

平成27年度行政要請研究

マンガン及びマンガン化合物の新たな測定法の検討結果報告書

研究課題番号 N-R27-03

平成28年6月

独立行政法人労働者健康安全機構

労働安全衛生総合研究所

1. 本研究の概要

マンガンの健康影響の再評価に伴い、労働環境中のマンガン濃度をより低濃度で管理する必要が指摘され、ACGIH は、マンガンの許容濃度として、 0.02 mg/m^3 (吸入性)あるいは 0.1 mg/m^3 (インハラブル) を提案している。マンガンは作業環境測定の対象物質でありその管理濃度は 0.2 mg/m^3 であるが、上記の許容濃度と同程度まで管理濃度を下げた場合に作業環境測定が実施可能かどうかを検証する必要がある。

独立行政法人労働安全衛生総合研究所（現 独立行政法人労働者健康安全機構 労働安全衛生総合研究所以下研究所）は、厚生労働省からの要請により、気中濃度 0.02 mg/m^3 (吸入性) あるいは 0.1 mg/m^3 (インハラブル) と同等の管理濃度を設定した場合に、マンガンの作業環境測定が実施可能かどうか検証を行った。

検証方法は、マンガンの酸化化学状態が多種にわたるという性質を考慮し、現行の作業環境測定で実施されているガイドブック法を基本として、最終的な分析装置をより高感度の装置で置き換えることでより低濃度の測定が可能かどうか検証した。

分析方法としてフレイム式原子吸光法、電気加熱式原子吸光法、誘導結合プラズマ原子発光法 (ICP-AES) および誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) を選択し、もっとも条件が厳しい気中濃度 0.02 mg/m^3 (吸入性) の $1/10$ の濃度である 0.002 mg/m^3 を 10 分間捕集した場合を想定して検証した。その結果、フレイム式原子吸光法では感度が不足しており、気中粒子の捕集時間を 30 分から 60 分程度に延長できる場合のみ適用可能であった。他の 3 種の方法では、いずれも分析は可能であるが、フィルターおよび操作ブランク値が測定目標濃度の 50% 程度に達する例もあり、精度良く測定を行うには、捕集フィルターの選択等に注意を要する点があった。

以上の結果より、気中濃度 0.02 mg/m^3 (吸入性) のマンガンについて作業環境測定の実施は可能であるが、精度管理を十分に行う必要があるとの結果を得た。

研究体制

作業環境計測管理研究グループ（現作業環境研究グループ） 鷹屋光俊

2. 目的

マンガンおよび塩基性酸化マンガンを除くその化合物(以下マンガンと表記する)は特定化学物資の一つで作業環境測定の対象であり、その管理濃度は、マンガン(元素)として 0.2 mg/m^3 となっている。現在、国際的にマンガンの健康影響の大きさが再評価され、許容濃度等をより低濃度にする動きが有り ACGIH においても 0.02 mg/m^3 (吸入性)あるいは 0.1 mg/m^3 (インハラブル) という値が提案されている。

仮に我が国においても、管理濃度を同等程度まで低濃度に変更した場合に、現行の測定法が対応可能か、対応不可の場合はどのような測定法を用いれば可能なのかを検討する必要があるため本研究を実施した。

3. 実験方法

本研究では、まず、各装置で標準溶液試料を用いた実験(以下検量線試験)により、装置が必要な感度を有するかを確認した。その後、実験室内で調製した模擬フィルター試料を用いて各種分析法での結果の評価(以下フィルター試験)を実施した。フィルター試験の実験手順を図 1 に、用いた実験装置の条件を表 1 に示す。本実験の手順並びに実験条件を設定した理由について以下に示す。

(1) サンプルング・前処理は現行ガイドブック法を基本とする。

マンガンは多種の化合物があるため、サンプルング法を変えた場合は多数の現場での検証を行う必要があり、データの蓄積に相当量の時間をかける必要がある。そこで、現行のサンプルング方法を踏襲して、最終的な分析方法のみ従来の装置で対応が可能かどうか、最新の機器ではどの程度の測定が可能かを検証することとした。

(2) 測定可能濃度は 10 分間捕集で 0.02 mg/m^3 (吸入性) あるいは 0.1 mg/m^3 (インハラブル) の 1/10 である 0.002 mg/m^3 (吸入性) あるいは 0.01 mg/m^3 (インハラブル) の測定を実施可能とする。

