

作業環境測定の手法に関する科学的知見収集のための
調査研究業務報告書

令和3年3月

(公社) 日本作業環境測定協会

目 次

はじめに

I	目的	2
II	事業の概要	2
III	事業の実施結果	
1	作業環境測定の手法に関する科学的知見収集のための調査研究委員会の開催	4
2	調査対象の12物質に係る作業環境測定手法の現状調査	6
3	調査対象の12物質に係る作業環境測定手法についての文献調査	12
4	文献調査結果を踏まえた新しい測定手法の開発・確認の候補の絞り込み等	25
5	新しい測定手法の開発・確認の実施	29
6	既の開発した新しい測定手法の現場での実証確認試験の実施	35
7	作業環境測定機関が保有する分析機器に関するアンケート調査	51
IV	総括	54

別添資料

資料No.1	個別の新しい測定手法の開発・確認結果報告書	
1-1	カドミウム	61
1-2	五酸化バナジウム	75
1-3	鉛	85
1-4	ジクロロベンジジン	95
1-5	アルファーナフチルアミン	107
1-6	オルトトリジン	119
資料No.2-1	調査対象の12物質に係る作業環境測定手法についての文献調査結果（政府系機関等）	131

資料No. 2 - 2	調査対象の 12 物質に係る作業環境測定手法についての文献調査 結果 (学術論文)	1 5 5
資料No. 3	既に開発した新しい測定手法の現場での実証確認試験結果報告書	
3 - 1	アクリルアミド	1 7 3
3 - 2	コバルト①	1 8 9
3 - 3	コバルト②	2 0 1
3 - 4	ニッケル①	2 1 3
3 - 5	ニッケル②	2 3 7
資料No. 4	新しい測定手法の現場実証確認試験実施要領	2 5 1
資料No. 5 - 1	作業環境測定機関が保有する分析機器に関する アンケート調査結果	2 6 1
資料No. 5 - 2	作業環境測定機関が保有する分析機器に関するアンケート調査票 ..	2 7 3

はじめに

労働安全衛生法第 65 条の規定に基づく有害化学物質に係る作業環境測定は、作業環境測定法に基づく作業環境測定士制度と作業環境測定基準に支えられ精度の高い測定を事業場に提供して作業環境の改善とこれによる関係労働者の健康障害防止に貢献をしてきた。

一方で、近年の試料採取方法、分析方法に係る技術の進歩の導入や管理濃度の見直しに伴う定量下限値の引下げの要求などの課題に対し、作業環境測定技術は適切に対応していくことが求められている。

このような背景の下に、厚生労働省は、平成 30 年度から国の委託事業として、「作業環境測定の手法に関する科学的知見収集のための調査研究業務」を開始し、令和 2 年度も過去 2 年に引き続き（公社）日本作業環境測定協会がこれを受託した。

本年度の調査業務では、委託者の仕様書に基づき平成 31 年度事業の報告書中の本事業の今後の方向性に関する記述を参考にして受託者が選定した 12 物質について国内外の最近の作業環境測定関係文献を調査して現行の作業環境測定基準に基づく測定手法とは異なるものを中心に抽出後、測定精度や国内の作業環境測定機関への普及可能性などの観点から絞り込みを行ったものを実験的手法による開発・確認の対象とした。

文献調査により妥当性が確認された方法をさらに実験的手法によって検証することにより、今後国内の関係機関において採用できる新たな方法の提案に資するものとした。

さらに、本年度は、過去 2 年間の事業で開発した新しい測定手法のうちで開発要件を満たしたものについて、現場での実証確認試験も実施した。

本調査業務では、新しい測定手法の開発を中心に上記のとおり作業環境測定に関連する多岐にわたる課題に対応するための調査を実施したが、本調査の成果がより妥当性の高い作業環境測定技術の普及に貢献できれば幸いである。

本報告書をまとめるに当たり、委員会の委員及びご協力いただいた関係機関の皆様に厚く御礼申し上げます。

令和 3 年 3 月

作業環境測定の手法に関する科学的
知見収集のための調査研究委員会
座長 土屋 眞知子

I 目的

労働安全衛生法第 65 条に基づき、事業者は一定の有害な業務を行う作業場について、必要な作業環境測定を行うよう義務付けられており、その測定方法や管理濃度については管理濃度等検討会（現在は「化学物質による労働者の健康障害防止措置に係る検討会」）等における専門家による議論を経て、作業環境測定基準及び作業環境評価基準として定められている。

