

【参考資料 6 - 3】

ICP-MS に係る物質別検討結果報告書等について③

【目次】

1. 重クロム酸塩及びその化合物・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 1
2. ニッケル化合物（ニッケルカルボニルを除き、粉状の物に限る。）・・・ 21
3. 砒素及びその化合物（アルシン及び砒化ガリウムを除く。）・・・・・・・・ 41

重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記載の、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/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、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
	現行法 [S]	新測定手法 標準物質無添加の 捕集試料 [N]			
A測定	①	ND (<0.005)	ND (<0.005)	—	5.3
	②	ND (<0.005)	ND (<0.005)	—	5.8
	③	ND (<0.005)	ND (<0.005)	—	7.6
	④	ND (<0.005)	ND (<0.005)	—	3.6
	⑤	ND (<0.005)	ND (<0.005)	—	4.4
	⑥	—	—	—	—
B測定	B1	ND (<0.005)	ND (<0.005)	—	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的作業環境測定(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)		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']	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					
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	0.0050	0.0239			
幾何標準偏差	1.000	1.000	1.000	1.012			
第1評価値	0.015	0.015	0.015	0.072			
第2評価値	0.006	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 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 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

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-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))

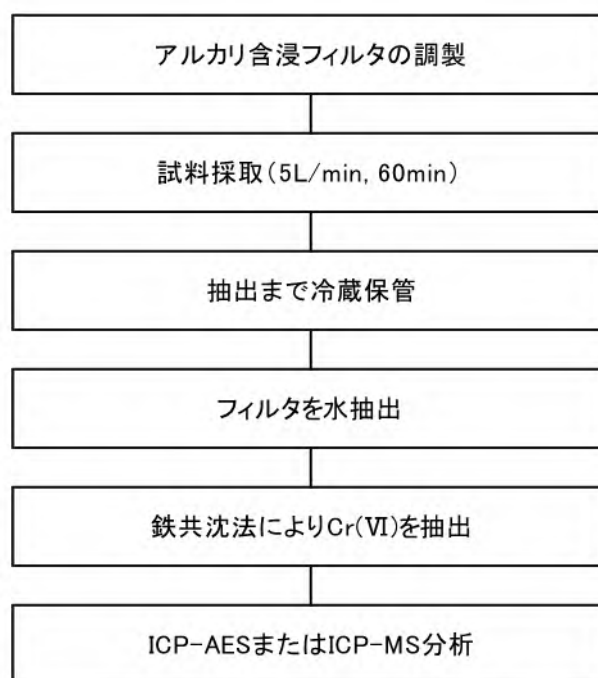


図1 作業環境中のクロム酸塩測定フロー

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) \cdot 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 $\mu\text{g/mL}$

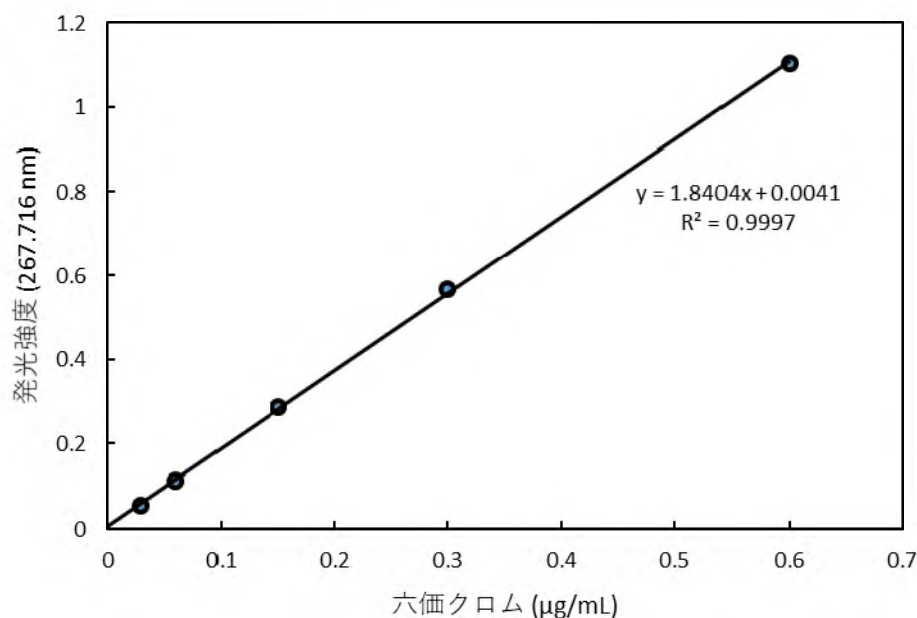


図 2 六価クロム 検量線 (ICP-AES)