(ア) 吸入性の場合

既存のロウボリウムサンプラー 柴田科学製 NW354 を使用すると、毎分 20 L の捕集量なので、 $200 \text{ L} = 0.2 \text{ m}^3$ の捕集量となる。

$$0.002 \text{ mg/m}^3 \times 0.2 = 0.0004 \text{ mg} = 0.4 \mu\text{g}$$

ガイドブック法に従うと最終溶液は 50mL の 5%硝酸(一部塩酸入り)

$$0.008 \mu\text{g/mL} = 8 \text{ ng/mL} \text{ の } 5\% \text{硝酸溶液の分析が必要}$$

(イ) インハラブル (ばく露用サンプラーを使用する場合)

本来個人ばく露測定用だが毎分 4 L で捕集可能、かつインハラブル捕集が行

えることのデータがあるサンプラーが市販されている。これを使用し毎分 4 L の捕集量で測定すると、40 L=0.04 m³ の捕集量となる。

$$0.01\text{mg/m}^3 \times 0.04 \text{ m}^3 = 0.0004 \text{ mg} = 0.4 \text{ }\mu\text{g}$$

フィルターの捕集量が吸入性と同じになるので、必要な感度は同じになる。

(ウ) インハラブル (ニッケル測定方法の面速 19cm/s を準用する場合) *

55 mmΦ のろ紙を用いる柴田科学製の A 型ろ紙ホルダーを使用した場合毎分 17.3L、10 分間で 173 L=0.173 m³ の捕集となる。

$$0.01\text{mg/m}^3 \times 0.173 = 1.73 \text{ }\mu\text{g} \quad 1.73 \text{ }\mu\text{g} / 50\text{mL} = 0.0346 \text{ }\mu\text{g} / \text{mL} = 34.6 \text{ ng/mL}$$

の分析が必要となる。

*面速 19 cm/s でインハラブルが捕集できるのはあくまでも粉状のニッケル化合物でしか検証されていないのでこの数値をそのまま使用することは不適切である。

以上の点から、まずマンガン濃度 8 ng/mL の 5%硝酸溶液の分析が可能であれば、吸入性、インハラブルいずれでも対応可能であることとなり、検量線試験、フィルター試験の両方でこの濃度の分析の可否を検討した。

(3) 検証対象は、原子吸光法、誘導結合プラズマ原子発光分光法 (ICP-AES)、誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) とする。

金属類の分析方法としては、現在は、原子吸光法、ICP-AES 法、ICP-MS 法の 3 つの方法が主に使用される。このほか、吸光光度法、蛍光 X 線分析法、電気化学分析法などが使用される、このうち吸光光度法と蛍光 X 線分析法が作業環境中のマンガン分析に使用可能だと考えられるが、本研究では、原子吸光法、ICP-AES 法、ICP-MS 法について検討を行うこととした。その理由は下記の通りである。

