

【参考資料 6－2】

ICP-MS に係る物質別検討結果報告書等について②

【目次】

1. クロム酸塩及びその化合物・・・・・・・・・・・・・・・・	1
2. 五酸化バナジウム・・・・・・・・・・・・・・・・	21
3. コバルト及びその無機化合物・・・・・・・・・・・・・・・・	43

クロム酸塩及びその化合物

(2)クロム酸、重クロム酸（管理濃度：0.05 mg/m³）

クロム酸、重クロム酸の測定方法の比較試験検討は、平成31年度の本事業の報告書収載の、有害大気汚染物質測定法マニュアルによる固体捕集方法（アルカリ含浸フィルタ）にJISK0102（工場排水）における6価クロムと3価クロムの分離のための前処理方法をアレンジした方法として開発した「クロム酸塩・重クロム酸塩の測定手法の開発・確認報告書」の測定方法を参考にして、捕集方法として固体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 Cr-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液体捕集方法と、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。

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・確認を実施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2-7にまとめる。この試験では、未使用の捕集材にクロム酸の管理濃度の1/2相当濃度（0.025 mg/m³）となる量のクロ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、100.0%～104.0%で、変動係数（CV）は1.4%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。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2-7 Cr-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	0.02500	100.0	
②	0.02577	103.1	
③	0.02601	104.0	
④	0.02588	103.5	
⑤	0.02560	102.4	
⑥	—	—	
平均値	0.02565		
標準偏差	0.00035		
変動係数（%）	1.4		

※1 管理濃度の1/2相当濃度（0.025 mg/m³）に相当する標準物質のクロ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0.025 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 2-8**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 5 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 (0.005 mg/m^3) 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、クロム酸の管理濃度の 1/2 相当濃度 (0.025 mg/m^3) となる量のクロ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、102.3%~107.6%で、変動係数(CV)は 1.6%といずれも設定した判定基準を満たすものであった。

表 2-8 Cr-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	ND (<0.005)	ND (<0.005)	0.0263	—	5.3	
	②	ND (<0.005)	ND (<0.005)	0.0265	—	5.8	
	③	ND (<0.005)	ND (<0.005)	0.0269	—	7.6	
	④	ND (<0.005)	ND (<0.005)	0.0259	—	3.6	
	⑤	ND (<0.005)	ND (<0.005)	0.0261	—	4.4	
	⑥	—	—	—	—	—	
B測定	B1	ND (<0.005)	ND (<0.005)	0.0256	—	2.3	
	B2	—	—	—	—	—	
幾何平均値	0.0050	0.0050	0.0263				
幾何標準偏差	1.000	1.000	1.014				
第1評価値	0.015	0.015	0.079				
第2評価値	0.006	0.006	0.033				
平均値			0.02620				
標準偏差			0.00042				
変動係数 (%)			1.6				

※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 Cr-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)は、現行の作業環境測定基準に基づく液体捕集方法と、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。

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・確認を実施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。(Cr-1 実施機関と同じだが別途再現性試験の実施を依頼した。)

1) 再現性試験

再現性試験の実施結果を表 2-9 にまとめる。この試験では、未使用の捕集材にクロム酸の管理濃度の 1/2 相当濃度(0.025 mg/m³)となる量のクロ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、99.6%~101.3%で、変動係数(CV)は0.7%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。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 2-9 Cr-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	0.02533	101.3	
②	0.02513	100.5	
③	0.02489	99.6	
④	0.02518	100.7	
⑤	0.02492	99.7	
⑥	—	—	
平均値	0.02509		
標準偏差	0.00017		
変動係数 (%)	0.7		

※1 管理濃度の 1/2 相当濃度(0.025 mg/m³)に相当する標準物質のクロ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 0.025 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 2-10 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 5 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(0.005 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、クロム酸の管理濃度の 1/2 相当濃度(0.025 mg/m³)となる量のクロ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、93.6%~96.8%で、変動係数(CV)は1.0%といずれも設定した判定基準を満たすものであった。

表 2-10 Cr-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	ND (<0.005)	ND (<0.005)	0.0239	—	-4.4	
	②	ND (<0.005)	ND (<0.005)	0.0242	—	-3.2	
	③	ND (<0.005)	ND (<0.005)	0.0240	—	-4.0	
	④	ND (<0.005)	ND (<0.005)	0.0234	—	-6.4	
	⑤	ND (<0.005)	ND (<0.005)	0.0239	—	-4.4	
	⑥	—	—	—	—	—	
B測定	B1	ND (<0.005)	ND (<0.005)	0.0238	—	-4.8	
	B2	—	—	—	—	—	
幾何平均値	0.0050	0.0050	0.0239				
幾何標準偏差	1.000	1.000	1.012				
第1評価値	0.015	0.015	0.072				
第2評価値	0.006	0.006	0.030				
平均値			0.02387				
標準偏差			0.00024				
変動係数(%)			1.0				

※ 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。

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/m^3 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

クロム酸塩の測定手法検討結果

令和 2 年 1 月

目 次

1. 検討内容	2
2. 試薬	2
3. 装置および器具	3
4. 分析装置条件	3
5. 検量線	4
6. 検出下限値および定量下限値の算出	5
7. ブランク試験結果	6
8. 脱着率試験結果	7
9. 保存性試験結果	7
10. まとめ	9
(別紙) クロム酸塩の測定分析方法	10

1. 検討内容

対象とする化学物質:クロム酸塩 (第2類特定化学物質 クロム酸およびその塩)
(CAS 登録番号:7738-94-5、7789-00-6 他)

検討内容:作業環境中のクロム酸塩測定(六価クロムとして測定、管理濃度:50 µg/m³)
(アルカリ含浸フィルタ捕集ー鉄共沈分離／誘導結合プラズマ発光分析法(ICP-AES 法) または
誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS 法))

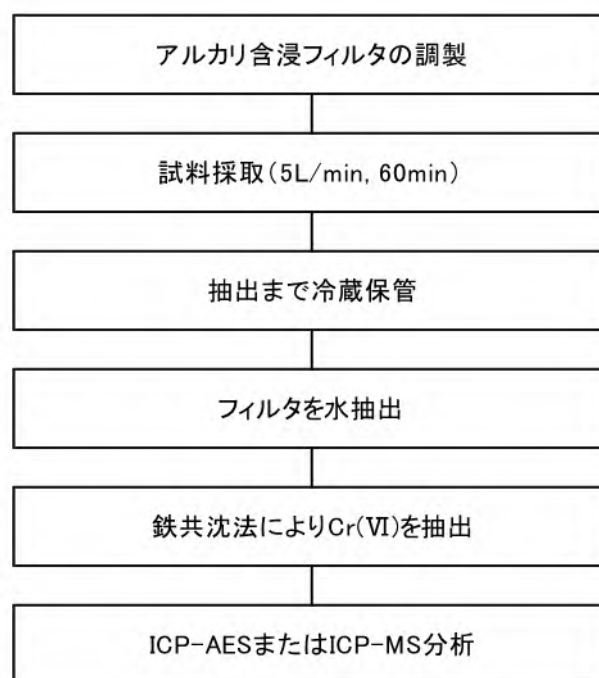


図1 作業環境中のクロム酸塩測定フロー

参考文献:有害大気汚染物質等測定方法マニュアル 第1編第5部第4章
大気粉じん中のクロムの形態別測定方法 (平成31年3月、環境省)
JIS K0102:2019 工場排水試験方法 65.2 クロム(VI)

2. 試薬

精製水

硝酸(1.38)	関東化学株式会社	有害金属測定用
ふっ化水素酸	関東化学株式会社	Ultrapur-100
硫酸	富士フイルム和光純薬株式会社	有害金属測定用
アンモニア水	関東化学株式会社	Ultrapur
硝酸アンモニウム	富士フイルム和光純薬株式会社	特級
炭酸水素ナトリウム	関東化学株式会社	RoHS 分析用
硫酸アンモニウム鉄(III)・12水和物	富士フイルム和光純薬株式会社	特級
六価クロム標準原液	シグマアルドリッチ	1000mg/L
イットリウム標準原液	関東化学株式会社	1000mg/L

3. 装置および器具

(分析機器)

誘導結合プラズマ発光分光分析装置	株式会社島津製作所	ICPS-8100
誘導結合プラズマ質量分析装置	アジレント・テクノロジー株式会社	Agilent 7700x

(その他の器具)

冷蔵保管庫
超音波装置
ホットプレート
PFA 製広口瓶 (500 mL)
樹脂製シャーレ
樹脂製チューブ (15 mL)
樹脂製ロート
ガラスビーカー (100 mL、200 mL)
メスフラスコ (20 mL)
メンブレンフィルタ (孔径 0.45 μm)
定量用ろ紙 (5 種 A、5 種 C)
マイクロピペット各種
PFA 製ピンセット

4. 分析装置条件

(ICP-AES)

高周波出力	: 1200 W
プラズマガス流量	: 14.0 L/min
補助ガス流量	: 1.2 L/min
キャリアガス流量	: 0.70 L/min
測光方向	: ラジアル
測光高さ	: 11 mm
測定波長	: 267.716 nm
積分時間	: 5 sec
測定回数	: 3

(ICP-MS)

高周波出力	: 1550 W
プラズマガス流量	: 15.0 L/min
補助ガス流量	: 0.90 L/min
キャリアガス流量	: 1.0 L/min
サンプリング深さ	: 10 mm
コリジョン・リアクションガス	: ヘリウム、5.0 mL/min

測定 m/z	: 52 (Cr)、89 (Y、内標準)
積分時間	: 1 sec
測定回数	: 3

5. 検量線

六価クロム標準原液を 20 mmol/L 炭酸水素ナトリウム溶液で適宜希釈して 0.3, 0.6, 1.5, 3.0, 6.0 $\mu\text{g/mL}$ に調製し、各 2 mL をガラスビーカー (100 mL) に採取し、適宜精製水で薄めた後、硫酸アンモニウム鉄 (III) 溶液 [硫酸アンモニウム鉄 (III)・12 水和物 5 g を硫酸 (1+1) 1 mL に溶解し、精製水で 100 mL に定容したもの] 1 mL を加えて混ぜ、さらにアンモニア水 (1+4) 5 mL を加えてアルカリ性とし、穏やかに加熱して沈殿を熟成した。定量用ろ紙 (5 種 A) でろ過してろ液と沈殿に分け、さらに沈殿を温硝酸アンモニウム溶液 (10 g/L) で十分に洗浄し、ろ液と洗液を 200 mL ビーカーに合わせた。この溶液に硝酸 2 mL を加えて加熱濃縮し、20 mL に定容して ICP-AES 用の標準溶液系列を得た。

これらを ICP-AES で測定して得られた発光強度から検量線を作成した結果、良好な直線性 ($R^2=0.9997$) が得られた。

また、ICP-AES 用の標準溶液系列をさらに硝酸 (1+49) で 10 倍希釈して ICP-MS 用の標準溶液系列を調製し、ICP-MS で測定して得られたイオン強度から内部標準補正検量線を作成した結果、良好な直線性 ($R^2=0.9999$) が得られた。

(ICP-AES 検量線の例)