(ICP-MS 検量線の例)

標準溶液濃度: 3, 6, 15, 30, 60 ng/mL

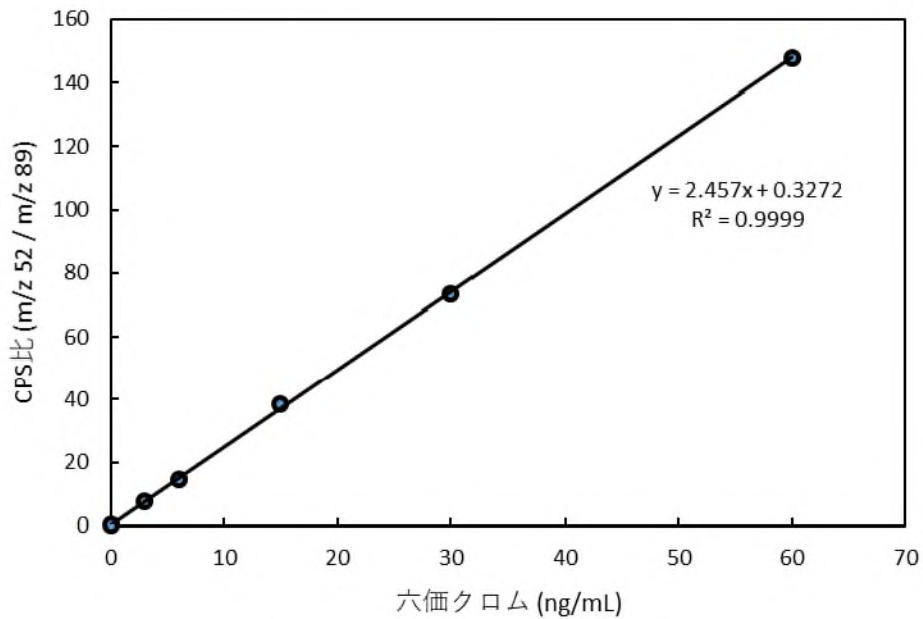


図 3 六価クロム 検量線 (ICP-MS)

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 $\mu\text{g}/\text{mL}$ を 0.1 mL)、15 μg (150 $\mu\text{g}/\text{mL}$ を 0.1 mL)、150 μg (750 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 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 $\mu\text{g}/\text{mL}$ を 0.1 mL)、30 μg (150 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 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。

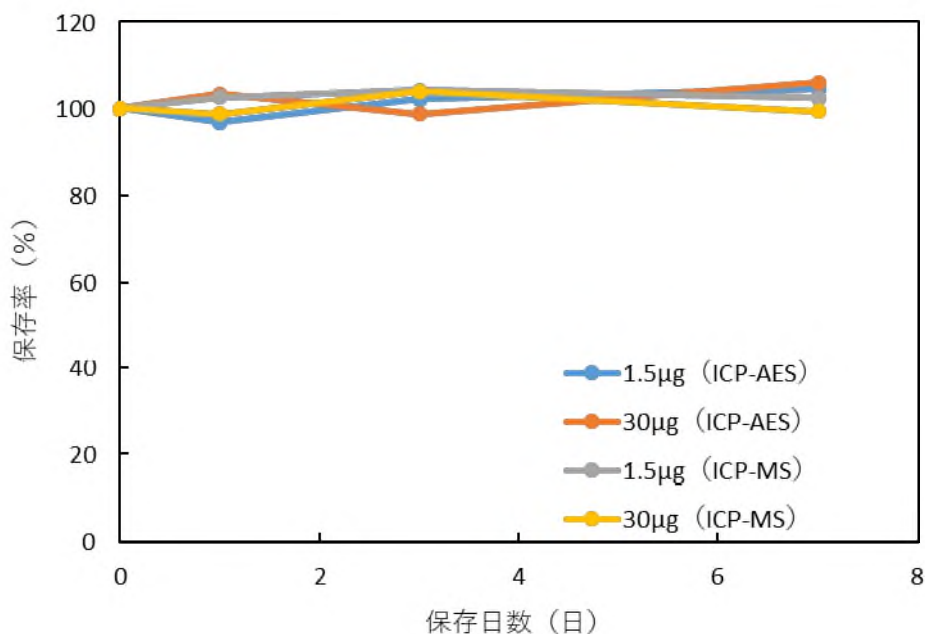


図 4 保存率

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	ICP-AES 条件
下限値 (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	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。
脱着率 (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%	ICP-MS 条件 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。