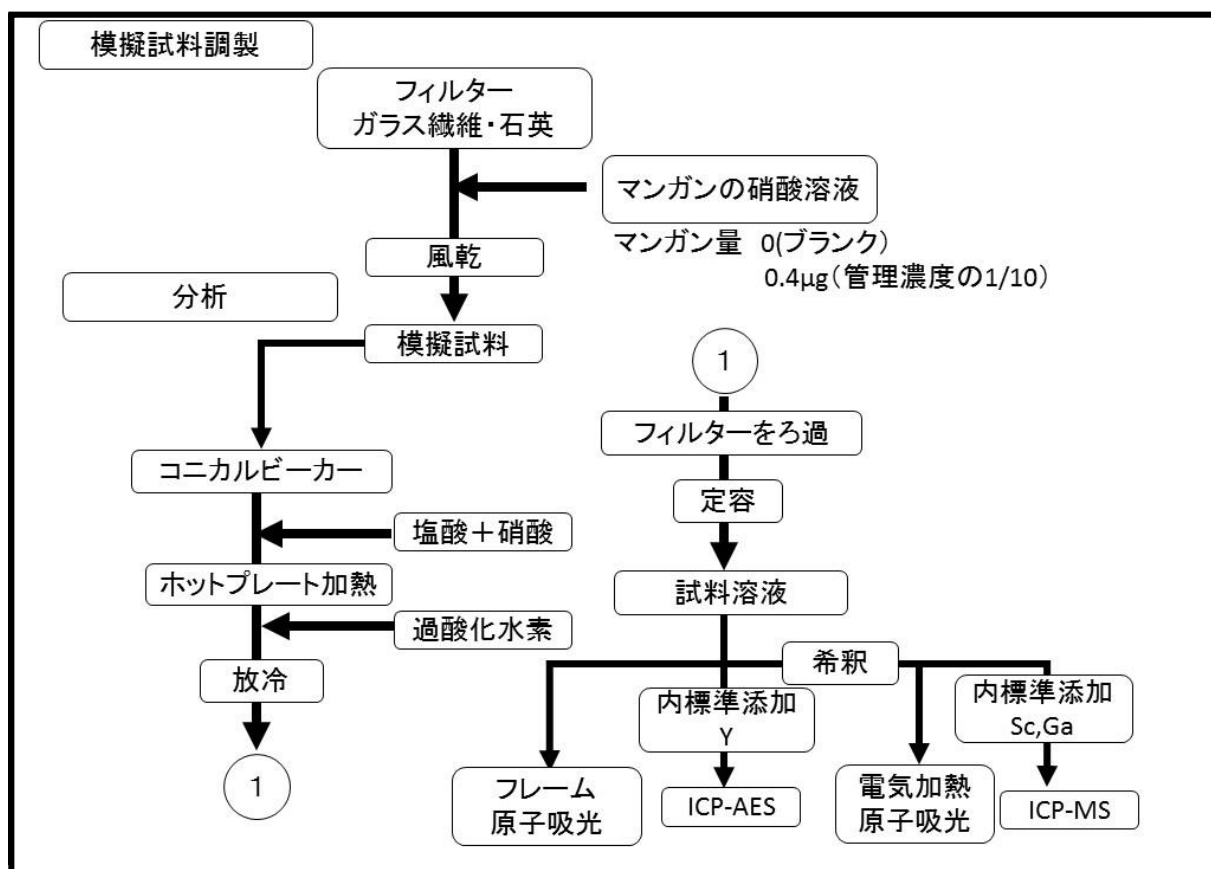
(ア) 吸光光度法

吸光光度法は、作業環境評価基準においてもマンガンの分析法として採用されており、管理濃度に変更となった場合においても可能であれば使用できることが望ましいと考えられるが、技術的には困難である。

吸光光度法の定量下限はガイドブック法では、0.07 $\mu\text{g/mL}$ とされているが、ガイドブック法に従って試料を処理した場合は、もっとも感度に対する要求が低い条件である面速 19 cm/s でインハラブル試料を採取した場合でも 0.014 $\mu\text{g/mL}$ となり、計算上感度が足りない。加えてマンガンの吸光光度分析は、有害性が高くそれ自身も特化物に指定されているホルムアルデヒドを使用する必要があるという大きな問題がある。

(イ) 蛍光 X 線分析

蛍光 X 線分析法は、現在作業環境評価基準で採用されていないものの、フィルター捕集試料の分解・溶解が不要であるという優れた特徴を有する。ここ数年装置の改良が進み感度が向上した結果、金属類の管理濃度の 1/10 の濃度の分析も十分可能になってきている。ただし、今回のマンガンの新しい測定目標濃度については、予備的検討（ガラス繊維 2 種、石英 1 種、テフロンコートガラス繊維 1 種のフィルターに、0.4 μg および 1.73 μg のマンガンを添加し風乾したものを用い、リガク製 EDXL300 型エネルギー分散型装置を使用し、フィルター用のファンダメンタルパラメータ法で分析）の結果測定は難しいという結論を得たため本格的な検証は実施しなかった。



フィルターはガラス繊維 2 種 GA-55(亜鉛、バリウムなどを含み、蛍光 X 線分析による)、GB-100R (亜鉛、バリウムなどを含まない、蛍光 X 線分析による)、石英 1 種 QR-100 (いずれもアドバンテック東洋) を使用した。

図 1 実験手順

表 1 用いた装置及び条件

原子吸光

装置	日立製 Z2000
補正	直流ゼーマン補正
光源	中空陰極管
測定波長	279.5nm
フレイム原子化条件	
フレイム	空気-アセチレン
電気加熱原子化条件	
加熱炉	パイロコートグラファイトキュベット
添加剤	マトリックスモディファイヤーなし
加熱条件	乾燥:80-140℃ 40 秒
	灰化:750℃ 20 秒
	原子化:2300℃ 5 秒

ICP-AES

装置	Perkin-Elmer Optima7300DV
光学系	エシエル
高周波周波数	40MHz
測光方向	軸方向および直交方向の両方
測定波長	257.610nm 259.37nm
内標準元素	装置感度試験
	フィルター試験
	なし
	イットリウム 1μg/mL オフライン添加

ICP-MS

装置	Perkin-Elmer Nexion350XX
光学系	自然吸引後 軸を 90°
測定イオン	⁵⁵ Mn
内標準元素	Sc, Ga 10ng/mL オフライン添加
分子イオン干渉防止	標準(分子イオン干渉防止なし)
	ヘリウム衝突方式(He-KED)
	メタン反応方式(CH ₄ -DRC)

