

「平成25年度新たな作業環境測定方法の実証的検証事業報告書」（抜粋）

3 まとめ

(1) 弗化水素の作業環境測定方法について

作業環境測定方法の実証には、シリカゲル管を用いる固体捕集方法ーイオンクロマトグラフ分析方法について検討を行った。

捕集剤として用いるシリカゲル管の種類とサンプリング流量、脱着溶媒、分析方法として検出器、分離カラム、定量下限、保存安定性等について検討した。その結果、検討項目ごとに次のとおりの結果となった。

①捕集管の種類

文献調査結果から ORB053 型 (400 mg/200 mg ; スペルコ社製) を採用した。

②サンプリング流量

文献調査結果から 300mL/min の吸引流量とした。

③脱着溶媒

文献調査結果から 1.5mM 炭酸水素ナトリウム 5mL とした。

④分析装置等(概要)

イオンクロマトグラフ：島津製作所 ProminenceHIC-SP

カラム：Shim-pacKIC-SA2

検出器：電気伝導度検出器 CDD-10Asp

⑤定量下限

検量線の一番低濃度のフッ化物イオン濃度 5mg/L の溶液を繰り返し 5 回測定した結果、クロマトグラム面積値の標準偏差 σ 値から求めたフッ化物イオン濃度は 0.125 (mg/L) であった。これより、定量下限を 10σ とした時、試料採取、前処理等の条件から気中濃度に換算すると 0.003ppm 相当となった。弗化水素の管理濃度 0.5ppm の約 1/167 であり、管理濃度の 1/10 程度の感度は充分取れるものと判断できた。

⑥保存安定性(回収率、破過試験、保存安定性)等

フッ化水素標準ガスを十分に安定的に発生させることが出来なかったため、今回の試験結果からは十分な保存安定性等の確認できる情報は得られなかった。フッ化物イオンのクロマトグラムのすぐ後ろに近接ピークが出現し、フッ化物イオン濃度の定量の妨げになる可能性が認められた。

⑦検討結果概略

検討項目	検討結果	結果概略
①捕集管の種類	△	文献調査及び実際の作業環境測定結果(液体捕集-吸光光度法との併行測定)から適当と判断。ただし、回収率等の検討と併せて再試験を実施して確度を高める必要あり。
②サンプリング流量	△	①に同じ
③脱着溶媒	△	①に同じ
④分析装置等	○	文献調査に及び実際の作業環境測定結果(液体捕集-吸光光度法との併行測定)から適当と判断。
⑤定量下限	○	管理濃度の 1/10 を満たした。
⑥回収率	△	検討の余地あり
破過試験	△	0.186ppm 相当量の捕集では破過なし
保存安定性	△	検討の余地あり

(2) ホルムアルデヒドの作業環境測定方法について

作業環境測定方法の実証には、DNPH(ジニトロフェニルヒドラゾン)管を用いる固体捕集方法ーガスクロマトグラフ質量分析方法について検討を行った。

捕集剤として用いる DNPH 管の種類とサンプリング流量、脱着溶媒、分析方法として検出器、分離カラム、定量下限、保存安定性等について検討した。その結果、検討項目ごとに次のとおりの結果となった。

①捕集管の種類

市販品のうち、試料採取および前処理に必要なオゾンスクラバー、陽イオン交換樹脂をセット販売し、容易に入手可能であった InterSep シリーズ(ジーエルサイエンス社製)を採用した。

②サンプリング流量

文献調査結果から 100mL/min の吸引流量とした。

③脱着溶媒

文献調査結果から検討を行い、アセトニトリルを蒸発させ酢酸エチルに溶媒交換(転溶)操作は、操作が煩雑となるため、同じ DNPH 管捕集を行い、高速液体クロマトグラフ分析法に供する試料液を調整する操作に倣い、アセトニトリル 5mL(内標準含む)とした。

④分析装置等(概要)

