

【参考資料 6－1】

ICP-MS に係る物質別検討結果報告書等について①

【目次】

1. 鉛及びその化合物・・・・・・・・・・・・・・・・	1
2. ベリリウム及びその化合物・・・・・・・・	21
3. カドミウム及びその化合物・・・・・・・・	45

鉛及びその化合物

(6) 鉛（管理濃度：0.05 mg/m³）

鉛の測定方法の比較試験検討は、令和2年度の本事業の報告書収載されている、EPA METHOD 10-3.5 をアレンジした方法として開発した「鉛の測定手法の開発・確認報告書」を参考にして、捕集方法としてろ過捕集方法と誘導結合プラズマ質量分析法（ICP-MS 法）の組み合わせた方法を新しい手法として行った。

① Pb-1 実証確認結果

実証確認を実施した作業環境測定機関における定期の作業環境測定（従来法）では、現行の作業環境測定基準に基づくろ過捕集方法と、現行の作業環境測定基準の関係通達において原子吸光光度法と同等以上の性能を有する分析装置による分析方法と解釈が示されている ICP-MS 分析方法の組み合わせによる測定が実施されていた。

また、実証確認試験のうち、分析を実施した作業環境測定機関は令和2年度までの本事業において、新たな測定手法の開発・確認を実施した測定機関であり、再現性は開発・確認時に十分な結果が得られていることから今年度の事業では再現性試験を省略※しており、今年度の実証確認試験は直接現場適用試験（測定）からの実施となっている。

1) 再現性試験

※未実施（分析実施機関が本新手法の開発・確認を担当している。）

2) 現場適用試験結果

現場適用試験の測定結果を表2-20にまとめる。従来法、新たな測定手法による測定共に測定値が定量下限値未満の測定値の測定点と定量下限値以上の測定値の測定点の両方が存在した。A 測定に関して、新たな測定手法による測定ではA 測定6点のうち、A 測定点④、⑤のみが、新たな測定手法に係る定量下限値(0.005 mg/m³)未満の測定値であった。それ以外のA 測定点①～③及び⑥の4点は、定量下限値以上の濃度の測定値が得られていた。従来法による測定では、A 測定点⑤のみが、新たな測定手法に係る定量下限値(0.005 mg/m³)未満の測定値であった。それ以外のA 測定点①～④及び⑥の5点では、定量下限値以上の濃度の測定値が得られていた。両測定方法による測定で共通して定量下限値以上の濃度が得られていた四つの測定点ごとに従来法と新たな測定手法による測定の測定値について比較したところ、従来法による測定値を基とした場合のその差の割合は-21.1%から12.2%の範囲となっていて、A 測定点①での差の割合が-6.4%であったほかは、すべて±10%の範囲から外れた結果となった。

一方、B 測定(1点)については、従来法による測定の測定値で0.053 mg/m³、新たな測定手法による測定の測定値で0.030 mg/m³という結果となり、従来法による測定値を基とした場合のその差の割合は-43.4%となっていた。

表 2-20 Pb-1 の現場適用試験の実施結果

測定点	捕集試料の測定結果 (mg/m ³)		現行法との差 ([N] - [S]) ÷ [S] (%) ※1	判定※2	標準物質の添加/無添加の捕集試料 測定値の差 ([N'] - [N]) ÷ [N] (%) ※3
	現行法 [S]	新測定手法			
		標準物質無添加の 捕集試料 [N]	標準物質を添加した捕 集試料 [N']		
A測定	①	0.0078	0.0073	—	—
	②	0.0098	0.011	—	—
	③	0.019	0.015	—	—
	④	0.0065	<0.005	—	—
	⑤	<0.005	<0.005	—	—
	⑥	0.0059	0.0053	—	—
B測定	B1	0.053	0.030	—	—
	B2	—	—	—	—
幾何平均値	0.0081	0.0074	—		
幾何標準偏差	1.61	1.59	—		
第1評価値	0.0312	0.0280	—		
第2評価値	0.0114	0.0103	—		
平均値					
標準偏差					
変動係数 (%)					

※1 新測定手法による測定値が ND(定量限界未満の分析値)ではなかった場合、捕集試料の新測定法による測定値から現行法による測定値を減じて、その差を現行法による測定値で除したものを百分率 (%) で表示したもの。

※2 現行法との差の区分を示し、10%以下 (≤10%) : ○、10%超 (>10%) : ×としている。

※3 管理濃度 (E) の 1/2 の濃度に相当する量の標準物質を添加した捕集試料の新測定手法での測定結果と添加した管理濃度の 1/2 の濃度を減じてその差を、添加した管理濃度の 1/2 の濃度で除したものを百分率 (%) で表示したもの。本現場適用性試験は該当しない。

②Pb-2 実証確認結果

実証確認を実施した作業環境測定機関における定期の作業環境測定(従来法)では、現行の作業環境測定基準に基づく過捕集方法と、現行の作業環境測定基準の関係通達において原子吸光光度法と同等以上の性能を有する分析装置による分析方法と解釈が示されている ICP-MS 分析方法の組み合わせによる測定が実施されていた。

また、実証確認試験のうち、分析を実施した作業環境測定機関は令和2年度までの本事業において、新たな測定手法の開発・確認を実施した測定機関であり、再現性は開発・確認時に十分な結果が得られていることから今年度の事業では再現性試験を省略※しており、今年度の実証確認試験は直接現場適用試験(測定)からの実施となっている。

1) 再現性試験

※未実施(分析実施機関が本新手法の開発・確認を担当している。)

2) 現場適用試験結果

現場適用試験の測定結果を表2-21にまとめる。従来法、新たな測定手法による測定共に A 測定6点において、それぞれの測定手法に係る定量下限値(0.005 mg/m^3)未満の測定値であった。一方、B 測定1点については、従来法で 0.034 mg/m^3 、新たな測定手法で 0.037 mg/m^3 とほぼ同等の測定値が得られていた。

そこで実証確認の実施要領に基づき、A 測定6点における新たな測定手法による試料に対して、鉛の管理濃度の1/2相当濃度(0.025 mg/m^3)となる量の鉛化合物を添加した試料を調製して分析を行ったところ、その測定値に基づく回収率は、104.0%~124.0%で、変動係数(CV)は5.9%と変動係数は設定した判定基準を満たすものであったが、A 測定点④、⑤以外の回収率はいずれも110%を超えていた。この結果は、ここで用いた分析法が暫定的な判定基準に照らして十分な再現性を持つものと直接の判定はしかねるものであり、事例個別の状況を踏まえた検討を行うことにした。その検討結果については後に記述する。

表 2-2 1 Pb-2 の現場適用試験の実施結果

測定点	捕集試料の測定結果 (mg/m ³)			現行法との差 ([N] - [S]) ÷ [S] (%) ※1	判定※2	標準物質の添加/無添加の捕集試料 測定値の差 ([N'] - [N]) ÷ [N] (%) ※3
	現行法 [S]	新測定手法				
		標準物質無添加の 捕集試料 [N]	標準物質を添加した捕 集試料 [N']			
A測定	①	<0.005		0.031	—	24.0
	②	<0.005		0.030	—	20.0
	③	<0.005		0.028	—	12.0
	④	<0.005		0.027	—	8.0
	⑤	<0.005		0.026	—	4.0
	⑥	<0.005		0.029	—	16.0
B測定	B1	0.034	0.037	—	8.8	○
	B2	—	—	—	—	—
幾何平均値	0.005	0.005		0.028		
幾何標準偏差	1.00	1.00		1.07		
第1評価値	0.0149	0.0149		0.0857		
第2評価値	0.00626	0.00626		0.0357		
平均値				0.0285		
標準偏差				0.0017		
変動係数 (%)				5.9		

※1 新測定手法による測定値が ND(定量限界未満の分析値)ではなかった場合、捕集試料の新測定法による測定値から現行法による測定値を減じて、その差を現行法による測定値で除したものを百分率(%)で表示したもの。

※2 現行法との差の区分を示し、10%以下(≤10%)：○、10%超(>10%)：×としている。

※3 管理濃度(E)の 1/2 の濃度に相当する量の標準物質を添加した捕集試料の新測定手法での測定結果と添加した管理濃度の 1/2 の濃度を減じてその差を、添加した管理濃度の 1/2 の濃度で除したものを百分率(%)で表示したもの。

2. 5 新たな測定手法の現場適用の可否について

令和2年度に実施した実証確認試験において設定した現場適用の可否の判定基準を暫定的な判定基準とし、それを基にして今年度の実証確認試験の第一段階の判定を行った。その段階で可の判定とならなかった測定結果の試験に関しては、それぞれの試験の個別の状況を総合的に見直し、測定結果を委員会で検討して、暫定的な判定基準を準用して行った現場適用の可否は次のとおりとなった。

(1)再現性試験の判定基準

暫定的な判定基準として、管理濃度の1/2の濃度の空気を吸引し、それを処理して調製した最終試料液が含む量に相当する標準物質を加えた試料を分析した際の値に基づく回収率が設定濃度に対して90%以上110%以内であり、変動係数を10%以内となっていることとした。

(2)現場適用試験の判定基準

① 現場の気中濃度が一定濃度測定できた場合

一定精度が担保された測定値が得られたと判断された場合、適切な作業環境評価を行うことのできる測定方法と判定することとした。

具体的には、A測定、B測定を実施した際に、新しい測定方法による測定の結果を従来法による測定の結果と比較した時、測定値をはじめとして幾何平均値、幾何標準偏差等が設定基準内で一致することを原則とした。

測定値の一致については従来法の測定値を基とした新たな測定手法の測定値との差の割合が±10%以内としたが、先述のとおり幾何平均値、幾何標準偏差を含めた実際の測定結果から、測定値の差の割合が大きくなった場合は個々の試験の状況を総合的に考慮し、大きな差が発生した原因等を確認または推定した上で結果の妥当性を判断して適否を判定することとした。

① 現場の気中濃度が定量下限値未満の場合

原則として新測定手法の試料に一定量の標準物質を添加した試料に設定された濃度に対しての当該試料の測定値が設定濃度に対して90%以上110%以内であり、かつ変動係数が10%以内でとなっていることを原則とした。

また、上記①同様に一定量の標準物質を添加した捕集試料の設定濃度に対する測定値の差の割合が大きくなった場合は個別の原因等を確認・推定した上で結果の妥当性を判断して適否を判定することとした。

表 2-24 V5-2 の A 測定点に係る新たな測定手法による現場適用試験結果

測定点		測定結果 (mg/m ³)			標準添加量 (0.015 mg/m ³)※との差 (%)
		無添加	標準添加	標準添加－無添加	
A測定	①	0.0017	0.0167	0.0150	0.0
	②	0.0017	0.0170	0.0153	2.0
	③	ND(<0.001)	0.0165	0.0165	10.0
	④	ND(<0.001)	0.0179	0.0179	19.3
	⑤	0.0029	0.0194	0.0165	10.0
	⑥	—	—	—	—
平均値		—	—	0.0162	
標準偏差		—	—	0.0010	
変動係数 (%)		—	—	6.2	

※ 五酸化バナジウムの管理濃度の 1/2 相当濃度

あらためて提出された V5-2 の測定現場の現場適用試験の実施結果(生データ：分析素データ)を確認したところ、従来法、新たな測定手法による測定共に、当該機関における実際の測定の定量下限値としては、提出された結果報告書に示されている管理濃度の 1/10 相当の気中濃度の 0.003 mg/m³を下回る、0.001 mg/m³が可能であり、これは管理濃度の 1/30 相当の気中の定量精度を持つことになることが判った。

この V5-2 測定現場での現場適用試験の実施結果について、扱う数値の桁位を一つ下げた再検証を行い、添加回収率の数値には現場の気中に発散していたバナジウムの量が加わっていると解釈することが妥当か否かについて考察した。標準物質の添加量に相当する気中濃度(0.015 mg/m³)との差 (%) を考慮すると、標準物質無添加の捕集試料に含まれる吸引空气中由来のバナジウム成分が、標準物質添加後の試料中のバナジウム量に反映していることが考えられ、かつ、当該データの平均値、標準偏差、変動係数を併せて考慮して、従来法に対する新たな測定手法による測定値の妥当性は「有り」と考えられた。

⑥ 鉛に係る新たな測定手法について

以下の 1) Pb-1 及び 2) Pb-2 の実証確認結果を暫定的な判定基準に照らして、鉛に係る新たな測定手法である「ろ過捕集方法と ICP-MS 法の組み合わせ」については現場適用性有りと判定した。

1) Pb-1 に係る測定現場について

この測定現場では新しい測定手法による測定の A 測定 6 測定点のうち 4 測定点および B 測定点において気中濃度の定量下限値以上の測定値が確認できた。従来法による測定では、

A 測定 の 6 測定点のうち 5 測定点および B 測定点において気中濃度の定量下限値以上の測定値が確認できた。従来法による測定で定量下限値未満の測定値となった A 測定点は、新しい測定法による測定で定量下限値未満の測定値となった二つの測定点のうちの一つであった。

従来法の測定値を基とした新しい測定手法による測定値との差の割合が±10%以内であったのは、新しい測定手法による測定 の A 測定点で定量下限値以上の測定値が確認できた 4 測定点の内の測定点 1 (-6.4%) だけであり、その他は±10%の範囲を高濃度側に超えていた。また、B 測定点での定量値については従来法での測定値が 0.053 mg/m³に対して新たな測定手法が 0.030 mg/m³となっており、差の割合は-43.4%と比較的大きいものであった。一方、A 測定値全体をまとめて見ると、測定値の差の割合に対して、それらの幾何平均値は、従来法の 0.0081 mg/m³に対して新たな測定手法では 0.0074 mg/m³で、また、幾何標準偏差は 1.61 に対して 1.59 となっており、これらについては従来法と新たな測定手法に有意な差異は無いと判断できるとした。

A 測定点の各点ごとの測定値の差の割合の大小は、同じ時間帯における同一測定点での試料採取ではあるものの、試料採取時の諸条件(わずかな採取位置の違い、測定時の気流の状況等)による気中濃度の変動あるいは微量の分析での誤差の範囲と捉えても違和感がない程度といえる。さらに、測定値の分布の傾向が従来法に依った場合と新しい手法に依った場合で類似した傾向を示していることを考慮し、判定基準を準用して、現場適用性あり、と判断した。