作業環境測定基準では、測定対象物質の測定方法として、固体捕集方法などの試料採取方法、ガスクロマトグラフ分析方法などの分析方法が定められている。

近年の試料採取方法や分析方法の技術の進歩に伴い、その具体的な内容である捕集材、溶媒、分析条件等に関し様々な方法が開発されている中、行政として最新の知見を踏まえた具体的な手法を示し、作業環境測定の精度の向上・確保を図ることが、適切な作業環境測定の実施に寄与するものと考えられる。

このため、作業環境測定基準に掲げられている試料採取方法や分析方法に関して、諸外国も含めた最新の科学的知見を得るための文献収集を行うとともに、当該知見を踏まえた標準的な測定方法の確立を念頭に測定方法の開発・確認を行い、作業環境測定が義務付けられている物質ごとに、課題を整理して取りまとめることとし、もって事業者による化学物質の適切な管理を促進することを目的とする。

II 事業の概要

本事業において実施した事業項目は、以下のとおりである。

1 作業環境測定の手法に関する科学的知見収集のための調査研究委員会の開催

作業環境測定に関する学識経験者により構成される調査研究委員会を設置し、本事業の統括管理と文献調査や新しい測定手法の開発・確認等の各専門的事項についての調査検討を行った。

2 作業環境測定の具体的方法に関する科学的知見収集

新しい測定手法の開発・確認のための基礎的調査として、以下の事項を行った。

(1) 受託者が選定した 12 物質に係る作業環境測定手法の現状調査

事業の仕様書に基づき受託者が選定したカドミウム等の 12 物質に係る作業環境測定手法についての現状調査として、平成 30 年度事業で実施した全規制物質の測定手法の採用状況に係るアンケート調査結果の中から調査対象物質関係のものを抽出することにより現状を調査した。

(2) 調査対象物質に係る作業環境測定手法についての文献調査

上記 (1) の 12 物質に係る作業環境測定手法について、国内外の政府系機関の文書、国際学会の学術論文等の文献について、既存の測定手法にはないものを調査した。

3 新しい測定手法の開発・確認の実施

2 の文献調査結果を踏まえて、文献調査結果から得られた既存の手法以外の手法に絞り込みをかけて新しい測定手法の開発・確認の候補となる手法を選定し、実験的手法に

よる開発・確認を実施した。なお、手法の選定に際しては、測定精度、操作性といった観点に加えて普及性の観点から作業環境測定機関が通常備えている機器で対応できるものを中心に検討を行った。

4 既に開発した新しい測定手法に係る現場での実証確認試験の実施

平成 30 年度事業及び平成 31 年度事業において新しい測定手法の開発を行った 15 物質のうち、開発要件を満足した 9 物質の中から 3 物質を選び、現場での実証確認試験を実施した。

5 作業環境測定機関が保有する分析機器に関するアンケート調査

新しい測定手法の検討に当たり、使用する機器は特殊なものではなく作業環境測定機関に普遍的に存するものという条件があるため、作業環境測定法施行規則第 3 号、第 4 号又は第 5 号の登録を取得している作業環境測定機関を対象に、その保有する分析機器の現状についてアンケート調査を実施した。

6 調査結果の取りまとめ

上記の事業項目の実施結果を報告書に取りまとめた。

Ⅲ 事業の実施結果

1 作業環境測定の手法に関する科学的知見収集のための調査研究委員会の開催

(1) 委員会の設置

本事業の統括管理及び専門的事項の調査・審議を行うため、作業環境測定に関する実務者及び分析技術等に関する学識経験者により構成する「作業環境測定の手法に関する科学的知見収集のための調査研究委員会」を設けた。

また、新しい測定手法の開発・確認を円滑に進めるために実務者を中心とした関係委員から成るワーキンググループも設けた。

委嘱した委員は、下表のとおりである。

「作業環境測定の手法に関する科学的知見収集のための調査研究委員会」委員名簿

(敬称略、◎が座長、*がワーキンググループ構成員)