ガスクロマトグラフ：島津製作所 GCMS-QP2010Ultra

カラム：Rxi-1ms(長さ 30m、内径 0.25 mm、液相膜厚 0.25 μ m)

MS 部：電子イオン化(EI)

⑤定量下限

検量線の一番低濃度のホルムアルデヒド-DNPH 濃度 0.0025mg/L の溶液を繰り返し 5 回測定した結果、クロマトグラム面積値の標準偏差 σ 値から求めたホルムアルデヒド-DNPH 濃度は 0.000114(mg/L)であった。これより、定量下限を 10σ とした時、試料採取、前処理等の条件から気中濃度に換算すると 0.0046ppm 相当となった。ホルムアルデヒドの管理濃度 0.1ppm の約 1/20 であり、管理濃度の 1/10 程度の感度は取れるものと判断できた。

ただし、管理濃度の 1/10 相当濃度 0.0025 mg/L は、ブランク濃度大きく、ブランクの影響について検討の余地が残った。

これらの点を考慮した時、既存の高速液体クロマトグラフ分析方法に供する場合の試料採取条件に倣い、DNPH 管により 1L/min の吸引流量で試料採取することで 10 倍の捕集量を確保できる。また、100mL/min×10 分の採取の条件で計算した場合の 4E 相当濃度 (0.12 μ g/mL) 程度まで定量すると、検量線が上側に傾く二次曲線となる事が、島津製作所の試験、現場測定を実施した作業環境測定機関の試験結果から分かったため、定量の際は直線性の保てる範囲内で実施できるように注意が必要と思われる。このため、現場測定を実施した作業環境測定機関では、試料採取吸引流量を 1L/min で実施したが、必要に応じて試料液の希釈を行い分析に供した。二次曲線となる理由については今後の検討課題として残った。

⑥保存安定性(回収率、破過試験、保存安定性)等

管理濃度 0.1ppm の 1/10 相当濃度付近を捕集した試料の試験結果が得られた。

1) 回収率

上記⑤のとおり、正確なブランクとしてのホルムアルデヒド-DNPH 濃度が不明なため、確認したブランク濃度を用いて気中濃度計算結果、発生させた試験ガス理論濃度等のデータを検証したが、正確な回収率は確認できなかった。

2) 破過試験

上記⑤のとおり検量線は一定濃度範囲を超えた場合、直線性が保てないことから、破過試験試料は、今回の試料採取条件から、2E 相当ガスを 30 分捕集したことから 6E 相当濃度となることから、正確な破過試験結果が得られなかった。

3) 保存安定性

同じ日に捕集及び前処理を行った 9 つの同一濃度(管理濃度 0.1ppm の 1/10 相当濃度)試料液について、分析日を変えて 3 試料ずつ、保存安定性を確認した。上記 1) のとおり 9 つそれぞれのホルムアルデヒド-DNPH 濃度に若干ばらつきが認められたこともあり、継時的に明らかに試料液中のホルムアルデヒド-DNPH 濃度が増減したと判断できる結果は得られなかった。

⑦検討結果概略

検討項目	検討結果	結果概略
①捕集剤の種類	△	文献調査及び実際の作業環境測定結果(固体捕集-HPLC 法との併行測定)から適当と判断。ただし、回収率等の検討と併せて再試験を実施して確度を高める必要あり。
②サンプリング流量	△	①に同じ
③脱着溶媒	△	①に同じ
④分析装置等	○	文献調査により適当と判断。
⑤定量下限	○	管理濃度の 1/10 を満たした。ただし、FA-DNPH 濃度は $2\mu\text{g/mL}$ を超えると、検量線は二次曲線となる。このため、必要に応じて試料液を希釈して、直線性を保つ範囲内で定量すること。
⑥回収率	△	検討の余地あり
破過試験	△	検討の余地あり
保存安定性	△	検討の余地あり