一方、B 測定点の測定値の差の割合は試料採取時の諸条件の影響以外の要因も考慮することが妥当な大きさと判断された。また、A 測定 の 分布が比較的大きなバラツキを示していることから、この測定現場では対象物質の鉛あるいはその化合物が、有意な量、不均一に発散していることが推定され、その結果採集位置の微妙な違いが測定値に大きな差異をもたらしただけの可能性も考えられる。

これに対しては、従来法と新たな測定手法による測定それぞれの試料液を入れ替えて分析した結果が、元の測定値に近い値になっていれば分析手法に問題があるのではなく、試料採取時の諸条件による影響のみならずバラツキであるということがより論理性を保つことができると意見も出された。当該分析はその意見の出された会議の 2 か月前に行われたものであり、かつ、このような検証を想定した試料の保存は実証検証を依頼した測定機関に求めてはいなかったことから困難であり、また会議での議論では、仮に保存されている試料について、分析方法を入れ替えて分析したとして、経時変化の影響の組み込みなど、捕集後速やかに相互入れ替えた分析を行ったと想定して得られた結果と同等の扱いが可能か否か等の問題も提起された。

以上のことから、この測定現場については、測定結果が試料採取時の諸条件による影響と範囲内であるか否かについて明確に確認できるだけの根拠は得られなかった。しかし、それらの影響等により、同じ測定点であっても従来法と新たな測定手法のそれぞれの測定による測定値の差異は、A 測定値については現場適用の可否に係る暫定的な判定項目にある幾何平均、幾何標準偏差、評価値から、上述の論旨を補完できるものと判断できるとした。

一方、B 測定値については当該測定値の比較だけしかできないため、先述の試料採取時の諸条件による影響との推測にとどまるが、A 測定点における従来法と新たな測定手法の差異の規則性を見ても、試料採取時の諸条件による影響は否めないと判断した。当該物質が不均一に発散していると推測される作業場における B 測定点の測定値、すなわち発生源と想定される場所の濃度としては、微妙な時間的、空間的差異が気中濃度の差として顕われたものと考えすることは不自然ではないと判断した。

2) Pb-2 に係る測定現場について

この測定現場は、上記⑤ 2) 五酸化バナジウムについての実証確認結果(V5-2)と同様に従来法による測定、新たな測定手法による測定の測定値共に B 測定でのみ定量下限値以上の測定値が得られていて、その値は従来法 0.034 mg/m³、新たな測定手法 0.037 mg/m³であった。

従来法による測定の測定値を基とした時の新しい測定手法による測定の測定値との差の割合は 8.8%であった。このことから、B 測定値については、基本的に同一測定点で同じ時間帯に測定(採取)して得られた測定結果として特段の問題点は無いと判断した。

一方、従来法による測定、新たな測定手法による測定共に A 測定の 6 測定点全てで測定値が定量下限値(0.005 mg/m³)未満の値であった。そこで、新たな測定手法による測定の捕集試料に、気中濃度に換算したとき管理濃度の 1/2 の濃度(0.025 mg/m³)に相当する量の鉛化合物を添加して測定値を求め、それを基に回収率を求めたところ、A 測定の測定点③と④以外の四つの測定点で、添加した標準物質の量を換算した濃度を基にしたときの差の割合は +10%を超えるものであった(表 2-19)。

この測定現場の場合、五酸化バナジウムの測定現場(V5-2)と同様に B 測定点の測定値として一定の濃度が検出されていたことも判断材料の一つとして、定量下限値未満と報告した測定点でも実際の分析時に定量下限値に近い気中濃度であった可能性が大きいと考えられた。それらを踏まえて、五酸化バナジウムの測定現場(V5-2)と同様に、この差の割合だけに着目して暫定的な判定基準に照らして判断することは不適当とされた。

従来法による測定と新しい測定手法による測定の両方の B 測定の測定値がほぼ等しくなっていることと、標準対象物質を添加した測定値が全体的にほぼ同等に大きくなっていて、0.025 mg/m³を添加して、0.026 mg/m³から 0.031 mg/m³であることから (0.001 mg/m³は 4%の差に相当)、この測定現場では対象物質の発生源付近を中心に、対象物質が有意に近い濃度で発散していることが示唆されるとの解釈もできると判断された。

これらのことを確認するために現場適用性試験を実施した測定機関に、新たな測定手法による測定の A 測定点①～⑥の生データ(分析素データ)について照会し、あらためて当該測定機関から提出された当該 A 測定点に係る新たな測定手法による現場適用試験結果を表 2-25 にまとめる。

表 2-25 Pb-2 の A 測定点に係る新たな測定手法による現場適用試験結果

測定点		測定結果 (mg/m ³)			標準添加量 (0.025 mg/m ³)※2 との差 (%)
		無添加※1	標準添加	標準添加－無添加	
A測定	①	0.0049	0.031	0.026	4.0
	②	0.0022	0.030	0.028	12.0
	③	0.0043	0.028	0.024	-4.0
	④	0.0019	0.027	0.025	0.0
	⑤	0.0022	0.026	0.024	-4.0
	⑥	0.0011	0.029	0.028	12.0
平均値		—	—	0.026	
標準偏差		—	—	0.0017	
変動係数 (%)		—	—	6.6	

※1 鉛の管理濃度の 1/10 相当濃度である 0.005mg/m³を当該測定手法の定量下限値とみなすため、本来の定量結果値とならず参考値となるが、ある程度の信頼性が得られる検出限界値以上の値である※2 鉛の管理濃度の 1/2 相当濃度

提出された Pb-2 の測定現場での現場適用試験の実施結果(生データ)に基づいて、標準物質添加－測定による回収率の計算の数値には現場の気中に発散していた鉛化合物の量が加わっていると解釈することが妥当か否かについて改めて検証を行った。そして、標準物質の添加量(気中濃度 0.025 mg/m³相当)と測定値との差 (%)を確認して、標準物質無添加の捕集試料に含まれる吸引した空気中の鉛成分が標準物質を添加した後の試料中の鉛量に影響を及ぼしていることが考えられ、かつ、当該データの平均値、標準偏差、変動係数を併せて考慮して、従来法による測定値に対する新たな測定手法による測定値は妥当性ありと判断した。

⑦ アクリルアミドに係る新たな測定手法について

アクリルアミドの実証確認は令和 2 年度に、今年度同様に 2 事業場において実施することとしていたが、実証確認を依頼していた 2 事業場のうち、1 事業場で、予定していたアクリルアミド取扱作業のスケジュールが変更となって、令和 2 年度の事業期間内に実施されなかったことから、1 事業場の実証確認にとどまっていた。

このため、今年度の事業計画に、1 事業場のアクリルアミドの実証確認を含めることで 2 事業場の実証確認の実施を完結させることとしていた。

なお、詳細については割愛するが、令和 2 年度に実施した 1 事業場のアクリルアミドの実証確認試験結果については、測定対象物質の気中濃度が従来法と新たな測定手法の A、B の全測定で定量下限値未満であり、新たな測定手法について標準物質を添加した試料の調製とその測定値と添加した標準物質の量から計算した回収率の確認を行って、現場適用性の

鉛及びその化合物の測定・分析手法に関する
検討結果報告書

令和2年11月

目 次

1. はじめに
2. 検討概要
 - 2-1. 試薬
 - 2-2. ろ紙及び器具
 - 2-3. 試料採取条件
 - 2-4. 試料調製（酸処理）
 - 2-5. 分析機器
3. 検討結果
 - 3-1. ブランク試験
 - 3-2. 脱着率
 - 3-3. 回収率
 - 3-4. 保存性
 - 3-5. 検量線の直線性
 - 3-6. 検出下限値および定量下限値
 - 3-7. その他
4. まとめ
5. 添付資料

1. はじめに

鉛の用途及び物理化学的性状を表1に示す¹⁾。

表1 鉛の用途及び物理化学的性状

CAS No.	7439-92-1	
用途	主な用途は、鉛管・板、蓄電池、電線被膜、リサーチ、鉛丹、鉛白、ハンダ、活字など。	
構造式	Pb	
原子量	207.2	
物性	比重	11.34 g/cm ³ (約 25 °C)
	沸点	1740 °C
	融点	327.4 °C
	蒸気圧	235 Pa (1000 °C)
	形状	帯青白色あるいは銀灰色の固体
許容濃度等	管理濃度	0.05 mg/m ³
	日本産業衛生学会	0.03 mg/m ³
	ACGIH (TLV-TWA)	0.05 mg/m ³ (1991)

1) 安全データシート（厚生労働省 職場のあんぜんサイト）引用

2. 検討概要

本検討では EPA Method10-3.5 を参考として、捕集剤にはシリカろ紙、酸処理には 2.5M 硝酸、分析装置は ICP-MS を使用し、脱着率、回収率、保存性、検量線の直線性、検出下限値及び定量下限値の検討を行った。

2-1. 試薬

鉛標準液 : 関東化学株式会社 1000mg/L 化学分析用
タリウム内部標準液 : 関東化学株式会社 1000mg/L 化学分析用
硝酸 (1.38) : 富士フィルム和光純薬株式会社 有害金属測定用

2-2. ろ紙及び器具

シリカろ紙 : アドバンテック東洋株式会社製 QR-100 φ 25mm
吸引ポンプ : 柴田科学株式会社製 MP-Σ 500N II
スピッツ管 : 栄研化学株式会社 10mL
ウォーターバス : ヤマト科学株式会社製 BS401

2-3. 試料採取条件

流速 4.0 L/min で 10 分間（採気量 40L）のサンプリングを想定して検討を行う。試料採取後、常温で保管する。

2-4. 試料調製（酸処理）

スピッツ管にろ紙を入れ、2.5M 硝酸を 10ml 添加し、ウォーターバス内（60℃）で 2 時間浸漬し、時々激しく振とうする。放冷後、定量フィルター（No. 5C）でろ過し、ろ液を 50ml に定容して分析試料液とした。

2-5. 分析機器

表 2 に分析条件を示す。

表 2 ICP-MS 分析条件

装置	ICP MS Agilent7900 (アジレント・テクノロジー社製)
高周波出力	1550 W
プラズマガス流量	15.0 L/min Ar(アルゴン)
補助ガス流量	0.90 L/min
キャリアガス流量	1.05 L/min
コリジョン・リアクションガス流量	4.3 mL/min He(ヘリウム)モード
サンプリング深さ	8.0 mm
推奨質量数	鉛 : 208 m/z タリウム : 205 m/z (内部標準)
積分時間	0.3 sec
測定回数	3回

3. 検討結果

ブランク試験、脱着率、回収率、保存性、検量線の直線性、検出下限値及び定量下限値の結果を以下に示す。

3-1. ブランク試験

シリカろ紙、ガラスろ紙、及びPTFE ろ紙のブランク試験 (n=3) を行った結果、すべてのろ紙で鉛は検出されなかったが、今回の試験では、シリカろ紙で検討を行った。

3-2. 脱着率

気中濃度(40 L中)が約 0.005、0.05、0.5 mg/m³ (管理濃度の 1/10 から 10 倍)となるようろ紙に標準溶液を 0.2μg(10μg/mL を 20μL)、2μg(100μg/mL を 20μL)、20μg(1000μg/mL を 20μL)添加して乾燥し、一晚常温保存した試料 (各濃度 5 サンプル) の脱着率を確認した。結果を表 3 に示す。

表 3 脱着率

添加量 (μg)	平均値 (n=5)		
	脱着率(%)	標準偏差	変動係数(%)
0.2	95.2	0.90	0.94
2	96.8	0.77	0.80
20	99.5	1.68	1.69

3-3. 回収率

脱着率試験と同様に、ろ紙に標準溶液を 0.2、2、20 μ g 添加して室内空気（気温 $21\pm0.5^{\circ}\text{C}$ 、湿度 $45\pm2\%$ ）を 4.0 L/min で 10 分間通気した試料（各濃度 5 サンプル）を分析し、回収率を確認した。結果を表 4 に示す。

表 4 回収率

添加量 (μ g)	平均値 (n=5)		
	回収率(%)	標準偏差	変動係数(%)
0.2	95.4	0.97	1.02
2	97.4	0.80	0.82
20	99.9	2.34	2.34

3-4. 保存性

気中濃度(40 L 中)が 0.005、0.1 mg/m^3 （管理濃度の 1/10、2 倍）となるようろ紙に標準溶液を 0.2 μ g(10 μ g/mL を 20 μ L)、4 μ g(100 μ g/mL を 40 μ L)添加して乾燥した試料（各濃度 3 サンプル）を 0 日、1 日、3 日、5 日間常温保存し、保存期間終了後に保存性を確認した。結果を表 5 に、保存率を図 1 に示す。

表 5 保存性

添加量 (μ g)	保存日数 (日)	保存性 (n=3)			
		平均値	標準偏差	変動係数	保存率* (%)
0.2	0	94.2	0.90	0.95	100.0
	1	95.5	0.61	0.64	101.3
	3	95.6	0.99	1.03	101.4
	5	94.4	0.86	0.91	100.2
4	0	96.2	0.91	0.95	100.0
	1	95.9	0.85	0.88	99.7
	3	96.3	1.39	1.45	100.1
	5	94.9	0.64	0.67	98.6

*保存率は 0 日目を 100%とした。

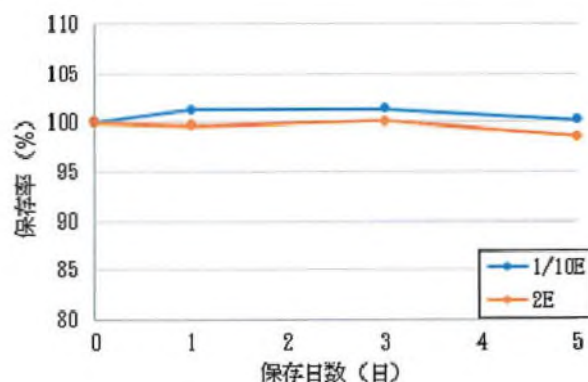


図 1 保存率

3-5. 検量線の直線性

標準原液を適宜 0.5M 硝酸で希釈し、4 μ g/L から 80 μ g/L の標準系列を調製した。ICP-MS で測定して得られたイオン強度を内部標準法にて検量線を作成した結果、良好な直線性 ($r=0.9999$) が得られた。検量線を図 2 に示す。