氏名	所属
*阿部 一浩	(株)群馬分析センター代表取締役
*内納 大典	(一財)上越環境科学センター技術部検査2課主任
*武士 善明	(一社)長野県労働基準協会連合会長野測定所 所長
*津上 昌平	(株)日立産機ドライブ・ソリューションズ環境ビジネス事業部品質・ISOグループ シニアテクニカルアドバイザー
◎*土屋 眞知子	土屋眞知子コンサルタントオフィス代表 (前(一社)静岡県産業環境センター技術顧問)
宮部 寛志	立教大学理学部化学科 教授
吉永 淳	東洋大学生命科学部応用生物科学科 教授
米澤 宣行	東京農工大学 工学部有機材料化学科 教授

オブザーバー

氏名	所属
安井 省侍郎	厚生労働省労働基準局安全衛生部化学物質対策課環境改善室長 (令和2年7月31日まで)
成毛 節	厚生労働省労働基準局安全衛生部化学物質対策課環境改善室長 (令和2年8月1日から)
綿貫 直	厚生労働省労働基準局安全衛生部化学物質対策課環境改善室長補佐

(2) 委員会の開催状況

委員会は、以下に示すとおり4回開催し、このほかに実務者等により構成するワーキンググループを1回開催した。なお、新型コロナウイルス感染症の動向を踏まえて、適宜一部又は全部のWeb開催を行った。

○第1回委員会（令和2年6月16日。Web開催）

【議題】

- (1) 作業環境測定の手法に関する科学的知見収集のための調査研究委員会について
- (2) 作業環境測定の手法に関する科学的知見収集のための調査研究実施計画について
- (3) 今後の進め方について
- (4) その他

○第2回委員会（令和2年7月30日。一部Web開催）

【議題】

- (1) 文献調査の結果について
- (2) 新しい測定手法の実験的確認・検証について
- (3) 現場での実証確認について
- (4) その他

○第3回委員会（令和2年12月7日。Web開催）

【議題】

- (1) ワーキンググループ（第1回）の結果について
- (2) 新しい測定手法の開発・確認結果について
- (3) 現場での実証確認試験の結果について
- (4) 作業環境測定機関の保有する分析機器に関するアンケート調査結果について
- (5) その他

○第4回委員会（令和3年2月22日。Web開催）

【議題】

- (1) 現場での実証確認試験の結果について
- (2) 報告書案について
- (3) その他

○作業環境測定の手法に関する科学的知見収集のための調査研究委員会ワーキンググループ（第1回、令和2年8月5日。一部Web開催）

【議題】

- (1) 新しい測定手法の開発・確認の分担について
- (2) 新しい測定手法の開発・確認の進め方について
- (3) 新しい測定手法の現場での実証確認について
- (4) その他

2 調査対象の 12 物質に係る作業環境測定手法の現状調査

(1) 調査対象物質の選定とその概要

本事業において、委託者より示された仕様書では、平成 31 年度事業の報告書中に取りまとめられた、「本事業の今後の方向性について」を参考に受託者が調査対象物質を選定することとされた。

これを受けて、受託者としては、当該報告書中で、新しい測定手法開発の緊急性が高いものに分類された、表 2-1 に示す 12 物質を調査対象に選定した。

また、これらの物質に係る現行の作業環境測定基準に基づく測定手法を表 2-2 に示す。

(2) 現状調査の手法

平成 30 年度事業で実施した全規制物質の測定手法の採用状況に係るアンケート調査結果の中から該当のものを抽出することにより現状を調査した。

(3) 調査結果の概要

平成 30 年度事業のアンケート調査結果のうち調査対象 12 物質に係るものは表 2-3-1（特定化学物質）及び表 2-3-2（金属類）のとおりである。

表 2-1 調査対象物質一覧

番号	物質名	選定理由及び対象手法
1	カドミウム及びその化合物	金属分析において原子吸光分析方法に代わる方法として普及が進んでいる I C P を作業環境測定基準に基づく測定手法として位置付けるため I C P を分析方法とした開発試験について検討する。
2	五酸化バナジウム	同上
3	三酸化ニアンチモン	同上
4	マンガン及びその化合物	同上
5	鉛及びその化合物	同上
6	ニッケルカルボニル	同上
7	ジクロロベンジジン及びその塩	現行の作業環境測定基準では試料採取方法は液体捕集方法であるが、将来の個人サンプリング法の導入を展望すると使いやすさから見てろ過捕集方法又は固体捕集方法について検討する必要がある。一方、芳香族アミンが常温でも若干の蒸気圧を有することから、ろ過捕集方法による試料採取では試料の一部取りこぼしが生じる恐れがある。このため、液体捕集方法に代わる捕集方法として、芳香族アミンの試料採取方法として一定の実績のある硫酸含浸フィルター法を用いた固体捕集方法の開発試験について検

