二硫化炭素 1mL から 2mL に変更して脱着を行った。

表 3 NIOSH 法及び OSHA 法による脱着試験結果

添加量 (μg)	脱着率：% (mean±SD)	
	二硫化炭素 (NIOSH 法)	1vol%DMF 含有二硫化炭素 (OSHA 法)
0.05	71±4.1	64±3.8
1.0	64±4.4	68±4.7

(測定回数 n=5)

3. 本試験

試薬の調製及び抽出操作に従って試料の測定を行い、脱着率、保存安定性、捕集時間、検出限界、定量限界等を調べた。

3-1. 方法

3-1-1 試薬の調製

a) 標準物質

1-ブロモブタン (関東化学 特級、>98.0%GC)

フルオロベンゼン-d5 (CIL 社 98%)

二硫化炭素 (和光純薬工業 作業環境測定用 min99%)

b) 標準液

50mL のメスフラスコに二硫化炭素を標線付近まで入れ、そこに 10μL マイクロシリンジで 1-ブロモブタンを 5μL 添加して 128μg/mL の標準原液を調製する (なお、本報告では標準物質を純度 100%、密度 1.28g/cm³ として調製を行う)。これを順次希釈して 0.0256μg/mL~12.8μg/mL の標準液を調製する。それ以外に、高濃度用の標準添加用の標準液は、1-ブロモブタン 10μL を二硫化炭素 25mL に希釈したものと 200μL を二硫化炭素 25mL に希釈したものをを用いた。

c) 内部標準液

100mg のフルオロベンゼン-d5 を秤量し、メタノールに溶解してメスフラスコで 100mL とする。これを希釈して 50μg/mL の内部標準液を調製する。

3-1-2 分析操作

4mL バイアルビンに捕集剤を取り出し二硫化炭素 2mL を加えて栓をして振り混ぜ、時々振り混ぜながら 30 分間静置する。50μg/mL の内部標準液をマイクロシリンジで 10μL 添加して振り混ぜた後、上澄みを GC バイアルビンにとり GC/MS により測定する。

3-2 結果

3-2-1 脱着率

脱着溶媒による脱着率を調べるために、各濃度の標準液 2 μL を捕集剤手前のガラスウールに添加し、室内空気を 0.1L/min で 5 分間通気した後、二硫化炭素 2mL により脱着し、測定して脱着率（回収率）を調べた。その結果を表 4 に示す。添加量 0.05 μg の低濃度では脱着率が低下する傾向が見られた。なお後段（2 層目）の捕集剤からは 1-プロモブタンを検出しなかった。

表 4 標準添加量 vs 脱着率

添加量 (μg)	脱着率 : % (mean \pm SD)
0.05	70.6 \pm 10.6
1.0	91.4 \pm 5.1
20	98.1 \pm 7.6

(測定回数 n=5)

3-2-2 捕集時間

捕集時間の増加による回収率低下を調べるために、標準液を添加し、室内空気（温度 15~23°C、湿度 40~55%）を 0.1L/min で各時間通気した後、二硫化炭素 2mL により脱着し、測定して回収率を調べた。その結果を表 5 及び図 5 に示す。いずれの濃度においても通気時間とともに回収率が低下する傾向がみられたが、高濃度よりも低濃度の添加において顕著であると考えられる。1.0 μg 添加では 60 分間以上の通気で回収率が 80% を下回る結果となった。なお後段（2 層目）の捕集剤からは 1-プロモブタンを検出しなかった。

表 5 通気時間 vs 回収率

通気時間 (min)	添加量 (μg)	回収率% (mean \pm SD)	添加量 (μg)	回収率% (mean \pm SD)	添加量 (μg)	回収率% (mean \pm SD)
5		70.6 \pm 10.6		91.4 \pm 5.1		98.1 \pm 7.6
60	0.05	66.9 \pm 4.6	1.0	80.3 \pm 2.2	20	103.2 \pm 8.0
240		62.0 \pm 4.6		76.9 \pm 5.4		101.9 \pm 4.7
480		62.9 \pm 2.7		69.1 \pm 2.3		85.5 \pm 5.5

(測定回数 n=5)

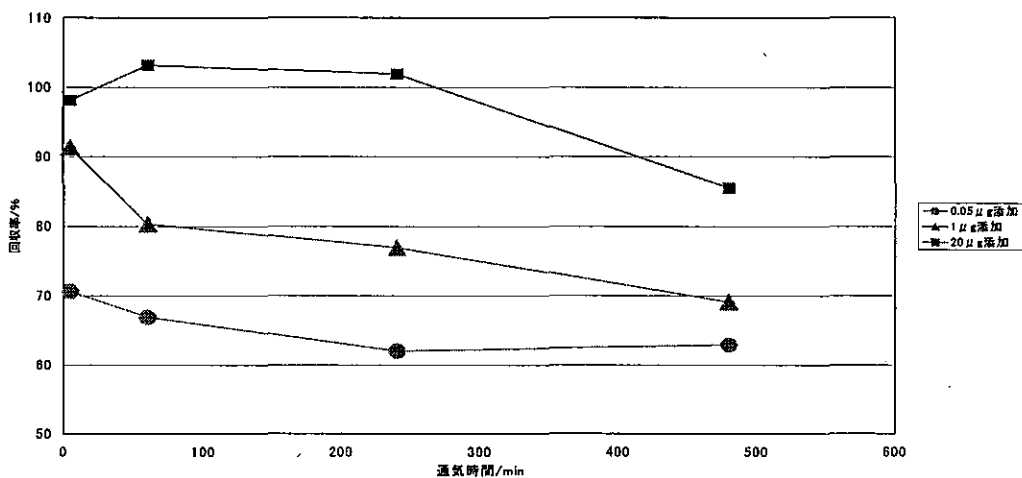


図 5 通気時間 vs 回収率

3-2-3 保存安定性

保存日数の経過による回収率低下を調べるために、標準液を添加し、室内空気を0.1L/minで5分間通気した後、4°C以下で各日数保存する。室温に戻してから二硫化炭素2mLにより脱着後、測定を行い回収率を調べた。その結果を表6及び図6に示す。3日以内は回収率が80%以上であったが5日後では1 μ g添加において著しい低下がみられた。なお、5日後の試料においても後段(2層目)の捕集剤から1-ブロモブタンを検出しなかった。

表6 保存日数 vs 回収率

保存日数	添加量 (μ g)	回収率% (mean \pm SD)	添加量 (μ g)	回収率% (mean \pm SD)	添加量 (μ g)	回収率% (mean \pm SD)
0		70.6 \pm 10.6		91.4 \pm 5.1		98.1 \pm 7.6
1	0.05	—	1.0	84.3 \pm 1.6	20	94.7 \pm 5.8
3		52.5 \pm 2.3		88.0 \pm 3.9		91.5 \pm 3.8
5		48.9 \pm 3.5		62.6 \pm 6.2		89.9 \pm 1.5

(測定回数 n=3)

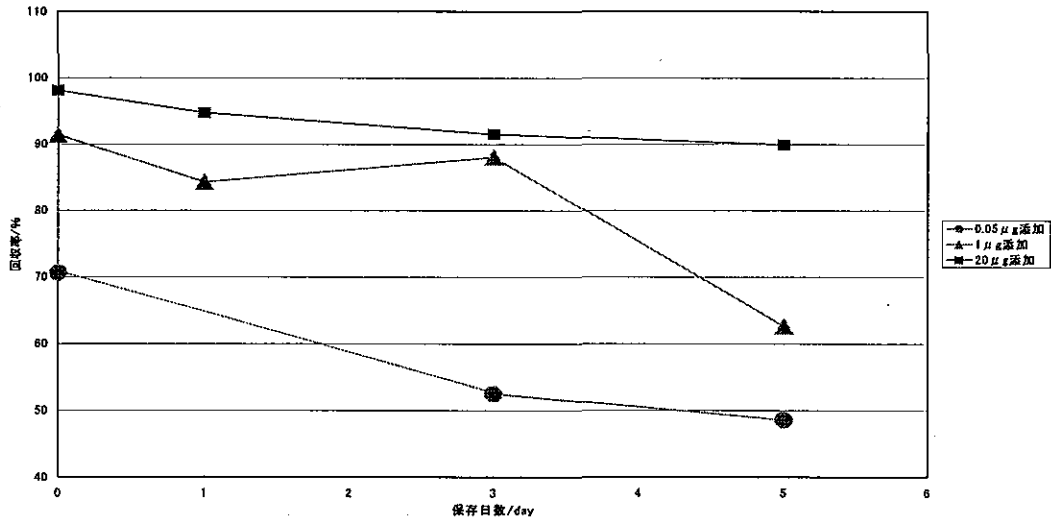


図6 保存日数 vs 回収率

3-2-4 検量線

検量線を図7に示す。0.0256 $\mu\text{g/mL}$ から 12.8 $\mu\text{g/mL}$ の範囲で RSD4.3%、相関係数 1.000 の良好な検量線が得られた。