ニッケル化合物（ニッケルカルボ
ニルを除き、粉状の物に限る。）

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

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)	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(フレー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 CV10%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)テ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)の分析用にと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

ニッケルの測定・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

ニッケルはステンレス鋼の原料、メッキ、電池材料、磁性材料等広く使用されている金属である¹⁾。ニッケル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にニッケルの物理化学的性状及び許容濃度を示す。

表1 ニッケルの物理化学的性状及び許容濃度

CAS No.	7440-02-0	
分子量	58.69	
物性	比重	8.908 g/cm ³
	沸点	2730℃
	融点・凝固点	1453℃
	形状	固体
許容濃度	管理濃度	0.1mg/m ³
	日本産業衛生学会(2019年)	水溶性 0.01mg/m ³
		不溶性 0.1mg/m ³
	ACGIH(2017年)	TLV-TWA 水溶性 0.1mg/m ³
TLV-TWA 不溶性 0.2mg/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し、定容した試料液を測定した。

3. 試薬及び器具

3-1. 試薬

ニッケル標準液(Ni 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)

ローボリウムエアースンプラー(SIP-32L、柴田科学株式会社)

オープンフェイス型ホルダー(φ47 mm 用、柴田科学株式会社)

シャーレ(φ87.3×14 mm、栄研化学株式会社)

ホットプレート(HTP552DA、ADVANTEC)

遠心チューブ(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 φ25 mm、日本ポール社)

4. 捕集方法及び試料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~10E 相当(1.1~110 µg)のニッケル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、6 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

本報告におけるニッケルの分析条件を表2に示す。

表2 ニッケルの分析条件

装置	iCAP RQ ICP-MS (Thermo Fisher SCIENTIFIC)
測定質量数(m/z)	60Ni
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

ニッケルの標準液(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、ニッケルの濃度 0 ng/mL と 5 段階の標準系列(2~40 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にニッケルの検量線の各濃度の標準偏差(SD)と変動係数(CV)、図1にニッケルの検量線を示す。

表3 ニッケル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	386.6	0.000	0.001	-
2	58681.1	1.910	0.020	1.04
5	149302.6	4.878	0.049	1.01
10	301303.8	9.857	0.070	0.71
20	609012.5	19.936	0.080	0.40
40	1224192.2	40.087	0.216	0.54

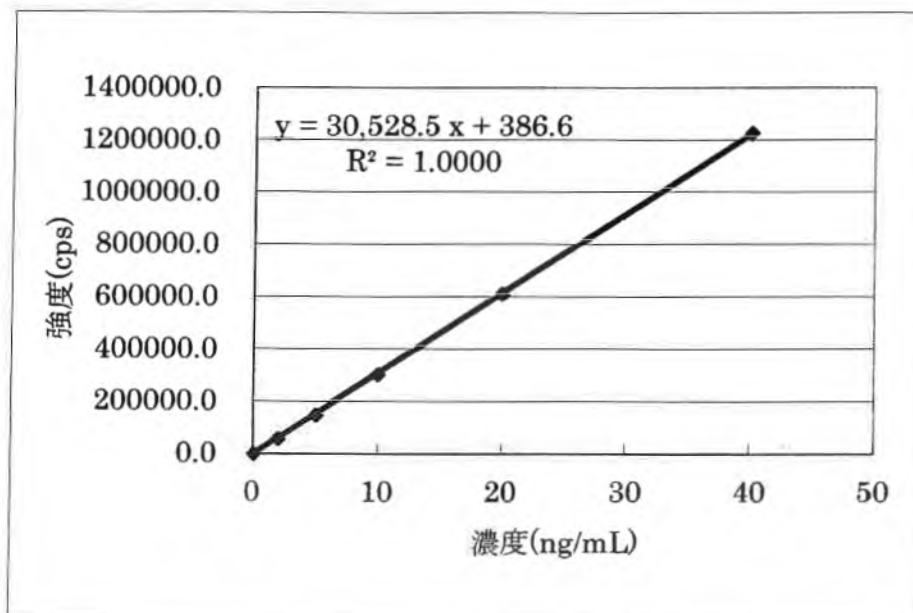


図1 ニッケルの検量線

8. 定量下限値及び検出下限値

ニッケルの標準溶液の最低濃度(2 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)した場合のニッケルの定量下限値は0.00091 mg/m³、検出下限値は0.00027 mg/m³であった。