番号	物質名	選定理由及び対象手法
		討する。
8	アルファーナフチル アミン及びその塩	同上
9	オルトトリジン及 びその塩	同上
10	オーラミン	芳香族アミンが常温でも若干の蒸気圧を有することから現行の作業環境測定基準のろ過捕集方法による試料採取では試料の一部取りこぼしが生じる恐れがある。その防止を目的に、芳香族アミンの試料採取法として一定の実績のある硫酸含浸フィルター法を用いた固体捕集方法の開発試験について検討する。
11	マゼンタ	同上
12	硫化水素	現行の作業環境測定基準では試料採取方法は液体捕集方法又は直接捕集方法であるが、将来の個人サンプリング法の導入を展望して、使いやすさの観点から固体捕集方法の開発試験について検討する。

表 2-2 調査対象 12 物質について作業環境測定基準において指定された測定方法

物質名	試料採取方法	分析方法	管理濃度
① カドミウム及びその化合物	ろ過捕集方法	吸光光度分析方法又は原子吸光分析方法	0.05 mg/m ³ (Cd として)
② 五酸化バナジウム	ろ過捕集方法	吸光光度分析方法又は原子吸光分析方法	0.03 mg/m ³ (V として)
③ 三酸化ニアンチモン	ろ過捕集方法	原子吸光分析方法	0.1 mg/m ³ (Sb として)
④ マンガン及びその化合物	ろ過捕集方法	吸光光度分析方法又は原子吸光分析方法	0.05 mg/m ³ (Mn として。令和 3 年 4 月以降)
⑤ 鉛及びその化合物	ろ過捕集方法	吸光光度分析方法又は原子吸光分析方法	0.05 mg/m ³ (鉛として)
⑥ ニッケルカルボニル	液体捕集方法又は固体捕集方法	液体捕集方法にあっては吸光光度分析方法又は原子吸光分析方法	0.001ppm

物質名	試料採取方法	分析方法	管理濃度
		固体捕集方法にあつては原子吸光分析方法	
⑦ ジクロロベンジン及びその塩	液体捕集方法	吸光光度分析方法	—
⑧ アルファーナフチルアミン及びその塩	液体捕集方法	吸光光度分析方法又は蛍光光度分析方法	—
⑨ オルトートリジン及びその塩	液体捕集方法	吸光光度分析方法	—
⑩ オーラミン	ろ過捕集方法	吸光光度分析方法	—
⑪ マゼンタ	ろ過捕集方法	吸光光度分析方法	—
⑫ 硫化水素	液体捕集方法又は直接捕集方法	液体捕集方法にあつては吸光光度分析方法	1ppm
		直接捕集方法にあつてはガスクロマトグラフ分析方法	

注：表に示された方法のほかにこれらと同等以上の方法も認められている。

表 2-3-1 調査対象 12 物質に係る測定手法の現状(特定化学物質)

【記入方法】 貴機関で測定実績のある物質について、通常、使っている捕集方法と分析方法に○、使っていない捕集方法と分析方法に×を付けてください。 なお、作業環境測定基準に定めのない捕集方法や分析方法で、あるとよと思う捕集方法や分析方法があれば、該当の空欄に△をつけてください。	作業環境測定基準											見直しの提案
	試料採取方法				分析方法							
	液体捕集方法	固体捕集方法	直接捕集方法	ろ過捕集方法	吸光度分析方法	原子吸光分析方法	蛍光光度分析方法	グラフスクロマト	高速液体クロマト	誘導結合相分析法	重量分析法	
第3号(特定化学物質)												
ジクロロベンジジン及びその塩 (○)	12				12							
ジクロロベンジジン及びその塩 (×)	1				1							
ジクロロベンジジン及びその塩 (△)		1										
アルファーナフチルアミン及びその塩 (○)	17				16		0					GC-MS:1、
アルファーナフチルアミン及びその塩 (×)	2				3		19					
アルファーナフチルアミン及びその塩 (△)		2		1				1				
オルトトリジン及びその塩 (○)	28				28							
オルトトリジン及びその塩 (×)	1				1							
オルトトリジン及びその塩 (△)		1							1			
オーラミン (○)				15	16							
オーラミン (×)				2	1							
オーラミン (△)		1										
ニッケルカルボニル (○)	6	17			4	15						ICP-OES:1、ICP-MS:2、ICP-AES:1、フレイムレス原子吸光:1
ニッケルカルボニル (×)	16	5			18	7						
ニッケルカルボニル (△)									3			
マゼンタ (○)				23	22							
マゼンタ (×)				1	2							
マゼンタ (△)		1										
硫化水素 (○)	21		68		20			70				137 GC-MS:1、イオンクロマトグラフ:1
硫化水素 (×)	154		107		155			105				38
硫化水素 (△)		1										