(3) 塩素の作業環境測定方法について

作業環境測定方法の実証には、銀メンブランフィルターを用いるろ過捕集方法ーイオンクロマトグラフ分析方法について検討を行った。

ろ過材の種類とサンプリング流量、脱着溶媒、分析方法として検出器、分離カラム、定量下限、保存安定性等について検討した。その結果、検討項目ごとに次のとおりの結果となった。

①ろ過材の種類

文献調査結果から銀メンブランフィルター(ミリポア社製 $\phi 25\text{ mm}$)を採用した。

②サンプリング流量

文献調査結果から 300 mL/min の吸引流量とした。

③脱着溶媒

文献調査結果から 6 mM チオ硫酸ナトリウム 6 mL とした。

④分析装置等(概要)

イオンクロマトグラフ：島津製作所 ProminenceHIC-SP

カラム：Shim-pacKIC-SA2

検出器：電気伝導度検出器 CDD-10Asp

⑤定量下限

検量線の一番低濃度の塩化物イオン濃度 $50\mu\text{g/L}$ の溶液を繰り返し 5 回測定した結果、クロマトグラム面積値の標準偏差 σ 値から求めた塩化物イオン濃度は $0.430(\mu\text{g/L})$ であった。これより、定量下限を 10σ とした時、試料採取、前処理等の条件から気中濃度に換算すると 0.003 ppm 相当となった。塩素の管理濃度 0.5 ppm の約 $1/167$ であり、管理濃度の $1/10$ 程度の感度は充分取れるものと判断できた。ただし、管理濃度の $1/10$ 相当濃度 50 ng/mL は、同一ロット内のろ過材 1 つのブランク濃度測定結果約 500 ng/mL に対して、非常に低い濃度であった。銀メンブランフィルターについては使用前に塩化物イオンの影響を除去するために洗浄を必要とし、洗浄液中に塩化物イオンが検出されなくなるま

で、洗浄を繰り返すことが必要だが、文献調査を元による洗浄方法に倣った結果、正確なブランクの影響を確認できなかった。このため、ブランクの影響について検討の余地が残った。

⑥保存安定性(回収率、破過試験、保存安定性)等

管理濃度 0.5ppm に対して、1/10 相当濃度付近、管理濃度付近、管理濃度の 2 倍付近の 3 つの濃度を捕集した試料を 5 試料ずつ測定した試験結果が得られた。しかし、捕集試料については、ブランクの除去が不完全であった事、及び、標準ガスを安定的に発生できなかったことから、明確な結論を得ることが出来なかった。

1) 回収率

試験ガス発生濃度に対して、実際に定量できた塩化物イオン量から気中濃度換算した結果は、管理濃度の 1/10 付近の試料は 0.05ppm 相当に対して 0.111ppm(回収率 222%)で 5 試料の変動係数は 9.4%であった。同様に管理濃度付近の試料は 0.5ppm 相当に対して、

0.200ppm(回収率 40%)で 25.9%、管理濃度の 2 倍付近の試料は 1ppm 相当に対して

0.228ppm(回収率 22.8%)で 24.1%であった。

検知管と液体捕集方法 - 吸光光度法の併行測定結果と比較すると試験ガス発生濃度程度が精度よく回収できたと判断できる結果は得られなかった。

2) 破過試験

2E 相当ガスを 30 分捕集したことから 6E 相当濃度となる。

銀メンブランフィルターを装着した捕集装置を 2 つ直列連結し、吸引捕集流量 300mL/min で 30 分間捕集した結果、直列連結した 1 つめの捕集器具に装着した銀メンブランフィルターの塩化物イオン量から気中濃度換算した結果は、0.345ppm 相当で、後段の捕集器具に装着した銀メンブランフィルターの結果は 0.217ppm 相当であった。