表4にニッケルの定量下限値及び検出下限値を示す。

表4 ニッケルの定量下限値及び検出下限値

標準偏差(SD)(ng/mL/sample)	0.0199
検出下限値(LOD) (ng/mL/sample)	0.0598
定量下限値(LOQ) (ng/mL/sample)	0.1193
捕集量 110L 時の気中濃度の検出下限値(mg/m ³)	0.00027
捕集量 110L 時の気中濃度の定量下限値(mg/m ³)	0.00091

9. ブランク試験

本報告で使用するろ紙からのニッケル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(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 に含まれるニッケルの濃度は、0.062 ~ 0.087 ng/mL(管理濃度の 0.3 ~ 0.4%)、ADVANTEC 社のろ紙 B に含まれるニッケルの濃度は、0.058 ~ 0.140 ng/mL(管理濃度の 0.3 ~ 0.6%)、What man 社のろ紙に含まれるニッケルの濃度は、0.492 ~ 0.573 ng/mL(管理濃度の 2.2 ~ 2.6%)であった。

表 5 にニッケルのろ紙に含まれる濃度を示す。

表 5 ニッケルのろ紙に含まれる濃度

金属種	サンプル 番号	ADVANTEC	ADVANTEC	What man
		ろ紙 A	ろ紙 B	ろ紙
		濃度 (ng/mL)	濃度 (ng/mL)	濃度 (ng/mL)
ニッケル	1	0.062	0.079	0.492
	2	0.082	0.140	0.558
	3	0.087	0.058	0.573

10. 脱着率

ニッケルの管理濃度 1/10E、1E、10E 相当(1.1、11、110 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 にニッケルの脱着率を示す。

表 6 ニッケルの脱着率

添加量 (µg)	110L 捕集時の濃度 (mg/m ³)	脱着率(%) (n=5)		
		Mean	SD	CV
1.1	0.01(1/10E)	95.10	1.31	1.38
11	0.1(1E)	95.19	2.53	2.65
110	1.00(10E)	99.51	3.35	3.37

11. 回収率

ニッケルの管理濃度 1/10E、1E、10E 相当(1.1、11、110 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。

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 7 にニッケルの回収率を示す。

表 7 ニッケルの回収率

添加量 (μg)	110L 捕集時の濃度 (mg/m^3)	回収率(%)(n=5)		
		Mean	SD	CV
1.1	0.01(1/10E)	96.01	2.62	2.73
11	0.1(1E)	94.86	2.19	2.31
110	1.00(10E)	99.17	3.29	3.32

1 2. 保存性

ニッケルの管理濃度 1/10E、2E 相当(1.1、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)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°C 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 にニッケルの保存性、図 2 にニッケル保存日数と保存率と関係図を示す。

表 8 ニッケルの保存性

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
1.1	0.01(1/10E)	ろ紙	0	91.72	0.96	1.05
			3	102.52	2.96	2.89
			6	102.72	1.94	1.89
		液体	0	91.72	0.96	1.05
			3	91.72	1.71	1.83
			6	92.58	0.81	0.88
22	0.2(2E)	ろ紙	0	95.72	0.73	0.76
			3	99.88	5.75	5.75
			6	92.26	1.76	1.91
		液体	0	95.72	0.73	0.76
			3	97.11	1.04	1.07
			6	96.81	1.22	1.27