表 2 - 3 - 2 調査対象 12 物質に係る測定手法の現状(金属類)

【記入方法】 貴機関で測定実績のある物質について、通常、使っている捕集方法と分析方法に○、使っていない捕集方法と分析方法に×を付してください。 なお、作業環境測定基準に定めのない捕集方法や分析方法で、あるとよいと思う捕集方法や分析方法があれば、該当の空欄に△をつけてください。	作業環境測定基準											見直しの提案	回答数		
	試料採取方法				分析方法									検知管	
	液体捕集方法	固体捕集方法	直接捕集方法	ろ過捕集方法	吸光度分析方法	原子吸光分析方法	蛍光光度分析方法	グラフ分析	高速液体クロマト	誘導結合質量分析	重量分析方法				
第4号(金属)															
カドミウム及びその化合物 (○)				175	4	113								ICP:12、ICP-OES:5、ICP-AES:15、ICP-MS:18、ICP発光:9、誘導結合プラズマ原子発光分析法:1、誘導結合プラズマ質量分析計:1、発光:1	177
カドミウム及びその化合物 (×)				2	173	64									
カドミウム及びその化合物 (△)	1									48		1			
五酸化バナジウム (○)				104	4	51								ICP:8、ICP-OES:1、ICP-AES:11、ICP-MS:13、ICP発光:11、誘導結合プラズマ原子発光分析法:3	107
五酸化バナジウム (×)				3	103	56									
五酸化バナジウム (△)	1										34				
三酸化ニアンチモン (○)				155		96								ICP:4、ICP-AES:10、ICP-MS:17、水素化ICP:1、水素化ICP発光:1、ICP発光:4、ICP発光MS法:1、MP-AES:1、水素化物:1、HPLL-ICP/MS法:1	157
三酸化ニアンチモン (×)				2		61									
三酸化ニアンチモン (△)	1										53				
マンガン及びその化合物 (○) (塩基性酸化マンガンを除く。)				263	2	164								ICP:21、ICP-OES:5、ICP-AES:20、ICP-MS:17、ICP発光:17、MP-AES:1、誘導結合プラズマ原子発光分析法:3、誘導結合プラズマ質量分析計:2	264
マンガン及びその化合物 (×) (塩基性酸化マンガンを除く。)				1	262	100									
マンガン及びその化合物 (△) (塩基性酸化マンガンを除く。)											69	1			
鉛 (○)				172	1	108								ICP:12、ICP-OES:3、ICP-AES:18、ICP-MS:20、MP-AES:1、ICP発光:10、誘導結合プラズマ原子発光分析法:3、誘導結合プラズマ質量分析計:2	175
鉛 (×)				3	174	67									
鉛 (△)											55				

(4) 作業環境測定基準で指定の方法と「同等以上の方法」に関する調査

平成 30 年度事業で行った全機関アンケートの結果から本年度の対象物質 12 物質に係る部分を抽出したもの(表 2-3-1 及び表 2-3-2)の「見直しの提案」欄の記述を基に、作業環境測定基準にない手法の提案のものについて、開発又は運用実績の有無、そして実績があるものについては情報提供を依頼することとして、アンケートの個票をもとに個別に電話による聞き取り調査を行った。なお、金属類に関しては、ICP に関するものが膨大な数あり個別調査が困難なことから本年度事業で既に ICP による開発・確認試験を行うこととしていることから本調査の対象からは除外した。

結果の概要は表 2-4 のとおりで、本年度事業に関しては独自手法に関する情報提供は得られなかった。

表 2-4 平成 30 年度事業の全機関アンケートのうち本年度事業の調査対象物質に係る「見直しの提案」欄の記載事項の調査結果概要

調査対象	物質及び調査対象の測定方法	聞き取り調査の結果
A 社	硫化水素のイオンクロマトグラフ法	実績無
B 社	硫化水素のガスクロマトグラフ(GC-MS)法	実績無
C 法人	アルファ-ナフチルアミンのガスクロマトグラフ(GC-MS)法	実績無