4. 検量線試験の結果

ガイドブック法を想定としてマンガンの 5%硝酸溶液を 0, 1, 10, 100ng/mL の濃度で調製し検量線を作成する方法で感度を評価した結果は以下の通りであった。

結果を図および表にしめす。測定結果をもとに各方法の使用可能性についての判定は以下の通りとなった。

(ア) フレーム原子吸光 評価：△

100 ng/mL の測定はかろうじて行うことができたが 10ng/mL の測定は行うことができなかった。本来であれば、本目的には使用できないため、フィルター試験の対象外とした。ただし、フレーム原子吸光法の普及率の高さを考慮して、捕集時間をどの程度まで伸ばせば測定可能かどうかについて追加の検証を行った。その結果、試料溶液中のマンガン濃度と測定値の変動係数は表 2 の通りとなった。変動係数 10%以下を規準におけば 30 分程度まで捕集時間を延ばすことによりフレーム原子吸光を用いた場合でもマンガンの作業環境測定を実施できる可能性はある。

表 2 フレーム原子吸光測定における変動係数

溶液中マンガン濃度 (ng/mL)	変動係数 (%)	気中濃度 0.002 mg/m ³ 時にロウボリウム サンプラーで捕集した場合の捕集時間 (分)
10	33	12.5
20	11	25
24	4.3	30
50	1.7	62.5
100	1.8	125

(イ) 電気加熱原子吸光 評価：○

検量線の例を測定感度は十分だが、検量線の直線範囲が 10 ng/mL までしかなく、気中濃度が管理濃度の 1/10 の場合で検量線の直線範囲、つまり測定可能範囲の上限に近い最終溶液濃度となる。したがって、ガイドブック法を基本とするが、必要に応じて試料溶液の希釈が必要という結果であった。フィルター試験については希釈を行ったうえで実施した。

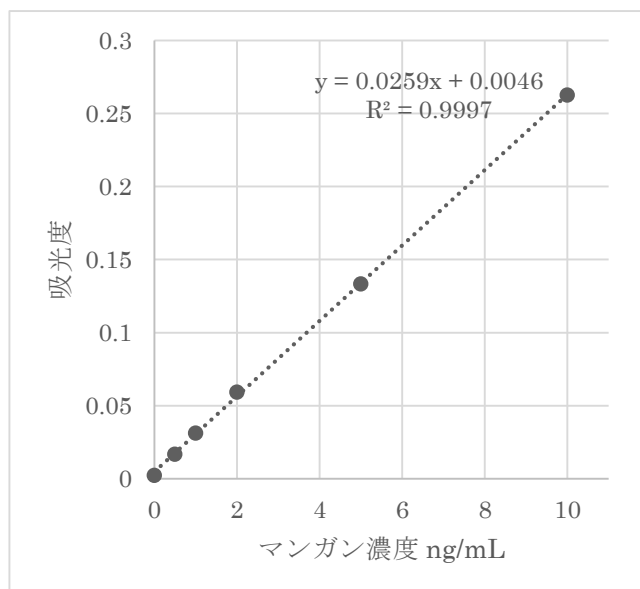
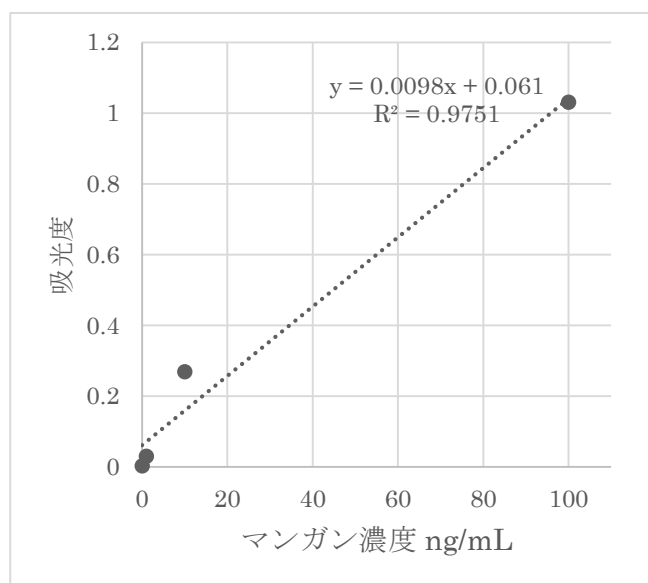


図 2 電気加熱式原子吸光の検量線例（各点は 3 回測定）
高濃度では検量線が直線にならず（上図）検量線の直線範囲はおおむね 10ng/mL までであった（下図）