今回の測定結果は、測定結果へのブランクの寄与を見積もることが出来なかったため破過時間の測定は出来なかった。

3) 保存安定性

同じ日に捕集及び前処理を行った 2 段階の濃度(管理濃度 0.5ppm の 1/10 相当濃度と管理濃度の 2 倍相当濃度の 2 種類)の試料液、各々 9 つの計 18 試料液について、各々 3 試料ずつ分析日を変えて保存安定性を確認した。

試験ガス発生濃度に対して、実際に定量できた塩化物イオン量から気中濃度換算した結果は、1) で確認できたとおり精度よく回収率できたと判断できる結果は得られていない。管理濃度の 1/10 付近の試料(0.05ppm 付近が 0.1ppm 前後の濃度)と管理濃度の 2 倍付近の試料(1ppm 付近が 0.35ppm 前後の濃度)について、分析日を変えて、3 日間分のデータを確認した。

各々の濃度ごとに、分析日別の塩化物イオン濃度の平均値から気中換算した塩素濃度平均値を計算した。この時、得られた変動係数は、管理濃度の 1/10 付近の試料で、25.0%、管理濃度の 2 倍付近の試料で 25.1%であった。

今回の測定結果は、⑤ブランクの影響と推測されるため、今後、これらと併せて検証する必要がある。

⑦検討結果概略

検討項目	検討結果	結果概略
①ろ過材の種類	△	文献調査からにより適当と判断。ただし、回収率等の検討結果と併せて検討みても妥当と考える。ただし、回収率等の検討と併せて再試験を実施して確度を高める必要あり。
②サンプリング流量	△	①に同じ
③脱着溶媒	△	①に同じ
④分析装置等	○	文献調査により適当と判断。
⑤定量下限	○	管理濃度の 1/10 を満たした。
⑥回収率	△	検討の余地あり
破過試験	△	検討の余地あり
保存安定性	△	検討の余地あり

(4) 新たな試料採取方法及び分析方法の可否

①弗化水素

実験室実験による検証では、試料採取にかかる回収率、妨害ピーク処理について検討の余地が残るが、機器分析上の定量下限値は管理濃度の 1/10 を十分満たすことが確認できた。

また、実際の作業環境において実施した、新たに検討した試料採取方法と分析方法の組み合わせ(シリカゲル管を用いた固体捕集方法とイオンクロマトグラフ分析方法)による測定方法と従来の作業環境測定方法(液体捕集方法と吸光光度分析方法)による同一単位作業場所の A 測定点および B 測定点データから得られる両法の分析値の相関係数は、3つの単位作業場所(うち 2 単位作業場所は測定日を変えた同一単位作業場所)において、それぞれ、-0.168(A 事業場：両方共に 1/22 試料採取、また、従来法は 1/23 分析実施分で、新たな測定方法は 1/24 分析実施分)、0.992(B 事業場：両法共に 1/29 試料採取、1/29 分析実施分)、0.982(B 事業場：両法共に 2/3 試料採取、2/3 分析実施分)であった。A 事業場については、全て定量下限値以下の測定点であり相関は判断できなかった。B 事業場の結果は 2 回共に、両法の測定結果に強い相関が認められた。なお、採取した試料は、試料採取が午前中で、当日、午後に分析を行っている両法の相関から、保存率および回収率共に良好な結果に基づく分析結果と考えられた。

これより、検討した分析法は、(1) 弗化水素の作業環境測定方法の結果である実験室レベルでの検証では、実証不足であったが、現場の実証試験においては、実際の作業環境測定で利用可能と考えられる結果であった。

②ホルムアルデヒド

実験室実験による検証では、試料採取にかかる回収率、ブランクについて検討の余地が残るが、機器分析上の定量下限値は管理濃度の 1/10 を十分満たすことが確認できた。

また、実際の作業環境において実施した、新たに検討した試料採取方法と分析方法の組み合わせ(DNPH 管を用いた固体捕集方法とガスクロマトグラフ質量分析方法)による測定方法と従来の作業環境測定方法(DNPH 管を用いた固体捕集方法と高速液体クロマトグラフ分析方法)による同一単位作業場所の A 測定点および B 測定点データから得られ