標準溶液濃度: 0.03, 0.06, 0.15, 0.3, 0.6 $\mu\text{g/mL}$

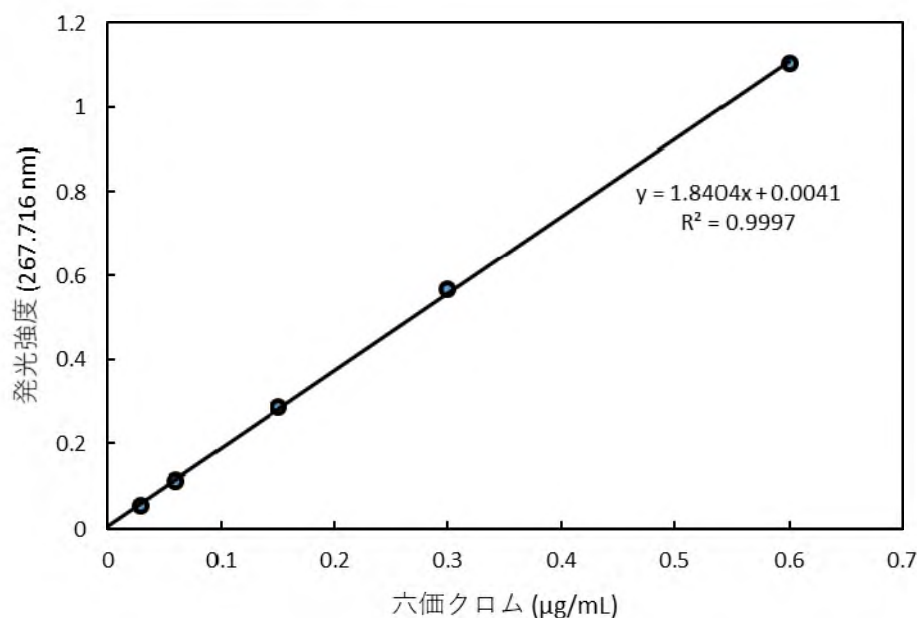


図 2 六価クロム 検量線 (ICP-AES)

(ICP-MS 検量線の例)

標準溶液濃度: 3, 6, 15, 30, 60 ng/mL

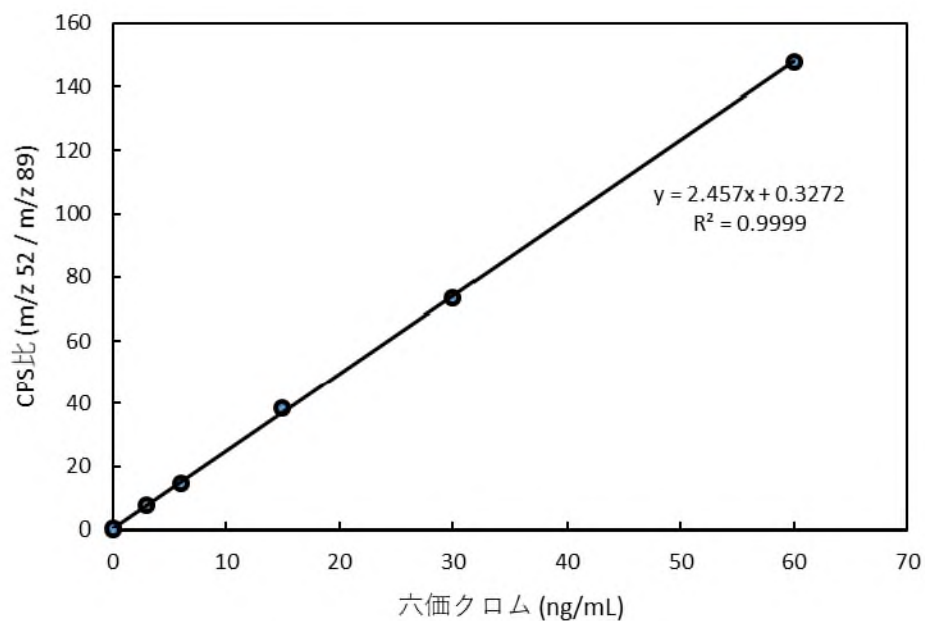


図 3 六価クロム 検量線 (ICP-MS)

6. 検出下限値および定量下限値の算出

標準溶液 (ICP-AES: 0.03 $\mu\text{g/mL}$ 、ICP-MS: 3 ng/mL) を 5 回測定し、その標準偏差 (σ) を求め、その 3 倍 (3σ) を検出下限、10 倍 (10σ) を定量下限として算出した。

定量下限は、ICP-AES、ICP-MS 共に、管理濃度の 1/10 である $5\mu\text{g/m}^3$ を下回った。

表 1 検出下限および定量下限

		ICP-AES	ICP-MS
単位		$\mu\text{g/mL}$	ng/mL
設定濃度		0.03	3
測定結果	1 回目	0.0317	3.03
	2 回目	0.0337	2.74
	3 回目	0.0324	3.01
	4 回目	0.0343	2.71
	5 回目	0.0330	2.99
測定溶液濃度	平均	0.0330	2.90
	標準偏差 (σ)	0.0010	0.16
	検出下限 (3σ)	0.0031	0.47
	定量下限 (10σ)	0.0103	1.57
作業環境濃度	単位	$\mu\text{g/m}^3$	$\mu\text{g/m}^3$
	検出下限 (3σ)	0.516	0.787
	定量下限 (10σ)	1.721	2.624

7. ブランク試験結果

定量用ろ紙(5 種 C、φ47 mm)を、硝酸(1+9)+ふっ化水素酸(1+49)を含む溶液に浸漬し、各フィルタが酸と接触するよう軽く攪拌した後 2 時間静置した。フィルタを 1 枚ずつ取り出して新しい硝酸(1+9)+ふっ化水素酸(1+49)を含む溶液に浸漬し、同様に攪拌後 2 時間静置した。フィルタを 1 枚ずつ取り出して精製水に浸漬し、各フィルタが精製水と接触するよう軽く攪拌した後精製水を取り替え、この操作を精製水の pH が中性になるまで繰り返し、フィルタを洗浄した。

洗浄したフィルタを 1 枚ずつ取り出して 0.12 mol/L 炭酸水素ナトリウム溶液に浸漬し、フィルタ同士が密着しないよう 3 分間ゆっくり攪拌した。フィルタを 1 枚ずつ取り出して新しい 0.12 mol/L 炭酸水素ナトリウム溶液に浸漬し、同様に 3 分間ゆっくり攪拌した。この操作をもう 1 回繰り返した後(合計 3 回)、フィルタを清浄なシャーレに取り出し、清浄な場所で乾燥させてアルカリ含浸フィルタを得た。

アルカリ含浸フィルタを精製水 5 mL に浸漬して 30 分間の超音波抽出を行い、抽出液をメンブレンフィルタ(孔径 0.45 μm)でろ過した水抽出液を得た。

水抽出液 2 mL をガラスビーカー(100 mL)に採取し、適宜精製水で薄めた後、硫酸アンモニウム鉄(III)溶液 1 mL を加えて混ぜ、さらにアンモニア水(1+4)5 mL を加えてアルカリ性とし、穏やかに加熱して沈殿を熟成した。定量用ろ紙(5 種 A)でろ過してろ液と沈殿に分け、さらに沈殿を温硝酸アンモニウム溶液(10 g/L)で十分に洗浄し、ろ液と洗液を 200 mL ビーカーに合わせた。この溶液に硝酸 2 mL を加えて加熱濃縮し、20 mL に定容して ICP-AES 測定溶液を得た。

ICP-AES 測定溶液を硝酸(1+49)で 10 倍希釈したものを ICP-MS 測定溶液とした。

これらの溶液を測定した結果、ブランクは全て 5 μg/m³(管理濃度の 1/10)未満となり、ブランクから算出した定量下限も 5 μg/m³ 未満となった。

表 2 ブランク試験結果(n=5)

		ICP-AES	ICP-MS
単位		μg/mL	ng/mL
測定結果	1 回目	0.00017	0.067
	2 回目	0.00023	0.051
	3 回目	0.00156	0.205
	4 回目	0.00023	0.037
	5 回目	0.00014	0.056
測定溶液濃度	ブランク平均	0.00047	0.083
	標準偏差(σ)	0.00061	0.069
	検出下限(3σ)	0.00184	0.206
	定量下限(10σ)	0.00612	0.688
作業環境濃度	単位	μg/m ³	μg/m ³
	ブランク平均	0.078	0.139
	検出下限(3σ)	0.306	0.344
	定量下限(10σ)	1.021	1.146

8. 脱着率試験結果

アルカリ含浸フィルタ(7.参照)に標準溶液を 1.5 μg (15 $\mu\text{g/mL}$ を 0.1 mL)、15 μg (150 $\mu\text{g/mL}$ を 0.1 mL)、150 μg (750 $\mu\text{g/mL}$ を 0.2 mL) 滴下により添加して乾燥させた後、冷蔵で1昼夜保存した。

保存期間が終了したフィルタを精製水 5 mL に浸漬して 30 分間の超音波抽出を行い、抽出液をメンブレンフィルタ(孔径 0.45 μm)でろ過した水抽出液を得た。

水抽出液 2 mL をガラスビーカー (100 mL) に採取し、適宜精製水で薄めた後、硫酸アンモニウム鉄(III)溶液 1 mL を加えて混ぜ、さらにアンモニア水 (1+4) 5 mL を加えてアルカリ性とし、穏やかに加熱して沈殿を熟成した。定量用ろ紙 (5 種 A) でろ過してろ液と沈殿に分け、さらに沈殿を温硝酸アンモニウム溶液 (10 g/L) で十分に洗浄し、ろ液と洗液を 200 mL ビーカーに合わせた。この溶液に硝酸 2 mL を加えて加熱濃縮し、20 mL に定容して ICP-AES 測定溶液を得た。

ICP-AES 測定溶液を硝酸 (1+49) で 10 倍希釈したものを ICP-MS 測定溶液とした。

これらの溶液を測定し、脱着率を算出した結果、ICP-AES、ICP-MS 共に 90% 以上の脱着率が得られた。脱着率の変動係数 (CV) は、いずれも 10% 以内であった。

表 3 脱着率試験結果 (n=5)

添加量	ICP-AES			ICP-MS		
	平均脱着率 (%)	標準偏差 (%)	変動係数 (%)	平均脱着率 (%)	標準偏差 (%)	変動係数 (%)
1.5 μg	96.3	6.4	6.7	103.8	7.9	7.7
15 μg	103.4	5.4	5.3	102.8	4.7	4.6
150 μg (注 1)	91.7	5.4	5.9	90.3	2.9	3.2

(注 1) 150 μg の脱着率試験結果は、測定溶液濃度が検量線上限を超過したため、測定溶液を 10 倍希釈して分析装置に導入して得た結果である。

9. 保存性試験結果

アルカリ含浸フィルタ(7.参照)に標準溶液を 1.5 μg (15 $\mu\text{g/mL}$ を 0.1 mL)、30 μg (150 $\mu\text{g/mL}$ を 0.2 mL) 滴下により添加して乾燥させた後、冷蔵で 0、1、3、7 日保存した。

保存期間が終了したフィルタを精製水 5 mL に浸漬して 30 分間の超音波抽出を行い、抽出液をメンブレンフィルタ(孔径 0.45 μm)でろ過した水抽出液を得た。