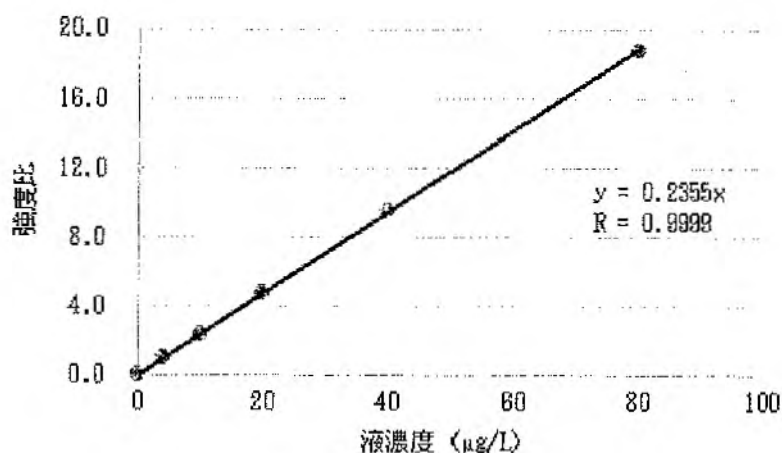


図 2 検量線

3-6. 検出下限値および定量下限値

検量線作成で調製した標準液の最小濃度(4 μ g/L)を 5 回繰り返し分析して標準偏差(σ)を求め、検出下限値及び定量下限値を算出した結果を表 6 に示す。

検出下限値及び定量下限値から採気量 40L、最終試料液量 50mL の条件で求められる気中濃度を表 7 に示す。

表 6 検出下限値と定量下限値

	濃度 (μ g/L)
1	3.94
2	3.89
3	3.88
4	3.85
5	3.93
平均	3.90
標準偏差 (σ)	0.037
検出下限値 (3σ)	0.111
定量下限値 (10σ)	0.370

表 7 検出下限値と定量下限値の気中濃度

	検出下限値	定量下限値
溶液濃度 μ g/L	0.111	0.370
気中濃度 mg/m^3	0.000139	0.000463

3-7. その他

鉛及びその化合物の誘導結合プラズマ質量分析法（ICP-MS 法）では、硝酸溶液の濃度により感度変動が起こる場合がある為、標準溶液と試料溶液の硝酸濃度を揃えることが望ましい。

酸処理の際に用いる器具について、ガラス製品はコンタミネーションの可能性が考えられた為、スピッツ管を用いて検討を行った。ガラス製品を使用する際は、適切な濃度の硝酸で前洗浄する必要がある。

4. まとめ

本報告は EPA Method10-3.5 を参考に、ろ過捕集 - 誘導結合プラズマ質量分析装置（ICP-MS）法で、脱着率、回収率、保存性、検量線の直線性、検出下限値及び定量下限値について検討を実施した。

1) 脱着率

添加量 0.2 μ g、2 μ g、20 μ g の 3 濃度において、90%以上であることを確認した。

2) 回収率

添加量 0.2 μ g、2 μ g、20 μ g の 3 濃度において、90%以上であることを確認した。

3) 保存性

添加量 0.2 μ g、4 μ g の 2 濃度において、保存日数 5 日目まで 90%以上であることを確認した。

4) 検量線の直線性

4 μ g/L から 80 μ g/L の範囲で良好な直線性（ $r=0.9999$ ）が得られた。

5) 検出下限値及び定量下限値

捕集量 40L の条件下で、検出下限値 0.000139 mg/m³、定量下限値 0.000463 mg/m³となった。

5. 添付資料

（別紙）鉛及びその化合物 測定分析法

(別紙)

鉛及びその化合物 測定分析法

化学式 : Pb		原子量 : 207.19		CASNo : 7439-92-1	
許容濃度等 : 管理濃度 : 0.05 mg/m ³ 日本産業衛生学会 : 0.03 mg/m ³ ACGIH : TLV-TWA : 0.05 mg/m ³ (1991)			物性等 比重 : 11.34 g/cm ³ 沸点 : 1740 °C 融点 : 327.4 °C 形状 : 帯青白色あるいは銀灰色の固体		
サンプリング			分析		
ろ紙 : シリカろ紙 (QR-100 φ25mm) アドバンテック東洋株式会社製 サンプリング流量 : 4.0 L/min サンプリング時間 : 10 分間 (40 L) 保存性 : 5 日間常温保存可能 ブランク : 検出せず			分析方法 : 誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) 酸分解 : 2.5M 硝酸を 10ml 添加し、ウォーターバス (60°C) で 2 時間保った後 (時々激しく振とうする)、ろ過をして 50mL に定容する。 (最終硝酸濃度 : 0.5M) 機器 : Agilent7900 (アジレント・テクノロジー製)		
精度			分析条件		
脱着率 : 添加量		0.2μg の場合	95.2 %	高周波出力 : 1550 W	
		2μg の場合	96.8 %	プラズマガス流量 : 15.0 L/min Ar	
		20μg の場合	99.5 %	補助ガス流量 : 0.90 L/min	
回収率 : 添加量		0.2μg の場合	95.4 %	キャリアガス流量 : 1.05 L/min	
		2μg の場合	97.4 %	コリジョン・リアクションガス流量 : 4.3 mL/min He モード	
		20μg の場合	99.9 %	サンプリング深さ : 8.0 mm	
検出下限値 (3SD)		: 0.000139 mg/m ³ (採気量 : 40 L)		推奨質量数 鉛 : 208 m/z タリウム : 205 m/z (内部標準)	
定量下限値 (10SD)		: 0.000463 mg/m ³ (採気量 : 40 L)		積分時間 : 0.3 sec 測定回数 : 3 回	
			検量線 : 鉛の液濃度 4~80μg/L の範囲で直線性が得られている。 定量法 : 内部標準法		
適用 : 作業環境測定					
妨害 :					
文献 : EPA Method10-3.5 安全データシート (厚生労働省 職場のあんぜんサイト)					
備考 :					

作成日 : 令和 2 年 11 月

Pb-1

作業環境測定のための測定手法の実証確認表(現場適用試験)

実施機関名： 一般財団法人 上越環境科学センター

対象物質名： 鉛及びその化合物

新測定手法名：ろ過捕集方法・ICP-MS法

測定点※4		測定結果 (ppm、mg/m ³)			現行法との差 (%) ※1	判定※2	特記事項※3
		現行法	新測定手法				
			無添加	標準添加			
A測定	①	0.0078	0.0073	—	-6.4	○	
	②	0.0098	0.011	—	12.2	-	
	③	0.019	0.015	—	-21.1	-	
	④	0.0065	<0.005	—	—	—	
	⑤	<0.005	<0.005	—	—	—	
	⑥	0.0059	0.0053	—	-10.2	-	
B測定	B	0.053	0.030	—	-43.4	-	
幾何平均値		0.0081	0.0074	—			
幾何標準偏差		1.61	1.59	—			
第1評価値		0.0312	0.0280	—			
第2評価値		0.0114	0.0103	—			

※1 新測定手法の結果がNDではなかった場合、無添加データを現行法データで除して差を求めます。

※2 現行法との差≤10%：○、>10%：×

※3 併せて提出している作業環境測定結果報告書の写しに記載されている内容とは別に特記事項がある場合、記入してください。

※4 A測定点を6点、B測定点を2点までとした前提ですが、測定点数が多くて記録欄が足りない場合は適宜、記入欄を追加してください。

ベリリウム及びその化合物

②現場実証試験の具体的な進め方

検証の実施は、令和2年度に実施した実証確認と同様に新しい測定手法と既知・現行の測定手法(従来法)とを併行して実行して、両者から得られたA測定値、B測定値、A測定値の幾何標準偏差、幾何平均値等を比較検討することにより行うこととした。また、令和2年度に策定した現場実証試験のための実施要領を基に本年度事業における実施要領(別添 参考資料No.2)を策定し、これを基に現場実証試験を担当する作業環境測定機関に実施を依頼した。

2. 4 新しい測定手法の実証確認試験の実施結果

新しい測定手法の現場実証確認試験の実施結果は測定対象物質毎に次の(1)から(7)に記す。また、具体的な測定結果を測定対象物質毎に表2-3から表2-21に示し、実施結果一覧表として表2-22にまとめた。

(1)ベリリウム（管理濃度：0.001 mg/m³）

ベリリウムの測定方法の比較試験検討は、平成30年度の本事業の報告書収載の、国立環境研究所(環境省・水大気環境局)をアレンジした方法として開発した「ベリリウムの測定手法の開発・確認報告書」の測定方法を参考にして、捕集方法としてろ過捕集方法と誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS法)の組み合わせにより行った。

① Be-1 実証確認結果

実証確認を実施した作業環境測定機関における定期の作業環境測定(従来法)は、すでにこの度の新たな測定手法と同等のろ過捕集方法とICP-MS分析方法の組み合わせにより実施されていた。当該作業環境測定機関は令和2年度までの本事業における新たな測定手法の開発・確認を担当した機関ではないため、本年度の本事業では、再現性試験を含む実証確認の実施を依頼した。

1) 再現性試験

再現性試験の実施結果を表2-3にまとめる。この試験では、未使用の捕集材にベリリウムの管理濃度の1/2相当濃度(0.0067 mg/L※)となる量のベリリウム化合物を添加した試料の測定値に基づいてそれぞれの回収率を決定した。6つの試料についての回収率は、94.0%~103.0%で、変動係数(CV)は3.3%となり、いずれも設定した基準(回収率は、100±10%以

内、変動係数 10%以内)を満たすものであった。(※従来法の捕集空気量を基にした)ここから、用いた分析法は十分な再現性を持つものと判定した。

表 2-3 Be-1 の再現性試験結果

	再現性確認用試料測定結果		特記事項
	測定値 (mg/L) ※ 1	回収率 (%) ※ 2	
①	0.0068	101.5	試料採取 200 L/min で 10 分間行い、試料液は 15 mL に定容する測定条件を想定すると、管理濃度の 1/2 相当濃度 (0.0005 mg/m ³) の場合の試料液濃度は 0.0067 mg/L となる。
②	0.0064	95.5	
③	0.0064	95.5	
④	0.0063	94.0	
⑤	0.0069	103.0	
⑥	0.0066	98.5	
平均値	0.00657	/	
標準偏差	0.00022		
変動係数 (%)	3.3		

※1 管理濃度の 1/2 相当濃度 (0.0005 mg/m³) に相当する標準物質のベリリウム化合物を添加した未捕集試料の分析値 (設定試料液濃度としては 0.0067 mg/L)

※2 標準物質を添加した試料液の測定濃度の値を 0.0067 mg/L で除したもの

2) 現場適用試験結果

現場適用試験の測定結果を**表 2-4**にまとめる。従来法、新たな測定手法による測定共に A 測定 6 点、B 測定 1 点のいずれにおいてもそれぞれの測定手法の定量下限値 (0.0001 mg/m³) 未満の測定値であった。そこで実証確認の実施要領に基づき、新たな測定手法による試料に対して、ベリリウムの管理濃度の 1/2 相当濃度 (0.0005 mg/m³) となる量のベリリウム化合物を添加した試料を調製して分析を行い、その測定値に基づく回収率は、90.0%～100.0%の回収率で変動係数 (CV) 3.5%といずれも設定した判定基準を満たすものであった。(※新たな測定手法の捕集空気量を基に算出した)

表 2-4 Be-1 の現場適用試験の実施結果

測定点	捕集試料の測定結果 (mg/m ³)				現行法との差 ([N]- [S]) ÷ [S] (%) ※1	判定※2	標準物質の添加/無添加の捕集試料 測定値の差 ([N']- [N]) ÷ [N] (%) ※3
	現行法 [S]	新測定手法		標準物質を添加した捕 集試料 [N']			
		標準物質無添加の 捕集試料 [N]					
A測定	①	<0.0001	<0.0001	0.00048	—	—	-4.0
	②	<0.0001	<0.0001	0.00045	—	—	-10.0
	③	<0.0001	<0.0001	0.00050	—	—	0.0
	④	<0.0001	<0.0001	0.00049	—	—	-2.0
	⑤	<0.0001	<0.0001	0.00050	—	—	0.0
	⑥	<0.0001	<0.0001	0.00050	—	—	0.0
B測定	B1	<0.0001	<0.0001	0.00050	—	—	0.0
	B2	—	—	—	—	—	—
幾何平均値	0.0001	0.0001	0.00048				
幾何標準偏差	1.00	1.00	1.02				
第1評価値	0.00030	0.00030	0.00145				
第2評価値	0.00012	0.00012	0.00060				
平均値			0.000489				
標準偏差			0.000017				
変動係数 (%)			3.5				

※1 新測定手法による測定値が ND(定量限界未満の分析値)ではなかった場合、捕集試料の新測定法による測定値から現行法による測定値を減じて、その差を現行法による測定値で除したものを百分率(%)で表示したもの。本現場適用性試験は該当しない。

※2 現行法との差の区分を示し、10%以下(≤10%)：○、10%超(>10%)：×としている。本現場適用性試験は該当しない。

※3 管理濃度(E)の 1/2 の濃度に相当する量の標準物質を添加した捕集試料の新測定手法での測定結果と添加した管理濃度の 1/2 の濃度を減じてその差を、添加した管理濃度の 1/2 の濃度で除したものを百分率(%)で表示したもの。

② Be-2 実証確認結果

実証確認を実施した作業環境測定機関における定期のベリリウムの作業環境測定(従来法)は、すでにこの度の新たな測定手法と同等のろ過捕集方法と ICP-MS 分析方法の組み合わせにより実施されていた。当該作業環境測定機関は昨年度までの本事業における新たな測定手法の開発・確認を担当した機関ではないため、本年度の本事業では、再現性試験を含む実証確認の実施を依頼した。

1) 再現性試験

再現性試験の実施結果を**表 2-5**にまとめる。この試験では、未使用の捕集材にベリリウムの管理濃度の 1/2 相当濃度(0.0005 mg/m³)となる量のベリリウム化合物を添加した試料の測定値に基づいてそれぞれの回収率を決定した。5つの試料についての回収率は、80.0%~100.0%で、変動係数(CV)は8.3%となった。

試料③の回収率が設定した基準(回収率は100±10%以内、変動係数10%以内)を下回っているが、これについては定量下限値との兼ね合いから測定値の最小桁数である数値の最小単位が回収率に換算で±20%に相当することから、基準を80%、100%、120%と準用して判定するのが合理的と判断し、再現性試験の判定は可とした。ここから、用いた分析法は十分な再現性を持つものと判定した。