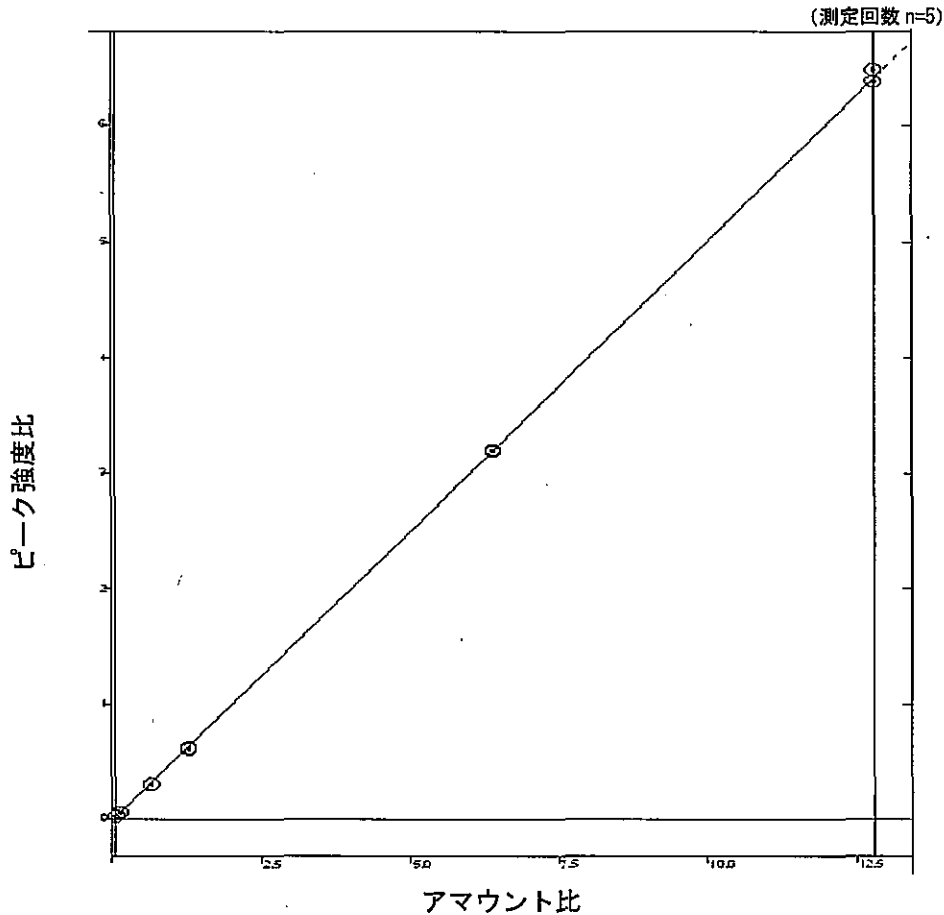


図7 検量線

3-2-5 検出下限及び定量下限

検量線の最低濃度の標準液を5サンプル測定し、得られた測定値の標準偏差を求め、その3倍を検出下限値 (LOD) 及び10倍を定量下限値 (LOQ) とするとそれぞれ、0.007 $\mu\text{g/mL}$ 及び 0.024 $\mu\text{g/mL}$ となった。しかし、捕集剤への添加回収試験において捕集量が少ない (添加量 0.05 μg) 場合に回収率の低下がみられたことから実用性がないと判断し、回収率の低下が認められない捕集量 (添加量 1.0 μg) で行った添加回収試験 (n=5) の測定値から標準偏差を求め、同様に LOD 及び LOQ を計算するとそれぞれ 0.078 $\mu\text{g/mL}$ 、及び 0.261 $\mu\text{g/mL}$ となった。さらに、捕集時間 (通気時間) による回収率低下を防ぐために最大採気量を 6L として、気中の LOD 及び LOQ を計算すると表7のようになる。

表7 検出下限値 (LOD) 及び定量下限値 (LOQ)

試料液濃度 ($\mu\text{g/mL}$)		1L 採気時の濃度 (ppm(v/v))		6L 採気時の濃度 (ppm(v/v))	
LOD	LOQ	LOD	LOQ	LOD	LOQ
0.078	0.261	0.028	0.093	0.0047	0.015

備考：標準液の繰り返し測定による試料液濃度の LOD (3 σ) は 0.007 $\mu\text{g/mL}$ 、LOQ (10 σ) 0.024 $\mu\text{g/mL}$ であったが、低濃度域における回収率低下を避けるために測定方法における LOD 0.078 $\mu\text{g/mL}$ 、LOQ 0.261 $\mu\text{g/mL}$ とした。

3-2-6 妨害物質等

1-ブロモブタンの定量イオン $m/z=57$ はアルカン骨核を有する化合物のフラグメントイオンでもある。そこで、揮発性炭化水素の混合物であるガソリン成分による妨害の有無を調べた。測定クロマトグラムを図8に示す。質量イオン $m/z=41$ ではブロモブタンと炭化水素成分の一つが重なったが、 $m/z=57$ では妨害するピークがほとんどなく1-ブロモブタンのピークがほぼ分離される。さらに揮発性有機化合物混合標準液区（関東化学製 24 種混合）及び室内大気分析用標準物質（スペルコ製 50 種混合）の成分についても調べたが、1-ブロモブタンを妨害する成分はなかった。なお、いずれの場合も $m/z=136$ 、 138 では全く妨害ピークを認めなかったことから、定量イオンと確認イオンの強度比を標準と比較して妨害が認められた場合には、定量イオンに $m/z=136$ または 138 に用いて検量線を作成し定量することも可能である。

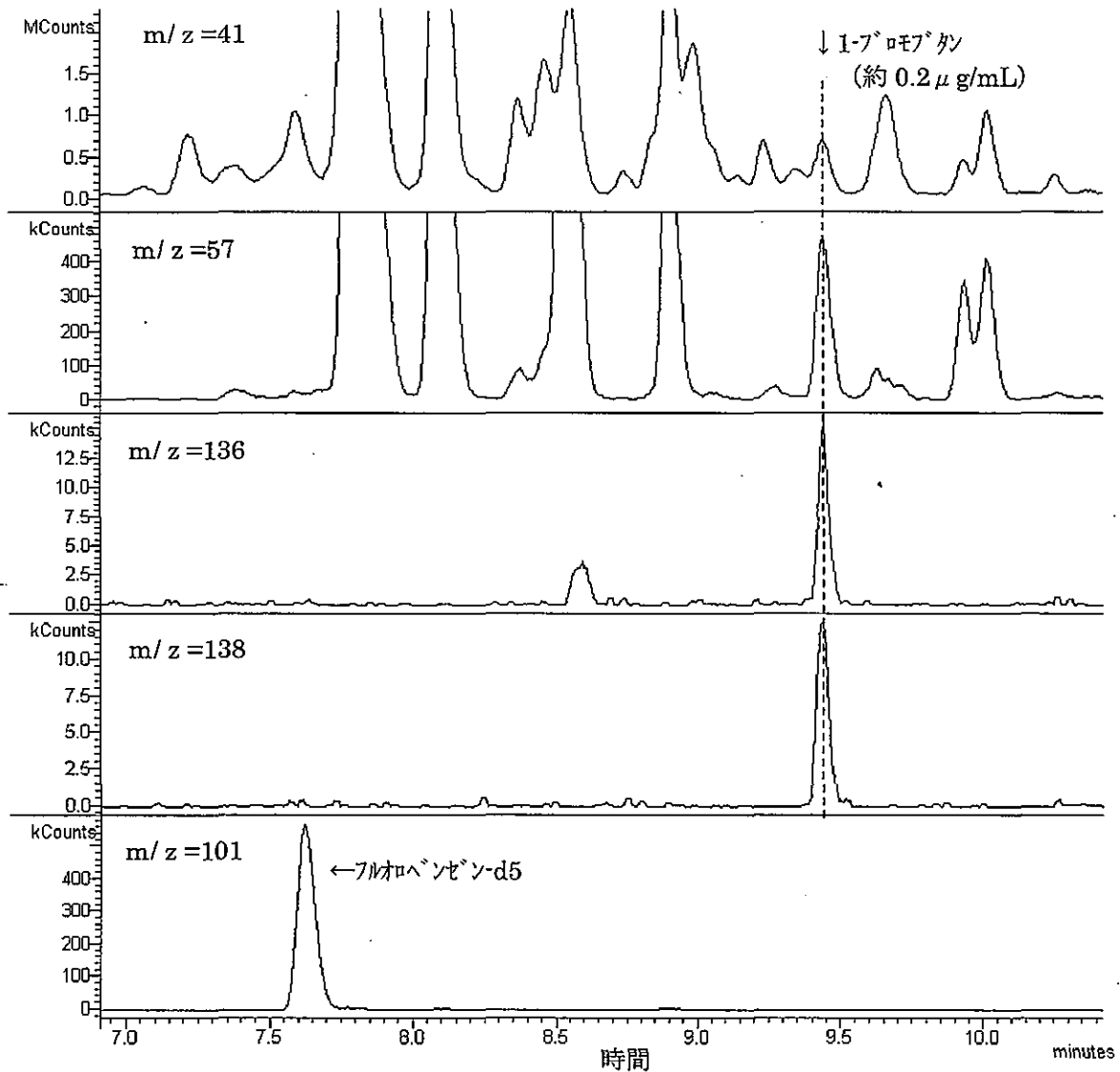


図8 炭化水素成分（ガソリン）を添加した測定クロマトグラム

4. まとめ

- ・低濃度試料の添加回収率はいずれも低かったが、ブロモブタン $1\mu\text{g}$ から $20\mu\text{g}$ の添加範囲で良好な結果が得られた。
- ・採気量は $0.1\text{L}/\text{min}$ の速度で 6L 以内、脱着操作は3日以内が良好な結果が得られ、それ以上の採気量及び保存日数では回収率が低下した。