(ウ) ICP-AES

評価：◎

測定感度、検量線の直線範囲ともに問題なく、目標感度の低濃度側 8 ng/mL を十分測定可能である。また、高感度が得られる軸方向測光だけではなく、直交方向測光でもまずまずの感度が得られており、現在市販されている比較的新しい装置であればどの装置であっても対応可能だと考えられる。検量線試験では、内標準による補正なしでも十分な再現性が得られたが、実際の試料では試料ごとの溶液の粘性の違いなどもありうると考えフィルター試験では、硝酸イットリウム溶液をイットリウム濃度 1μg/mL となるように添加して内標準とすることとした。

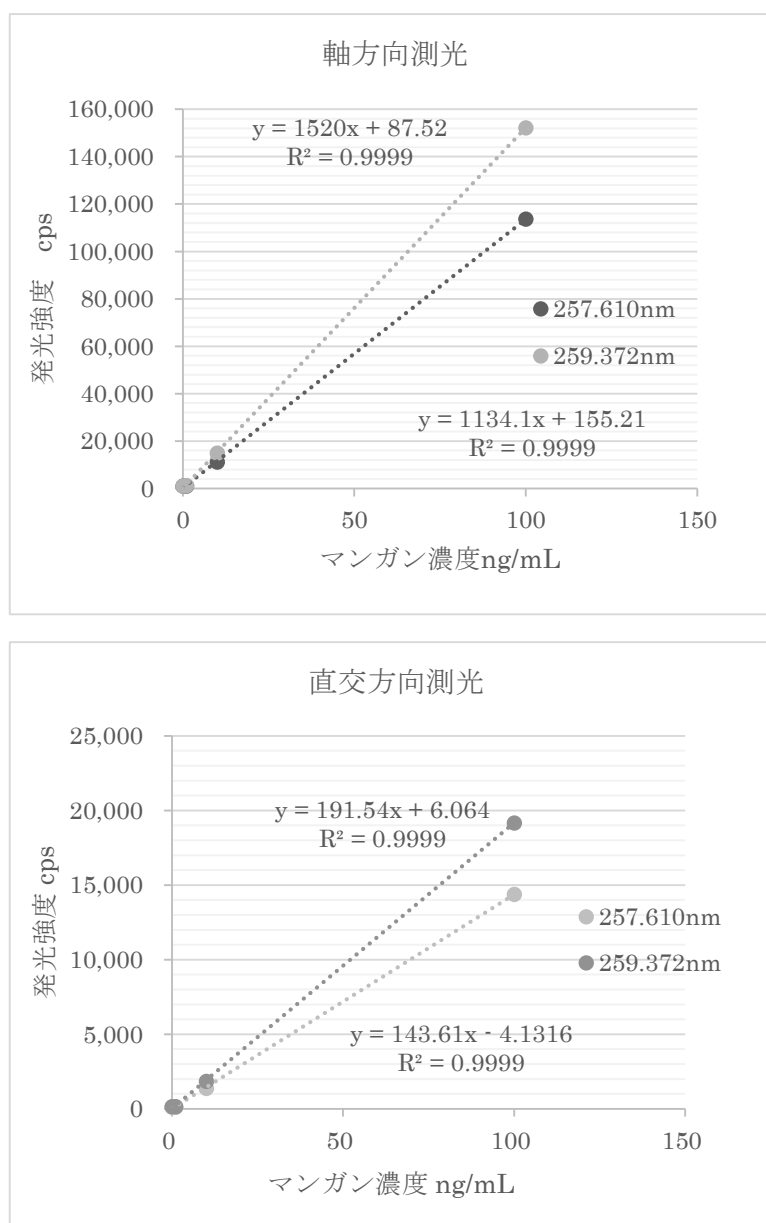
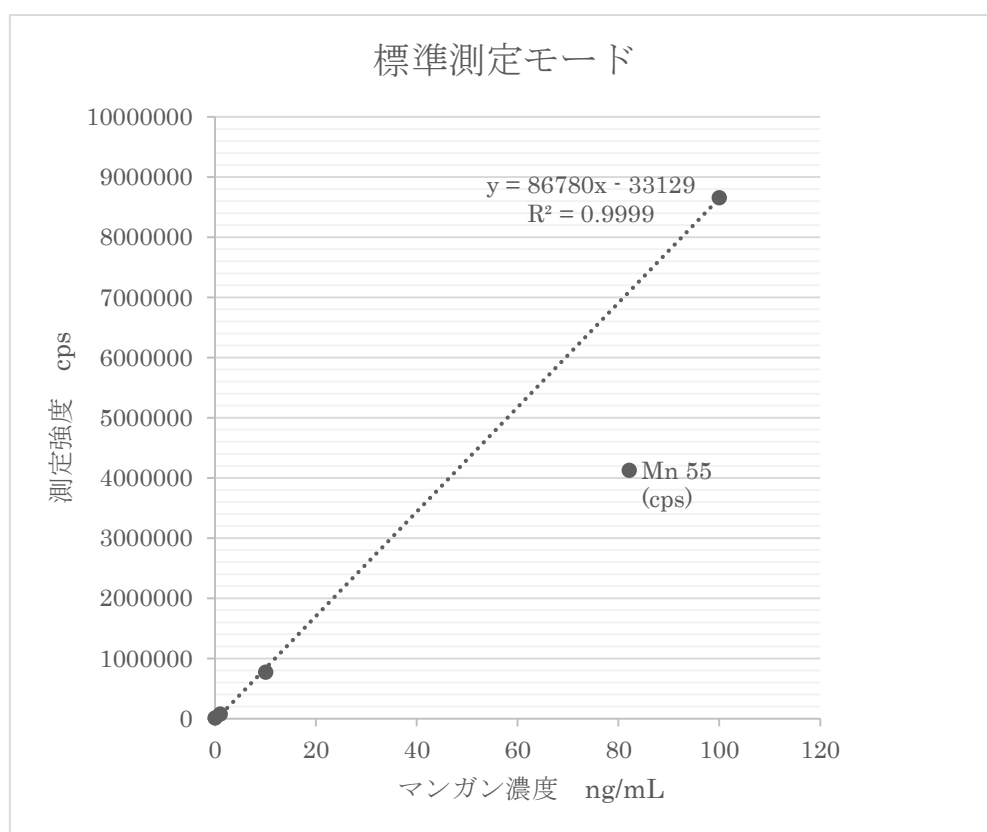