表 2-5 Be-2 の再現性試験結果

	再現性確認用試料測定結果		特記事項
	測定値 (mg/L) ※ 1	回収率 (%) ※ 2	
①	0.0005	100.0	
②	0.0005	100.0	
③	0.0004	80.0	
④	0.0005	100.0	
⑤	0.0005	100.0	
⑥	—	—	
平均値	0.00048	/	
標準偏差	0.00004		
変動係数 (%)	8.3		

※1 管理濃度の 1/2 相当濃度(0.0005 mg/m³)に相当する標準物質のベリリウム化合物を添加した未捕集試料の分析値

※2 標準物質を添加した試料液の測定濃度の値を 0.0005 mg/m³で除したもの

2) 現場適用試験結果

現場適用試験の測定結果を**表 2-6**にまとめる。従来法、新たな測定手法による測定共に A 測定 6 点、B 測定 1 点のいずれにおいてもそれぞれの測定手法の定量下限値(0.0001 mg/m³)未満の測定値であった。そこで実証確認の実施要領に基づき、新たな測定手法による試料に対して、ベリリウムの管理濃度の 1/2 相当濃度(0.0005 mg/m³※)となる量のベリリウム化合物を添加した試料を調製して分析を行い、その測定値に基づく回収率は、100.0%の回収率で変動係数(CV)0.0%といずれも設定した判定基準を満たすものであった。

表 2-6 Be-2 の現場適用試験の実施結果

測定点	捕集試料の測定結果 (mg/m ³)				現行法との差 ([N] - [S]) ÷ [S] (%) ※1	判定※2	標準物質の添加/無添加の捕集試料 測定値の差 ([N'] - [N]) ÷ [N] (%) ※3
	新測定手法		標準物質を添加した捕 集試料 [N']				
	現行法 [S]	標準物質無添加の 捕集試料 [N]					
A測定	①	<0.0001	<0.0001	0.0005	—	—	0.0
	②	<0.0001	<0.0001	0.0005	—	—	0.0
	③	<0.0001	<0.0001	0.0005	—	—	0.0
	④	<0.0001	<0.0001	0.0005	—	—	0.0
	⑤	<0.0001	<0.0001	0.0005	—	—	0.0
	⑥	<0.0001	<0.0001	0.0005	—	—	0.0
B測定	B1	<0.0001	<0.0001	0.0005	—	—	0.0
	B2	—	—	—	—	—	—
幾何平均値	0.0001	0.0001	0.0005				
幾何標準偏差	1.00	1.00	1.00				
第1評価値	0.0003	0.0003	0.0015				
第2評価値	0.0001	0.0001	0.0006				
平均値			0.0005				
標準偏差			0				
変動係数 (%)			0.0				

※ 1 新測定手法による測定値が ND (定量限界未満の分析値) ではなかった場合、捕集試料の新測定法による測定値から現行法による測定値を減じて、その差を現行法による測定値で除したものを百分率 (%) で表示したもの。本現場適用性試験は該当しない。

※ 2 現行法との差の区分を示し、10%以下 (≤10%) : ○、10%超 (>10%) : ×としている。本現場適用性試験は該当しない。

※ 3 管理濃度 (E) の 1/2 の濃度に相当する量の標準物質を添加した捕集試料の新測定手法での測定結果と添加した管理濃度の 1/2 の濃度を減じてその差を、添加した管理濃度の 1/2 の濃度で除したものを百分率 (%) で表示したもの。

2. 5 新たな測定手法の現場適用の可否について

令和2年度に実施した実証確認試験において設定した現場適用の可否の判定基準を暫定的な判定基準とし、それを基にして今年度の実証確認試験の第一段階の判定を行った。その段階で可の判定とならなかった測定結果の試験に関しては、それぞれの試験の個別の状況を総合的に見直し、測定結果を委員会で検討して、暫定的な判定基準を準用して行った現場適用の可否は次のとおりとなった。

(1)再現性試験の判定基準

暫定的な判定基準として、管理濃度の1/2の濃度の空気を吸引し、それを処理して調製した最終試料液が含む量に相当する標準物質を加えた試料を分析した際の値に基づく回収率が設定濃度に対して90%以上110%以内であり、変動係数を10%以内となっていることとした。

(2)現場適用試験の判定基準

① 現場の気中濃度が一定濃度測定できた場合

一定精度が担保された測定値が得られたと判断された場合、適切な作業環境評価を行うことのできる測定方法と判定することとした。

具体的には、A測定、B測定を実施した際に、新しい測定方法による測定の結果を従来法による測定の結果と比較した時、測定値をはじめとして幾何平均値、幾何標準偏差等が設定基準内で一致することを原則とした。

測定値の一致については従来法の測定値を基とした新たな測定手法の測定値との差の割合が±10%以内としたが、先述のとおり幾何平均値、幾何標準偏差を含めた実際の測定結果から、測定値の差の割合が大きくなった場合は個々の試験の状況を総合的に考慮し、大きな差が発生した原因等を確認または推定した上で結果の妥当性を判断して適否を判定することとした。

① 現場の気中濃度が定量下限値未満の場合

原則として新測定手法の試料に一定量の標準物質を添加した試料に設定された濃度に対しての当該試料の測定値が設定濃度に対して90%以上110%以内であり、かつ変動係数が10%以内でとなっていることを原則とした。

また、上記①同様に一定量の標準物質を添加した捕集試料の設定濃度に対する測定値の差の割合が大きくなった場合は個別の原因等を確認・推定した上で結果の妥当性を判断して適否を判定することとした。

(3)判定結果

本事業の実証確認試験は測定対象物質毎に基本的に2つの現場において実施した。個々の現場の測定結果に基づいて新たな測定手法の現場適用の可否を次のとおり判定した。

① ベリリウムに係る新たな測定手法について

以下に述べる1) Be-1 及び2) Be-2 の実証確認結果を判定基準に照らして、ベリリウムに係る新たな測定手法であるろ過捕集方法と ICP-MS 法の組み合わせについては現場適用性有りと判定した。

1) Be-1 に係る測定現場について

測定対象物質の気中濃度が従来法による測定と新たな測定手法による測定の A、B の全測定で定量下限値未満であった。このため、新たな測定手法による測定の捕集試料に対し、気中濃度に換算したときに管理濃度の 1/2 相当濃度になる分量の標準ベリリウム化合物を添加して濃度調製した試料の添加回収率の確認を行った。

その結果は現場適用性の判定基準である再現性試験、添加回収率の確認実験共に測定結果は暫定的な判定基準を満たすものであった。

2) Be-2 に係る測定現場について

Be-1 同様に測定対象物質の気中濃度が従来法による測定と新たな測定手法による測定の A、B の全測定で定量下限値未満であった。このため、新たな測定手法による測定の捕集試料に対し、気中濃度に換算したときに管理濃度の 1/2 相当濃度になる分量の標準ベリリウム化合物を添加して濃度調製した試料の添加回収率の確認を行った。

その結果を確認したところ現場適用性の暫定的な判定基準のうち、再現性試験の実施結果は表 2-5 のとおりで、未使用の捕集材にベリリウムの管理濃度の 1/2 相当濃度(0.0005 mg/m³)となる量の標準ベリリウム化合物を添加した試料5つの分析値を設定値で除して得た回収率は、80.0%~100.0%、変動率 CV は 8.3%と 10%以内であった。暫定的な判定基準では回収率が 90.0%~110.0%の範囲を満たすこととしているが、回収率の試験を行った5つの試料のうち試料③の回収率が基準の 90% 以上を下回った 80.0%であった。一方、その測定値は、ベリリウムの管理濃度の 1/2 相当濃度(0.0005 mg/m³)に対して 0.0004 mg/m³であり、当該測定値の設定した最小桁位の数値が一つの違いが回収率に±20%影響することがわかる。

この点を精査するために再現性試験を実施した作業環境測定機関に再現性試験の結果のデータおよびその算出法の詳細を照会し、定量下限値の1桁小さい桁位での検証を試みた。

当該測定機関の測定では、本現場適用試験で設定している定量下限値の 0.0001 mg/m^3 に対して、当該精度に相当する 0.00001 mg/m^3 の桁まで検量線で濃度を読み取った結果を処理しているとのことであった。試料③の測定値は、ベリリウムの管理濃度の 1/2 相当濃度(0.0005 mg/m^3)に対して 0.00044 mg/m^3 となっていて、それを四捨五入して 0.0004 mg/m^3 としたとの経緯の説明であった。

このことと併せて、その他の試料①、②、④、⑤の測定値についても 0.00001 mg/m^3 の桁までの測定値を確認したものを、上述の試料③含めて表 2-23 にまとめる。

表 2-23 Be-2 の A 測定点に係る新たな測定手法による再現性試験結果

	再現性確認用試料測定結果		特記事項
	測定値 (mg/m³) ※1	回収率 (%) ※2	
①	0.00045	90.0	
②	0.00046	92.0	
③	0.00044	88.0	
④	0.00045	90.0	
⑤	0.00046	92.0	
⑥	—	—	
平均値	0.00045		
標準偏差	0.00001		
変動係数 (%)	2.2		

※1 管理濃度の 1/2 相当濃度 (0.0005 mg/m^3) に相当する標準物質のベリリウム化合物を添加した未捕集試料の分析値

※2 標準物質を添加した試料液の測定濃度の値を 0.0005 mg/m^3 で除したもの

本現場適用試験で設定している定量下限値は 0.001 mg/m^3 から、桁位を一つ下げた解析によっても試料③の測定値は回収率が 90%を担保できていない。しかしながら、桁位を一つ下げた解析全体の結果を俯瞰すると、その変動係数は比較的良好であり、添加回収率も暫定的な判定基準の下限に相当することが分かる。

定量下限値を現状の管理濃度の 1/10 ではなく 1/100 まで拡張する操作となるものではあるが、この定量下限値の拡張は作業環境測定において正しく作業環境評価の行うために求められる管理濃度の 1/10 を担保できている点を鑑み、試料③の測定値の 0.0004 mg/m^3 で回収率 80.0% (0.00044 mg/m^3 で回収率 88.0%) は測定値として不十分とは言えないもので、当該測定手法の暫定的な判定基準を準用した、適当な範囲内と認めることとした。これに基づき、Be-2 の現場適用試験結果は「適用性あり」と判定した。

ベリリウムの測定手法検討結果

目次

1. 試薬
2. 装置および器具
3. 分析装置条件
4. 検量線
5. 検出下限値および定量下限値の算出
6. 脱着率試験結果
7. 保存性試験結果
8. メンブレンフィルターのブランク試験結果
9. その他
10. まとめ

ベリリウム

(CAS 登録番号：7440-41-7)

参考文献：有害大気汚染物質測定方法マニュアル
大気中の重金属類の多元素同時測定方法
国立環境研究所

検討内容：作業環境中のベリリウム測定
(ろ過捕集法－酸分解/誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS 法))

1. 試薬

- ・精製水
- ・硝酸(1.38) : 富士フイルム 和光純薬株式会社製 有害金属測定用
- ・ベリリウム標準原液 : 富士フイルム 和光純薬株式会社製 10000 μ g/mL
- ・リチウム内部標準原液 : 関東化学株式会社製 1000 μ g/mL
- ・メンブレンフィルター 47mm(ポアサイズ 0.8 μ m) : メルク株式会社 MF-Millipore™

2. 装置および器具

- ・分析機器 誘導結合プラズマ質量分析装置一式 (Agilent Technologies 7500Series)
- ・その他の器具
 - ①コニカルピーカー(300mL)
 - ②時計皿
 - ③ホットプレート(IKA C-MAG HP-7)
 - ④メスフラスコ(50mL)
 - ⑤定量フィルター(5C)
 - ⑥吸引ろ過装置

3. 分析装置条件

- ・高周波電力 : 1500W
- ・プラズマガス流量 : 15.0L/min Ar(アルゴン)
- ・キャリア流量 : 0.9mL/min
- ・コリジョン・リアクションガス流量 : 4.0mL/min He(ヘリウム)モード
- ・推奨質量数 ベリリウム : 9m/z
リチウム : 7m/z (内部標準)
- ・測定時間:0.3 sec(3回)

4. 検量線

ベリリウム標準原液を適宜、硝酸溶液(1+11)で希釈し、標準系列を調整し、これらを ICP-MS で測定して得られたイオン強度を内部標準法にて作成した結果、良好な直線性 ($r=0.9999$) が得られた。

検量線の例

検量線の直線範囲 : 0.2, 0.5, 1.0, 2.5, 5.0, 10.0 $\mu\text{g/L}$

内部標準溶液濃度 : 5 $\mu\text{g/L}$

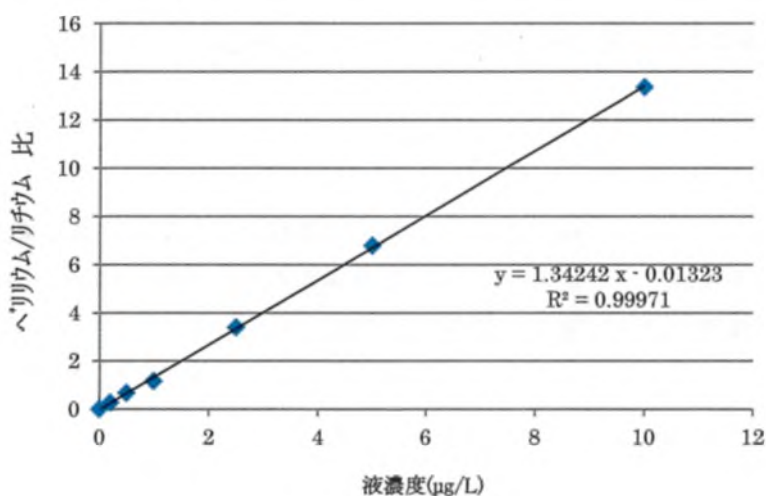


図 1 : 検量線の例

5. 検出下限値および定量下限値の算出

標準濃度溶液 0.2 $\mu\text{g/L}$ を 5 回測定し、その標準偏差 (σ) を求め、その 3 倍を検出下限 (3σ)、10 倍を定量下限 (10σ) として求めた。

表 1 : 検出下限値および定量下限値

1	0.189
2	0.221
3	0.230
4	0.218
5	0.231
平均	0.218
標準偏差 (σ)	0.017
検出下限 (3σ)	0.051
定量下限 (10σ)	0.17

検出下限値 = $0.051 \mu\text{g/L} \times 0.05 \text{L} \div 0.1 \text{m}^3 = 0.0255 \mu\text{g/m}^3 = 0.0000255 \text{mg/m}^3$