5. 参考文献

- (1) 厚生労働省労働基準局長通知 基発第 0309003 号 (H18. 3. 9) : 厚生労働省
- (2) 15308 の化学商品 (2008) : 化学工業日報社
- (3) Occupational Safety & Health Administration (OSHA) : Sampling and Analytical Methods No. PV2061, (1999)
- (4) The National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) : NIOSH Manual of Analytical Methods No.1025, (2003)

6. 検討実施者

田村 三樹夫 (上越環境科学センター)

(別紙-①)

1-ブロモブタン標準測定分析法

構造式: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	分子量: 137.02	CAS No. 109-65-9
許容濃度等: OSHA 設定されていない NIOSH 設定されていない ACGIH 設定されていない	物性等 比重: 1.28 BP: 101.6°C VP: 40hPa (20°C)	
別名 臭化 n-ブチル (n-Butylbromide)		
サンプリング		分析
サンプラー: 活性炭捕集管 (柴田科学 スタンダード型) $\phi 6 \times 70\text{mm}$ 20~40mesh 100mg/50mg サンプリング流量: 0.1L/min 採気量: 1L (最大 6L) 保存性: 冷蔵 (4°C) 3 日間以内に抽出すること ブランク: 検出せず		分析方法: ガスクロマトグラフ質量分析法 (GC/MS) 脱着: 二硫化炭素 2mL 内部標準物質: 50mg/L フルオロペンゼン-d5/メタノール溶液を 10 μL 添加 30min 静置 (気泡発生、時々振とう) 1 層目と 2 層目全てをそれぞれ 2mL で脱着する 機器: Varian8400GC/320MS <GC 部> カラム: VF-1MS 内径 0.25mm \times 膜厚 1 μm \times 長さ 30m 注入口温度 220°C インターフェイス温度 200°C 昇温: 35°C (5min) \rightarrow 8°C/min \rightarrow 80°C \rightarrow 20°C/min \rightarrow 200°C 注入法: スプリット (5:1) キャリヤガス: He 1mL/min <MS 部> イオン化法: EI イオン化電圧: 70eV 測定モード: SIM 測定質量数 (m/z) 1-ブロモブタン: 定量イオン 57 確認イオン 136, 138 フルオロペンゼン-d5: 定量イオン 101 測定サイクル: 0.45s/cycle 検量線: 内部標準法 0 $\mu\text{g/mL}$ 0.064 $\mu\text{g/mL}$ 0.128 $\mu\text{g/mL}$ 0.64 $\mu\text{g/mL}$ 1.28 $\mu\text{g/mL}$ 6.4 $\mu\text{g/mL}$ 12.8 $\mu\text{g/mL}$ 分析時のリテンションタイム 対象物質: 9.4min 内部標準: 7.6min
精度		
脱着率 直接添加法 二硫化炭素 2mL 脱着 添加量 1.0 μg 20 μg 平均回収率 95% 捕集率 (通気試験における回収率) 0.1L/min \times 5min, 60min 添加量 1.0 μg , 20 μg 平均回収率 92% 検出下限 (3 σ) 0.078 $\mu\text{g/mL}$ 定量下限 (10 σ) 0.261 $\mu\text{g/mL}$ ※これより低濃度では回収率低下が顕著となる 定量下限 (気中濃度) 0.093ppm (v/v) (採気量を 1L として) 0.015ppm (v/v) (採取気量を 6L として) ※6L を超える採気量は回収率低下を生ずる		
妨害: 揮発性炭化水素 (ガソリン等) による妨害はほとんどない。もし妨害が認められた場合は定量イオンに m/z = 136 または 138 を用いて検量線を作成し定量することも可能		
参考: NIOSH Manual of Analytical Methods No. 1025		

作成日 平成 22 年 2 月 26 日

② 加熱脱着 GC/MS 法

目 次

1. 文献調査
2. 予備試験
 - 2-1. 分析条件
 - 2-2. 標準添加条件
 - 2-3. 捕集剤の選択
3. 本試験
 - 3-1. 方法
 - 3-1-1. 試薬の調製
 - 3-1-2. 分析操作
 - 3-2. 結果
 - 3-2-1. 捕集時間
 - 3-2-2. 保存安定性
 - 3-2-3. 検量線
 - 3-2-4. 検出下限及び定量下限
4. まとめ
5. 参考文献
6. 検討実施者

1. 文献調査

表1に大気中のプロモアルカンの測定法に関する文献を示す。

表1 プロモアルカンの測定法に関する文献

出典	対象物質	サンプリング法	脱着溶媒	濃度範囲	測定装置
OSHA PV2061	1-ブ'ロモ'ブタン 2-ブ'ロモ'ブタン	活性炭	CS ₂ /DMF (99/1)	0.007 ppm (0.037 mg/m ³) at 12L	GC/FID
NIOSH No. 1025	1-ブ'ロモ'ブタン 2-ブ'ロモ'ブタン	活性炭	CS ₂	1 μg (LOD)	GC/FID
化学物質分析法開発調査報告書：1989 (環境省)	1,5-ジ'ブ'ロモ'ブタン	Tenax-GC +Carbopack B	—	0.01 μg/m ³ at 10L	加熱脱着-GC/MS
化学物質分析法開発調査報告書：1997 (環境省)	2-ブ'ロモ'ブタン	TenaxTA +Carboxen1000	—	20ng/m ³ at 4L	加熱脱着-GC/MS
川崎市公害研究所年報：1999	1-ブ'ロモ'ブタン 1-ブ'ロモ'ブタン	Carboxen1000 又は Carbosieve S2	—	5ng/ m ³ at 10L	加熱脱着-GC/MS

2. 予備実験

1-ブ'ロモ'ブタンの分析方法は、NIOSH No. 1025 及び OSHA PV2061 において活性炭チューブ捕集の溶媒脱着法が採用されているが、国内の報文においては加熱脱着-ガスクロマトグラフ質量分析 (GC/MS) 法を用いた方法が研究されている。加熱脱着法は捕集量の全量を分析装置に導入することが可能なため、溶媒抽出に比べて感度が高い。そこで、本実験において加熱脱着 GC/MS による方法を考え、検討することとした。

2-1.分析条件

分析に用いた GC/MS と分析条件を表 2 に示す。

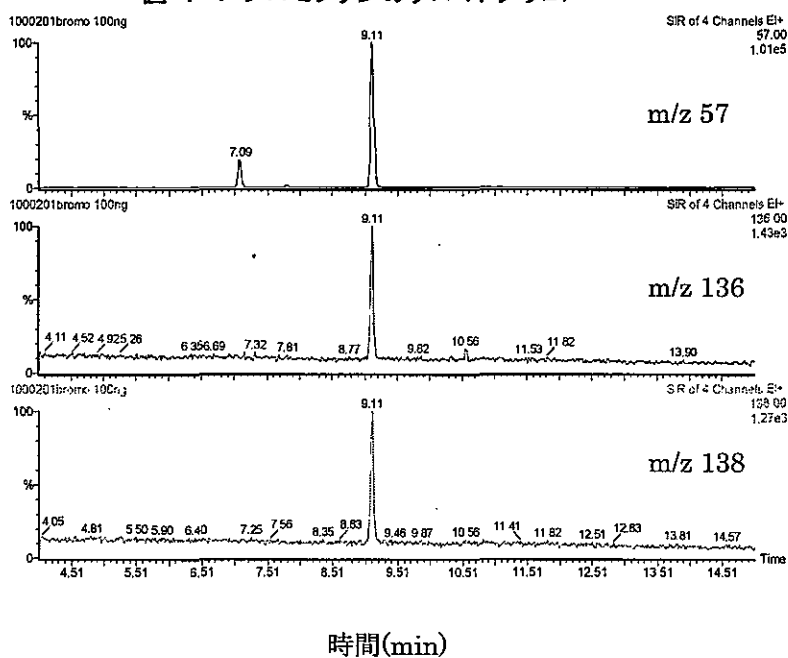
表 2 GC/MS 分析条件

装置	PerkinElmer TurboMass Gold Turbo Matrix ATD
<GC 部>	
カラム	DB-5MS 内径 0.25mm × 膜厚 0.25 μm × 長さ 60m
カラム温度	40°C(2min) → 10°C/min → 100°C(2min) → 20°C/min → 150°C
キャリアガス	He 1mL/min
インターフェイス温度	250°C
<MS 部>	
イオン源温度	230°C
測定モード	SIM
測定サイクル	0.3s/cycle
測定イオン(m/z)	1-ブロモブタン(対象物質): 定量イオン 57 確認イオン 136,138
<加熱脱着部>	
脱着温度	280°C(8min)
トラップ温度	-30°C → 40°C/s → 320°C
流量	入口スプリット 30mL/min、出口スプリット 10mL/min、脱着 30mL/min (スプリット比 22:1)

2-2.標準添加条件

捕集管(TENAX TA60/80mesh 約 200mg)への標準添加は、窒素気流下において 0.1L/min の速度で通気しながら行った。標準溶液はメタノールにより各濃度に希釈調製し、マイクロシリッジにより捕集管の先端のガラスウールに一定量を添加した。このように作製した標準試料を表 2 の条件で分析して得られたクロマトグラムを図1に示す。

