

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
(三酸化ニアンチモン) 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)	$0.1\text{mg}/\text{m}^3$ (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)	$0.5\text{mg}/\text{m}^3$ (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)	$0.5\text{mg}/\text{m}^3$ (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)	$0.5\text{mg}/\text{m}^3$ (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プ 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プ 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・日本ミリポア株式会社)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 $\mu\text{g/mL}$ まで直線性を示した。

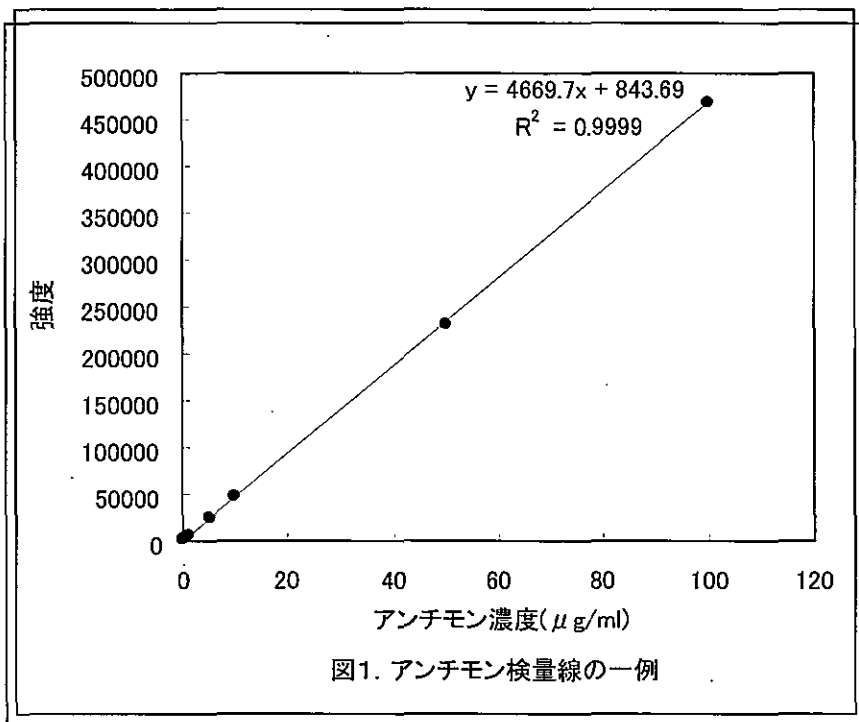


図1. アンチモン検量線の一例

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 $\mu\text{g/ml}$ 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 $\mu\text{g/ml}$) 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 $\mu\text{g/ml}$ 、定量下限は 0.05 $\mu\text{g/ml}$ 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	平均	標準偏差 (σ)	検出下限濃度 ($\mu\text{g/mL}$)	定量下限濃度 ($\mu\text{g/mL}$)
1593.33	1620.00			
1633.33	1626.67			
1633.33	1620.00	1619.99	21.54	0.01
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

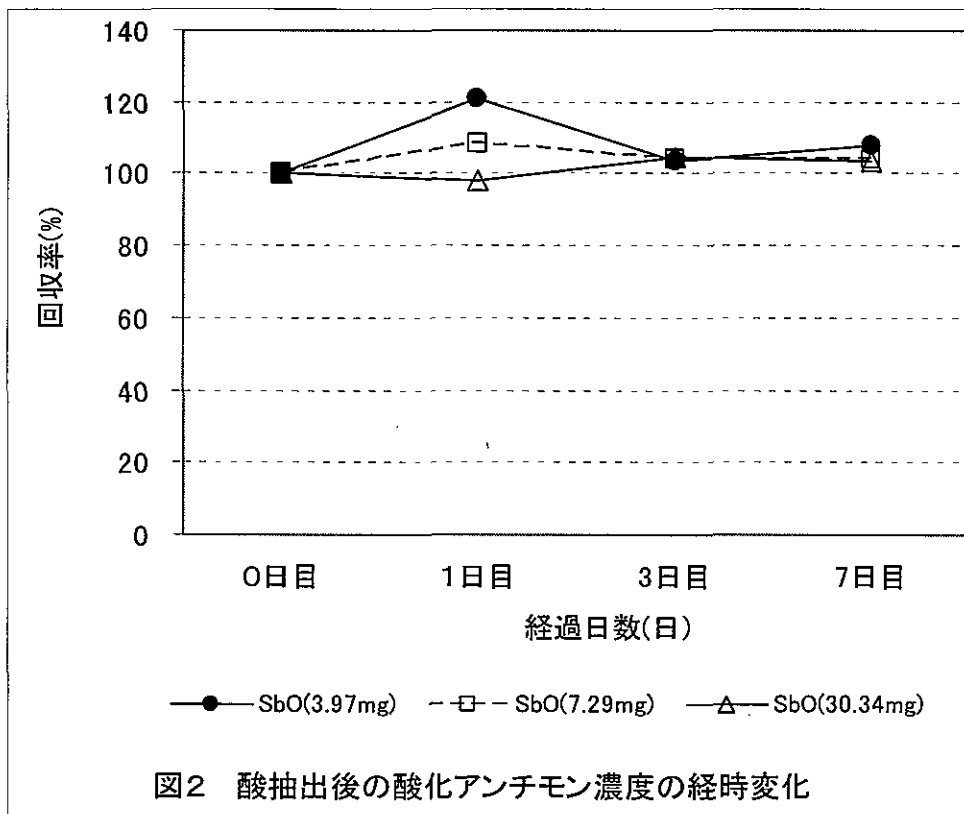
添加量 ($\mu\text{g}\cdot\text{Sb}_2\text{O}_3$)	添加量 ($\mu\text{g}\cdot\text{Sb}$)	作業環境測定 (採気量 100L) TLV 比	個人ばく露濃度 測定(採気量 960L) TLV 比	回収量 ($\mu\text{g}\cdot\text{Sb}$)	回収率 (%)	標準偏差 (%)	n
136	114	2.27	0.237	118	104	4.71	5
246	206	4.11	0.429	202	98	5.83	5
906	756	15.13	1.576	737	97	4.68	5

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	