定量下限値 = $0.17 \mu\text{g/L} \times 0.05 \text{L} \div 0.1 \text{m}^3 = 0.085 \mu\text{g/m}^3 = 0.000085 \text{mg/m}^3$

(捕集流量: 10L/分、捕集時間: 10 分間、最終試料液量: 0.05L の場合)

6. 脱着率試験結果

標準溶液をコニカルビーカー(300mL)に 0.01 μ g(0.01 μ g/mL を 1mL)、0.1 μ g(0.1 μ g/mL を 1mL)、1 μ g(1 μ g/mL を 1mL)添加し、ホットプレート(約 140℃)上でゆるやかに加熱し、乾燥させた後、メンブレンフィルターを入れて、一昼夜(室温)保管した。

硝酸 10mL および精製水 10mL を加え、時計皿を乗せ、ホットプレート(約 140℃)上で 1 時間以上、分解・濃縮した。その後、時計皿をずらし、蒸発乾固させる。(有機物の分解が不十分の場合は、硝酸を追加した。)

放冷後、硝酸溶液(1+11)を 10mL 加え、ホットプレート(約 140℃)上で温める程度で分解終了とした。

放冷後、定量フィルター(5C)でろ過し、コニカルビーカーおよび時計皿を硝酸溶液(1+11)で洗い、この洗液も試料にあわせて 50mL に定容し、分析試料液とした。

表 2：脱着率試験結果

濃度	脱着率 (n=5)		
	平均 (%)	標準偏差	変動係数
0.2 μ g/L (0.01 μ g/50mL)	104.9	8.0	7.6
2 μ g/L (0.1 μ g/50mL)	96.9	2.2	2.3
20 μ g/L (1 μ g/50mL)	99.4	2.8	2.8

※20 μ g/L の脱着率試験結果は、検量線直線確認範囲内(0.2~10 μ g/L)での確認をする必要がある為、分析試料液を 2 倍希釈して分析した結果となる。

7. 保存性試験結果

標準溶液をコニカルビーカー(300mL)に 0.01 μ g(0.01 μ g/mL を 1mL)、0.1 μ g(0.1 μ g/mL を 1mL)、0.2 μ g(0.1 μ g/mL を 2mL)添加し、ホットプレート(約 140℃)上でゆるやかに加熱し、乾燥させた後、メンブレンフィルターを入れて、一昼夜(室温)保管した。

硝酸 10mL および精製水 10mL を加えた後、時計皿を乗せ、ホットプレート(約 140℃)上で 1 時間以上、分解・濃縮した。その後、時計皿をずらし、蒸発乾固させる。(有機物の分解が不十分の場合は、硝酸を追加した。)

放冷後、硝酸溶液(1+11)を 10mL 加え、ホットプレート(約 140℃)上で温める程度で分解終了とした。

放冷後、定量フィルター(5C)でろ過し、コニカルビーカーおよび時計皿を硝酸溶液(1+11)で洗い、この洗液も試料にあわせて 50mL に定容し、分析試料液とした。

保存性の確認は、分解済み試料液にて実施し、分解当日(0 日目)を基準とし、1 日後、3 日後、5 日後の保存安定性を確認した。

表 3：保存性試験結果

濃度	保存性 (n=3)				
	保存日数 (日)	平均 (%)	標準偏差	変動係数	保存率* (%)
0.2 μ g/L (0.01 μ g/50mL) 1/10E 相当	0	104.6	5.1	4.9	100.0
	1	104.8	6.3	6.0	100.2
	3	100.6	2.4	2.4	96.9
	5	99.3	5.8	5.9	95.0
2 μ g/L (0.1 μ g/50mL) 1E 相当	0	95.8	2.1	2.2	100.0
	1	95.2	4.7	4.9	99.4
	3	100.4	1.9	1.9	104.7
	5	99.2	0.3	0.3	103.5
4 μ g/L (0.2 μ g/50mL) 2E 相当	0	96.8	2.2	2.3	100.0
	1	97.7	3.2	3.3	101.0
	3	94.9	1.9	2.0	98.0
	5	103.5	3.1	3.0	106.9

* 保存率は 0 日目を 100%とした。

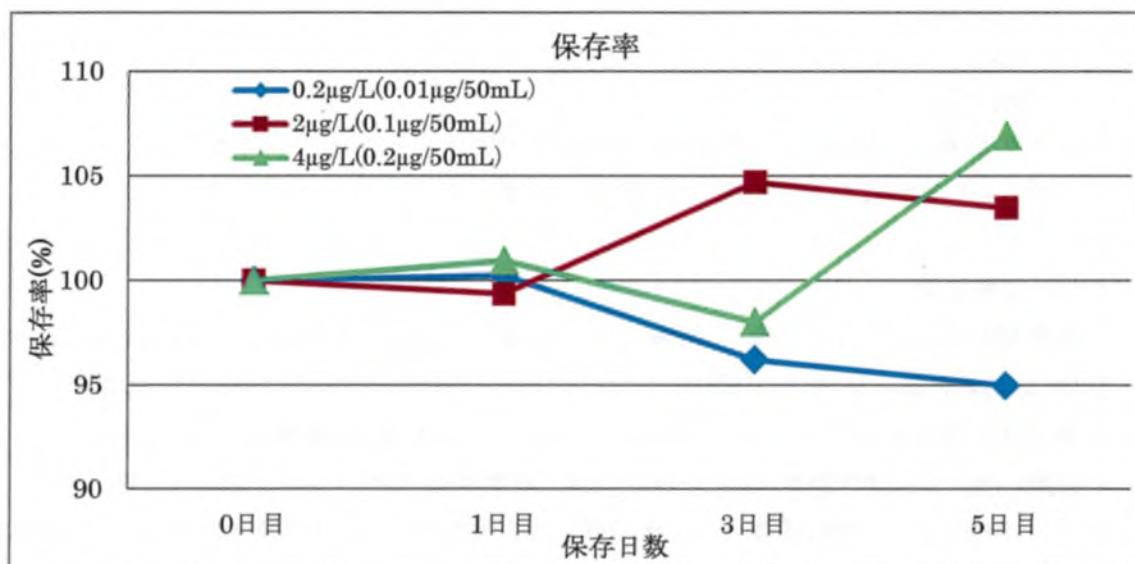


図 2：保存率

8. メンブレンフィルターのブランク試験結果

コニカルビーカーにメンブレンフィルターを入れ、脱着率試験と同様の操作で分解し、分析試料液とした。

ブランク試験結果、5 サンプル全て 0.01 μ g/L 未満となった。

9. その他

ベリリウムの誘導結合プラズマ質量分析法（ICP-MS 法）では、硝酸溶液の濃度により感度変動が起こる場合がある為、標準溶液と試料溶液の硝酸濃度を揃えることが望ましい。

10. まとめ

本報告は、有害大気汚染物質測定方法マニュアル、大気中の重金属類の多元素同時測定方法、および国立環境研究所の分析方法を参考に、作業環境中のベリリウムの測定方法〔ろ過捕集法－酸分解/誘導結合プラズマ質量分析法（ICP-MS 法）〕で実施した。

検量線の直線性、検出下限値および定量下限値、脱着率、保存性について検討を実施した。

検量線については、0.2～1 μ g/L の範囲で良好な直線性($r=0.9999$ 以上)が得られた。

検出下限値および定量下限値については、捕集量 100L、最終試料液量 50mL の条件下で検出下限値:0.0000255mg/m³、定量下限値 0.000085mg/m³ であり、管理濃度($E=0.001$)の 1/10 まで定量出来ることを確認した。

脱着率については、添加量 0.01 μ g、0.1 μ g、1 μ g の 3 濃度において、90%以上であることを確認した。

保存性については、脱着後の試料液を用いて実施し、0.2 μ g/L、2 μ g/L、4 μ g/L の 3 濃度において、5 日目まで 90%以上で保存出来ることを確認した。

上記の検討結果から、作業環境中のベリリウム測定は、ろ過捕集法(メンブレンフィルター)－酸分解/誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)で測定可能であると考えられる。

(別紙)

ベリリウムの測定分析法

化学式：Be 分子量：9.01 CAS No. 7440-41-7	
管理濃度：0.001 mg/m ³ 許容濃度等 日本産業衛生学会：0.002 mg/m ³ ACGIH TLV-TWA : 0.00005 mg/m ³	物性等 沸点：2970℃ 融点：1278℃ 形状：灰色の粉体
別名：グルシナム	
サンプリング	分析
サンプリング方法：ろ過捕集 ろ紙：メンブレンフィルター47mm (ポアサイズ0.8μm) サンプリング流量：10L/min サンプリング時間：10分 保存性：酸分解後の溶液で5日間は安定 ブランク：検出されない	分析方法：誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS 法) 分析対象：ベリリウム 酸分解：硝酸で分解し、硝酸溶液(1+11) で50 mLに定容
精度	装置：Agilent Technologies 7500Series
脱着率： (標準溶液を加熱乾燥させてメンブレンフ ィルターとともに一昼夜保管し、その後に酸 分解・分析を行った場合) 標準溶液濃度 0.2μg/Lの場合：104.9% 2μg/Lの場合：96.9% 20μg/Lの場合：99.4% 液濃度 検出下限：0.051μg/L 定量下限：0.17μg/L 採気量100L、定容50mLの場合 検出下限：0.0000255mg/m ³ 定量下限：0.000085mg/m ³	分析条件 高周波電力：1500W プラズマガス流量：15.0L/min Ar キャリア流量：0.9mL/分 コリジョン・リアクションガス流量 ：4.0mL/min He モード 推奨質量数 ベリリウム：9m/z リチウム：7m/z (内部標準) 測定時間：0.3sec (3回) 検量線：ベリリウムの液濃度0.2～10μg/Lの 範囲で直線性が得られている。 定量法：内部標準法

2-3 ベリリウム

C機関

ろ過捕集法-ICP質量分析法

① 試料採取

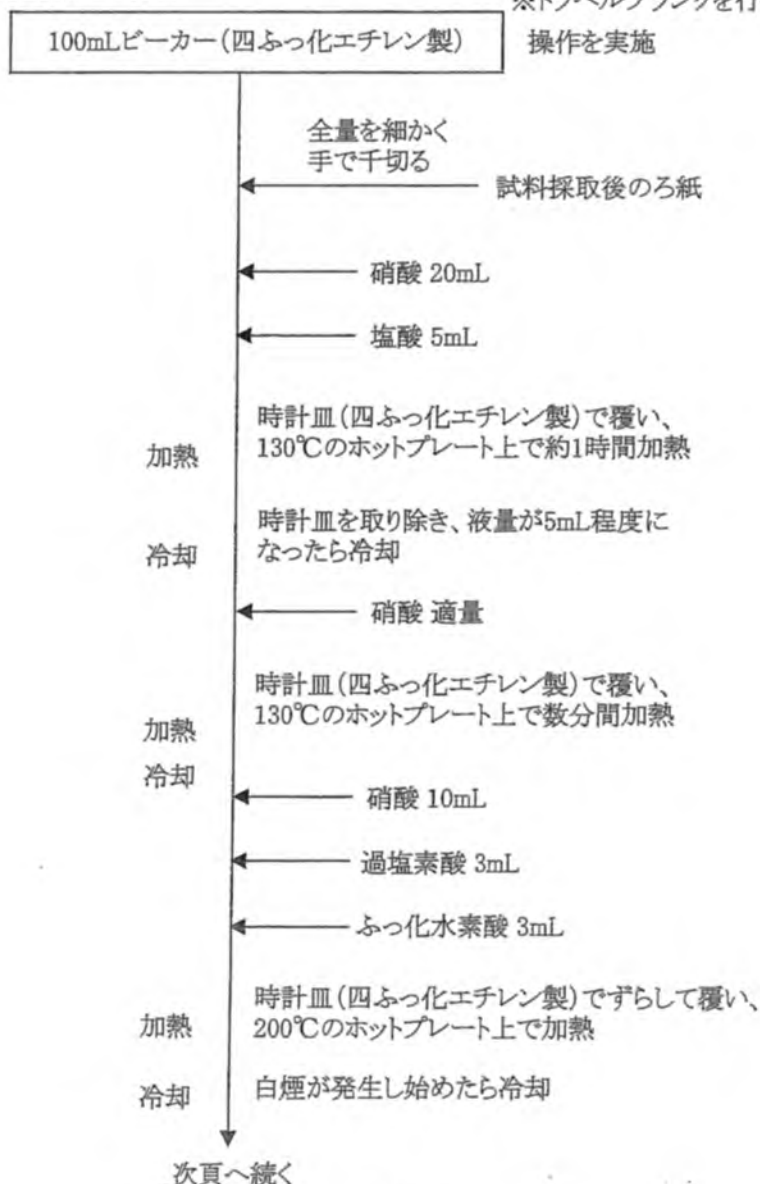
採取装置 ; ハイボリウムエアサンプラー(HVS)
柴田科学(株)製 型式HV-500F
※オリフィス流量計により流量校正を実施した装置を使用。
使用するろ紙 ; グラスファイバーろ紙
Advantec Toyo製 GB-100R
捕集条件 ; 吸引流量 500 L/min
吸引時間 10min