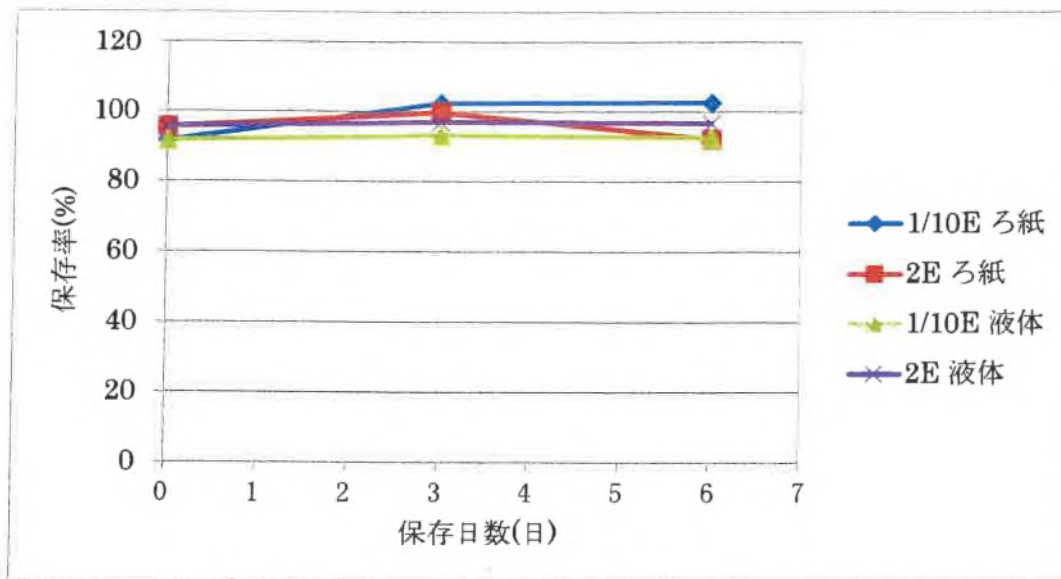


図2 ニッケルの保存日数と保存率と関係図

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ニッケルの測定・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、2~40 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 0.00091 mg/m³、検出下限値は 0.00027 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と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ニッケルの測定・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, 10.ニッケル
- 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, ニッケル
- 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)

ニッケル 測定分析法

原子記号：Ni	分子量：58.69	CAS No.7440-02-0
許容濃度等 管理濃度：0.1 mg/m ³ 日本産業衛生学会：水溶性 0.01 mg/m ³ 不溶性 0.1 mg/m ³ ACGIH TLV-TWA：水溶性 0.1 mg/m ³ 不溶性 0.2 mg/m ³	物性等 比重：8.908 g/cm ³ 沸点：2730℃ 融点：1453℃ 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%。	
精度	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	
脱着率 1.1μgの場合：95.10% 11μgの場合：95.19% 110μgの場合：99.51%	検量線：2～40 μg/mLの範囲で 直線性が得られている	
回収率(通気量110L) 1.1μgの場合：96.01% 11μgの場合：94.86% 110μgの場合：99.17%	定量法：内部標準法 内部標準物質：イットリウム(Y)	
検出下限値(3SD) 0.0598 ng/mL 採気量110 L時：0.00027 mg/m ³		
定量下限値(10SD) 0.1993 ng/mL 採気量110 L時：0.00091 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, ニッケル
- 2) EPA, Compendium Method IO-3.1, 1999.7
- 3) EPA, Compendium Method IO-3.5, 1999.7

砒素及びその化合物（アルシン
及び砒化ガリウムを除く。）

(3) 砒素（管理濃度：0.003 mg/m³）

砒素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掲載の、EPA METHOD I0-3.5をアレンジした方法として開発した「砒素の測定手法の開発・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 As-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2-11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（従来法「0.0001 mg/m³」、新たな測定手法「0.0003 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、砒素の管理濃度の1/2相当濃度（0.0015 mg/m³）となる量の砒素化合物を添加した試料を調整して分析を行い、その測定値に基づく回収率は、90.7%～106.7%で、変動係数（CV）は6.2%といずれも設定した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が比較的少なくて済む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、定量下限が1/30の値となっている。そこで両方法の比較を実施すべく従来法も新たな測定手法のいずれも定量下限値は管理濃度の1/10相当濃度である0.0003 mg/m³とみなすこととした。

表 2-1-1 As-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]			
A測定	①	<0.0003	0.00144	—	-4.0
	②	<0.0001	0.00139	—	-7.3
	③	<0.0001	0.00160	—	6.7
	④	<0.0001	0.00137	—	-8.7
	⑤	<0.0001	0.00153	—	2.0
	⑥	—	—	—	—
B測定	<0.0001	<0.0003	0.00136	—	-9.3
B2	—	—	—	—	—
幾何平均値	0.00001	0.0003	0.00145		
幾何標準偏差	1.00	1.00	1.07		
第1評価値	0.00003	0.0009	0.0044		
第2評価値	0.00001	0.0004	0.0018		
平均値			0.001448		
標準偏差			0.000089		
変動係数(%)			6.2		