図-1 1-ブロモブタンのクロマトグラム



2-3. 捕集剤の選択

捕集管としてVOC分析に用いられるTENAX TA(スペルコ製 60/80mesh 約200mg)及びAir Toxics(スペルコ製)を選び、0.1L/minの窒素気流下においてそれぞれ標準添加して10min通気後の回収率を調べた。その結果を表3示す。なおこの時、通気により捕集剤から1-ブロモブタンが脱離していないことを確かめるために捕集管2本を連結し、後段の捕集剤も分析したところ、いずれの試料から1-ブロモブタンは検出しなかった。

表3の結果より、本試験には高い回収率の得られたTENAX TAを捕集剤として用いることとした。

表3 捕集剤 vs 回収率

捕集剤	添加量 (μg)	回収率 : %	添加量 (μg)	回収率 : %	添加量 (μg)	回収率 : %
TENAX TA	0.03	109	0.5	112	1.0	123
Air Toxics		82		80		87

3. 本試験

3-1 方法

3-1-1 試薬調製

a) 標準物質

1-ブロモブタン(関東化学 特級、>98.0%GC)

メタノール(関東科学 残留農薬試験用 300倍濃縮検定品 99.8%)

b) 標準液

100mLのメスフラスコにメタノールを標線付近まで入れ、そこにパスツールピペットで100mgを量り取りメスアップして1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ の標準原液を調製する(なお、本報告では標準物質を純度100%として調製を行う)。これを順次希釈して100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ の標準液を調製する。

3-1-2 分析操作

標準液10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ を用いて0.5 μg 、1 μg 、6 μg を捕集剤手前のガラスウールに添加し、室内空気を0.1L/minで通気し、GCMSにより測定して回収率を調べる。

3-2 結果

3-2-1 捕集時間

捕集時間の増加による回収率低下を調べるために、捕集管に標準液をシリンジで添加し、室内空気を各時間通気した後、測定して回収率を調べた。その結果を表4に示す。低濃度において通気時間20分では回収率がやや低下する傾向がみられた。

表4 通気時間 vs 回収率

通気時間 (min)	添加量 (μg)	回収率 : % (mean \pm SD)	添加量 (μg)	回収率 : % (mean \pm SD)	添加量 (μg)	回収率 : % (mean \pm SD)
5	0.5	85 \pm 4.7	1.0	99 \pm 2.3	6.0	95 \pm 14
10		85 \pm 2.6		97 \pm 1.2		86 \pm 12
20		78 \pm 2.2		81 \pm 5.2		91 \pm 5.5

3-2-2 保存安定性

捕集管に標準液をシリンジで添加し、室内空気を1分間通気した後、各日数4℃以下で保存した試料について測定を行い、回収率を調べた。その結果を表5に示す。回収率は概ね良好であった。

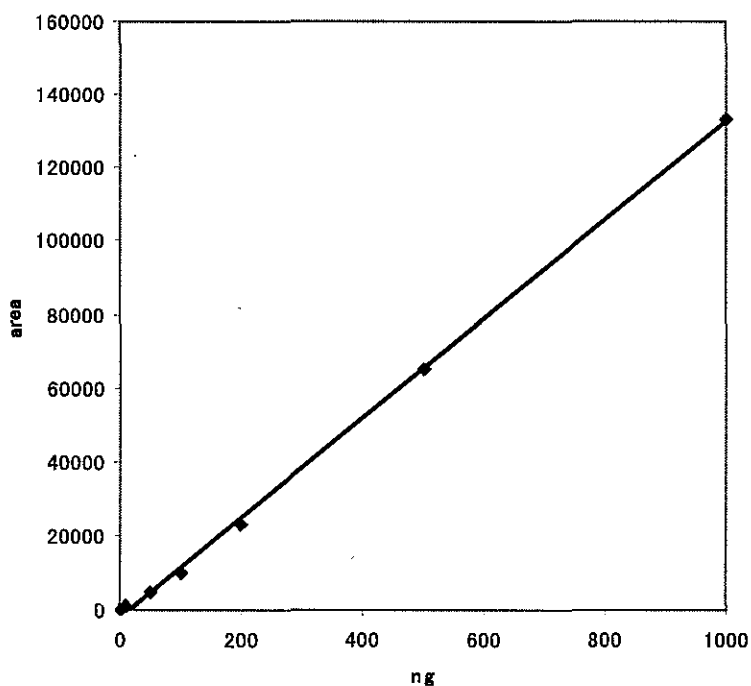
表5 保存安定性

保存日数	添加量 (μg)	回収率：％ (mean \pm SD)	添加量 (μg)	回収率：％ (mean \pm SD)	添加量 (μg)	回収率：％ (mean \pm SD)
1		101 \pm 5.8		99 \pm 1.9		97 \pm 0.8
2	0.5	94 \pm 0.2	1.0	107 \pm 0.9	6.0	111 \pm 4.2
3		90 \pm 0.5		108 \pm 2.8		117 \pm 3.0

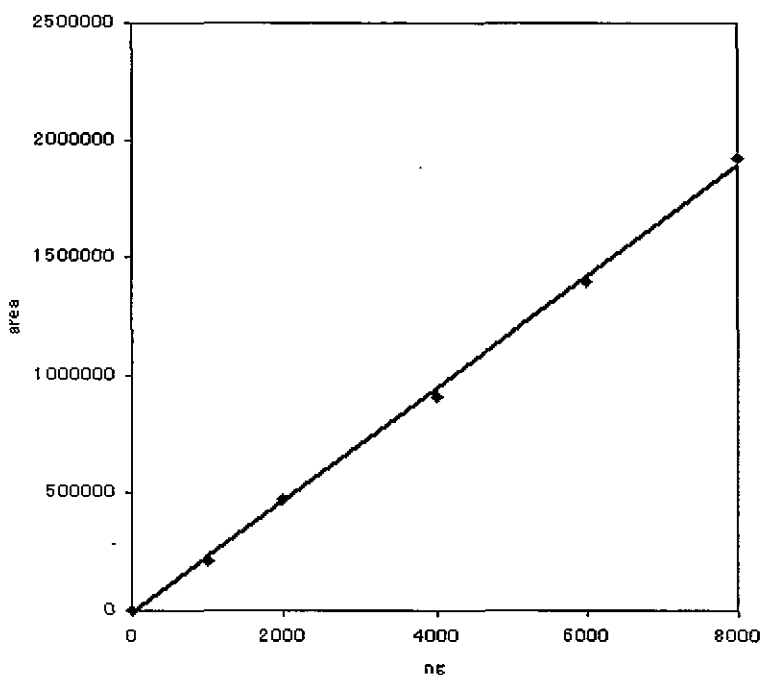
3-2-3 検量線

捕集管に標準液をシリンジで添加し、室内空気を1分間通気した後、測定して得られた各濃度のピーク面積から作成した検量線を図2に示す。濃度域を広くとると、少し二次曲線的になる傾向が見られたが、0 \sim 1.0 μg 及び0 \sim 8.0 μg の濃度範囲に分けて作成した検量線は、いずれも相関係数0.999 \sim 1.000となり、ほぼ良好な直線が得られた。

図2 検量線
a) 0.1 \sim 1.0 μg



b) 1.0 \sim 8.0 μg



3-2-4 検出下限及び定量下限

検量線の最低濃度の標準液を 5 サンプル測定し、得られた測定値の標準偏差を求め、その 3 倍を検出下限値 (LOD) 及び 10 倍を定量下限値 (LOQ) とした。これをもとに算出した各採気量における LOD 及び LOQ を表 6 に示す。

表 6 検出下限値 (LOD) 及び定量下限値 (LOQ)

試料濃度 (μg)		1L 採気時の濃度(ppm(v/v))		0.5L 採気時の濃度(ppm(v/v))	
LOD	LOQ	LOD	LOQ	LOD	LOQ
0.0023	0.0076	0.00041	0.0014	0.00082	0.0027

なお、試料濃度(μg)は捕集管 1 本あたりの 1-プロパン重量である。

4. まとめ

添加回収試験の結果、保存安定性は良好であったが、通気安定性は 20 分間の通気により低濃度域で回収率が低下する傾向がみられた。また、高濃度における回収率は良好であったが、ばらつきが大きくなる傾向がみられた。

5. 参考文献

- (1) 化学物質分析法開発調査報告書 (1989) : 1, 5-ジブロモペンタン他 : 環境省
- (2) 化学物質分析法開発調査報告書 (1997) : 2-ブロモプロパン他 : 環境省
- (3) 川崎市公害研究所年報 (1999) : 1-ブロモブタン他 : 川崎公害研究所

6. 検討実施者

田村 三樹夫 (上越環境科学センター)

(別紙②)