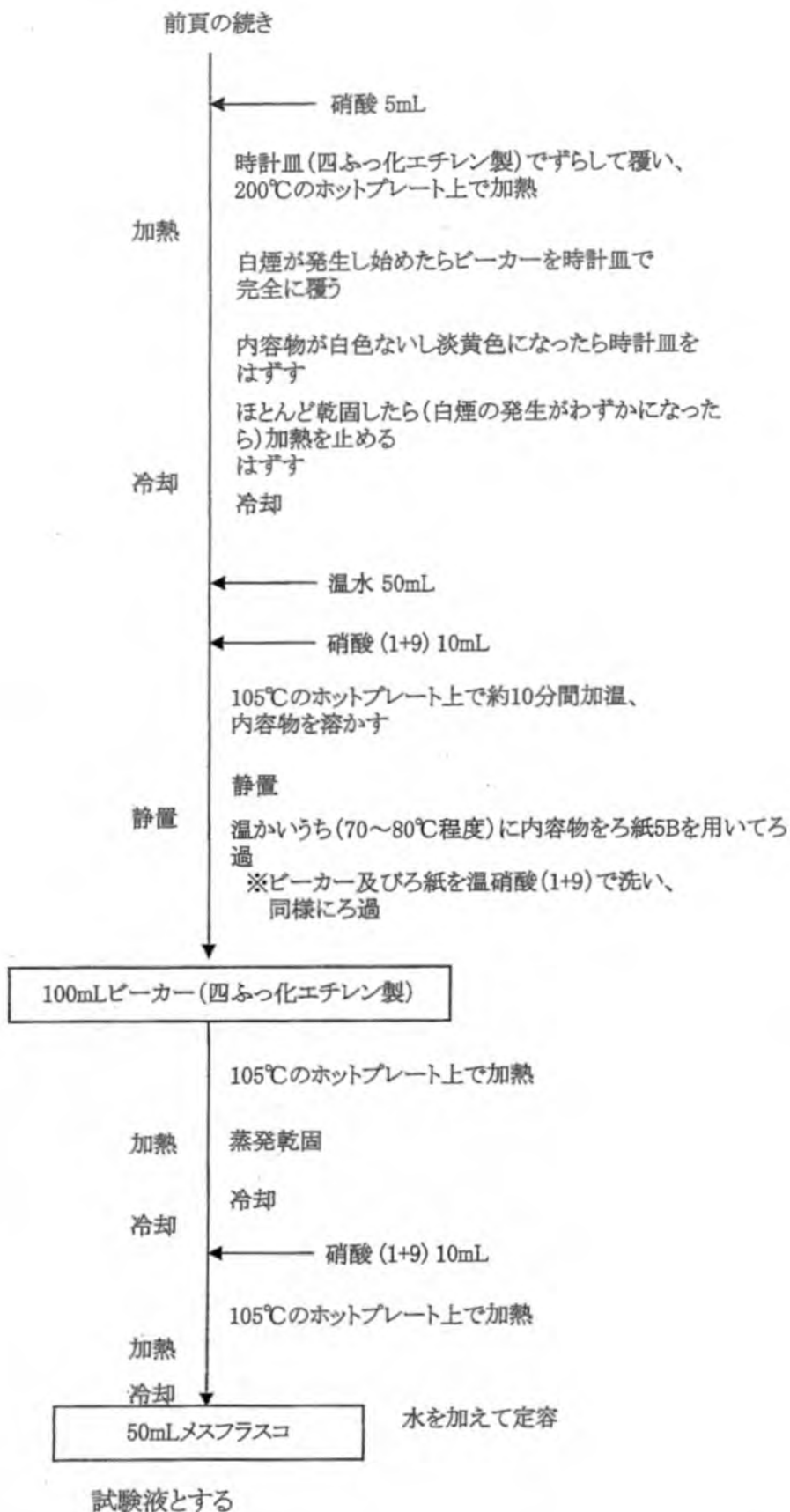
② 前処理

ふっ化水素酸・硝酸・過塩素酸による溶出法

溶出のフロー図

※同時に操作ブランクについても実施
※トラベルブランクを行った場合、同様の操作を実施





③ 分析

標準試料の作成

内標準法

内標準溶液;インジウム

標準系列	ベリリウム濃度 ($\mu\text{g/mL}$)	環境空気(作業環境)中に 換算したベリリウム濃度 (mg/m^3)
STD1	0.005	0.00005
STD2	0.01	0.0001
STD3	0.05	0.0005
STD4	0.1	0.001

※ 5m^3 吸引として計算

管理濃度	0.001
報告下限値	0.0001

計 算

$$C(\text{mg/m}^3) = \frac{c(\mu\text{g/mL}) \times v(\text{mL}) \times 10^{-3}}{Q(\text{m}^3)}$$

C : 環境空気中のベリリウム濃度 (mg/m^3)c : 試料液中のベリリウム濃度 ($\mu\text{g/mL}$)

v : 定容量(mL)

Q : 吸引試料空気量 (m^3)

◎分析装置

ICP質量分析装置 Agilent社製 7500CX

質量分析部 四重極型質量分析計

走査範囲 5~260 amu

検出部 2次電子増倍管

ガス アルゴン

定量用質量数 9

高周波電力 1600W

プラズマガス流量 15L/min

補助ガス流量 0.33L/min

キャリアーガス流量 0.70L/min

◎分析試薬

①水 純水製造装置で製造した水

(オルガノ株式会社 PURELAB Ultra Analyticで製造した水)

②硝酸 関東化学㈱製 EL用硝酸1.38

③塩酸 関東化学㈱製 EL用

④ふっ化水素酸 和光純薬㈱製 特級

⑤過塩素酸 関東化学㈱製 特級

⑥ベリリウム標準試料 関東化学㈱製 原子吸光分析用標準原液1000mg/L

◎精度管理

検出下限値、定量下限値の測定

①STD2 (0.01 $\mu\text{g/mL}$) の繰り返し測定

回数	ベリリウム濃度 ($\mu\text{g/mL}$)	環境空気(作業環境)中 に換算したベリリウム濃度 (mg/m^3)
n=1	0.0092	—
n=2	0.0099	—
n=3	0.0106	—
n=4	0.0102	—
n=5	0.0097	—
標準偏差 s	0.000526	—
検出下限値 3s	0.00158	0.0000158
定量下限値 10s	0.00526	0.0000526

②操作ブランクの繰り返し測定

回数	ベリリウム濃度 ($\mu\text{g/mL}$)	環境空気(作業環境)中 に換算したベリリウム濃度 (mg/m^3)
n=1	0.0074	—
n=2	0.0063	—
n=3	0.0076	—
n=4	0.0076	—
n=5	0.0071	—
標準偏差 s	0.000543	—
検出下限値 3s	0.00163	0.0000163
定量下限値 10s	0.00543	0.0000543

カドミウム及びその化合物

（4）カドミウム（管理濃度：0.05 mg/m³）

カドミウムの測定方法の比較試験検討は、令和2年度の本事業の報告書掲載のEPA METHOD I0-3.5をアレンジした方法として開発した「カドミウムの測定手法の開発・確認報告書」の測定方法を参考にして、捕集方法としてのろ過捕集方法と誘導結合プラズマ質量分析法（ICP-MS法）の組み合わせにより行った。

① Cd-1 実証確認結果

実証確認を実施した作業環境測定機関における定期の作業環境測定（従来法）では、現行の作業環境測定基準に基づくろ過捕集方法と、現行の作業環境測定基準の関係通達において原子吸光光度法と同等以上の性能を有する分析装置による分析方法と解釈が示されているICP-MS分析方法の組み合わせによる測定が実施されていた。

また、実証確認試験のうち、分析を実施した作業環境測定機関は、昨年度までに新たな測定手法の開発・確認を実施した測定機関であり、再現性試験は開発・確認時に十分な結果が得られていることから今年度の実証確認試験では省略※した。今年度の実証確認試験は現場適用試験（測定）のみの実施となっている。

1）再現性試験

※未実施（分析実施機関が本新手法の開発・確認を担当している。）

2）現場適用試験結果

現場適用試験の測定結果を表2-14にまとめる。従来法による測定、新たな測定手法による測定共にA測定8点、B測定②のいずれにおいてもそれぞれの測定手法の定量下限値（従来法「0.0004 mg/m³」、新たな測定手法「0.005 mg/m³」）未満の測定値であった。また、B測定点①については従来法では0.0006 mg/m³の測定値が得られた一方、新たな測定手法では当該測定手法の定量下限値未満の測定値0.005 mg/m³であった。

そこで実証確認の実施要領に基づき、新たな測定手法による試料に対して、カドミウムの管理濃度の1/2相当濃度（0.025 mg/m³）となる量のカドミウム化合物を添加した試料を調製して分析を行い、その測定値に基づく回収率は、94.0%～102.0%で、変動係数（CV）は2.8%といずれも設定した暫定的な判定基準を満たすものであった。ここから、用いた分析法は十分な再現性を持つものと判定した。

なお、従来法による分析を実施した機関では、試料の前処理時の抽出液量を比較的少なくすることが可能なマイクロウェーブ式を採用している兼ね合いから、試料の前処理方法として比較的抽出液量が多くなる湿式抽出を行う新たな測定手法による分析を実施した機関と比べて、定量下限濃度は1/12.5の値となっている。そこで両方法の比較を行う観点から、従来法についても新たな測定手法についてもいずれも定量下限値は管理濃度の1/10相当濃度である0.005 mg/m³とみなすこととした。

表 2-1 4 Cd-1 の現場適用試験の実施結果

測定点	捕集試料の測定結果 (mg/m ³)				現行法との差 ([N] - [S]) ÷ [S] (%) ※1	判定※2	標準物質の添加/無添加の捕集試料 測定値の差 ([N'] - [N]) ÷ [N] (%) ※3
	新測定手法		標準物質を添加した捕 集試料 [N']				
	現行法[S]	標準物質無添加の 捕集試料 [N]					
A測定	①	<0.0004	<0.005	0.0235	—	—	-6.0
	②	<0.0004	<0.005	0.0244	—	—	-2.4
	③	<0.0004	<0.005	0.0242	—	—	-3.2
	④	<0.0004	<0.005	0.0242	—	—	-3.2
	⑤	<0.0004	<0.005	0.0254	—	—	1.6
	⑥	<0.0004	<0.005	0.0236	—	—	-5.6
	⑦	<0.0004	<0.005	0.0246	—	—	-1.6
	⑧	<0.0004	<0.005	0.0255	—	—	2.0
B測定	B1	<0.0004	<0.005	0.0252	—	—	0.8
	B2	0.0006	<0.005	0.0253	—	—	1.2
幾何平均値	0.0004	0.005	0.0244				
幾何標準偏差	1.00	1.00	1.00				
第1評価値	0.001	0.015	0.073				
第2評価値	0.0005	0.006	0.031				
平均値			0.02459				
標準偏差			0.00069				
変動係数(%)			2.8				

※1 新測定手法による測定値がND(定量限界未満の分析値)ではなかった場合、捕集試料の新測定法による測定値から現行法による測定値を減じて、その差を現行法による測定値で除したものを百分率(%)で表示したもの。本現場適用性試験は該当しない。

※2 現行法との差の区分を示し、10%以下(≤10%)：○、10%超(>10%)：×としている。本現場適用性試験は該当しない。

※3 管理濃度(E)の1/2の濃度に相当する量の標準物質を添加した捕集試料の新測定手法での測定結果と添加した管理濃度の1/2の濃度を減じてその差を、添加した管理濃度の1/2の濃度で除したものを百分率(%)で表示したもの。

② Cd-2 実証確認結果

実証確認を実施した作業環境測定機関における定期の作業環境測定(従来法)では、現行の作業環境測定基準に基づく過捕集方法と、現行の作業環境測定基準の関係通達において原子吸光光度法と同等以上の性能を有する分析装置による分析方法と解釈が示されている ICP-MS 分析方法の組み合わせによる測定が実施されていた。

また、実証確認試験のうち、分析を実施した作業環境測定機関は、昨年度までに新たな測定手法の開発・確認を実施した測定機関であり、再現性試験は開発・確認時に十分な結果が得られていることから今年度の実証確認試験では省略※した。今年度の実証確認試験は現場適用試験(測定)のみの実施となっている。

1) 再現性試験

※未実施(分析実施機関が本新手法の開発・確認を担当している。)

2) 現場適用試験結果

現場適用試験の測定結果を表2-15にまとめる。従来法、新たな測定手法による測定共に A 測定点①を除く A 測定4点、B 測定点①を除く B 測定点②1 点のいずれにおいてもそれぞれの測定手法の定量下限値(従来法「0.0004 mg/m³」、新たな測定手法「0.005 mg/m³」)未満の測定値であった。また、A 測定点①については従来法では 0.0008 mg/m³の測定値が得られ、B 測定点①については 0.0022 mg/m³の測定値が得られた一方、新たな測定手法では、いずれも当該測定手法の定量下限値未満の測定値 0.005 mg/m³であった。

そこで実証確認の実施要領に基づき、新たな測定手法による試料に対して、カドミウムの管理濃度の 1/2 相当濃度(0.025 mg/m³※)となる量のカドミウム化合物を添加した試料を調製して分析を行い、その測定値に基づく回収率は、95.6%~104.8%で、変動係数(CV)は 3.4%といずれも設定した暫定的な判定基準を満たすものであった。ここから、用いた分析法は十分な再現性を持つものと判定した。

なお、従来法による分析を実施した機関では、試料の前処理時の抽出液量を比較的少なくすることが可能なマイクロウェーブ式を採用している兼ね合いから、試料の前処理方法として比較的抽出液量が多くなる湿式抽出を行う新たな測定手法による分析を実施した機関と比べて、定量下限濃度は 1/12.5 の値となっている。そこで両方法の比較を行う観点から、従来法についても新たな測定手法についてもいずれも定量下限値は管理濃度の 1/10 相当濃度である 0.005 mg/m³とみなすこととした。

表 2-15 Cd-2 の現場適用試験の実施結果

測定点	捕集試料の測定結果 (mg/m ³)				現行法との差 ([N]- [S]) ÷ [S] (%) ※1	判定※2	標準物質の添加/無添加の捕集試料 測定値の差 ([N']- [N]) ÷ [N] (%) ※3
	新測定手法		標準物質を添加した捕 集試料 [N']				
	現行法 [S]	標準物質無添加の 捕集試料 [N]					
A測定	①	0.0008	<0.005	0.0248	—	—	-6.0
	②	<0.0004	<0.005	0.0239	—	—	-2.4
	③	<0.0004	<0.005	0.0244	—	—	-3.2
	④	<0.0004	<0.005	0.0254	—	—	-3.2
	⑤	<0.0004	<0.005	0.0261	—	—	1.6
	⑥	—	—	—	—	—	-5.6
B測定	B1	0.0022	<0.005	0.0262	—	—	0.8
	B2	<0.0004	<0.005	0.0262	—	—	1.2
幾何平均値	0.00046	0.005	0.0249				
幾何標準偏差	1.37	1.00	1.03				
第1評価値	0.0015	0.015	0.075				
第2評価値	0.00061	0.006	0.031				
平均値			0.02528				
標準偏差			0.00086				
変動係数 (%)			3.4				

※1 新測定手法による測定値が ND(定量限界未満の分析値)ではなかった場合、捕集試料の新測定法による測定値から現行法による測定値を減じて、その差を現行法による測定値で除したものを百分率(%)で表示したもの。本現場適用性試験は該当しない。