水抽出液 2 mL をガラスビーカー (100 mL) に採取し、適宜精製水で薄めた後、硫酸アンモニウム鉄(III)溶液 1 mL を加えて混ぜ、さらにアンモニア水 (1+4) 5 mL を加えてアルカリ性とし、穏やかに加熱して沈殿を熟成した。定量用ろ紙 (5 種 A) でろ過してろ液と沈殿に分け、さらに沈殿を温硝酸アンモニウム溶液 (10 g/L) で十分に洗浄し、ろ液と洗液を 200 mL ビーカーに合わせた。この溶液に硝酸 2 mL を加えて加熱濃縮し、20 mL に定容して ICP-AES 測定溶液を得た。

ICP-AES 測定溶液を硝酸 (1+49) で 10 倍希釈したものを ICP-MS 測定溶液とした。

これらの溶液を測定し、保存性を確認した結果、ICP-AES、ICP-MS 共に全期間で 90% 以上の保存率が得られた。

表 4 保存性試験結果(n=3)

添加量	保存日数	ICP-AES			
		平均(%)	標準偏差(%)	変動係数(%)	保存率(%)
1.5 μ g	0	111.0	5.4	4.9	100.0
	1	107.4	8.9	8.3	96.7
	3	113.4	3.7	5.3	102.0
	7	116.2	6.9	5.9	104.5
30 μ g ^(注 2)	0	104.7	8.6	8.3	100.0
	1	108.1	5.2	4.8	103.2
	3	103.3	5.3	5.2	98.7
	7	110.9	4.2	3.8	106.0

添加量	保存日数	ICP-MS			
		平均(%)	標準偏差(%)	変動係数(%)	保存率(%)
1.5 μ g	0	99.6	7.6	7.7	100.0
	1	102.1	9.0	8.8	102.5
	3	103.8	3.0	2.9	104.2
	7	102.0	6.8	6.6	102.4
30 μ g ^(注 2)	0	93.0	2.1	2.3	100.0
	1	91.8	6.2	6.7	98.7
	3	96.7	6.7	6.9	104.0
	7	92.4	3.9	4.3	99.4

(注 2) 30 μ g の脱着率試験結果は、測定溶液濃度が検量線上限付近となるため、測定溶液を 10 倍希釈して分析装置に導入して得た結果である。

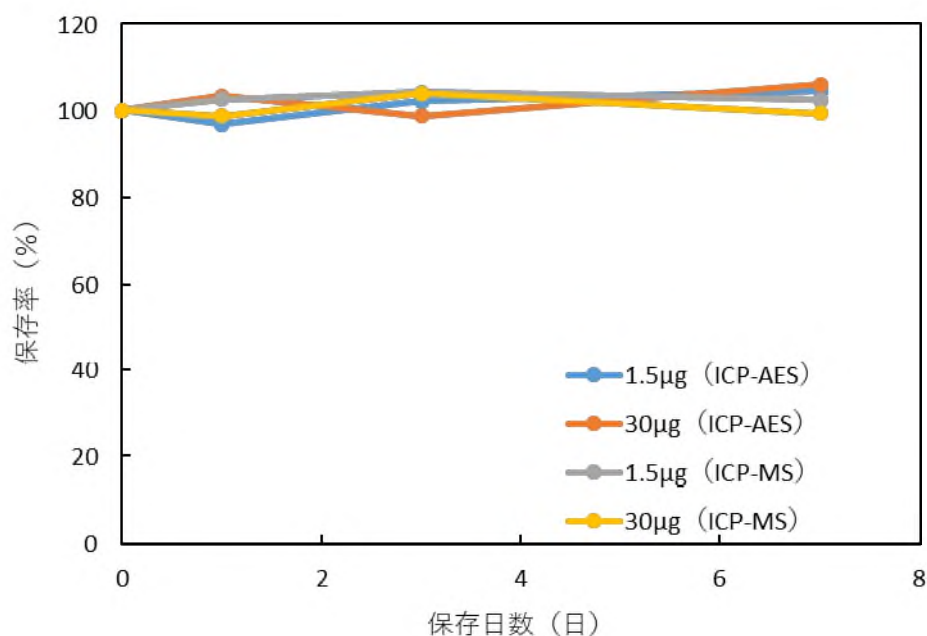


図 4 保存率

10. まとめ

本報告では、有害大気汚染物質等測定方法マニュアル、および JIS K0102 : 2019 を参考に、作業環境中のクロム酸塩の六価クロムとしての測定方法として、図 1 の方法について検討を行った。

検量線の直線性、検出下限および定量下限、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、管理濃度の 1/10～2 倍の範囲で良好な直線性 ($R^2=0.999$ 以上) が得られた。

検出下限および定量下限については、捕集量 300L、最終試料液量 50mL 相当の条件下で、検出下限 : $0.52 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (ICP-AES) または $0.79 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (ICP-MS)、定量下限 : $1.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (ICP-AES) または $2.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (ICP-MS) と、管理濃度の 1/10 以下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 $1.5 \mu\text{g}$ 、 $15 \mu\text{g}$ 、 $150 \mu\text{g}$ 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、添加量 $1.5 \mu\text{g}$ 、 $30 \mu\text{g}$ の 2 濃度において、7 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、作業環境中のクロム酸塩測定は、アルカリ含浸フィルタ捕集－鉄共沈分離／誘導結合プラズマ発光分析法(ICP-AES 法)または誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS 法)で測定可能であると考えられる。

(別紙) クロム酸塩の測定分析方法

クロム酸塩 原子量(Cr):52.00 CAS No. 7738-94-5(クロム酸)、7789-00-6(クロム酸カリウム)他	
管理濃度:0.05 mg/m ³ 許容濃度等 日本産業衛生学会:0.05 mg/m ³ ACGIH :0.00005 ~ 0.05 mg/m ³ (化合物による)	物性等(クロム酸) 沸点:250℃(分解) 融点:197℃ 形状:赤色結晶
別名:六価クロム化合物、クロメート	
サンプリング	分析
サンプリング方法 :ろ紙捕集 ろ紙 :定量用ろ紙 5 種 C (アルカリ含浸処理をして使用) サンプリング流量 :5 L/min サンプリング時間 :60 min 保存性 :ろ紙のまま冷蔵で 7 日間 ブランク :検出されない	分析方法 誘導結合プラズマ発光分光分析法(ICP-AES 法)または誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS 法) 抽出 水抽出(5mL)後、2mL を分取し鉄共沈分離を行い、ろ液を 20mL に定容
精度	
<u>下限値</u> (ICP-AES 測定溶液) 検出下限:0.0031 µg/mL 定量下限:0.0103 µg/mL (ICP-MS 測定溶液) 検出下限:0.47 ng/mL 定量下限:1.57 ng/mL 採気量 300L、定容 50mL の場合 (ICP-AES/ICP-MS) 検出下限:0.00052 mg/m ³ /0.00078 mg/m ³ 定量下限:0.0017 mg/m ³ /0.0026 mg/m ³ <u>脱着率</u> (アルカリ含浸ろ紙に標準溶液を滴下して一昼夜保管し、その後に抽出・分析を行った場合) (ICP-AES/ICP-MS) 1.5 µg の場合:96.3%/103.8% 15 µg の場合:103.4%/102.8% 150 µg の場合:91.7%/90.3%	<u>ICP-AES 条件</u> 装置:ICPS-8100 高周波電力:1200 W キャリア流量:0.70 L/min 波長:267.716 nm(Cr) 定量法:絶対検量線法 検量線:測定溶液濃度 0.03 ~ 0.6 µg/mL の範囲で直線性が得られている。 <u>ICP-MS 条件</u> 装置:Agilent 7700 高周波電力:1550 W キャリア流量:1.0 L/min コリジョン・リアクションガス:He、5.0 mL/min m/z:52(Cr)、89(Y、内部標準) 定量法:内部標準検量線法 検量線:測定溶液濃度 3 ~ 60 ng/mL の範囲で直線性が得られている。

五酸化バナジウム

(5)五酸化バナジウム（管理濃度：0.03 mg/m³）

五酸化バナジ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収載のEPA METHOD IO-3.5をアレンジした方法として開発した「五酸化バナジウムの測定手法の開発・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）の組み合わせにより行った。

① V5-1 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誘導結合プラズマ発光分光分析法（ICP-AES法）の組み合わせによる測定が実施されていた。

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が、本年度の本事業では、あらためて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2-16にまとめる。この試験では、未使用の捕集材に五酸化バナジウムの管理濃度の1/2相当濃度(0.015 mg/m³)となる量のバナジ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、全て93.3%で、変動係数(CV)は0.0%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。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2-16 V5-1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	0.014	93.3	
②	0.014	93.3	
③	0.014	93.3	
④	0.014	93.3	
⑤	0.014	93.3	
⑥	—	—	
平均値	0.014	/	
標準偏差	0.000		
変動係数 (%)	0.0		

※1 管理濃度の1/2相当濃度(0.015 mg/m³)に相当する標準物質のバナジ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0.015 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 2-17 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 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 (0.003 mg/m^3) 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、五酸化バナジウムの管理濃度の 1/2 相当濃度 (0.015 mg/m^3 ※) となる量のバナジ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、93.3%~100.0%で、変動係数(CV)は 2.3%といずれも設定した判定基準を満たすものであった。

表 2-17 V5-1 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	<0.003		0.015	—	0.0
	②	<0.003		0.015	—	0.0
	③	<0.003		0.015	—	0.0
	④	<0.003		0.015	—	0.0
	⑤	<0.003		0.015	—	0.0
	⑥	<0.003		0.014	—	-6.7
B測定	B1	<0.003		0.015	—	0.0
	B2	—		—	—	—
幾何平均値	0.003	0.003		0.015		
幾何標準偏差	1.00	1.00		1.00		
第1評価値	0.009	0.009		0.044		
第2評価値	0.004	0.004		0.019		
平均値				0.0148		
標準偏差				0.00034		
変動係数(%)				2.3		

※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 V5-2 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)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誘導結合プラズマ発光分光分析法(ICP-AES法)の組み合わせによる測定が実施されていた。

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が、本年度の本事業では、あらためて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2-18にまとめる。この試験では、未使用の捕集材に五酸化バナジウムの管理濃度の1/2相当濃度(0.015 mg/m³)となる量のバナジ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101.8%~102.2%で、変動係数(CV)は0.1%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。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2-18 V5-2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	0.01533	102.2	
②	0.01531	102.1	
③	0.01527	101.8	
④	0.01528	101.9	
⑤	0.01527	101.8	
⑥	—	—	
平均値	0.01529		
標準偏差	0.00002		
変動係数(%)	0.1		

※1 管理濃度の1/2相当濃度(0.015 mg/m³)に相当する標準物質のバナジ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0.015 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2-19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5点において、それぞれの測定手法の定量下限値(0.003 mg/m³)未満であった。一方、B測定1点については、従来法で0.046 mg/m³、新たな測定手法で0.045 mg/m³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、新たな測定手法による測定の、A測定点5点の捕集試料に対して、五酸化バナジウムの管理濃度の1/2相当の気中濃度(0.015 mg/m³)となる量のバナジウム化合物を添加した試料を調