3 調査対象の12物質に係る作業環境測定手法についての文献調査

調査対象12物質を対象とする文献調査については、政府系機関の資料は事務局、学術論文は米澤委員が分担して以下のとおり実施した。

(1) 政府系機関の資料

以下の政府系機関の資料については、事務局で調査を実施した。(①～③は米国、④、⑥は英国、⑤は独国)

- ① OSHA Sampling and Analytical Methods
- ② NIOSH Manual of Analytical Methods
- ③ EPA Air Toxics-Monitoring Methods
- ④ HSE Methods for the Determination of Hazardous Substances
- ⑤ DFG the MAK-Collection for Occupational Health and Safety
- ⑥ ISO International Organization Standardization
- ⑦ 国立環境研究所 環境測定法データベース
- ⑧ 環境省 有害大気汚染物質等測定方法マニュアル
- ⑨ JIS 工場排水試験方法、排ガス分析関係

(2) 学術論文

以下の学術論文については、米澤委員に依頼して調査を実施した。

- ① Analytical Chemistry
- ② Analyst
- ③ Analytica Chimica Acta
- ④ Journal of Chromatography
- ⑤ Environmental Science and Technology
- ⑥ 大気環境学会誌
- ⑦ その他該当のものが収載されている可能性がある文献

(3) 調査結果の概要

政府系機関の資料の調査結果は表3-1に、学術論文の調査結果は表3-2、3-3にその概要をまとめた。学術論文については、コピーを基に調査した結果の概略を表3-2に、コピーが入手できなかったものについてタイトル等を基に取りまとめたものを表3-3にまとめた。

政府系機関の調査結果において、作業環境測定基準に規定された以外の方法で、作業環境測定機関の必置機器以外の機器又は比較的装備が少ないとみられる機器を用いる方法が多く見られた。

また、学術論文関係では、さらに特殊な機材や先端的な機器を用いるものが見受けられ、このようなものは本事業における検討の対象から除外せざるを得なかった。文献調査の結果の詳細は別添資料No.2-1、2-2にまとめた。

表 3-1 各種文献に示された測定方法のまとめ (政府機関編)

物 質 名	文献・政府機関名等	サンプリング方法	分 析 方 法
1 カドミウム及びその化合物	① NIOSH 7302	(ろ過捕集方法)	ICP-AES
	② NIOSH 7304	(ろ過捕集方法)	ICP-AES
	③ NIOSH 7306	(ろ過捕集方法)	ICP-AES
	④ OSHA ID-206	(ろ過捕集方法)	ICP-AES
	⑤ OSHA ID-125G	(ろ過捕集方法)	ICAP-AES
	⑥ OSHA 1006	(ろ過捕集方法)	ICP-MS
	⑦ HSE	(ろ過捕集方法)	* 蛍光 X 線分析法
	⑧ DFG ZH 1/120.54E	(ろ過捕集方法)	(原子吸光法)
	⑨ EPA Method IO-3.3	(ろ過捕集方法)	* 蛍光 X 線分析法
	⑩ EPA Method IO-3.4	(ろ過捕集方法)	ICP-AES
	⑪ EPA Method IO-3.5	(ろ過捕集方法)	ICP-MS
	⑫ EPA Method IO-3.6	(ろ過捕集方法)	* Proton Induced X-Ray Emission Spectroscopy
	⑬ 環境省 有害大気汚染物質等測定方法マニュアル	(ろ過捕集方法)	ICP-MS ICP-AES
	⑭ JISK0083 (排ガス中の金属分析方法)	ろ過捕集方法+液体捕集方法 (水) [低温の場合ガス捕集は省略]	(原子吸光法) ICP-AES ICP-MS
	⑮ JIS K0102(工場排水試験方法)		ICP-AES ICP-MS
ISO30011 (作業環境空気中の浮遊粉じん中の金属類の ICP-MS による定量)	(ろ過捕集方法)	ICP-MS	
現行法	ろ過捕集方法	吸光光度分析方法 又は原子吸光分析	