※2 現行法との差の区分を示し、10%以下(≤10%)：○、10%超(>10%)：×としている。本現場適用性試験は該当しない。

※3 管理濃度(E)の1/2の濃度に相当する量の標準物質を添加した捕集試料の新測定手法での測定結果と添加した管理濃度の1/2の濃度を減じてその差を、添加した管理濃度の1/2の濃度で除したものを百分率(%)で表示したもの。

2. 5 新たな測定手法の現場適用の可否について

令和2年度に実施した実証確認試験において設定した現場適用の可否の判定基準を暫定的な判定基準とし、それを基にして今年度の実証確認試験の第一段階の判定を行った。その段階で可の判定とならなかった測定結果の試験に関しては、それぞれの試験の個別の状況を総合的に見直し、測定結果を委員会で検討して、暫定的な判定基準を準用して行った現場適用の可否は次のとおりとなった。

(1)再現性試験の判定基準

暫定的な判定基準として、管理濃度の1/2の濃度の空気を吸引し、それを処理して調製した最終試料液が含む量に相当する標準物質を加えた試料を分析した際の値に基づく回収率が設定濃度に対して90%以上110%以内であり、変動係数を10%以内となっていることとした。

(2)現場適用試験の判定基準

① 現場の気中濃度が一定濃度測定できた場合

一定精度が担保された測定値が得られたと判断された場合、適切な作業環境評価を行うことのできる測定方法と判定することとした。

具体的には、A測定、B測定を実施した際に、新しい測定方法による測定の結果を従来法による測定の結果と比較した時、測定値をはじめとして幾何平均値、幾何標準偏差等が設定基準内で一致することを原則とした。

測定値の一致については従来法の測定値を基とした新たな測定手法の測定値との差の割合が±10%以内としたが、先述のとおり幾何平均値、幾何標準偏差を含めた実際の測定結果から、測定値の差の割合が大きくなった場合は個々の試験の状況を総合的に考慮し、大きな差が発生した原因等を確認または推定した上で結果の妥当性を判断して適否を判定することとした。

① 現場の気中濃度が定量下限値未満の場合

原則として新測定手法の試料に一定量の標準物質を添加した試料に設定された濃度に対しての当該試料の測定値が設定濃度に対して90%以上110%以内であり、かつ変動係数が10%以内でとなっていることを原則とした。

また、上記①同様に一定量の標準物質を添加した捕集試料の設定濃度に対する測定値の差の割合が大きくなった場合は個別の原因等を確認・推定した上で結果の妥当性を判断して適否を判定することとした。

② クロム酸に係る新たな測定手法について

Cr-1 及び Cr-2 に係る測定現場は、両現場の測定共に測定対象物質の気中濃度測定値が従来法による測定と新たな測定手法に依る測定の A、B の全測定点で定量下限値未満であった。そこで、新たな測定手法の捕集試料に管理濃度の 1/2 の気中濃度に相当するクロム化合物を添加して調製した試料の測定値を基に添加回収率を計算して確認を行った。

その結果、いずれも現場適用性の判定試験である再現性試験、添加回収率の確認実験共に測定結果は判定基準を満たすものであることが確認できた。

これに基づきクロム酸・重クロム酸に係る新たな測定手法である固体捕集(アルカリ含浸フィルター)法と ICP-MS 法の組み合わせについては現場適用性有りと判定した。

③ 砒素に係る新たな測定手法について

As-1 及び As-2 に係る測定現場は、両現場の測定共に測定対象物質の気中濃度測定値が従来法による測定と新たな測定手法に依る測定の A、B の全測定点で定量下限値未満であった。そこで、新たな測定手法の捕集試料に管理濃度の 1/2 の気中濃度に相当する砒素化合物を添加して調製した試料の測定値を基に添加回収率を計算して確認を行った。

その結果、いずれも現場適用性の判定試験である再現性試験、添加回収率の確認実験共に測定結果は判定基準を満たすものであることが確認できた。

これに基づき砒素に係る新たな測定手法であるろ過捕集法と ICP-MS 法の組み合わせについては現場適用性有りと判断した。

④ カドミウムに係る新たな測定手法について

カドミウムに係る新たな測定手法であるろ過捕集方法と ICP-MS 法の組み合わせについては現場適用性有りと判定した。

以下二つの測定現場、1) Cd-1 及び 2) Cd-2 での実証確認試験の結果の検証の概要を延べる。ここでは従来法と新しい手法の測定値の定量下限値の扱いに立ち戻った整理を行い、それに基づく修正・整理を受けて測定結果を見直し、従来法による測定と新たな測定手法による測定の測定値に、有意な差異は実質的に無いということを結論して、当該現場の実証確認測定における判定基準を満たしていると判定した。

1) Cd-1 に係る測定現場について

従来法による測定で B 測定点 B1 について定量下限値以上の測定値 0.0006 mg/m³が確認できていたが、それ以外の従来法による測定の残りの A 測定点 8 点と B 測定点 2 及び新測定手法による測定の測定点の全てで気中濃度測定値は定量下限値未満という結果であった。

この併行測定では、従来法による測定を実施した測定機関で現在実施している分析方法

が、実証確認対象の新たな測定手法の分析方法と同じ ICP-MS 法による分析方法と共通であり、新たな測定手法に基づく測定を実施した測定機関の実施内容と異なっている点は採取試料の前処理方法(従来法：抽出液量が少なくて済むマイクロウェーブ式、新たな測定手法：比較的抽出液量が多くなる湿式抽出)である。この前処理方法の違いに依存して最終試料溶液の量に差が生じ、連動して、定量下限値が 12.5 倍異なっている。具体的には前者は 0.0004 mg/m^3 で、後者は 0.005 mg/m^3 となっていた。

この事情を踏まえて、B 測定点 B1 では、従来法、新たな測定手法のいずれの測定による測定値共に、カドミウムの管理濃度の 1/10 以下相当の気中濃度(0.005 mg/m^3)に当たる 0.005 mg/m^3 (二つの方法の定量下限値の大きい方の値) を基準にして比較することが妥当であることが承認された。

これに基づいて、実証確認試験の実施結果一覧表内の「現場の気中濃度」欄の記載は「ND(<0.005)(B 測定のみ有)」と修正転記することとし、また、当該一覧表内の「従来法」による測定 B1 測定点の測定値として「0.0006」と記載されている箇所は「<0.005(0.0006)」と補足追記して表記を整理した。

2) Cd-2 に係る測定現場について

従来法による測定 A 測定点①及び B 測定点 B1 について測定値が、それぞれ 0.0008 mg/m^3 と 0.0022 mg/m^3 と、定量下限値以上の値で確認できていたが、それ以外の従来法の残りの A 測定点 4 点と B 測定点及び新測定手法による測定の測定点の全てで気中濃度は定量下限値未満という結果であった。

この併行測定では、上記の「1) Cd に係る測定現場について」と同様に、従来法と新たな測定手法では測定結果についての定量下限値がそれぞれ、 0.0004 mg/m^3 と 0.005 mg/m^3 と 12.5 倍の開きがあり、定量下限値未満の測定値の取り扱いは、表 2-15 内における表記については「1) Cd-1 に係る測定現場について」と同様とした。

⑤ 五酸化バナジウムに係る新たな測定手法について

以下の 1) V5-1 及び 2) V5-2 の実証確認結果を判定基準に照らして、五酸化バナジウムに係る新たな測定手法である「ろ過捕集方法と ICP-MS 法の組み合わせ」については現場適用性有りと判定した。

1) V5-1 に係る測定現場について

測定対象物質の気中濃度は従来法と新たな測定手法による測定 A、B の全測定点で定量下限値未満の測定値であった。そこで、新たな測定手法の分析対象の捕集試料中のバナジウムの量が管理濃度の 1/2 に相当する気中濃度になるようなバナジウム化合物を加えて調製した試料の分析を行いそこから求めた測定値を基に添加回収率の確認を行った。

カドミウムの測定・分析手法に関する

検討結果報告書

目次

1. はじめに
2. 文献調査
3. 試薬及び器具
 - 3-1. 試薬
 - 3-2. 器具
4. 捕集方法及び試料用ろ紙の調製方法の条件
5. 試料液の調製方法の条件
6. 分析方法の条件
7. 検量線
8. 定量下限値及び検出下限値
9. ブランク試験
10. 脱着率
11. 回収率
12. 保存性
13. まとめ
14. 参考文献

1. はじめに

カドミウムは使用量の大半がニッケル・カドミウム電池として使用されている金属である。その他の用途としては、硫化カドミウムが黄色の色調を示し、セレン化カドミウムが赤色の色調を示すため、顔料として使用されている¹⁾。カドミウムの有害性は、長期間暴露により肺や肝臓などの循環障害や骨軟化症を引き起こす物質として知られている²⁾。また、日本産業衛生学会から、ヒトに対して発がん性のある物質であることが示されている³⁾。表1にカドミウムの物理化学的性状及び許容濃度を示す。

表1 カドミウムの物理化学的性状及び許容濃度

CAS No.	7440-43-9	
原子量	112.41	
物性	比重	8.65 g/cm ³
	沸点	765℃
	融点・凝固点	321℃
	形状	固体
許容濃度	管理濃度	0.05mg/m ³
	日本産業衛生学会(2019 年)	0.05mg/m ³
	ACGIH(2017 年)	TLV-TWA 0.01mg/m ³

現在、作業環境測定ガイドブック4に示されている捕集方法及び分析方法として、ろ過捕集法による測定を行い、塩酸や硝酸を用いて試料液の調製を行い、原子吸光分析法や誘導結合プラズマ質量分析法による分析方法が示されている⁴⁾。

今回は EPA Compendium Method IO-3.1⁵⁾及び IO-3.5⁶⁾に示されている手法を参考に、酸処理として硝酸のみを使用した試料液の調製を行い、誘導結合プラズマ質量分析法(コリジョン・リアクションセル)にて検討を行った。

2. 文献調査

文献調査から、ろ過捕集法で用いるろ紙は EPA Compendium Method IO-3.1 で使用していたグラスファイバーのろ紙を用いて検討を行った。ろ紙のサイズは直径 47 mm(有効ろ過面 35 mm)の円形ろ紙を用い、面速度 19 cm/sec となるように設定した。また、酸処理後の操作として、EPA Compendium Method IO-3.1 では、遠心分離後にディスクフィルターでろ過を行い、20 mL に定容した試料液を測定していたが、今回はろ紙から金属を溶出した後、桐山ロートで減圧ろ過を行い、50 mL に定容した後、ディスクフィルターでろ過を行い、ろ過した試料液を適切な濃度に調整し、定容した試料液を測定した。

3. 試薬及び器具

3-1. 試薬

カドミウム標準液(Cd 1000、関東化学株式会社)

濃硝酸(60%、金属分析用、関東化学株式会社)

超純水(Simplicity UV MILLIPORE 製より蒸留水から精製)

3-2. 器具

グラスファイバーフィルター(GB-100R、47 mm 円形、ADVANTEC)
 グラスファイバーフィルター(GF/F、47 mm 円形、What man)
 ローボリウムエアーサンプラー(SIP-32L、柴田科学株式会社)
 オープンフェイス型ホルダー(φ 47 mm 用、柴田科学株式会社)
 シャーレ(φ 87.3×14 mm、栄研化学株式会社)
 ホットプレート(HTP552DA、ADVANTEC)
 遠心チューブ(Art.No.62.559(50 ml)、Art.No.62.554.502(15 ml)、SARSTEDT)
 テルモシリンジ(5 mL、テルモ株式会社)
 ディスクフィルター(ナイロンアクロディスク φ 25 mm、日本ポール社)

4. 捕集方法及び試料用ろ紙の調製方法の条件

流速 11 L/min(面速度 19 cm/sec)で 10 分間通気(採気量 110 L)を捕集条件とし、管理濃度 1/10E～10E 相当(0.55～55 μg)のカドミウム標準液をマイクロシリンジでろ紙表面に直接添加した。その後、脱着率、回収率、保存性のそれぞれを次の方法で処理をして試料とした。

- 1) 脱着率は直接添加後、ろ紙をシャーレに入れ、密封容器内で 1 時間乾燥した。
- 2) 回収率は直接添加後、11 L/min で 10 分間通気した。
- 3) 保存性は直接添加後、11 L/min で 10 分間通気後、シャーレに入れ、室温の密封容器内で 0、3、7 日保存した。

5. 試料液の調製方法の条件

「4. 捕集方法及び試料用ろ紙の調製方法の条件」で調整したろ紙を 200 mL コニカルビーカーに入れ、硝酸(60%)10 mL を加え、時計皿を乗せて、180℃のホットプレートで 30 分間加熱した。室温になるまで静置後、少量の温水を加え、桐山ロートを用いて減圧ろ過を行った。使用した 200 mL コニカルビーカーの内面を温水で 3 回洗い、洗液もろ過し、50 mL に定容した。定容した試料液をディスクフィルターを用いてろ過し、その 1.5mL を 15 mL に定容した。その際、硝酸濃度を一定にする為、硝酸を加えて 1.2%の硝酸濃度に調整した。

6. 分析方法の条件

本報告におけるカドミウムの分析条件を表 2 に示す。

表 2 カドミウムの分析条件

装置	ThermoFisherSCIENTIFIC製 iCAPRQ
測定質量数 (m/Z)	114Cd (カドミウム)
内部標準物質	115In (インジウム)
高周波出力	1550W
プラズマ流量	15.0L/min アルゴン
補助ガス流量	0.80L/min
キャリアガス流量	0.90L/min
サンプリング深さ	5mm
コリジョン・リアクションガス	ヘリウム 4.5mL/min
積分時間	0.1sec
測定回数	5

7. 検量線

カドミウムの標準液、内部標準物質としてインジウム、硝酸濃度 1.2%となるように硝酸(60%)を加え、超純水で希釈し、カドミウムの濃度 0 ng/mL と 6 段階の標準系列(1~30 ng/mL)を調製し、検量線の直線性について確認した。

その結果、調製した濃度範囲において、 $R=0.9999$ の良好な直線性が得られた。

表 3 にカドミウムの検量線の各濃度の標準偏差(SD)と変動係数(CV)、図 1 にカドミウムの検量線を示す。

表 3 カドミウムの検量線の各濃度の標準偏差(SD)と変動係数(CV)

調製濃度 (ng/mL)	強度(cps)	濃度 (ng/mL)	(n=5)	
			SD	CV(%)
0	9	0.000	0.000	
1	10769	0.874	0.024	2.80
2	23214	1.886	0.075	3.99
5	58917	4.784	0.146	3.05
10	120942	9.823	0.140	1.42
20	247259	20.097	0.562	2.80
30	369867	30.042	0.477	1.59