図 3 ICP-AES の検量線例 (各点は 5 回測定)

(エ) ICP-MS

評価：○

測定感度、検量線の直線範囲ともに問題なく、目標感度の低濃度側 8 ng/mL を十分測定可能である。しかし、検量線試験では、溶液に硝酸しか含まれていないため、分子イオン対策は不要であったが、実際の前処理試料では塩酸が試料溶液に残っているため、分子イオン干渉の影響がより大きくなることが予想された。そこで、フィルター試験では、今回用いた Perkin-Elmer Nexion350XX が有する 2 種類の分子イオン干渉低減機能(ヘリウム衝突方式およびメタン反応方式)の評価も併せて行った。



検出限界の計算値： 0.0020ng/mL

図 4 ICP-MS の検量線例（標準モード：分子イオン干渉対策無し）

5. フィルター模擬試料の結果

(1) ブランク試験

表 3 にフィルターのブランク値の測定結果を示す。尚 ICP-AES については、装置の第一推奨条件である 259.372nm の軸方向測光のデータを代表値として示す。また、ICP-MS については、 ^{55}Ga を内標準としたヘリウム衝突法 (He-KED) による測定値を代表値として示す。(回収率試験も同様)

いずれのフィルターに置いても 0.1~0.2 μg 相当のマンガン量に相当するブランク値が測定された。この値は、目標とする 0.4 μg のマンガンの 50%に近い大きさで有り、ブランク試験を毎回実施しそのばらつきも含めて評価をすることが重要であることを示唆している。

このブランク値はフィルターがこの量のマンガンを不純物として含んでいることを必ずしも示しているわけではなく、前処理条件による各種の干渉を含んだ値であると考えられる。いずれにしろ石英フィルター (QR-100) のブランク値が最も低く、石英フィルターの使用が望ましいという結果であった。

表 3 フィルターのブランク試験の結果 (5 枚の平均)

	GA-55	GB-100R	QR-100
電気加熱式原子吸光	0.086	0.249	0.030
ICP-AES	0.155	0.242	0.066
ICP-MS	0.097	0.097	0.097

フィルター1枚当たりのマンガン量/ μg

	GA-55	GB-100R	QR-100
電気加熱式原子吸光	21%	62%	7%
ICP-AES	39%	61%	17%
ICP-MS	24%	24%	24%

気中濃度 0.02mg/m³ 10 分捕集のマンガン量に対する比

(2) 0.4μg 回収率

0.4μg のマンガンをフィルターに添加して、ガイドブック法に準拠した方法で処理した試料の回収率を表 4 に示す。電気加熱式原子吸光では 5 試料の平均では、131-158% と高値を示した。回収率が高くなった理由としては、10 倍希釈を行ったが、試料の酸濃度が高かつ、試料ごとに酸濃度にばらつきがあるためだと考えている。

ICP-AES は、87-99% と比較的良好な結果が得られたが、回収率が低めにでる傾向が見られた。今回用いた 3 つの方法では ICP-AES がもっとも前処理に伴う酸など物質との干渉の影響が少ないと予想されるため、この値が実際のマンガンの回収率なのではないかと予想している。