※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 As-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ろ過捕集方法と原子吸光光度法(水素化発生装置付原子吸光法)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

再現性試験の測定結果を**表2-12**にまとめる。この試験では、未使用の捕集材に砒素の管理濃度の1/2相当濃度(0.0015 mg/m³)となる量の砒素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。3つの試料についての回収率は、97.3%~106.0%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。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2-12 As-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	0.00146	97.3	
②	0.00152	101.3	
③	0.00159	106.0	
④	—	—	
⑤	—	—	
⑥	—	—	
平均値	0.00152	/	
標準偏差	0.00005		
変動係数 (%)	3.3		

※1 管理濃度の1/2相当濃度(0.0015 mg/m³)に相当する標準物質の砒素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0.0015 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2-13**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、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(0.0003 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捕集試料に対して、砒素の管理濃度の1/2相当濃度(0.0015 mg/m³※)となる量の砒素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、98.0%~102.7%で、変動係数(CV)は1.6%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。

表 2-1-3 As-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 ([B]-[A])÷[A] (%) ※1	判定※2	標準物質の添加/無添加の捕集試料 測定値の差([B']-[B])÷[B] (%) ※3
	現行法[A]	新測定手法			
		標準物質無添加の 捕集試料 [B]			
A測定	①	<0.0003	0.00151	—	0.7
	②	<0.0003	0.00154	—	2.7
	③	<0.0003	0.00150	—	0.0
	④	<0.0003	0.00147	—	-2.0
	⑤	<0.0003	0.00154	—	2.7
	⑥	—	—	—	—
B測定	B1	<0.0003	0.00151	—	0.67
	B2	—	—	—	—
幾何平均値	0.00030	0.00030	0.00151		
幾何標準偏差	1.00	1.00	1.02		
第1評価値	0.0008	0.0008	0.0045		
第2評価値	0.0004	0.0004	0.0019		
平均値			0.001512		
標準偏差			0.000024		
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. 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 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 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

砒素の測定・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

砒素は砒化ガリウム半導体の原料、液晶ガラスとして使用されている。以前は農薬や木材防腐剤としても使用されていたが、砒素の有害性や環境中への放出されるおそれがあることから、現在は使用されていない^{1,2)}。砒素の有害性は急性毒性(経口)、目の強い刺激、発がん性、臓器の障害が示されている³⁾。表3に砒素の物理化学的性状及び許容濃度を示す。

表3 砒素の物理化学的性状及び許容濃度

CAS No.	7440-38-2	
原子量	74.92	
物性	比重	5.778 g/cm ³
	昇華点	613℃
	形状	固体
許容濃度	管理濃度	0.003mg/m ³
	日本産業衛生学会(2019年)	—
	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、硝酸や硫酸を用いて試料液の調製を行い、吸光光度分析法や原子吸光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、定容した試料液を測定した。

3. 試薬及び器具

3-1. 試薬

砒素標準液(As 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(φ47 mm 用、柴田科学株式会社)

シャーレ(φ87.3×14 mm、栄研化学株式会社)

ホットプレート(HTP552DA、ADVANTEC)

遠心チューブ(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 φ25 mm、日本ポール社)

4. 捕集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~10E 相当(0.033~3.3 µg)の砒素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、6 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°C 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

本報告における砒素の分析条件を表2に示す。

表2 砒素の分析条件

装置	iCAP RQ ICP-MS (Thermo Fisher SCIENTIFIC)
測定質量数(m/z)	75As
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

砒素の標準液(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、砒素の濃度 0 ng/mL と 5 段階の標準系列(0.06~1.2 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に砒素の検量線の各濃度の標準偏差(SD)と変動係数(CV)、図1に砒素の検量線を示す。

表3 砒素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	5.6	0.000	0.000	-
0.06	279.4	0.057	0.003	5.13
0.15	717.8	0.149	0.007	4.98
0.30	1402.9	0.291	0.006	2.12
0.60	2647.7	0.551	0.011	2.01
1.20	5886.8	1.227	0.019	1.54