製して分析を行った。その測定値に基づく回収率は、111.3%～126.7%で、変動係数(CV)は4.5%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、回収率はいずれも110%を超えていて、設定した暫定的判定基準を満たしていなかった。また、参考に行った、標準物質添加試験では、B測定点の標準物質無添加の試料の測定値を標準物質を添加した捕集試料の測定値から差し引いた値から求めた、B測定1点の添加試料の回収率は、142.2%であった。

この測定結果については、第一回委員会での申し合わせに基づき、後に述べる詳細な検討を経ての試験評価を行った。

表 2-19 V5-2 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	<0.003	<0.003	0.017	—	13.3	
	②	<0.003	<0.003	0.017	—	13.3	
	③	<0.003	<0.003	0.017	—	13.3	
	④	<0.003	<0.003	0.018	—	20.0	
	⑤	<0.003	<0.003	0.019	—	26.7	
	⑥	—	—	—	—	—	
B測定	B1	0.046	0.045	0.064	-2.2	42.2	
	B2	—	—	—	—	—	
幾何平均値	0.003	0.003	0.018				
幾何標準偏差	1.00	1.00	1.051				
第1評価値	0.009	0.009	0.052				
第2評価値	0.004	0.004	0.021				
平均値			0.0176				
標準偏差			0.0008				
変動係数 (%)			4.5				

※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。

※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。

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、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。

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

2) V5-2に係る測定現場について

この測定現場では従来法による測定、新たな測定手法による測定共に B 測定でのみ定量下限値以上の測定値が得られていて、前者は 0.046 mg/m^3 、後者は 0.045 mg/m^3 であった。従来法での測定値を基とした時の新しい測定方法による測定値との差の割合は -3.5% であった。このことから、B 測定値については、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判定基準を満たしていた。

一方、A 測定点 5 点全てで従来法による測定、新たな測定手法による測定共に測定値は定量下限値 (0.003 mg/m^3) 未満であった。そこで、空気吸引捕集試料に管理濃度の $1/2$ の気中濃度(0.015 mg/m^3)に相当する量の五酸化バナジウムを添加して、新たな測定手法により分析を行い、その分析値を基に回収率を求めたところ、A 測定点 5 点全てで添加量に相当する濃度を基にしたときの差の割合は高濃度側に $+10\%$ を超えていた。

暫定的な判定基準は、再現試験で用いた手順、すなわち、対象物質が全く存在しないろ紙を前提にして、そこに既知量の標準対象物質を添加した際の測定値を既知量である添加量と比較する方法をそのまま適用するものであり、実際の空気を吸引して調製した試料への対象物質の標準物質添加実験に対して「そのまま」適用することが必ずしも適切ではない現場が存在することも十分に考えられた。特に、対象物質の気中濃度が定量下限値に近い場合は、実測値と比較してフィードバックしながら評価基準を準用することが必要と考えられた。

また、B 測定点の測定値としては第 3 管理区分相当の濃度が検出されていた。このことから、A 測定点での標準物質添加—分析による回収率計算の数値には現場の気中に発散していた五酸化バナジウムの量が加わっていると解釈することが妥当とされた。さらに、この添加回収率試験の測定値の最小桁の数値は小さな値であって、この数値の「1」の違いが差の割合では 6.7% にあたること等から、単にこの差の割合の大きいことだけに着目して暫定的な判定基準により結論付けることは不適当とした。

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①～⑤の測定値の生データ(分析素データ)について照会し、当該測定機関からあらためて出された該当する A 測定点に係るデータを整理し直した、新たな測定手法による現場適用試験結果を表 2-24 に示す。

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、

五酸化バナジウムの測定・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
 - 3-3.分析装置
4. 捕集方法及び試料用ろ紙の調整方法の条件
5. 試料液の調整方法の条件
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

五酸化バナジウムは、石油の脱硫、硫酸製造の過程で用いられる二酸化硫黄の酸化の他、無水フタル酸などの薬品製造における酸化作用を利用した触媒として、幅広く使用されている金属酸化物である。

1)

五酸化バナジウムは、特定化学物質第二類に指定されており、気道を通じての気管支炎などの呼吸器障害や、肺水腫、発がん性のおそれの疑いなどの有害性がある。

表 1 に五酸化バナジウムの物理化学的性状及び許容濃度等を示す。

表 1 五酸化バナジウムの物理化学的性状及び許容濃度等

CAS No.	1314-62-1	
化学式	V_2O_5	
分子量	181.88	
物性	比重（密度）	3.4
	沸点	1750℃
	融点・凝固点	690℃（融点）
	形状	黄色～赤色の固体
許容濃度等	管理濃度	0.03 mg/m ³ （バナジウムとして）
	日本産業衛生学会（2019 年）	0.05 mg/m ³ （バナジウムとして）
	ACGIH（2017 年）TLV-TWA	0.05 mg/m ³ （バナジウムとして）

現在、作業環境測定ガイドブック 4（金属類）に示されている捕集方法及び分析方法として、ろ過捕集法により試料採取を行い、硝酸及び過酸化水素を用いて試料液の調整を行い、電気加熱式原子吸光法による分析方法が示されている。²⁾

今回は EPA Compendium Method IO-3.1³⁾ 及び IO-3.5⁴⁾ に示されている手法を参考とし、ろ紙の酸処理として硝酸のみを使用して試料液の調整を行い、誘導結合プラズマ質量分析法（ICP-MS）法にて検討を行った。

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 で使用されているグラスファイバーフィルターで検討を行った。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、ろ過速度 10L/min（面速度 17.1 cm/sec）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、20mL 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させた後、通常操作の自然ろ過を行い、50mL に定容した試料液を測定した。

なお、今回測定対象とするのは五酸化バナジウムであるが、管理濃度との比較を含めバナジウムとしての評価を行うこととなるので、以後の実験ではバナジウム濃度についての測定方法の検討を行った。

3. 試薬及び器具

3-1. 試薬

- ・バナジウム標準液（V 1000、関東化学株式会社）
- ・イットリウム標準液（Y 1000、関東化学株式会社）
- ・硝酸（1.38 金属分析用 関東化学株式会社）
- ・純水（JIS K0557 A4 相当 WG 250 ヤマト科学株式会社製で作製）

3-2. 器具

- ・グラスファイバーフィルター（GB-100R 47 mm円形 ADVANTEC）
- ・テフロン加工グラスファイバーフィルター（TF-90 47 mm形 柴田科学株式会社）
- ・ローボリュー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 86×13.5 mm）
- ・ホットプレート（CMP-250AN AZONE）
- ・遠心チューブ（50mL コーニング）
- ・定量用ろ紙（No.5B 90 mm円形 ADVANTEC）

3-3. 分析装置

- ・誘導結合プラズマ質量分析装置（ICP-MS） Bruker 製 Aurora M90

4. 採取方法及び試料用ろ紙の調整方法の条件

流速 10L/min（面速 17.1 cm/sec）で 10 分間通気（採気量 100L）を捕集条件とし、管理濃度 E の 1/10 ～10 倍相当（0.3～30 μg）のバナジ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 直接添加後、ろ紙をシャーレに入れ、密閉容器内で 1 時間乾燥した。
- 2) 回収率 直接添加後、ろ紙をシャーレに入れ密閉容器内で 1 時間乾燥後、10 L/min で 10 分間通気した。
- 3) 保存性 直接添加後、ろ紙をシャーレに入れ密閉容器内で 1 時間乾燥後、10 L/min で 10 分間通気した後、室温の密閉容器内で、0、1、3、5 日保存した。

5. 試料液の調整方法の条件

「4. 採取方法及び試料用ろ紙の調整方法の条件」で調整したろ紙を 100mL コニカルビーカーに入れ、硝酸 10mL を加え、時計皿でカバーし、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、少量の純水を加え、No.5B のろ紙を用いてろ過した。使用したコニカルビーカーの内面を純水で 4 回洗い、洗液もろ過し、内部標準物質としてイットリウム（0.5 μg/mL）2.0mL 及び硝酸 0.5 mL を加え 50mL に定容した。

6. 分析方法の条件

本報告における ICP-MS による五酸化バナジウムの分析条件を表 2 に示す。

表 2 五酸化バナジウムの分析条件

装置	Bruker 製 Aurora M90
測定質量数 (m/Z)	51 V (バナジウム)
内部標準物質	89 Y (イットリウム)
高周波出力	1400W
プラズマ流量	18.0L/min
補助ガス流量	1.50L/min
キャリアガス流量	0.85L/min
サンプリング深さ	6.5mm
コリジョン・リアクションガス	ヘリウム 110mL/min
積分時間	1.2sec
測定回数	3

7. 検量線

バナジウムの標準液 (1000 mg/L) を適宜希釈し、内部標準物質としてイットリウム (0.5 μ g/mL) を 2mL 添加し、硝酸濃度として 1vol.% (wt.0.6%) とし、バナジウム濃度として 0 ~ 120 μ g/L の標準系列となるよう液量 50mL に調整した。この 6 段階の濃度の検量線用溶液を分析し、検量線の直線性について確認した。

その結果、調整した濃度範囲において、良好な直線性が得られた。

表 3 にバナジウムの検量線の各濃度の強度及び、内部標準物質に対する強度比、図 1 にバナジウムの検量線を示す。

表 3 バナジウム検量線作成時の各濃度での強度及び強度比

調整濃度 (μ g/L)	100L 捕集時の 濃度 (mg/m ³)	強度 (cps)	強度比
0.0	0.0	41.67	0.00210
6.0	0.003 (0.1E)	5446.00	0.27722
30.0	0.015 (0.5E)	28618.33	1.41977
60.0	0.030 (1.0E)	57415.67	2.81929
90.0	0.045 (1.5E)	90801.00	4.26476
120.0	0.060 (2.0E)	119513.00	5.76133

E = 管理濃度

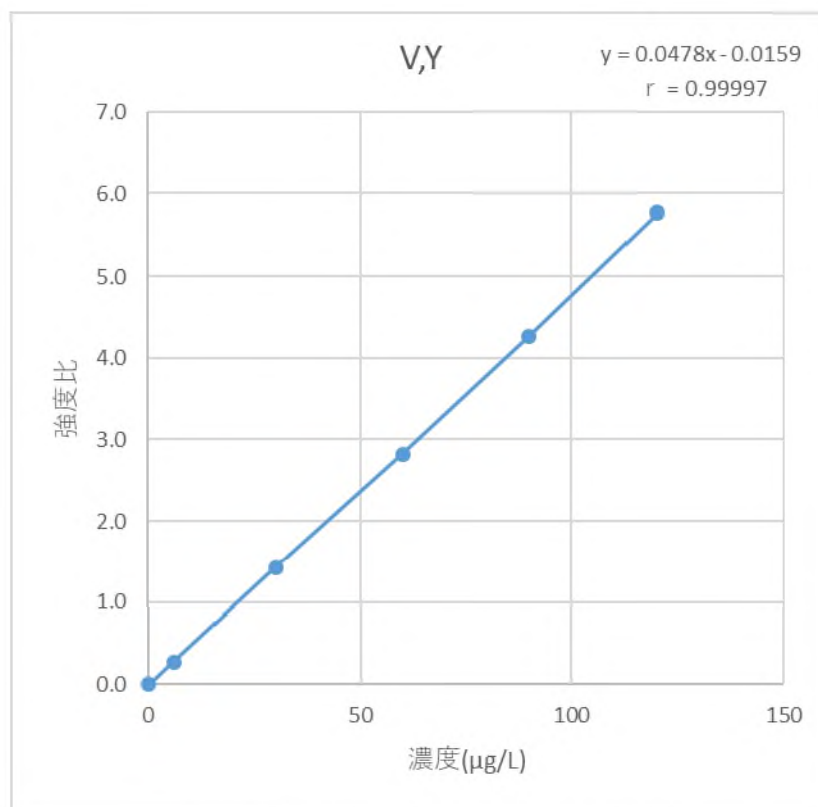


図 1 バナジウムの検量線（縦軸は強度比）

8. 定量下限値及び検出下限値

バナジウム標準液の最低濃度（ $6.0 \mu\text{g/L}$ ）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。