ICP-MS は、106-125% と電気加熱原子吸光法よりは良好であるが、高めの回収率を示した。感度的としては、十分に余裕がある濃度領域であるが、塩酸の濃度が高かったためその干渉の影響があったものと考えられる。

表 4 0.4 μ g マンガンの回収率 (n=5 および平均値)

原子吸光

	GA-55	GB-100R	QR-100
1	166%	135%	124%
2	145%	139%	131%
3	153%	143%	131%
4	172%	144%	129%
5	153%	162%	142%
平均	158%	144%	131%

ICP-AES

	GA-55	GB-100R	QR-100
1	114%	96%	85%
2	93%	91%	92%
3	98%	97%	86%
4	98%	91%	84%
5	94%	103%	88%
平均	99%	96%	87%

ICP-MS

	GA-55	GB-100R	QR-100
1	117%	124%	121%
2	103%	120%	119%
3	102%	120%	114%
4	103%	126%	115%
5	103%	134%	124%
平均	106%	125%	119%

6. 考察

現在広く使われている、電気加熱式原子吸光、ICP-AES、ICP-MS のいずれを用いても 10 分間捕集で 0.02 mg/m^3 (吸入性) あるいは 0.1 mg/m^3 (インハラブル) の 1/10 である 0.002 mg/m^3 (吸入性) あるいは 0.01 mg/m^3 (インハラブル) の気中濃度を測定は十分可能である。作業形態により捕集時間を長くとっても問題がない場合は限定的ながらフレーム原子吸光による作業環境測定も不可能ではないが、電気加熱式原子吸光、ICP-AES、ICP-MS のいずれかの使用をまず検討すべきだと考えられる。

一般的に低濃度まで精度よく測定するために、水、試薬等の不純物や器具の汚染について注意を払う必要があるが、今回のガイドブック準拠の捕集—前処理後にマンガン測定する場合に特に問題となったのは捕集フィルターのブランク値が測定目標濃度の 50%を超えるくらい高いものがあったということである。フィルターの機械的強度など取り扱い性が良好であるのはガラス繊維ろ紙だが、ブランク値からいえば、石英ろ紙を使用すべきだと考えられる。いずれのフィルターを使用する場合でも、使用する同一ロットのフィルターを用いて複数回のブランク試験を行う必要がある。

装置の感度は十分であるが、 $0.4 \mu\text{g}$ 添加試験の回収率試験の結果最も良好な性能を示したのは ICP-AES 法であった。電気加熱式原子吸光法および ICP-MS 法では、回収率が比較的高めにでるとともにバラツキも大きい傾向にあった。これは特に塩酸による分子イオン干渉の影響が大きいと思われる ICP-MS で、本来の測定機器の感度としては十分余裕がある濃度領域であるにもかかわらず、バラツキが大きい結果となっている。ただし、マンガン量 $0.4 \mu\text{g}$ は、今回検討されている濃度案の 1/10 の領域であり、実際には測定は十分精度良く行えるものと考えている。

今回は一般的に適用する方法を検討するため、実績があるガイドブック法を踏襲した前処理を行ったが、個別の現場においては、塩酸を使用しない試料分解法、例えば硝酸によるマイクロウェーブ分解法などの使用も検討すべきであろう。尚、本実験で用いた分子イオン干渉軽減機能のうち、 $\text{CH}_4\text{-DRC}$ は、Perkin-Elmer の装置でしか行えないが、He-KED については、他社の装置、とくに国内での普及率が高い Agilent 社の ICP-MS 装置においても使用可能である。そこで、ブランク試験、添加回収試験については He-KED の結果を代表値として示した。

電気加熱原子吸光および ICP-MS では、試料溶液の希釈が必要であったが、逆に希釈をしても十分測定可能な感度を装置は有していた。このことから、気中粒子の捕集量を減らしても分析が可能であることを示唆している。捕集装置として個人ばく露測定用の小型サンプラーを用い、捕集時の空気の流速を下げることで、よりブランク値が低い混合セルロースや塩化ビニールのメンブランフィルターの使用が可能になるとともに、米国 NIOSH 等が試料回収率などについて評価済の前処理方法を採用することにより、上記の塩酸使用による分子イオン干渉の影響などを回避することも可能である。

と考えられる。

7. 海外における労働環境中マンガン（金属類）の分析

海外では、安全衛生の法体系の違いから、有害物の管理は個人ばく露濃度測定で実施されることが多い。粒子（粉じん）の個人ばく露用のサンプラーとしては、サイクロン式分級器を用いた、吸入性粉じんサンプラーや、インハラブル粒子を捕集する IOM サンプラー、ボタン型インハラブルサンプラーがある（文献 1, 2）。この他、粒径を特に規定しない（日本で言うところの総粉じんサンプラーに相当する）サンプラーがある。