1-ブロモブタン標準測定分析法

構造式: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	分子量: 137.02	CAS No.109-65-9
許容濃度等: OSHA 設定されていない NIOSH 設定されていない ACGIH 設定されていない	物性等 比重: 1.28 BP: 101.6°C VP: 40hPa (20°C)	
別名 臭化 n-ブチル(n-Butylbromide)		
サンプリング		分析
サンプラー: TENAX-TA (SUPELCO) サンプリング流量: 0.1L/min 採気量: 0.5~1L 保存性: 冷蔵(4°C)3日間保存において問題なし ブランク: 検出せず		分析方法: 加熱脱着ガスクロマトグラフ質量分析法 (ATD/GC/MS) 機器: PerkinElmer TurboMass Gold Turbo Matrix ATD
精度		
捕集率(通気試験における回収率) 0.1L/min × 10min ①添加量 0.5 μg; 平均回収率 85% ②添加量 6.0 μg; 平均回収率 86%		<GC部> カラム: DB-5MS 内径 0.25mm × 膜厚 0.25 μm × 長さ 60m インターフェース温度: 250°C 昇温: 40°C(2min) → 10°C/min → 100°C(2min) → 20°C/min → 150°C キャリアガス: He 1mL/min
検出下限(3σ) 0.0023 μg 定量下限(10σ) 0.0076 μg (0.010 μg の標準液繰り返し 5 回測定)		<MS部> イオン化法: EI イオン化電圧: 70eV 測定モード: SIM 測定質量数(m/z) 対象物質: 定量イオン 57 確認イオン 136, 138 測定サイクル: 0.3s/cycle
定量下限(気中濃度) 0.0027 ppm(v/v) (採気量を 0.5L として) 0.0014 ppm(v/v) (採気量を 1L として) ※1L を超える採気量は低濃度域における回収率の低下を生ずる		<加熱脱着部> 脱着温度: 280°C(8min) トラップ温度: -30°C → 40°C/s → 320°C 流量: 入口スプリット 30mL/min、出口スプリット 10mL/min、脱着 30mL/min (スプリット比 22:1)
		検量線 0 μg 0.01 μg 0.05 μg 0.10 μg 0.20 μg 0.50 μg 1.0 μg 2.0 μg 4.0 μg 6.0 μg 8.0 μg 分析時のリテンションタイム 対象物質: 9.1min
参考: 化学物質分析法開発調査報告書(1989): 1,5-ジブロモペンタン他: 環境省 化学物質分析法開発調査報告書(1997): 2-ブロモプロパン他: 環境省 川崎市公害研究所年報(1999): 1-ブロモブタン他: 川崎公害研究所		

作成日 平成 22 年 2 月 26 日

2- アミノ-4-クロロフェノール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. 文献調査

2. 予備試験

2-1. HPLC 条件

2-2. 溶媒の選択

3. 本試験

3-1. 方法

3-1-1. 試薬の調製

3-1-2. 分析操作

3-2. 結果

3-2-1. 保存安定性

3-2-2. 捕集時間

3-2-3. 検量線

3-2-4. 検出下限及び定量下限

4. まとめ

5. 参考文献

6. 検討実施者

目的

2-アミノ-4-クロロフェノールは、医薬品、写真薬及び染料の中間体などに使用されているが、変異原性が認められたことから、化学物質による労働者の健康障害防止に係るリスク評価の対象物質となった。しかし、現在のところ作業環境測定手法は示されていない。そこで、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. 文献調査

アミノクロロフェノールの測定法に関する文献を表1に示す。環境水を HPLC により分析した報文はあるが、大気測定に関する文献はない。

表1 アミノクロロフェノールの測定法に関する文献

出典	対象物質	対象媒体	脱着溶媒	測定装置
AOAC Journal of AOAC International 2007/5/1	2-アミノ-4-クロロフェノール	環境水	なし	HPLC-UV
産業医学 Jpn J Ind Health 1992;34:126-30	2-アミノ-5-クロロフェノール	尿	なし	HPLC-UV

2. 予備実験

2-1. HPLC 条件

2-アミノ-4-クロロフェノールはC18 カラムでも保持が弱い。従って出来るだけ保持させるために溶離液には、アセトニトリルではなくメタノールを用いて0.2%リン酸水溶液との比を15:85%(v/v)とし、カラムには長さ250mmのものを使用した。表2に分析条件を示す。

表2 HPLC 分析条件

分析条件	
装置	Agilent1100 シリーズ
カラム	Waters Puresil 5 μ C18 120A 4.6 \times 250mm
カラム温度	40 $^{\circ}$ C
流量	1ml/min
注入量	20 μ l
検出器	UV
検出波長	227nm
移動層	メタノール/0.2%リン酸水溶液=15/85

上記の条件で10 μ g/mlの2-アミノ-4-クロロフェノール標準液を分析した時の、クロマトグラム及びスペクトルを図1に示す。

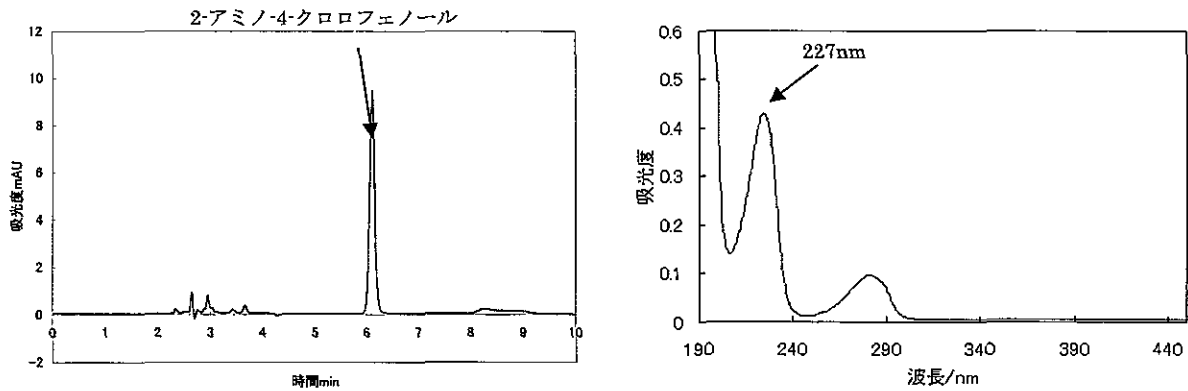


図1 2-アミノ-4-クロロフェノールの分析クロマトグラムおよびUV吸収スペクトル

2-2. 溶媒の選択

2-アミノ-4-クロロフェノールを8種類の溶媒で $1\mu\text{g/ml}$ の試料液を調製し、HPLC測定して得られたクロマトグラム上のピークを比較した。その結果を表3に示す。水を除きほぼ同等のピーク面積が得られた。ただし、メタノール100%では注入したメタノールによる溶出効果が起こり、ピークがブロードになった。

表3 HPLC測定ピーク面積の比較

試料溶媒	ピーク面積の相対強度
水	80
2%アスコルビン酸	92
0.02Mリン酸	100
2%アスコルビン酸+0.02Mリン酸	94
0.5M硫酸	95
2%アスコルビン酸+0.5M硫酸	100
15%(v/v)メタノール	99
100%メタノール	100

(各試料を測定して得られたクロマトグラム上のピークのうち、最大のものを100とした。)

次に2-アミノ-4-クロロフェノール溶液の保存安定性を調べるための実験を行った。8種類の溶媒で標準液を調製し、当日調製した溶液に対する、10日間冷暗所で保存した溶液のピーク面積の割合を求めた。その結果を表4に示す。水及びアスコルビン酸溶液以外は良好な結果となった。そこで、保存安定性が良くHPLCの移動層の組成と同じであることから、15%(v/v)メタノール及び85%(v/v)0.5M- H_2SO_4 水溶液の混合溶液を脱着溶媒とした。

また、この結果から、捕集剤に硫酸またはリン酸を含浸させることにより、捕集時に2-アミノ-4-クロロフェノールを安定化する可能性を見出した。

表4 試料液の保存安定性

試料溶媒	$\frac{10 \text{ 日間保存した試料液のピーク面積}}{\text{当日調製した標準液のピーク面積}} \times 100 (\%)$
水	65
2%アスコルビン酸	22
0.02M リン酸	97
0.5M 硫酸	97
15% (v/v) メタノール	98
100%メタノール	93
2%アスコルビン酸+0.02M リン酸	96
2%アスコルビン酸+0.5M 硫酸	98

3. 本試験

3-1 方法

3-1-1 試薬の調製

a) 標準物質

2-アミノ-4-クロロフェノール(東京化成工業株式会社 純度 98%以上)

メタノール(関東化学株式会社製 HPLC 用)

リン酸(和光純薬工業株式会社製 特級)

b) 標準液

2-アミノ-4-クロロフェノール 100mg に 15% (v/v) メタノール-85% (v/v) 0.5M-H₂SO₄ 水溶液を加えて溶解後、100ml メスフラスコで定容し、1000mg/L の標準溶液を調製する。これを順次希釈して各濃度の標準液を調製する。

3-1-2 分析操作

a) 捕集剤

硫酸含浸フィルター

(SKC 社製 No. 225-9012; ガラス繊維ろ紙を 0.13M H₂SO₄ メタノール溶液 1ml に含浸後、局所排気装置内で乾燥したもの、又は 0.13M H₂SO₄ 水溶液 1ml に含浸後、100°C で乾燥したもの)

b) 脱着方法

捕集剤の 1 層目のろ紙を取り出し、15% (v/v) メタノール-85% (v/v) 0.5M-H₂SO₄ 水溶液を 10ml 加え、攪拌後 20 分間超音波洗浄機にかけて抽出する。脱着液は捕集フィルター繊維による濁りを除くために、耐メタノール・耐酸性のある孔径 0.45 μm のフィルター (アドバンテック DISMIC 13CP045AN など) によりろ過後、HPLC で測定する。

3-2 結果

3-2-1 保存安定性

2-アミノ-4-クロロフェノール溶液を直接添加した捕集剤を保存し、安定性を調べた。2種類の濃度(10、1000 $\mu\text{g/ml}$)の標準液100 μl を直接捕集剤のろ紙に添加し、0、1、3、6日間冷暗所で保存した後、脱着し試験液を測定した。表5に結果を示す。