また、 10L/min で 10 分間捕集（採気量 100L ）した場合の、バナジウムの気中濃度としての検出下限値は、 0.00007 mg/m^3 、定量下限値は 0.00023 mg/m^3 であった。これらは、いずれも管理濃度（ 0.03 mg/m^3 ）の 10 分の 1 を十分に下回るものである。

表 4 にバナジウムの定量下限値及び検出下限値を示す。

表 4 バナジウムの定量下限値及び検出下限値

標準偏差（SD）	$0.04555 \mu\text{g/L}$
検出下限値（LOD）	$0.1366 \mu\text{g/L}$
定量下限値（LOQ）	$0.4555 \mu\text{g/L}$
採気量 100L での検出下限値	0.00007 mg/m^3
採気量 100L での定量下限値	0.00023 mg/m^3

9. ブランク試験

本報告で使したろ紙からのバナジウムの溶出量について確認するため、ADVANTEC 社のろ紙 GB-100R（本報告のために購入したものろ紙 A と別ロットのろ紙 B）及び別製品（柴田科学製 TF-98）の 3 種類のろ紙を用いて、比較、検討を行った。

試験用ろ紙を試料と同様の酸処理を行い、溶出するバナジウム量の分析を行った。その結果 GB-100

R（ろ紙 A、ろ紙 B）と TF-98 のろ紙の差があり、同じ種類の 3 サンプル間においても、差があることが確認された。GB-100R のろ紙 A で $0.66\sim 0.77\ \mu\text{g/L}$ （管理濃度の $1.1\sim 1.3\%$ ）、ろ紙 B で $0.83\sim 0.88\ \mu\text{g/L}$ （管理濃度の $1.4\sim 1.5\%$ ）、TF-98 で $0.42\sim 0.45\ \mu\text{g/L}$ （管理濃度の $0.7\sim 0.8\%$ ）であった。表 5 にろ紙に含まれるバナジウム濃度を示す。

表 5 ろ紙に含まれるバナジウム濃度

サンプル番号	GB-100R ろ紙 A 濃度 ($\mu\text{g/L}$)	GB-100R ろ紙 B 濃度 ($\mu\text{g/L}$)	TF-98 濃度 ($\mu\text{g/L}$)
1	0.77	0.83	0.42
2	0.69	0.88	0.45
3	0.66	0.88	0.42

上記の結果により、いずれのろ紙を使用した場合でも、ろ紙によるブランクは管理濃度の 1% 程度であり、実際の測定においてはろ紙ブランクを補正することで測定には問題が無いことが確認出来た。

10. 脱着率

バナジウム（五酸化バナジウム）の管理濃度 1/10E、1E、10E 相当（バナジウムとして 0.3、3.0、 $30\ \mu\text{g}$ ）をろ紙に直接添加後、シャーレに保管し、密閉容器内で 1 時間乾燥した。硝酸を用いてろ紙からバナジウムを溶出させ試料液の調整を行い、3 濃度各 5 サンプルの試料液を作成し、分析した。

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 6 にバナジウムの脱着率を示す。

表 6 バナジウムの脱着率

添加量 (μg)	100L 捕集時の濃度 (mg/m^3)	脱着率 (%) (n=5)		
		平均値	標準偏差	変動係数
0.3	0.003 (1/10E)	104.29	2.17	2.08
3.0	0.03 (1E)	101.61	2.82	2.77
30	0.3 (10E)	108.65	8.08	7.43

11. 回収率

バナジウム（五酸化バナジウム）の管理濃度 1/10E、1E、10E 相当（バナジウムとして 0.3、3.0、 $30\ \mu\text{g}$ ）をろ紙に直接添加後、シャーレに保管し、密閉容器内で 1 時間乾燥した後、クリーンブース内（クラス 10000 程度）で、流速 $10\ \text{L/min}$ （面速度 17cm/sec ）で 10 分間通気した。硝酸を用いてろ紙からバナジウムを溶出させ試料液の調整を行い、3 濃度各 5 サンプルの試料液を作成し、分析した。

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 7 にバナジウムの回収率を示す。

表 7 バナジウムの回収率

添加量 (μg)	100L 捕集時の濃度 (mg/m^3)	回収率 (%) (n=5)		
		平均値	標準偏差	変動係数
0.3	0.003 (1/10E)	108.29	2.48	2.29
3.0	0.03 (1E)	103.15	3.10	3.01
30	0.3 (10E)	105.07	5.07	4.82

12. 保存性

バナジウム（五酸化バナジウム）の管理濃度 1/10E、2E 相当（バナジウムとして 0.3、6.0 μg ）をろ紙に直接添加後、シャーレに保管し、密閉容器内で 1 時間乾燥した。クリーンブース内（クラス 10000 程度 温度 22°C、湿度 60%）で、流速 10 L/min（面速度 17 cm/sec）で 10 分間通気した後。シャーレに保管し、密閉容器内で 0、1、3、5 日保存した。硝酸を用いてろ紙からバナジウムを溶出させ試料液の調整を行い、2 濃度各 3 サンプルの試料液を作成し分析した。また、分析後の試料液をポリプロピレン製遠心チューブにて 4°C で保存し、1、3、5 日後に再度分析を行った。

その結果、保存期間 5 日間まではいずれの条件においても、保存率 90% 以上、変動係数 10% 以内であった。表 8 にバナジウムの保存性、図 2 にバナジウムの保存日数と保存率の関係図を示す。

表 8 バナジウムの保存性

添加量 (μg)	100L 捕集時の 濃度 (mg/m^3)	保存状態	保存日数	保存率 (%) (n=3)		
				平均値	標準偏差	変動係数
0.3	0.003 (1/10E)	ろ紙	0	115.09	2.01	1.74
			1	115.00	1.95	1.70
			3	107.92	2.15	2.00
			5	102.19	1.01	0.99
		液体	0	115.09	2.01	1.74
			1	109.01	6.28	5.76
			3	115.65	10.81	9.34
			5	106.47	8.54	8.03
6.0	0.06 (2E)	ろ紙	0	101.46	3.90	1.92
			1	95.16	5.46	5.73
			3	105.42	2.33	2.21
			5	108.00	7.23	6.70
		液体	0	101.46	3.90	1.92
			1	96.70	2.93	3.03
			3	107.53	7.11	6.62
			5	114.04	6.61	5.80

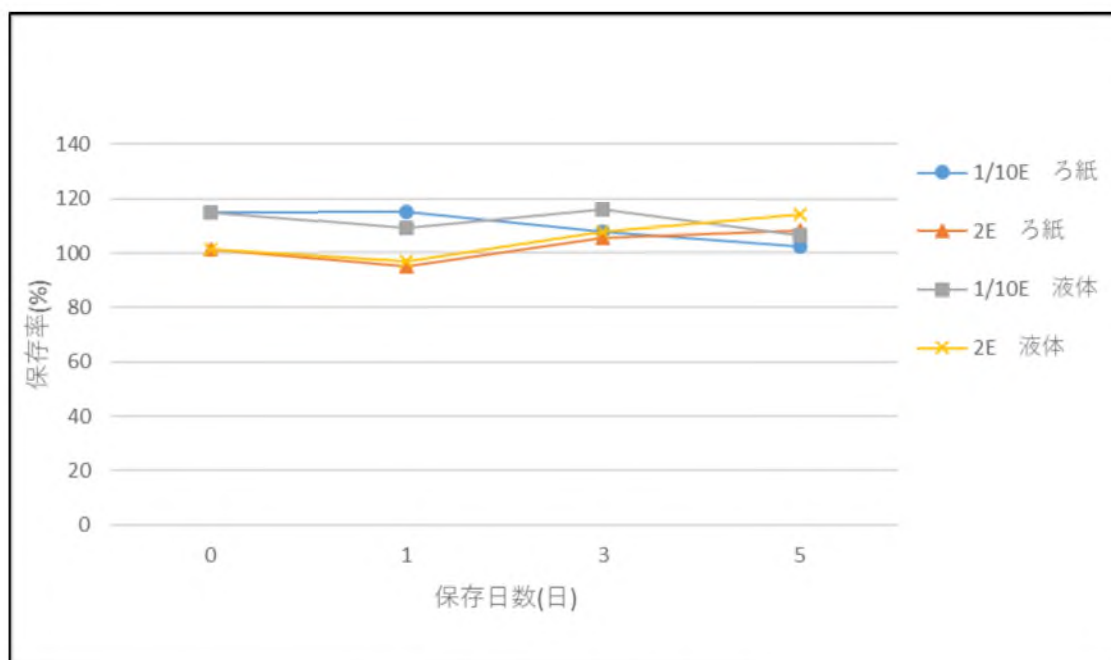


図 2 保存日数と保存率の関係図

13. まとめ

本報告では、EPA Compendium Method IO-3.1 及び IO-3.5 を参考とし、作業環境測定における五酸化バナジウムの測定・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、硝酸の酸処理を行い、誘導結合プラズマ質量分析法で分析を行った。捕集条件は、流速 10L/min (面速 17.1 cm/s) で 10 分間通気 (採気量 100L) とした。検量線は、6.0 ~ 120 $\mu\text{g/L}$ の濃度範囲において、良好な直線性が得られた。検出下限値は 0.00007 mg/m^3 。定量下限値は 0.00023 mg/m^3 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、いずれも 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 5 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五酸化バナジウムの測定・分析方法により作業環境測定は可能であることが示された。また、10L/min で 10 分間のサンプリング (採気量 100L) で、管理濃度の 10 分の 1 以下の測定が十分可能なことが示された。

14. 参考文献

- 1) 厚生労働省 職場の安全サイト モデル SDS 情報 五酸化バナジウム
- 2) 公益社団法人 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・物質別各論, 2019.11
- 3) EPA Compendium Method IO-3.1, 1999.7
- 4) EPA Compendium Method IO-3.5, 1999.7

(別紙)