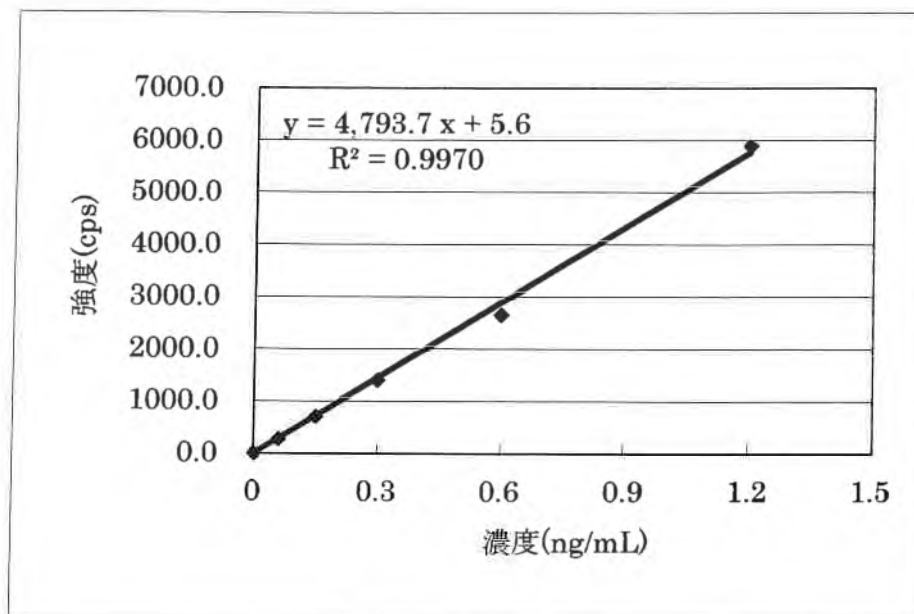


図1 砒素の検量線

8. 定量下限値及び検出下限値

砒素の標準溶液の最低濃度(0.06 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)した場合の砒素の定量下限値は0.00013 mg/m³、検出下限値は0.00004 mg/m³であった。

表4に砒素の定量下限値及び検出下限値を示す。

表4 砒素の定量下限値及び検出下限値

標準偏差(SD)(ng/mL/sample)	0.0029
検出下限値(LOD) (ng/mL/sample)	0.0088
定量下限値(LOQ) (ng/mL/sample)	0.0293
捕集量 110L 時の気中濃度の検出下限値(mg/m ³)	0.00004
捕集量 110L 時の気中濃度の定量下限値(mg/m ³)	0.00013

9. ブランク試験

本報告で使用するろ紙からの砒素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(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 に含まれる砒素の濃度は、0.033 ~ 0.041 ng/mL(管理濃度の 5.0~ 6.2%)、ADVANTEC 社のろ紙 B に含まれる砒素の濃度は、0.032 ~ 0.057 ng/mL(管理濃度の 4.8~ 8.6%)、What man 社のろ紙に含まれる砒素の濃度は、0.328 ~ 0.386 ng/mL(管理濃度の 49.7~ 58.5%)であった。

表 5 に砒素のろ紙に含まれる濃度を示す。

表 5 砒素のろ紙に含まれる濃度

金属種	サンプル 番号	ADVANTEC	ADVANTEC	What man
		ろ紙 A	ろ紙 B	ろ紙
		濃度 (ng/mL)	濃度 (ng/mL)	濃度 (ng/mL)
砒素	1	0.033	0.038	0.328
	2	0.040	0.057	0.345
	3	0.041	0.032	0.386

10. 脱着率

砒素の管理濃度 1/10E、1E、10E 相当(0.033、0.33、3.3 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 に砒素の脱着率を示す。

表 6 砒素の脱着率

添加量 (µg)	110L 捕集時の濃度 (mg/m ³)	脱着率(%) (n=5)		
		Mean	SD	CV
0.033	0.0003(1/10E)	110.19	10.49	9.52
0.33	0.003(1E)	98.82	5.11	5.17
3.3	0.03(10E)	109.00	3.21	2.95

11. 回収率

砒素の管理濃度 1/10E、1E、10E 相当(0.033、0.33、3.3 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、脱着率 90%以上、変動係数 10%以内であった。
表 7 に砒素の回収率を示す。

表 7 砒素の回収率(3 日後)

添加量 (μg)	110L 捕集時の濃度 (mg/m^3)	回収率(%)(n=5)		
		Mean	SD	CV
0.033	0.0003(1/10E)	108.49	4.89	4.51
0.33	0.003(1E)	103.13	3.12	3.03
3.3	0.03(10E)	116.94	4.08	3.49