表5 保存安定性

保存日数	添加量 (μg)	回収率% (mean \pm SD)	添加量 (μg)	回収率% (mean \pm SD)
0	1	93 \pm 13	100	97 \pm 7.9
1		95 \pm 8.0		98 \pm 2.6
3		88 \pm 4.5		100 \pm 3.2
6		94 \pm 12		90 \pm 3.5

6日保存したものの回収率が90~94%となり、良好な結果が得られた。

3-2-2 捕集時間

捕集時間の増加に伴う回収率低下を調べるための試験を行った。3種類の濃度(10・100・1000 $\mu\text{g/ml}$)の標準液100 μl を直接捕集剤のろ紙に添加し、室温で0.5~1時間放置(自然乾燥)後、1L/min及び5L/minでそれぞれ10分間、60分間、300分間、室内空気(温度:20~22 $^{\circ}\text{C}$ 、湿度:40~60%)を通気し、その後脱着したものを測定し回収率を調べた。表6にその結果を示す。5L/minの通気では、低濃度、高濃度ともに通気時間の増加とともに回収率が低下する傾向が認められた。低濃度では10分間の通気においても回収率が低下した。一方、1L/minでも類似の傾向が見られたが、10minの通気ではいずれの濃度においても良好な回収率であった。なお、1L/minの通気で回収率の低下がみられた60及び300分間通気した試料の2層目のフィルターを分析したところ、その回収率が1%以下であったことから考えて、通気による回収率の低下は2-アミノ-4-クロロフェノールが1層目から脱離して後段へ抜けたことによるものではなく、長時間の通気により何らかの変質または分解が生じたことによるものである可能性が推察される。

表6 捕集時間

a) 通気速度 1L/min

通気時間(min)	添加量 (μg)	回収率% (mean \pm SD)	添加量 (μg)	回収率% (mean \pm SD)	添加量 (μg)	回収率% (mean \pm SD)
10	1	86 \pm 5.6	10	80 \pm 2.6	100	81 \pm 6.8
60		65 \pm 4.8		75 \pm 8.0		80 \pm 9.7
300		11 \pm 2.9		40 \pm 7.8		79 \pm 11

b) 通気速度 5L/min

通気時間(min)	添加量 (μg)	回収率% (mean \pm SD)	添加量 (μg)	回収率% (mean \pm SD)	添加量 (μg)	回収率% (mean \pm SD)
10	1	67 \pm 8.0	10	79 \pm 3.2	100	94 \pm 9.2
60		28 \pm 11		32 \pm 5.9		65 \pm 16
300		14 \pm 8.9		31 \pm 9.3		49 \pm 10

表7 0.1 $\mu\text{g/ml}$ 標準液の繰り返し測定結果

測定No.	濃度 (ng/ml)
1	0.09768
2	0.09898
3	0.09753
4	0.09768
5	0.09798
6	0.09738
7	0.09663
8	0.09783
9	0.09753
10	0.09678
平均	0.09760
SD	0.0006493
3 σ	0.001948
10 σ	0.006493

表8 検出下限値 (LOD) および定量下限値 (LOQ)

試料液濃度 ($\mu\text{g/ml}$)		5L 採気時の濃度 (ppb(v/v))		10L 採気時の濃度 (ppb(v/v))	
LOD	LOQ	LOD	LOQ	LOD	LOQ
0.006	0.02	2	6	1	3

4. まとめ

検量線、装置の検出下限、定量下限、保存安定性は良好であった。捕集時間（通気試験）に対しては低濃度ほど回収率が低下する傾向があるが、通気速度 1L/min では 10 分間の通気においても良好な回収率であった。しかし、捕集効率が不明であること、採気時間を長くできないことなどの課題もあり、インピンジャーを用いた液体捕集方法についても検討を行う余地がある。

5. 参考文献

- (1) AOAC Journal of AOAC International 2007/5/1
- (2) 産業医学 Japanese Journal of Industrial Health, 1992, 34, 126-130

6. 検討実施者

田村 三樹夫（上越環境科学センター）

3-2-3 検量線

0、0.1、0.5、1、5、10 $\mu\text{g/ml}$ の5濃度を測定し得られた検量線の直線性の検討を行った。検量線を図2に示す。直線性は良好で、相関係数1.0000であった。

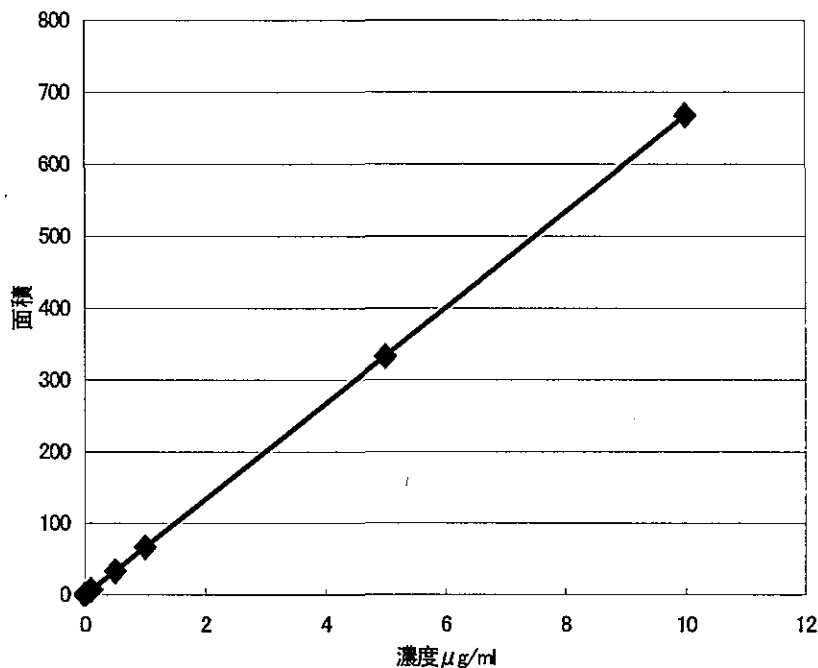


図2 検量線

3-2-4 検出下限・定量下限

検量線の最低濃度の標準液(0.1 $\mu\text{g/ml}$)を10サンプル測定した結果を表7に示す。得られた標準偏差から、その3倍を検出下限値 (LOD)、10倍を定量下限値 (LOQ) とした結果は、LODが0.0019 $\mu\text{g/ml}$ 、LOQが0.0065 $\mu\text{g/ml}$ となった。しかし、測定結果のバラつきが非常に小さかったため、計算上は LOD 0.0019 $\mu\text{g/ml}$ 、LOQ 0.0065 $\mu\text{g/ml}$ となるが、実際のクロマトグラフ上でピークとして判定することが困難である。そこで、分析上で現実的に認識可能なS/N比を3とした時のLODを0.006 $\mu\text{g/ml}$ 、10とした時のLOQを0.02 $\mu\text{g/ml}$ とし、その場合に計算される5L及び10L採気時のLOD、LOQを表8に示す。

2-アミノ-4-クロロフェノール標準測定分析法

構造式: $C_6H_3(OH)(NH_2)Cl$ 分子量: 143.6 CAS No. 109-65-9	
許容濃度等: TWA 設定されていない MAK 設定されていない	物性等 融点: 140°C 引火点: 170°C 発火温度: 500°C 溶解度(水): 0.3mg/100ml (20°C) 蒸気圧: 0.2Pa (25°C) log Pow: 1.24
別名 5-クロロ-2-ヒドロキシアニリン	
サンプリング	分析
サンプラー: 硫酸含浸フィルター (SKG社製 No. 225-9012) サンプリング流量: 1L/min 採気量: 10L	高速液体クロマトグラフ法 脱着: 15% (v/v) メタノール+85% (v/v) 0.5M-H ₂ SO ₄ 水溶液: 10ml 機器: Agilent1100 シリーズ 使用カラム: Waters Puresil 5 μ C18 120Å 4.6×250mm
精度	カラム温度: 40°C 流量: 1ml/min 注入量: 20 μ l 検出器: UV 検出波長: 227nm ※224~228nm で良好な吸収波長を選択して行う 移動層: メタノール/水/リン酸=15/85/0.2 検量線: 絶対検量線法 0 μ g/ml 0.1 μ g/ml 0.5 μ g/ml 1.0 μ g/ml 5.0 μ g/ml 10 μ g/ml 分析時のリテンションタイム: 6.1min
保存性: 冷蔵 (4°C) において 6 日間安定 通気試験 1L/min×10min 通気時の回収率 1 μ g 添加時: 86% 10 μ g 添加時: 80% 100 μ g 添加時: 81% (※10min を超える捕集は低濃度における回収率低下を生ずる) 検出下限: 0.006 μ g/ml (計算上 3 σ は 0.0019 μ g/ml) 定量下限: 0.02 μ g/ml (計算上 10 σ は 0.0065 μ g/ml) ※計算上の値は実際のクロマトグラム上でピークとして判定することが困難であったため、ピークの S/N=3 を検出下限、10 を定量下限とした。 定量下限 (気中濃度): 3ppb (v/v) (1L/min×10min 通気において)	
妨害: 未確認である	
備考: 捕集効率が不明、採気時間を長くとれないなどが課題である	
参考: AOAC Journal of AOAC International 2007/5/1 産業医学 Jpn Ind Health 1992;34:126-130	