五酸化バナジウム 測定分析法

化学式；V ₂ O ₅		分子量；181.88	CAS No. 1314-62-1
許容濃度等（バナジウムとして） 管理濃度；0.03 mg/m ³ 日本産業衛生学会； 0.05 mg/m ³ ACGIH TLV-TWA； 0.05 mg/m ³		物性等 比重；3.4 沸点；1750℃ 融点；690℃ 形状；黄色～赤色の固体	
サンプリング		分析	
ろ紙；グラスファイバーフィルター （φ 47 mm、ADVANTEC GB-100R） ポンプ；ローボリュー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；10L/min サンプリング時間；10 分（100L） 保存性；5 日間保存可能		試料液の調整；ろ紙に硝酸 10m L を加え、 180℃のホットプレートで 30 分間加熱した。放 冷後ろ過し硝酸 0.5mL 及び内部標準物質を添加 し、純水を加え 50mL に定容した。	
精度		分析方法；誘導結合プラズマ質量分析法 分析機器；Bruker 製 Aurora M90 コリジョン・リアクションガス； ヘリウム 110m L/min 測定質量数（m/Z）；51（V） 内部標準物質；イットリウム（Y） 検量線；6.0～120 μ g /L の範囲で良好な直線性 が得られている。 定量法；内部標準法	
脱着率	0.3 μ g の場合；104.29% 3.0 μ g の場合；101.61% 30 μ g の場合；108.65%		
回収率（通気量 100 L）	0.3 μ g の場合；108.29% 3.0 μ g の場合；103.15% 30 μ g の場合；105.07%		
検出下限値（LOD）；0.1366 μ g /L 100 L 採取の場合；0.00007 mg/m ³			
定量下限値（LOQ）；0.4555 μ g /L 100 L 採取の場合；0.00023 mg/m ³			
適用；作業環境測定			
妨害；			

参考文献

- 1) 厚生労働省 職場の安全サイト モデル SDS 情報 五酸化バナジウム
- 2) 公益社団法人 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・物質別各論, 2019.11
- 3) EPA Compendium Method IO-3.1, 1999.7
- 4) EPA Compendium Method IO-3.5, 1999.7

コバルト及びその無機化合物

別紙 1

現場適用試験の具体的実施方法について

現場適用試験は、基本的には従来法と新測定手法の併行測定を実施してその結果を比較検討することとする。現場の気中濃度、従来法と新測定手法の測定方法の組み合わせに応じ下表のとおりとし、具体的事項は以下のとおりとする。

現場の気中濃度	試料採取方法と分析方法の組み合わせ	試料採取方法	前処理	分析
ND	試料採取方法が従来法と同じ 1)	従来法と新測定手法各々で実施する。	各々で実施する。	各々で実施
	いずれも従来法とは異なる 2)	また、新法試料は標準添加用の試料採取を別途実施する。試料空気吸引前又は前処理時に標準添加を行うが、測定結果が ND でなければ標準添加試料の測定は不要とする。		
	すでに新法又は独自手法を採用している 3)	現に採用している手法の試料採取方法と分析方法の新法との関係から上記 2つのパターンのいずれかに当てはまるもの		
一定濃度	試料採取方法が従来法と同じ 4)	従来法と新測定手法各々で実施する。	各々で実施する。	各々で実施
	いずれも従来法とは異なる 5)			
	すでに新法又は独自手法を採用している 6)			

(4)判定基準

①再現性試験

管理濃度の 1/2 相当濃度の既知濃度で作成した試料の測定結果から回収率を求める。求めた回収率が新測定手法を開発した際に確認した回収率に近似(開発段階の±10%以内)していること。

②現場適用試験

新測定手法が作業環境測定の手法として適用可能か否かが要点と考える。このために、一定精度の測定値が得られ、適切な作業環境評価が行えること。これを判定する基準とする。

具体的には、A 測定、B 測定を実施した際に、その結果を従来法と比較した時、測定値をはじめとして幾何平均値、幾何標準偏差等がほぼ一致することを前提とし、実際の測定結果から適否を専門家による委員会にて判定する。

なお、既往の測定結果が ND のため新測定手法に標準添加法を実施した場合は、その回収率（±10%以内）により評価する。

「実施要領」抜粋終わり

6. 4 新しい測定手法の現場実証確認試験の実施結果

(1) アクリルアミド（管理濃度：0.1 mg/m³）

アクリルアミドの検討は、OSHA PV2004 を参照してアレンジした方法として開発した平成 31 年度の本事業の報告書掲載の「アクリルアミドの測定手法検討結果」を参考に捕集方法は固体捕集方法と高速液体クロマトグラフ分析法（HPLC 法）の組み合わせにより行った。

①一般財団法人 上越環境科学センターによる実施結果

再現性試験の回収率は、5 サンプル作成して試験した結果、試料濃度 0.05 mg/m³に対して 90%～96%の回収率で CV10%以内と良好であった。

	再現性確認用試料測定結果 (mg/m ³ ; 単位)
①	0.045
②	0.048
③	0.048
④	0.047
⑤	0.047
幾何平均値	0.047
幾何標準偏差	1.03

No.	測定結果(mg/m ³)
サンプル①	0.045
サンプル②	0.048
サンプル③	0.048
サンプル④	0.047
サンプル⑤	0.047
標準偏差	0.0012
平均値	0.047
変動係数	0.026

(2) コバルト（管理濃度：0.02 mg/m³）

コバルトの検討は、EPAのIO-3.1及びIO-3.5を参照してアレンジした方法として開発した平成31年度の本事業の報告書収載の「コバルトの測定・分析手法に関する検討結果報告書」を参考に捕集方法はろ過捕集方法と酸分解-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(株)東海分析研究所による実施結果

再現性試験の回収率は、5サンプル作成して試験した結果、試料濃度0.01 mg/m³に対して4サンプルは90%～101%、1サンプルが85%の回収率でCV10%以内と良好であった。

作業環境測定のための測定手法の実証確認表（再現性試験）

	再現性確認用試料測定結果 (mg/m ³ ; 単位)
①	0.0093
②	0.0101
③	0.0085
④	0.0100
⑤	0.0090
⑥	
幾何平均値	0.0094
幾何標準偏差	1.08

No.	測定結果(mg/m ³)
サンプル①	0.0093
サンプル②	0.0101
サンプル③	0.0085
サンプル④	0.0100
サンプル⑤	0.0090
標準偏差	0.00068
平均値	0.0094
変動係数	0.072

現場適用試験については、従来法(ICP-AES法で実施している)の測定結果が、A測定点5点のうち1点以外はB測定値含めて当該従来法の定量下限値未満の値(<0.001)となった。併行して実施した新測定手法(ICP-MS)についても同様の結果(定量下限値<0.001)であった。このため、新測定手法により試料採取した試料の全てに標準添加(0.01)を行い、その結果を確認したところ、添加回収率はA測定5サンプル、B測定1サンプルを作成して試験した結果、全て90%以上、A測定サンプル5つのCV10%以内と良好であった。

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）

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	<0.001 (ND)	<0.001 (ND)	0.0100	-	○	
	②	<0.001 (ND)	<0.001 (ND)	0.0102	-	○	
	③	0.001	0.001	0.0104	0.000	○	
	④	<0.001 (ND)	<0.001 (ND)	0.0100	-	○	
	⑤	<0.001 (ND)	<0.001 (ND)	0.0103	-	○	
	⑥	-	-	-	-	-	
B測定	B1	<0.01	<0.01	0.0104	-	○	
	B2	-	-	-	-	-	
幾何平均値		0.001	0.001	0.0102			
幾何標準偏差		1.00	1.00	1.02			
第1評価値		0.030	0.030	0.031			
第2評価値		0.001	0.001	0.013			

No.	標準添加測定結果(mg/m ³)
サンプル①	0.0100
サンプル②	0.0102
サンプル③	0.0104
サンプル④	0.0100
サンプル⑤	0.0103
標準偏差	0.00018
平均値	0.0102
変動係数	0.018

②(株)テトラスによる実施結果

再現性試験の回収率は、5 サンプル作成して試験した結果、試料濃度 0.01 mg/m³に対して 94.9%～98.9%の回収率でC V10%以内と良好であった。

作業環境測定のための測定手法の実証確認表（再現性試験）

	再現性確認用試料測定結果 (mg/m ³ ；単位)	特記事項※2
①	0.0097	回収率97.3%
②	0.0095	回収率95.1%
③	0.0097	回収率97.2%
④	0.0095	回収率94.9%
⑤	0.0099	回収率98.8%
⑥		
幾何平均値	0.0097	
幾何標準偏差	1.02	

No.	測定結果(mg/m ³)
サンプル①	0.0097
サンプル②	0.0095
サンプル③	0.0097
サンプル④	0.0095
サンプル⑤	0.0099
標準偏差	0.00016
平均値	0.0097
変動係数	0.017

現場適用試験については、従来法(フレームレス原子吸光光度法で実施している)の測定結果が、A 測定点 5 点と B 測定値含めて全てが当該従来法の定量下限値未満の値(<0.002)となった。併行して実施した新測定手法(ICP-MS)についても同様の結果(定量下限値<0.002)であった。このため、新測定手法により試料採取した試料の全てに標準添加(0.01)を行い、その結果を確認したところ、添加回収率は A 測定 5 サンプル、B 測定 1 サンプルを作成して試験した結果、全て 90%以上、A 測定サンプル 5 つの CV 10%以内と良好であった。

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）

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	<0.002	<0.002	0.0096	-		新測定手法における標準添加は無添加試料に+0.010mg/m3となる量を添加した。 測定結果において「<」は定量下限値未満の意味です。
	②	<0.002	<0.002	0.0094	-		
	③	<0.002	<0.002	0.0094	-		
	④	<0.002	<0.002	0.0094	-		
	⑤	<0.002	<0.002	0.0093	-		
	⑥						
B測定	B1	<0.002	<0.002	0.0099	-		
	B2						
幾何平均値		0.002	0.002	0.0094			
幾何標準偏差		1.00	1.00	1.01			
第1評価値		0.0059	0.0059	0.028			
第2評価値		0.0025	0.0025	0.012			

No.	標準添加測定結果(mg/m ³)
サンプル①	0.0096
サンプル②	0.0094
サンプル③	0.0094
サンプル④	0.0094
サンプル⑤	0.0093
標準偏差	0.00011
平均値	0.0094
変動係数	0.012

以上より、コバルトを対象として確認試験を実施した2つの屋内作業場ともに気中濃度が採用した従来法・新測定手法共に測定点毎の測定値は全て定量下限未満という結果であったことから、全ての測定点毎の捕集試料に管理濃度の1/2相当濃度のコバルトを添加して測定結果を得たものであったが、回収率、変動係数以外に作業環境評価に関する幾何平均値、幾何標準偏差についても、一定の標準添加量に対して十分な精度結果が得られたことが確認できた。

(3) ニッケル（管理濃度：0.1 mg/m³）

ニッケルの検討は、EPAのIO-3.1及びIO-3.5を参照してアレンジした方法として開発した平成31年度の本事業の報告書収載の「ニッケルの測定・分析手法に関する検討結果報告書」を参考に捕集方法はろ過捕集方法と酸分解・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(株)群馬分析センターによる実施結果

同センターにて開発試験を行った測定手法のため再現性試験は実施せず。

現場適用試験については、従来法(ICP-AES)の測定結果が、A測定点7点とB測定値含めて0.015～0.086 mg/m³の測定値が得られた。併行して実施した新測定手法についても同様に0.010～0.078 mg/m³の測定値が得られた。測定点毎の従来法の測定値と新測定手法の測定値を比較した時、その差の割合が10%を超えている測定点が5点(A測定①、②、③、⑤、⑦)あるが、A測定点全体の幾何平均値、幾何標準偏差、評価値はほぼ同様の数値となった。また、B測定2点の併行測定結果についてはほぼ近似していると思われる測定値が得られていた。

当該試験では、従来法と新測定手法の測定値は、これまでの現場試験で初めて定量下限値を超える、実際の測定値(気中濃度)が得られた結果となったが、概要は次のとおりとなった。