1 2. 保存性

砒素の管理濃度 1/10E、2E 相当(0.033、0.66 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、4、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°C で保存し、4、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 に砒素の保存性、図 2 に砒素の保存日数と保存率と関係図を示す。

表 8 砒素の保存性

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
0.033	0.01(1/10E)	ろ紙	0	115.07	2.55	2.21
			4	111.44	9.52	8.55
			6	105.43	7.60	7.20
		液体	0	90.86	3.92	4.32
			4	96.39	2.30	2.39
			6	92.79	2.94	3.17
0.66	0.2(2E)	ろ紙	0	108.21	1.78	1.64
			4	110.87	0.61	0.55
			6	113.42	4.02	3.54
		液体	0	102.14	3.32	3.25
			4	105.90	3.24	3.06
			6	106.07	5.26	4.96

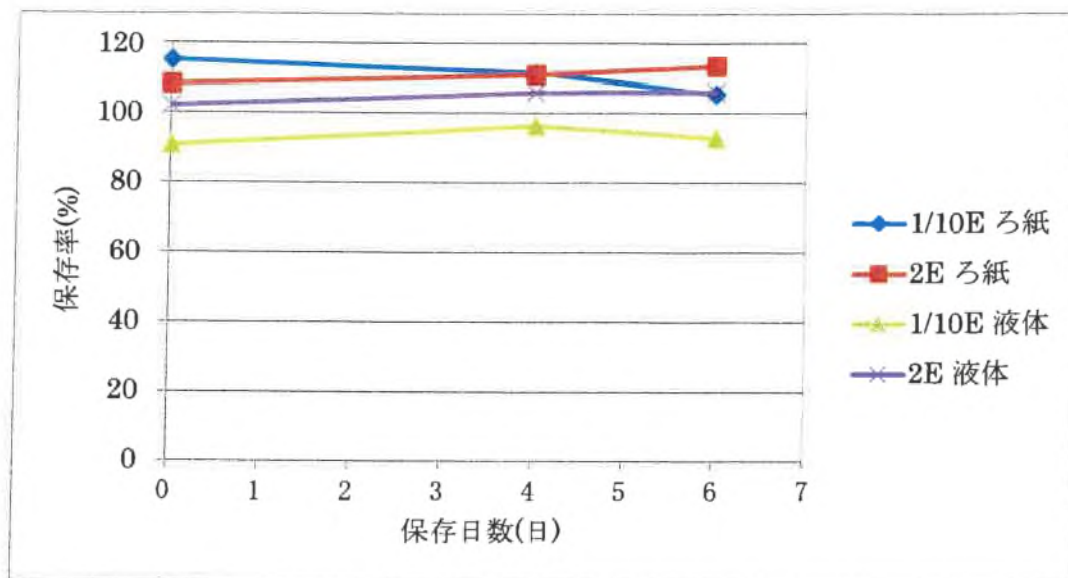


図2 砒素の保存日数と保存率と関係図

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砒素の測定・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、0.06~1.2 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 0.00013 mg/m³、検出下限値は 0.00004 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の保存した場合ともに、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砒素の測定・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2011, 44.砒素
- 2) 財団法人化学物質評価研究機構, CERi 有害性評価書 砒素及びその無機化合物, 2008.8
- 3) 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, 砒素
- 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)

砒素 測定分析法

原子記号 : As

分子量 : 74.92

CAS No.7440-38-2

許容濃度等

管理濃度 : 0.003 mg/m³
日本産業衛生学会 :
ACGIH TLV-TWA : 0.01 mg/m³

物性等

比重 : 5.778 g/cm³
昇華点 : 613℃
形状 : 固体

サンプリング

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スンプラー
(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

分析

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 : 0.06~1.2 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

0.033μgの場合 : 106.73%

0.33μgの場合 : 98.82%

3.3μgの場合 : 109.00%

回収率(通気量110L)

0.033μgの場合 : 108.49%

0.33μgの場合 : 103.13%

3.3μgの場合 : 116.94%

検出下限値(3SD)

0.0088 ng/mL

採気量110 L時 : 0.00004 mg/m³

定量下限値(10SD)

0.0293 ng/mL

採気量110 L時 : 0.00013 mg/m³

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, 砒素
- 2) EPA, Compendium Method IO-3.1, 1999.7
- 3) EPA, Compendium Method IO-3.5, 1999.7