作成日 平成 22 年 2 月 26 日

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。

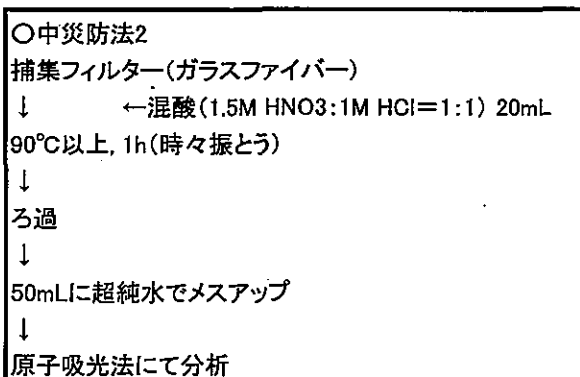
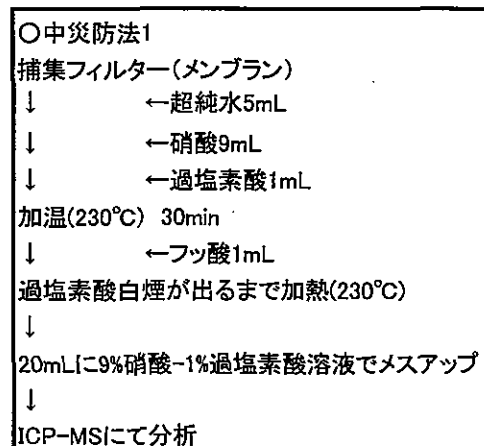
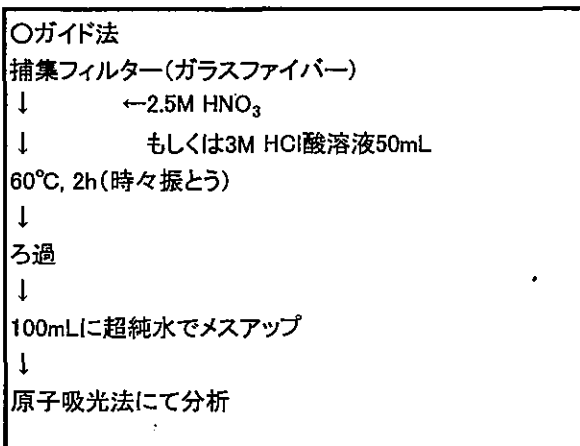


図1 分析方法のフローシート

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

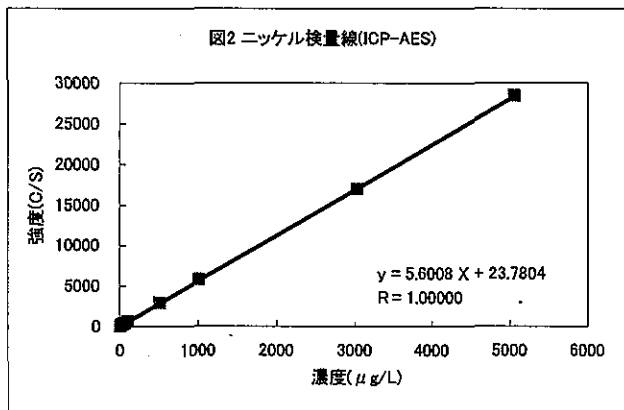
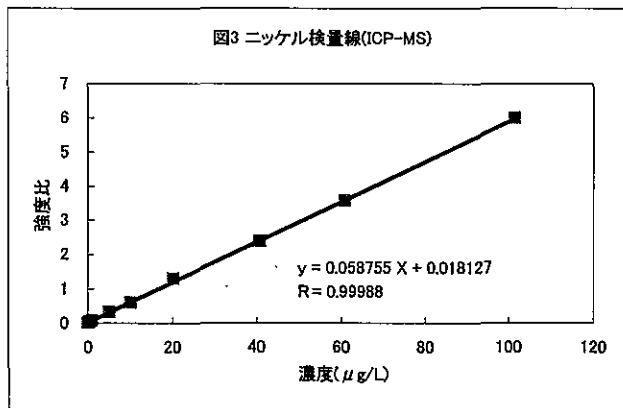


表7 ICP-MSの検量線テーブル

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。

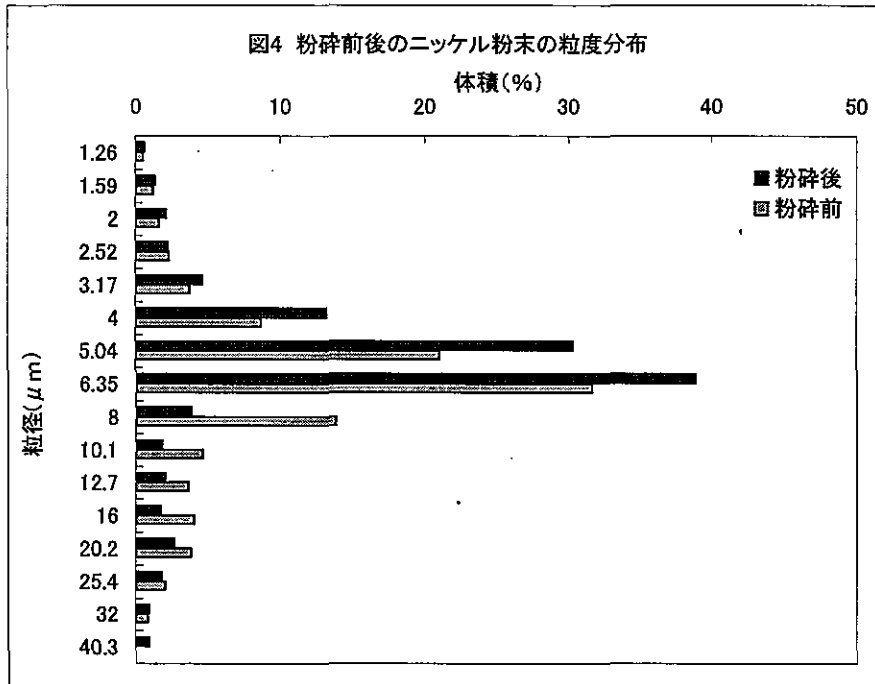


表11 混酸処理による粉碎前後のニッケル粉末の標準添加回収試験

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												
<p>許容濃度等</p> <p>日本産業衛生学会 : 1mg/m³</p> <p>ACGIH 金属 : 1mg/m³</p> <p>可溶性化合物 : 0.1mg/m³</p> <p>不溶性化合物 : 0.2mg/m³</p> <p>硫化ニッケル : 0.1mgNi/m³</p> <p>有害大気汚染物質指針値(環境省)</p> <p>ニッケル化合物 : 0.025 μgNi/m³</p> <p>作業環境測定管理濃度 : 0.1mg/m³</p>	<p>物性等(Ni)</p> <p>分子量 : 58.69</p> <p>比重 : 8.85~8.9</p> <p>沸点 : 2730~3075°C</p> <p>融点 : 1453~1455°C</p>												
サンプリング	分析-1												
<p>捕集ろ紙 : ガラスファイバーフィルター(ADVANTEC, GB-100R, 55mm)</p> <p>: メンブランフィルター(ADVANTEC, 0.8 μm, 47mm)</p> <p>捕集速度 : 面速19cm/s(オープンフェース)</p> <p>(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。</p>	<p>前処理</p> <p>捕集フィルター</p> <p>↓ ←3M HCl 50mL</p> <p>60°C, 2h温浴加熱(時々振とう)</p> <p>↓</p> <p>50ろ紙にてろ過</p> <p>↓</p> <p>100mLに超純水でメスアップ</p>												
精度-1	分析-2												
<p>回収率:% (mean±SD)</p> <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>90.2±6.43</td> <td>92.8±4.43</td> </tr> <tr> <td>メンブランフィルター</td> <td></td> <td>84.1±3.70</td> <td>94.7±1.36</td> </tr> </tbody> </table> <p>検出下限値(3σ) : 1.3 μg/L</p> <p>定量下限値(10σ) : 4.2 μg/L</p> <p>定量下限値(気中濃度) : 0.0024mg/m³</p> <p>(17.3L/minにて10分採気し、100mLにメスアップした場合)</p>	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		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	<p>分析条件</p> <p>機器 : ICP-AES VISTA PRO</p> <p>測定波長 : 221.648nm</p> <p>内部標準 : Yb(328.937)</p> <p>定量法 : 内部標準補正法</p> <p>RFパワー : 1.30kW</p> <p>プラズマフロー : Ar(16.5L/min)</p> <p>測定回数 : 5回</p>
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		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										
<p>回収率:% (mean±SD)</p> <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>99.7±1.11</td> <td>102±1.78</td> </tr> <tr> <td>メンブランフィルター</td> <td></td> <td>-</td> <td>-</td> </tr> </tbody> </table> <p>検出下限値(3σ) : 0.022 μg/L</p> <p>定量下限値(10σ) : 0.071 μg/L</p> <p>定量下限値(気中濃度) : 0.00005mg/m³</p> <p>(17.3L/minにて10分採気し、100mLにメスアップした場合)</p>	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		99.7±1.11	102±1.78	メンブランフィルター		-	-	<p>前処理</p> <p>分析-1と同様。</p> <p>分析条件</p> <p>機器 : ICP-MS Agilent 7500 Series</p> <p>測定質量数 : 60m/z</p> <p>内部標準 : Co(59m/z)</p> <p>定量法 : 内部標準補正法</p> <p>RFパワー : 1500W</p> <p>RFマッチング : 1.74V</p> <p>キャリアーガス : Ar(0.9L/min)</p> <p>コリジョンモード : He(5.3mL/min)</p> <p>積分時間 : 0.9sec</p> <p>測定回数 : 5回</p>
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		99.7±1.11	102±1.78										
メンブランフィルター		-	-										
	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) :メムランフィルター(ADVANTEC, 0.8 μm, 47mm) 捕集速度 :面速19cm/s(オープンフェース) (注)メム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>メムランフィルター</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	メムランフィルター		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											
メムランフィルター		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>メムランフィルター</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	メムランフィルター		-	-	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	
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											
メムランフィルター		-	-											
		作成日 :平成22年2月26日												