1) A測定点7点の内5点で従来法と新測定手法の測定値の差が10パーセントを超えていた。これは従来法と新測定手法は同じ測定点といえども、個別にろ過捕集を実施して、それぞれで前処理操作を行い試料溶液を得たものを分析しているため、ほぼ同じ測定点といっても多少の試料採取位置の違いの影響があると推測された。

なお、A測定7点の結果に基づく幾何平均、幾何標準偏差は、従来法、新測定手法共にほぼ同程度の値となっており、当然のことながら、そこから導かれる第1評価値、第2評価値も同程度の値となっていた。

また、参考のため、従来法用(ICP-AES)のA測定点及びB測定点の試料液を新測定手法の分析方法(ICP-MS)で測定した結果を確認すると、その差がA測定点⑤の一点で11.5%となったがそれ以外の測定点において全て10%以内に入っており、より両者の値は近似したことから新測定手法の分析には全く問題がないことがわかるもので、先述のとおり若干の試料採取位置の違いの影響が考えられるとされた。

2) B測定点は2点実施していたがいずれも従来法と新測定手法の差は10%以内であった。

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	0.020	0.024	—	20.0	×		
	②	0.015	0.010	—	-33.3	×		
	③	0.044	0.035	—	-20.5	×		
	④	0.024	0.025	—	4.2	○		
	⑤	0.026	0.029	—	11.5	×		
	⑥	0.023	0.022	—	-4.3	○		
	⑦	0.026	0.029	—	11.5	×		
B測定	B1	0.086	0.078	—	-9.3	○		
	B2	0.033	0.034	—	3.0	○		
幾何平均値		0.024	0.023					
幾何標準偏差		1.38	1.50					
第1評価値		0.082	0.085					
第2評価値		0.032	0.032					

No.	従来法測定結果(mg/m ³)	無添加測定結果(mg/m ³)
サンプル①	0.020	0.024
サンプル②	0.015	0.010
サンプル③	0.044	0.035
サンプル④	0.024	0.025
サンプル⑤	0.026	0.029
サンプル⑥	0.023	0.022
サンプル⑦	0.026	0.029
標準偏差	0.0091	0.0078
平均値	0.025	0.025
変動係数	0.36	0.31

参考

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	0.022	0.024	—	9.1	○		
	②	0.010	0.010	—	0.0	○		
	③	0.034	0.035	—	2.9	○		
	④	0.025	0.025	—	0.0	○		
	⑤	0.026	0.029	—	11.5	×		
	⑥	0.023	0.022	—	-4.3	○		
	⑦	0.027	0.029	—	7.4	○		
B測定	B1	0.077	0.078	—	1.3	○		
	B2	0.033	0.034	—	3.0	○		
幾何平均値		0.023	0.023					
幾何標準偏差		1.47	1.50					
第1評価値		0.080	0.085					
第2評価値		0.030	0.032					

②(株)テトラスによる実施結果

再現性試験の回収率は、5 サンプル作成して試験した結果、試料濃度 0.05 mg/m³に対して 101%～104%の回収率でC V 10%以内と良好であった。

	再現性確認用試料測定結果 (mg/m ³ ; 単位)	特記事項※2
①	0.051	回収率103.0%
②	0.052	回収率103.4%
③	0.052	回収率104.0%
④	0.052	回収率103.1%
⑤	0.051	回収率101.1%
⑥		
幾何平均値	0.051	
幾何標準偏差	1.01	

No.	測定結果(mg/m ³)
サンプル①	0.051
サンプル②	0.052
サンプル③	0.052
サンプル④	0.052
サンプル⑤	0.051
標準偏差	0.00054
平均値	0.051
変動係数	0.010

現場適用試験については、従来法(フレイムレス原子吸光分析)の測定結果が、A 測定点 5 点のうち測定点①が 0.017、同②が 0.011 mg/m³という結果が得られたが、残りの A 測定点における測定値と B 測定値については当該従来法の定量下限値未満の値(>0.01)となった。併行して実施した新測定手法についても同様に A 測定点①で 0.018 mg/m³という結果が得られ、同②では定量下限値>0.01 であったが検量線から読み取った値は 0.09 mg/m³という結果であった。その他の測定点については従来法の結果と同様に定量下限値>0.01 であった。

このため、新測定手法により試料採取した試料の全てに標準添加(0.05)を行い、その結果を確認したところ、添加回収率は A 測定 5 サンプル、B 測定 1 サンプルを作成して試験した結果、全て 90%以上、A 測定サンプル 5 つの C V 10%以内(A 測定点①及び②で得られたニッケル濃度を差し引いた場合で)と良好であった。

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	0.017	0.018	0.070	105.88	○	新測定手法における標準添加は無添加試料に+0.050mg/m ³ となる量を添加した。 測定結果において「<」は定量下限値未満の意味です。 A測定②の新測定手法無添加の数値は0.009です(81.8%)	
	②	0.011	< 0.01	0.061	－			
	③	< 0.01	< 0.01	0.056	－			
	④	< 0.01	< 0.01	0.053	－			
	⑤	< 0.01	< 0.01	0.054	－			
	⑥	< 0.01	< 0.01	0.056	－			
B測定	B1	< 0.01	< 0.01	0.052	－			
	B2							
幾何平均値		0.011	0.011	0.058				
幾何標準偏差		1.24	1.27	1.11				
第1評価値		0.035	0.035	0.18				
第2評価値		0.014	0.014	0.073				

No.	標準添加測定結果(mg/m ³)	参考値※	標準添加前測定結果(mg/m ³)
サンプル①	0.070	0.052	0.018
サンプル②	0.061	0.052	0.009
サンプル③	0.056	0.054	0.002
サンプル④	0.053	0.051	0.002
サンプル⑤	0.054	0.053	0.001
サンプル⑥	0.056	0.055	0.001
標準偏差	0.0063	0.0015	
平均値	0.058	0.053	
変動係数	0.109	0.028	

※参考 標準添加前の測定結果(濃度)を差し引いた場合の測定値等の推定値

以上より、ニッケルを対象として確認試験を実施した2つの屋内作業場のうち、(株)デトラスが実施した屋内作業場については、気中濃度が採用した従来法・新測定手法共に測定点毎の測定値は一部の測定点を除き定量下限未満という結果であったことから、全ての測定点毎の捕集試料に管理濃度の1/2相当濃度のニッケルを添加して測定結果を得たものであったが、回収率、変動係数以外に作業環境評価に関する幾何平均値、幾何標準偏差についても、一定の標準添加量に対して十分な精度結果が得られたことが確認できた。特に標準添加前の測定結果を差し引くことで推定できたサンプル①から⑥のそれらから得た回収率、変動係数からも新測定手法に問題ないことが確認できた。

一方、(株)群馬分析センターが実施した屋内作業場については、実際の気中濃度が確認できた結果から同じA測定点、B測定点による試料採取とはいえ、それぞれろ過捕集を実施していることから、各々を前処理して試料液を得たものの分析結果から、若干の試料採取位置の違いが測定結果に反映されていると思われる結果であった。しかしながら、その結果を確認したところ、A測定結果の幾何平均、幾何標準偏差をほぼ近似しており、その結果から得られた第1評価値、第2評価値共に当然のことながらほぼ近似した結果となった。また、参考(下記参考)として、従来法(ICP-AES)の分析用に試料採取

したろ過材を前処理した試料液を新たな測定手法(ICP-MS)で分析したところ、その結果は近似したことから新たな測定手法の分析方法に問題がないことが確認できた。

6. 5 新しい測定手法の現場適用の可否について

新たな測定手法の現場実証試験の試験結果から委員会で検討の結果定めた判定基準に照らした結果は次のとおりとなった。なお、現場実証試験の試験結果から現場適用性についての可否を判断するにあたっては、確認試験対象の事業場における測定等の全て併せて確認のうえ、当該確認試験実施要領と照らしたうえで、現場適用性の可否に必要と思われる要件の追加やそれらに基づく結果の審議等を行い、判定基準を設けて判定を行った。

(1)再現性試験の判定基準

①管理濃度の 1/2 相当濃度の未知試料を測定した際の回収率が当該濃度に対して 90%以上 110%以内、変動係数を 10%以内とした。

(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、適切な作業環境評価が行えることとした。

具体的には、A 測定、B 測定を実施した際に、その結果を従来法と比較した時、測定値をはじめとして幾何平均値、幾何標準偏差等がほぼ一致することを前提とし、実際の測定結果から適否判定することとした。

②現場の気中濃度が定量下限値未満の場合

新測定手法の試料に一定量添加した濃度に対しての回収率が当該濃度に対して 90%以上 110%以内、変動係数を 10%以内とした。

(3)判定結果

①アクリルアミド

1 機関において実施した再現性試験及び 1 事業場について実施した現場適用試験(気中濃度は ND であったため標準添加試験を実施)共に判定基準を満たした。

②コバルト

2 機関において実施した再現性試験及び 2 事業場について実施した現場適用試験(気中濃度は ND であったため標準添加試験を実施)共に判定基準を満たした。

③ニッケル

2 機関において実施した再現性試験及び 2 事業場については、うち 1 事業場については実施した現場適用試験(気中濃度は一部を除き ND であったため標準添加試験を実施)共に判定基準を満たした。また、一方の 1 事業場については試料採取位置に若干の違いが従来法と新たな測定手法の結果に若干の際が生じたものと考えられる結果となったが、A 測定全体及び B 測定の結果が乖離するほどの差異ではなく、幾何標準偏差、幾何平均は近似しており、その結果から得られる第 1 評価値、第 2 評価値共に同様の結果であったことが把握できた。なお、若干の測定位置の違いの影響の有無については、参考として、従来法(ICP-

AES)の分析用にろ過捕集して前処理して得た試料溶液を新たな測定手法(ICP-MS)で分析した結果は、従来法と近似した結果が得られたことから、新たな測定手法における分析に問題はなく、先述のとおり若干の測定位置の違いの影響が有ったものと考えられる結果となった。以上のことから当該事業場における現場適用試験結果から、新たな測定手法は適切と考えられ、判定基準を満たしたものである。

参考資料 実施要領、アクリルアミド、コバルト、ニッケル報告書

コバルトの測定・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整方法の条件
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

コバルトは特殊鋼、電池材料、磁性材料、陶磁器の着色剤等広く使用されている金属である¹⁾。コバルトの有害性は喘息や呼吸困難、アレルギー性皮膚炎、発がん性が示されている²⁾。表1にコバルトの物理化学的性状及び許容濃度を示す。

表1 コバルトの物理化学的性状及び許容濃度

CAS No.	7440-48-4	
原子量	58.93	
物性	比重	8.9 g/cm ³
	沸点	2870℃
	融点・凝固点	1493℃
	形状	固体
許容濃度	管理濃度	0.02mg/m ³
	日本産業衛生学会(2019年)	0.05mg/m ³
	ACGIH(2017年)	TLV-TWA 0.02mg/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、原子吸光分析法による分析方法が示されている³⁾。

今回は EPA Compendium Method IO-3.1⁴⁾及び IO-3.5⁵⁾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、定容した試料液を測定した。

3. 試薬及び器具

3-1. 試薬

コバルト標準液(Co 1000、関東化学株式会社)

濃硝酸(60%、原子吸光分析用、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(47 mm 円形、ADVANTEC)