現在のところマンガンを含む金属類の分析は米国 OSHA による公的規格、NIOSH 等の研究機関の推奨方法や ISO 等の規格に於いては、混合セルロースフィルターあるいは塩化ビニールメンブランフィルターをプラスチックカセットに封入した総粉じんサンプラーの使用を規定しているものが多い。近年、分析方法として原子吸光（文献 3）から ICP-AES（文献 4-13）、ICP-MS（文献 14）に移りつつあり。いずれも、個別の金属ではなく、粒子状金属全般に対する分析法としてマニュアルが記載されている。フィルター試料の分解（前処理）方法としては、王水による分解を行う作業環境ガイドブックのマンガン分析法に近い方法（文献 6, 11）に加え、マイクロウェーブによる分解を行う方法（文献 7, 9, 11）などもある。このうち、硝酸一過塩素酸分解（文献 5）による方法については、マンガン分析を行う際に一部分解しない化学種が存在することが指摘されているが、その他の方法ではマンガンに関して特別な分析手順を指定しておらず他の金属類分析と同じ方法で分析可能だと考えられる。

IOM サンプラーを使用した場合は毎分 2 L の捕集、混合セルロースおよび塩化ビニールメンブランフィルターカセットの場合は毎分 1 L～4 L の捕集で、4 時間から 8 時間の捕集で IOM サンプラーの場合で 480～960 L の捕集量が確保できるため、10 分間の捕集時間で実施される作業環境測定に比べ、測定感度の問題は比較的小さい。

8. 結論

管理濃度が、 0.02 mg/m^3 （吸入性）あるいは 0.1 mg/m^3 （インハラブル）に改正された場合も、作業環境測定は可能であると考えられる。ただし、現在の作業環境で使用可能とされている方法のうち吸光光度法では感度が不足しており、原子吸光法についてもフレーム原子吸光ではなく電気加熱式原子吸光の使用が必要である。また、労働基準局長が同等以上であると認めている ICP-AES および ICP-MS についてはいずれも 0.02 mg/m^3 （吸入性）あるいは 0.1 mg/m^3 （インハラブル）の分析は可能である。ただし、精度良く分析を行うために、フィルター、試薬ブランク値の測定、標準試料の回収率測定等の精度管理の実施に加え、試料捕集にメンブランフィルターの使用、試料分解法の変更を検討することが望ましいと考えられる。

9. 参考文献

(粒子状の粒径別捕集について)

1. ISO7708:1995 Air quality: Particle size fraction definitions for health-related sampling International standards Organization.

2. General methods for sampling and gravimetric analysis of respirable, thoracic and inhalable aerosols, MDHS14/4, HSE, UK

(金属類の分析について)

3. Metal & metalloid particulates in workplace atmospheres(Atomic absorption),US-OSHA Method Number ID-121(1985, 2002)

4. Metal & metalloid particulates in workplace atmospheres(ICP analysis),US-OSHA Method Number ID-125G(1988, 2002)

5. Elements by ICP(Nitric/ Perchloric acid ashing) NMAM 7300, NIOSH Manual of Analytical Methods, 4th edition 1990, 2003

6. Elements by ICP(Aqua Regia ashing) NMAM 7301,NIOSH Manual of Analytical Methods, 4th edition 2003

7. Elements by ICP(Microwave Digestion) NMAM 7302,NIOSH Manual of Analytical Methods, 4th edition 2014

8. Elements by ICP(Hot Block /HCl/HNO₃ Digestion) NMAM 7303,NIOSH Manual of Analytical Methods, 4th edition 2003

9. Elements by ICP(Microwave Digestion) NMAM 7304,NIOSH Manual of Analytical Methods, 4th edition 2014

10. ISO15202-1:2012 Workplace air Determination of metals and metalloids in airborne particulate matter by inductively coupled plasma emission spectrometry part 1: sampling. International standards Organization

11. ISO15202-2:2012 Workplace air Determination of metals and metalloids in airborne particulate matter by inductively coupled plasma emission spectrometry part 2: Sample preparation. International standards Organization

13. ISO15202-3:2014 Workplace air Determination of metals and metalloids in airborne particulate matter by inductively coupled plasma emission spectrometry part 3: Analysis. International standards Organization

14. ISO 30011:2010 Workplace air Determination of metals and metalloids in airborne particulate matter by inductively coupled plasma mass spectrometry. International standards Organization