る両法の分析値の相関係数は、同一事業場における別々の、2つ単位作業場所において、それぞれ、0.992(C 事業場(病理検査室)：両法共に 1/29 試料採取、1/30～1/31 分析実施分)、0.988(C 事業場(解剖室)：両法共に 1/29 試料採取、1/30～1/31 分析実施分)であり、2 単位作業場所共に、両法の測定結果に強い相関が認められた。なお、採取した試料は、試料採取後、2 日以内に分析を行っていた。両法の相関から、保存は、2 日間は問題なく、回収率共に良好な結果に基づく分析結果と考えられた。

これより、検討した分析法は、(2)ホルムアルデヒドの作業環境測定方法の結果である実験室レベルでの検証では、実証不足であったが、現場の実証試験においては、実際の作業環境測定で利用可能と考えられる結果であった。

塩素③

実験室実験による検証では、試料採取にかかる回収率、ブランクについて検討の余地が残るが、機器分析上の定量下限値は管理濃度の 1/10 を十分満たすことが確認できた。

また、塩素については、弗化水素、ホルムアルデヒド同様に実際の作業環境における実証的検証のため、現場の確保を試みたが、適当と考えられる事業場が選定できなかった。

このため、委員会で検討の結果、実験室における検証試験で、複数濃度の塩素試験ガスを発生させ、試料採取から分析までを実施することで、現場における測定検証を代替することとした。

しかし、銀メンブランフィルターに含まれている塩素の洗浄が十分ではなく、また標準ガスを安定して発生させることが出来なかったため、捕集、分析法の検証には至らなかった。

(5) 検知管法

検知管の実証的検証にあたっては、作業環境測定のための目的、測定基準、評価基準及び検知管に関する規格を考慮しつつ、作業環境測定に用いる検知管に求められる性能、精度等を併せて検討した。

その検討結果から、作業環境測定に使用できる検知管の求められる仕様としての目安

を対象検知管の測定範囲のうち、0.1E付近を「検知管指示値が±50%以内」の指示精度、0.5E付近を「検知管指示値が±35%以内」且つ「指示値の平均値が±25%以内」の指示精度*と判断した。※JIS K 0804(1985/03/01制定)検知管式ガス測定器(測長形)

この判断基準に基づき実証的検証試験を実施した検知管を評価した結果(試験ガス濃度：理論濃度基準とした)は下表のとおりとなった。

物質名	0.1E付近				0.5E付近			
	指示値		平均値		指示値		平均値	
	G社	K社	G社	K社	G社	K社	G社	K社
①メチルエチルケトン	○	○	○	○	○	○	○	○
②酢酸ノルマルプロピル	○	○	○	○	○	×	×	○
③メタノール	○	×	○	×	○	○	○	○
④テトラヒドロフラン	○	○	○	○	○	○	○	○
⑤臭化メチル	○	○	○	○	○	○	○	○
⑥ノルマルヘキサン	○	○	○	○	○	○	○	○
⑦イソブチルアルコール	○	○	○	○	○	○	○	○
⑧オルトジクロロベンゼン	○	○	○	○	×	○	×	○
⑨酸化プロピレン	○	○	○	○	○	○	×	○
⑩メシクロヘキサノール	×	×	×	×	○	×	○	×

この結果から、仕様の改良など要することなく、現在販売されているそのまま、作業環境測定にすぐに用いることができる検知管は、⑩メチルシクロヘキサノール以外の、①から⑨測定物質の検知管と判断できた。

ただし、③、⑧、⑨については、2社の製品のうち、表内の○印の入っている一方のみが使用可能と判断できるものである。また、②については、2社ともに0.1E付近は判断基準を満たしたが、0.5E付近のそれぞれ指示値、平均値が判断基準を満たした結果が得られなかった。