グラスファイバーフィルター(47 mm 円形、What man)

ローボリウムエアサンプラー(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 $\times$ 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(50 ml、15 mL、ザルスタット)

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. 採取方法及び試料用ろ紙の調整方法の条件

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 $\sim$ 10E 相当 (0.22 $\sim$ 22 μ g)のコバルト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(面速度 19 cm/sec)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、6 日保存した。

5. 試料液の調製方法の条件

「4. 採取方法及び試料用ろ紙の調整方法の条件」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 1.5 ml 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

本報告におけるコバルトの分析条件を表 2 に示す。

表 2 コバルトの分析条件

装置	iCAP RQ ICP-MS (Thermo Fisher SCIENTIFIC)
測定質量数(m/z)	59Co
内部標準物質	89Y
イオン干渉防止	ヘリウム衝突方式(He-KED)

7. 検量線

コバルトの標準液(いずれも 1000 µg/mL)、内部標準物質としてイットリウム、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、コバルトの濃度 0 ng/mL と 5 段階の標準系列(0.4~8 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、良好な直線性が得られた。

表 3 にコバルトの検量線の各濃度の標準偏差(SD)と変動係数(CV)、図 1 にコバルトの検量線を示す。

表 3 コバルト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) (n=5)	濃度 (ng/mL)	(n=5)	
			SD	CV(%)
0	24.2	0.000	0.000	-
0.4	41937.3	0.403	0.004	0.90
1.0	105219.3	1.011	0.012	1.18
2.0	213089.6	2.047	0.011	0.54
4.0	427777.4	4.109	0.040	0.98
8.0	825700.3	7.932	0.053	0.66

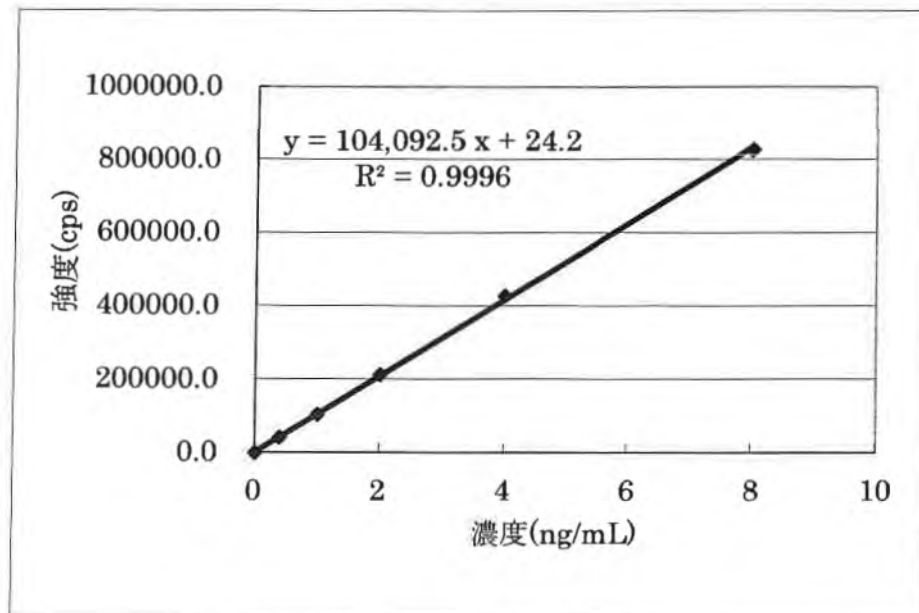


図1 コバルトの検量線

8. 定量下限値及び検出下限値

コバルトの標準溶液の最低濃度(0.4 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)した場合のコバルトの定量下限値は0.00016 mg/m³、検出下限値は0.00005 mg/m³であった。

表4にコバルトの定量下限値及び検出下限値を示す。

表4 コバルトの定量下限値及び検出下限値

標準偏差(SD)(ng/mL/sample)	0.0036
検出下限値(LOD) (ng/mL/sample)	0.0108
定量下限値(LOQ) (ng/mL/sample)	0.0362
捕集量 110L 時の気中濃度の検出下限値(mg/m³)	0.00005
捕集量 110L 時の気中濃度の定量下限値(mg/m³)	0.00016

9. ブランク試験

本報告で使用するろ紙からのコバルトの溶出を確認するために、ADVANTEC 社のろ紙(本報告のために購入したろ紙(A)と異なるロットのろ紙(B))と What man 社のろ紙の3種類を用いて比較、検討を行った。

ろ紙を試料と同様の酸処理を行い、分析を行った。その結果、ADVANTEC 社のろ紙

A、ろ紙 B、What man 社のろ紙の差があり、且つ同一種の 3 サンプル間においても差があることが確認された。ADVANTEC 社のろ紙 A に含まれるコバルトの濃度は、0.007 ～ 0.011 ng/mL(管理濃度の 0.2～0.3 %)、ADVANTEC 社のろ紙 B に含まれるコバルトの濃度は、0.007 ～ 0.016 ng/mL(管理濃度の 0.2～ 0.4%)、What man 社のろ紙に含まれるコバルトの濃度は、0.009 ～ 0.011 ng/mL(管理濃度の 0.2～ 0.3%)であった。

表 5 にコバルトのろ紙に含まれる濃度を示す。

表 5 コバルトのろ紙に含まれる濃度

金属種	サンプル 番号	ADVANTEC ろ紙 A	ADVANTEC ろ紙 B	What man ろ紙
		濃度 (ng/mL)	濃度 (ng/mL)	濃度 (ng/mL)
コバルト	1	0.007	0.009	0.009
	2	0.011	0.016	0.010
	3	0.008	0.007	0.011

10. 脱着率

コバルトの管理濃度 1/10E、1E、10E 相当(0.22、2.2、22 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 6 にコバルトの脱着率を示す。

表 6 コバルトの脱着率

添加量 (µg)	110L 捕集時の濃度 (mg/m³)	脱着率(%) (n=5)		
		Mean	SD	CV
0.22	0.002(1/10E)	103.42	2.49	2.41
2.2	0.02(1E)	100.23	2.27	2.27
22	0.2(10E)	99.64	3.60	3.61

11. 回収率

コバルトの管理濃度 1/10E、1E、10E 相当(0.22、2.2、22 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) で、流速 11 L/min (面速度 19 cm/sec) 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、脱着率 90%以上、変動係数 10%以内であった。

表 7 にコバルトの回収率を示す。

表 7 コバルトの回収率

添加量 (μg)	110L 捕集時の濃度 (mg/m^3)	回収率(%) (n=5)		
		Mean	SD	CV
0.22	0.002(1/10E)	104.45	2.25	2.44
2.2	0.02(1E)	105.95	1.81	1.71
22	0.2(10E)	105.27	3.53	3.35

1 2. 保存性

コバルトの管理濃度 1/10E、2E 相当(0.22、4.4 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、6 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、6 日後に分析を行った。

その結果、保存期間 6 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 8 にコバルトの保存性、図 2 にコバルトの保存日数と保存率と関係図を示す。

表 8 コバルトの保存性

添加量 (μg)	110L 捕集時の濃度 (ppm)	保存状態	保存日数 (日)	保存率(%) (n=3)		
				Mean	SD	CV
0.22	0.01(1/10E)	ろ紙	0	105.42	1.92	1.82
			3	103.61	3.15	3.04
			6	101.25	3.89	3.84
		液体	0	105.42	1.92	1.82
			3	107.24	1.20	1.11
			6	101.79	0.21	0.21
4.4	0.2(2E)	ろ紙	0	106.16	1.34	1.26
			3	109.61	5.99	5.46
			6	96.12	1.51	1.57
		液体	0	106.16	1.34	1.26
			3	107.21	1.20	1.12
			6	101.61	1.06	1.05

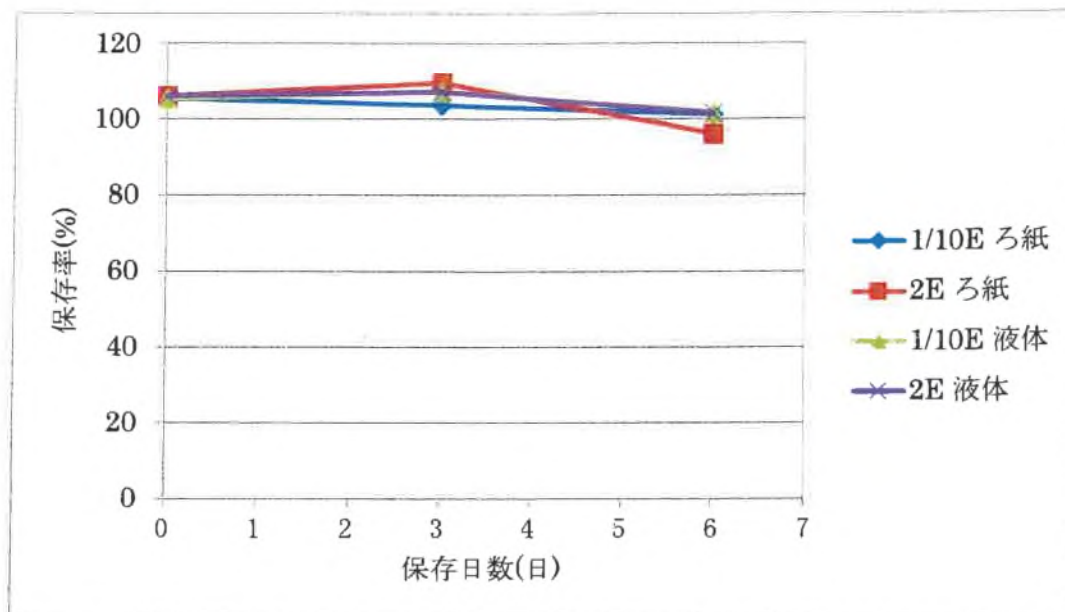


図 2 コバルトの保存日数と保存率と関係図

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コバルトの測定・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、0.4~8 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 0.00016 mg/m³、検出下限値は 0.00005 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 6 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コバルトの測定・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。又、10 分間の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 2018, 11. コバルト
- 2) 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, コバルト
- 3) 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
- 4) EPA, Compendium Method IO-3.1, 1999.7
- 5) EPA, Compendium Method IO-3.5, 1999.7

(別紙)

コバルト 測定分析法

原子記号：Co		分子量：58.93		CAS No.7440-48-4	
許容濃度等			物性等		
管理濃度：0.02 mg/m ³ 日本産業衛生学会：0.05 mg/m ³ ACGIH TLV-TWA：0.02 mg/m ³			比重：8.9 g/cm ³ 沸点：2870℃ 融点：1493℃ 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：6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：0.4～8 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：イットリウム(Y)		
精度					
脱着率					
0.22μgの場合：103.42%					
2.2μgの場合：100.23%					
22μgの場合：99.64%					
回収率(通気量110L)					
0.22μgの場合：104.45%					
2.2μgの場合：105.95%					
22μgの場合：105.27%					
検出下限値(3SD)					
0.0108 ng/mL					
採気量110 L時：0.00005 mg/m ³					
定量下限値(10SD)					
0.0362 ng/mL					
採気量110 L時：0.00016 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, コバルト					
2) EPA, Compendium Method IO-3.1, 1999.7					
3) EPA, Compendium Method IO-3.5, 1999.7					