別紙-3

ニッケル化合物分析法

構造式 : Ni	CAS No. : 7440-02-0												
<p>許容濃度等</p> <p>日本産業衛生学会 : 1mg/m³</p> <p>ACGIH 金属 : 1mg/m³</p> <p>可溶性化合物 : 0.1mg/m³</p> <p>不溶性化合物 : 0.2mg/m³</p> <p>硫化ニッケル : 0.1mgNi/m³</p> <p>有害大気汚染物質指針値(環境省)</p> <p>ニッケル化合物 : 0.025 μgNi/m³</p> <p>作業環境測定管理濃度 : 0.1mg/m³</p>	<p>物性等(Ni)</p> <p>分子量 : 58.69</p> <p>比重 : 8.85~8.9</p> <p>沸点 : 2730~3075°C</p> <p>融点 : 1453~1455°C</p>												
サンプリング	分析-1												
<p>捕集ろ紙 : ガラスファイバーフィルター(ADVANTEC, GB-100R, 55mm)</p> <p>: メンブランフィルター(ADVANTEC, 0.8 μm, 47mm)</p> <p>捕集速度 : 面速19cm/s(オープンフェース)</p> <p>(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。</p>	<p>前処理</p> <p>捕集フィルター</p> <p>↓ ←超純水5mL 硝酸9mL 過塩素酸1mL</p> <p>サンドバスにて加温(230°C) 30min</p> <p>↓ ←フッ酸1mL</p> <p>過塩素酸白煙が出るまで加熱(230°C)</p> <p>↓</p> <p>100mLに9%硝酸-1%過塩素酸溶液でメスアップ</p>												
精度-1	分析-2												
<p>回収率:% (mean±SD)</p> <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>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></td> <td>101±6.82</td> <td>103±6.47</td> </tr> </tbody> </table> <p>検出下限値(3σ) : 1.3 μg/L</p> <p>定量下限値(10σ) : 4.2 μg/L</p> <p>定量下限値(気中濃度) : 0.0024mg/m³</p> <p>(17.3L/minにて10分採気し、100mLにメスアップした場合)</p>	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	<p>分析条件</p> <p>機器 : ICP-AES VISTA PRO</p> <p>測定波長 : 221.648nm</p> <p>内部標準 : Yb(328.937)</p> <p>定量法 : 内部標準補正法</p> <p>RFパワー : 1.30kW</p> <p>プラズマフロー : Ar(16.5L/min)</p> <p>測定回数 : 5回</p>
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												
<p>回収率:% (mean±SD)</p> <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>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> <td>-</td> </tr> </tbody> </table> <p>検出下限値(3σ) : 0.022 μg/L</p> <p>定量下限値(10σ) : 0.071 μg/L</p> <p>定量下限値(気中濃度) : 0.00005mg/m³</p> <p>(17.3L/minにて10分採気し、100mLにメスアップした場合)</p>	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		-	-	<p>前処理</p> <p>分析-1と同様。</p> <p>分析条件</p> <p>機器 : ICP-MS Agilent 7500 Series</p> <p>測定質量数 : 60m/z</p> <p>内部標準 : Co(59m/z)</p> <p>定量法 : 内部標準補正法</p> <p>RFパワー : 1500W</p> <p>RFマッチング : 1.74V</p> <p>キャリアーガス : Ar(0.9L/min)</p> <p>コリジョンモード : He(5.3mL/min)</p> <p>積分時間 : 0.9sec</p> <p>測定回数 : 5回</p>
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		-	-										

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		CAS No. :7440-02-0													
<p>許容濃度等</p> <p>日本産業衛生学会 :1mg/m³</p> <p>ACGIH 金属 :1mg/m³</p> <p>可溶性化合物 :0.1mg/m³</p> <p>不溶性化合物 :0.2mg/m³</p> <p>硫化ニッケル :0.1mgNi/m³</p> <p>有害大気汚染物質指針値(環境省)</p> <p>ニッケル化合物 :0.025 μgNi/m³</p> <p>作業環境測定管理濃度 :0.1mg/m³</p>		<p>物性等(Ni)</p> <p>分子量 :58.69</p> <p>比重 :8.85~8.9</p> <p>沸点 :2730~3075°C</p> <p>融点 :1453~1455°C</p>													
サンプリング		分析-1													
<p>捕集ろ紙 :ガラスファイバーフィルター(ADVANTEC, GB-100R, 55mm)</p> <p style="padding-left: 20px;">:メムランフィルター(ADVANTEC, 0.8 μm, 47mm)</p> <p>捕集速度 :面速19cm/s(オープンフェース)</p> <p>(注)メム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。</p>		<p>前処理</p> <p>捕集フィルター</p> <p>↓ ←混酸(1.5M HNO₃:1M HCl=1:1) 20mL</p> <p>90°C, 1h温浴加熱(時々振とう)</p> <p>↓</p> <p>5Cろ紙にてろ過</p> <p>↓</p> <p>100mLに超純水でメスアップ</p>													
精度-1		分析-2													
<p>回収率:% (mean±SD)</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left;">捕集ろ紙</th> <th style="text-align: left;">物質名</th> <th style="text-align: left;">ニッケル粉末</th> <th style="text-align: left;">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>メムランフィルター</td> <td></td> <td>70.6±12.3</td> <td>93.7±0.799</td> </tr> </tbody> </table> <p>検出下限値(3σ) :1.3 μg/L</p> <p>定量下限値(10σ) :4.2 μg/L</p> <p>定量下限値(気中濃度) :0.0024mg/m³</p> <p>(17.3L/minにて10分採気し、100mLにメスアップした場合)</p>		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	メムランフィルター		70.6±12.3	93.7±0.799	<p>分析条件</p> <p>機器 :ICP-AES VISTA PRO</p> <p>測定波長 :221.648nm</p> <p>内部標準 :Yb(328.937)</p> <p>定量法 :内部標準補正法</p> <p>RFパワー :1.30kW</p> <p>プラズマフロー :Ar(16.5L/min)</p> <p>測定回数 :5回</p>	
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												
メムランフィルター		70.6±12.3	93.7±0.799												
精度-2		分析-2													
<p>回収率:% (mean±SD)</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left;">捕集ろ紙</th> <th style="text-align: left;">物質名</th> <th style="text-align: left;">ニッケル粉末</th> <th style="text-align: left;">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>メムランフィルター</td> <td></td> <td>-</td> <td>-</td> </tr> </tbody> </table> <p>定量下限値</p> <p>精度-1と同様。</p>		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	-	メムランフィルター		-	-	<p>前処理</p> <p>捕集フィルター</p> <p>↓ ←混酸(3M HNO₃:2M HCl=1:1) 20mL</p> <p>90°C, 1h温浴加熱(時々振とう)</p> <p>↓</p> <p>5Cろ紙にてろ過</p> <p>↓</p> <p>100mLに超純水でメスアップ</p> <p>分析条件</p> <p>分析-1と同様。</p>	
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	-												
メムランフィルター		-	-												
<p>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。</p>															

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	↓
ろ過	水素化物発生原子吸光装置にて分析
↓	
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 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	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

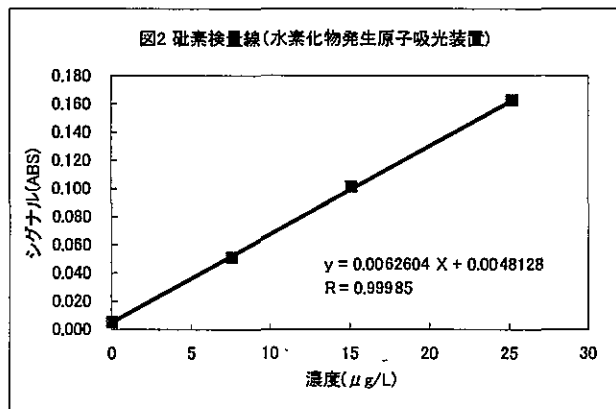
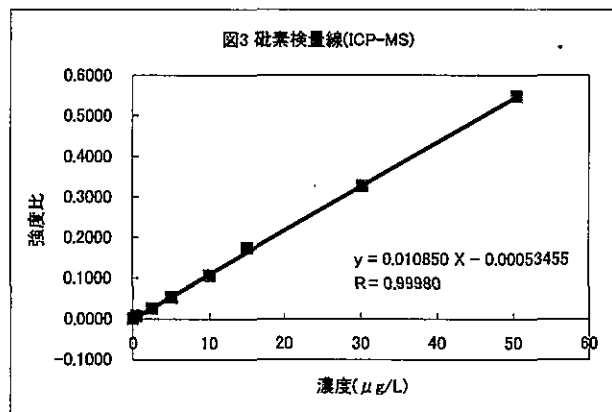


表6 ICP-MSの検量線テーブル

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									
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。 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
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