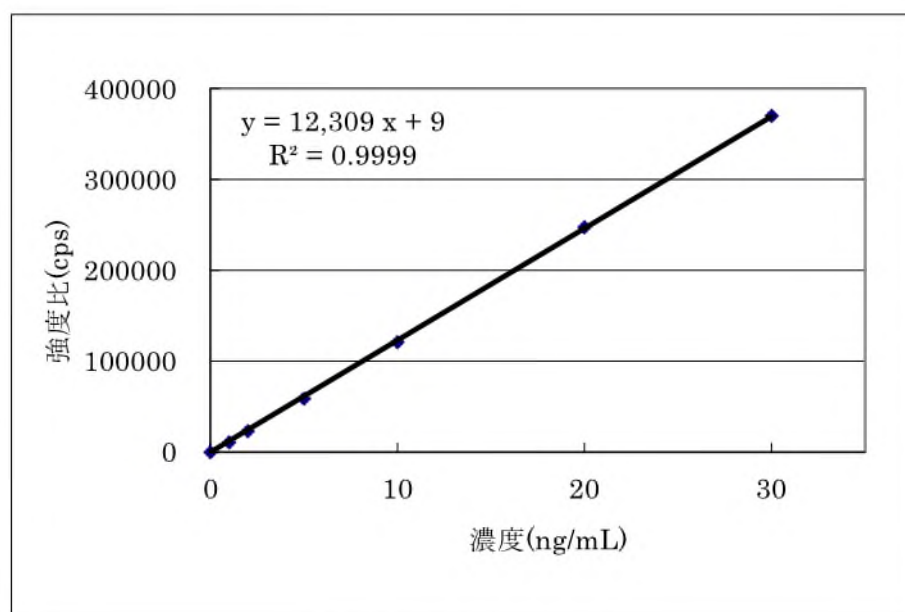


図 1 カドミウムの検量線

8. 定量下限値及び検出下限値

カドミウムの標準溶液の最低濃度(1 ng/mL)を 5 回分析し、その標準偏差(SD)を算出した。得られた標準偏差の 3 倍を検出下限値(LOD)、10 倍を定量下限値(LOQ)とした。

その結果、11 L/min で 10 分間捕集(採気量 110 L)した場合のカドミウムの定量下限値は 0.00072mg/m³、検出下限値は 0.00022mg/m³であった。

表 4 にカドミウムの定量下限値及び検出下限値を示す。

表 4 カドミウムの定量下限値及び検出下限値

標準偏差(SD)(ng/mL/sample)	0.0158
検出下限値(LOD) (ng/mL/sample)	0.0475
定量下限値(LOQ) (ng/mL/sample)	0.1585
捕集量 110L 時の気中濃度の検出下限値(mg/m ³)	0.00022
捕集量 110L 時の気中濃度の定量下限値(mg/m ³)	0.00072

9. ブランク試験

本報告で使用するろ紙からのカドミウムの溶出を確認するために、ADVANTEC 社のろ紙と What man 社のろ紙を比較、検討を行った。又、操作ブランクの確認も行った。ろ紙と操作ブランクは同様の酸処理を行い、5 サンプルを作製し、分析を行った。

その結果、いずれも定量下限値未満であった。測定値としては、ADVANTEC 社のろ紙は 0.003 ng/mL、What man 社のろ紙は 0.006 ng/mL、操作ブランクは 0.004 ng/mL であった。

10. 脱着率

カドミウムの管理濃度 1/10E、1E、10E 相当(0.55、5.5、55 µg)を直接添加後、シャーレに保管し、密封容器内で 1 時間乾燥した。硝酸を用いて試料液の調製を行い、3 濃度 5 サンプルを作製し、分析を行った。

その結果、全ての濃度において、脱着率 90%以上、変動係数 10%以内であった。

表 5 にカドミウムの脱着率を示す。

表 5 カドミウムの脱着率

添加量 (µg)	110L 捕集時の濃度 (mg/m ³)	脱着率(%) (n=5)		
		Mean	SD	CV
0.55	0.005(1/10E)	102.51	3.00	2.93
5.5	0.05(1E)	100.16	3.26	3.25
55	0.5(10E)	103.37	1.41	1.37

11. 回収率

カドミウムの管理濃度 1/10E、1E、10E 相当(0.55、5.5、55 µg)を直接添加後、シャーレに保管し、密封容器内で 1 時間乾燥した。クリーンルーム(クラス 10000)内で、流速 11 L/min(面速度 19 cm/sec)で 10 分間通気を行った。硝酸を用いて試料液の調製を行い、3 濃度 5 サンプルを作製し、分析を行った。

その結果、全ての濃度において、回収率 90%以上、変動係数 10%以内であった。

表 6 にカドミウムの回収率を示す。

表 6 カドミウムの回収率

添加量 (µg)	110L 捕集時の濃度 (mg/m ³)	回収率(%) (n=5)		
		Mean	SD	CV
0.55	0.005(1/10E)	103.10	1.94	1.88
5.5	0.05(1E)	103.97	3.10	2.98
55	0.5(10E)	98.06	4.51	4.60

1 2. 保存性

カドミウムの管理濃度 1/10E、2E 相当(0.55、11 μg)を直接添加後、シャーレに保管し、密封容器内で 1 時間乾燥した。クリーンルーム(クラス 10000)内で、流速 11 L/min(面速度 19 cm/sec)で 10 分間通気を行った後、シャーレに保管し、密封容器内で 0、3、7 日保存した。硝酸を用いて試料液の調製を行い、2 濃度 3 サンプルを作製し、分析を行った。また、分析後の溶液を 4℃で保存し、3、7 日後に分析を行った。

その結果、保存期間 7 日間まではいずれの条件においても、回収率 90%以上、変動係数 10%以内であった。

表 7 にカドミウムの保存性、図 2 にカドミウム保存日数と回収率と関係図を示す。

表 7 カドミウムの保存性

添加量 (μg)	110L 捕集時の濃度 (ppm)	保存状態	保存日数 (日)	回収率(%) (n=3)		
				Mean	SD	CV
0.55	0.005(1/10E)	ろ紙	0	103.68	2.12	2.04
			3	113.33	4.50	3.97
			7	104.45	2.40	2.30
		液体	0	103.68	2.12	2.04
			3	108.67	1.26	1.16
			7	105.77	2.32	2.20
11	0.1(2E)	ろ紙	0	97.07	2.89	2.98
			3	112.02	2.47	2.20
			7	103.78	4.71	4.54
		液体	0	97.07	2.89	2.98
			3	100.22	3.39	3.39
			7	97.57	2.14	2.19

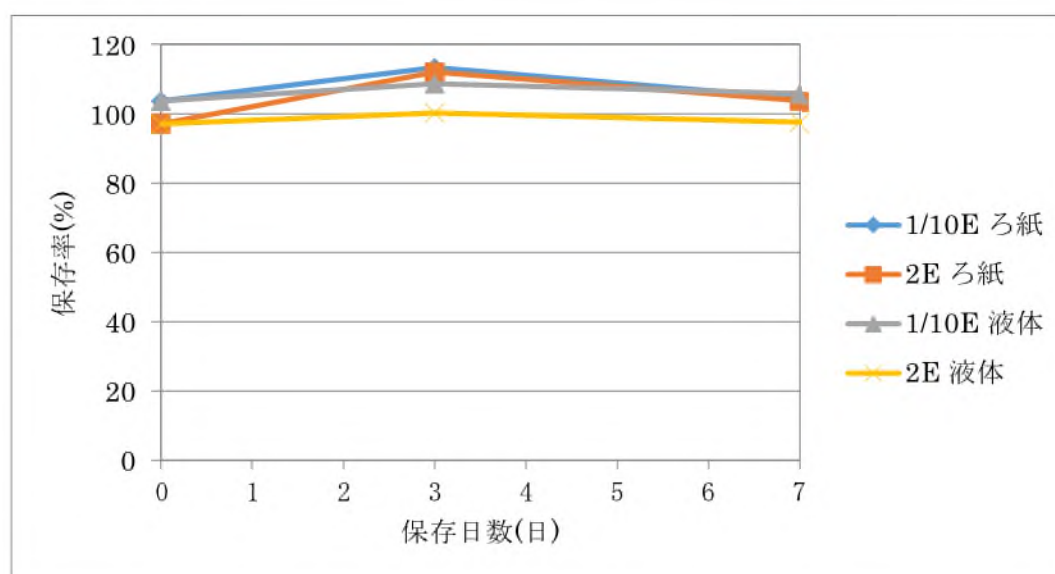


図 2 カドミウムの保存日数と保存率と関係図

1 3. まとめ

本報告は、EPA Compendium Method IO-3.1 及び IO-3.5 を参考に、作業環境測定におけるカドミウムの測定・分析方法について検討した。測定はろ過捕集法、ろ紙は直径 47 mm のグラスファイバーフィルターを使用し、硝酸による酸処理を行い、誘導結合プラズマ質量分析法で行った。捕集条件は、流速 11 L/min(面速度 19 cm/sec)で 10 分間通気(採気量 110 L)とした。検量線は、1~30 ng/mL の濃度範囲において、良好な直線性が得られた。定量下限値は 0.00072 mg/m³、検出下限値は 0.00022 mg/m³であった。脱着率及び回収率は、1/10E、1E、10E 相当の濃度において、脱着率及び回収率 90%以上、変動係数 10%以内であった。保存性は、1/10E、2E 相当の濃度において、ろ紙及び溶液の状態で保存した場合ともに、保存期間 7 日間までは回収率 90%以上、変動係数 10%以内であった。

以上の結果から、本報告で検討を行ったカドミウムの測定・分析方法による作業環境測定は可能であることが示された。また、10 分間サンプリングでも可能であることも示された。

1 4. 参考文献

- 1) 独立行政法人 石油天然ガス・金属鉱物資源機構, 鉱物資源マテリアルフロー2012, 42.カドミウム
- 2) Foods & Food Ingredients J. Jpn, Vol. No.3, 2019
- 3) 日本産業衛生学会, 産業衛生学雑誌, 61 (5), 2019
- 4) 公益財団法人 日本作業環境測定協会, 作業環境測定ガイドブック 4 第 5 版, 2012.12
- 5) EPA, Compendium Method IO-3.1, 1999.7
- 6) EPA, Compendium Method IO-3.5, 1999.7

(別紙)		カドミウム 測定分析法																							
原子記号：Cd		分子量：112.41																							
		CAS No.7440-43-9																							
許容濃度等		物性等																							
管理濃度：0.05 mg/m ³ 日本産業衛生学会： 0.05 mg/m ³ ACGIH TLV-TWA： 0.01 mg/m ³		比重：8.65 g/cm ³ 沸点：765℃ 融点：321℃ 形状：固体																							
サンプリング		分析																							
ろ紙：グラスファイバーフィルター (φ47mm、ADVANTEC) ポンプ：ローボリウムエアーサンプラー (SIP-32L、柴田科学株式会社) サンプリング流量：11 L/min サンプリング時間：10分(110 L) 保存性： 7日間保存可能		試料液の調製：ろ紙に硝酸(60%)を10 mLを加え、180℃のホットプレートで30分間加熱した。放冷後、超純水で50mLに定容後、シリンジフィルターでろ過した。この溶液を10倍希釈する為に、1.5mL分取し、超純水を用いて15mLに定容した。試料液の硝酸濃度は1.2%。 分析方法：誘導結合プラズマ質量分析法 測定機器：iCAP RQ ICP-MS (Thermo Fisher SCIENTIFIC) コリジョン・リアクションセルを使用 検量線：1～30 µg/mLの範囲で 直線性が得られている 定量法：内部標準法 内部標準物質：インジウム(In)																							
精度		<table><tr><td>装置</td><td>ThermoFisherSCIENTIFIC製 iCAPRQ</td></tr><tr><td>測定質量数 (m/Z)</td><td>114Cd (カドミウム)</td></tr><tr><td>内部標準物質</td><td>115In (インジウム)</td></tr><tr><td>高周波出力</td><td>1550W</td></tr><tr><td>プラズマ流量</td><td>15.0L/min アルゴン</td></tr><tr><td>補助ガス流量</td><td>0.80L/min</td></tr><tr><td>キャリアガス流量</td><td>0.90L/min</td></tr><tr><td>サンプリング深さ</td><td>5mm</td></tr><tr><td>コリジョン・リアクションガス</td><td>ヘリウム 4.5mL/min</td></tr><tr><td>積分時間</td><td>0.1sec</td></tr><tr><td>測定回数</td><td>5</td></tr></table>		装置	ThermoFisherSCIENTIFIC製 iCAPRQ	測定質量数 (m/Z)	114Cd (カドミウム)	内部標準物質	115In (インジウム)	高周波出力	1550W	プラズマ流量	15.0L/min アルゴン	補助ガス流量	0.80L/min	キャリアガス流量	0.90L/min	サンプリング深さ	5mm	コリジョン・リアクションガス	ヘリウム 4.5mL/min	積分時間	0.1sec	測定回数	5
装置	ThermoFisherSCIENTIFIC製 iCAPRQ																								
測定質量数 (m/Z)	114Cd (カドミウム)																								
内部標準物質	115In (インジウム)																								
高周波出力	1550W																								
プラズマ流量	15.0L/min アルゴン																								
補助ガス流量	0.80L/min																								
キャリアガス流量	0.90L/min																								
サンプリング深さ	5mm																								
コリジョン・リアクションガス	ヘリウム 4.5mL/min																								
積分時間	0.1sec																								
測定回数	5																								
脱着率																									
0.55µgの場合： 102.51%																									
5.5µgの場合： 100.16%																									
55µgの場合： 103.37%																									
回収率(通気量110L)																									
0.55µgの場合： 103.10%																									
5.5µgの場合： 103.97%																									
55µgの場合： 98.06%																									
検出下限値(3SD)																									
0.0475 ng/mL																									
採気量110 L時：0.00022 mg/m ³																									
定量下限値(10SD)																									
0.1585 ng/mL																									
採気量110 L時：0.00072 mg/m ³																									
適用：作業環境測定																									
妨害：																									
参考文献																									
1) 厚生労働省, 職場安全サイト 安全データシート モデルSDS情報, カドミウム																									
2) EPA, Compendium Method IO-3.1, 1999.7																									
3) EPA, Compendium Method IO-3.5, 1999.7																									