物質名	文献・政府機関名等	サンプリング方法	分析方法
			方法
2五酸化バナジウム (金属バナジウムを含む)	①NIOSH 7302	(ろ過捕集方法)	ICP-AES
	②NIOSH 7304	(ろ過捕集方法)	ICP-AES
	③NIOSH 7306	(ろ過捕集方法)	ICP-AES
	⑤OSHA ID-125G	(ろ過捕集方法)	ICAP-AES
	⑨EPA Method IO-3.3	(ろ過捕集方法)	*蛍光X線分析法
	⑩EPA Method IO-3.4	(ろ過捕集方法)	ICP-AES
	⑪EPA Method IO-3.5	(ろ過捕集方法)	ICP-MS
	⑫EPA Method IO-3.6	(ろ過捕集方法)	*Proton Induced X-Ray Emission Spectroscopy
	⑬環境省 有害大気汚染物質等測定方法マニュアル	(ろ過捕集方法)	ICP-MS
	⑭JISK0083 (排ガス中の金属分析方法)	ろ過捕集方法+液体捕集方法(水) [低温の場合ガス捕集は省略]	(原子吸光法)(吸光光度法) ICP-AES ICP-MS
	⑮JIS K0102(工場排水試験方法)		ICP-AES ICP-MS
	ISO30011 (作業環境空気中の浮遊粉じん中の金属類のICP-MSによる定量)	(ろ過捕集方法)	ICP-MS
	現行法	ろ過捕集方法	吸光光度分析方法 又は原子吸光分析方法
	①NIOSH 7302	(ろ過捕集方法)	ICP-AES
	③NIOSH 7306	(ろ過捕集方法)	ICP-AES
	④OSHA ID-20	(ろ過捕集方法)	ICP-AES

物質名	文献・政府機関名等	サンプリング方法	分析方法
3 三酸化二アンチモン (金属アンチモンを含む)	6		
	⑤ OSHA ID-125G	(ろ過捕集方法)	ICAP-AES
	⑦ HSE	(ろ過捕集方法)	* 蛍光 X 線分析法
	⑯ DFG BGI505-29E	(ろ過捕集方法)	(水素化原子吸光法)
	⑨ EPA Method IO-3.3	(ろ過捕集方法)	* 蛍光 X 線分析法
	⑩ EPA Method IO-3.4	(ろ過捕集方法)	ICP-AES
	⑪ EPA Method IO-3.5	(ろ過捕集方法)	ICP-MS
	⑫ EPA Method IO-3.6	(ろ過捕集方法)	* Proton Induced X-Ray Emission Spectroscopy
	⑬ 環境省 有害大気汚染物質等測定方法マニュアル	(ろ過捕集方法)	ICP-MS (水素化物発生原子吸光法)
	⑮ JIS K0102(工場排水試験方法)		水素化物発生 ICP ICP-MS
	⑰ アンチモンおよびその化合物の測定手法検討結果報告書 (行政検討会資料)	(ろ過捕集方法)	ICP-AES ICP-MS (黒鉛炉原子吸光法)
	ISO30011 (作業環境空気中の浮遊粉じん中の金属類の ICP-MS による定量)	(ろ過捕集方法)	ICP-MS
	現行法	ろ過捕集方法	原子吸光分析方法
4 マンガン及びその化合物	① NIOSH 7302	(ろ過捕集方法)	ICP-AES
	② NIOSH 7304	(ろ過捕集方法)	ICP-AES
	③ NIOSH 7306	(ろ過捕集方法)	ICP-AES
	⑤ OSHA ID-125G	(ろ過捕集方法)	ICAP-AES
	⑦ HSE	(ろ過捕集方法)	* 蛍光 X 線分析法

物質名	文献・政府機関名等	サンプリング方法	分析方法
	⑨ E P A Method IO - 3.3	(ろ過捕集方法)	* 蛍光 X 線分析法
	⑩ E P A Method IO - 3.4	(ろ過捕集方法)	ICP-AES
	⑪ E P A Method IO - 3.5	(ろ過捕集方法)	ICP-MS
	⑫ E P A Method IO - 3.6	(ろ過捕集方法)	* Proton Induced X-Ray Emission Spectroscopy
	⑬環境省 有害大気汚染物質等測定方法マニュアル	(ろ過捕集方法)	ICP-MS
	⑭JISK0083 (排ガス中の金属分析方法)	ろ過捕集方法+液体捕集方法 (塩酸又は硝酸) [低温の場合ガス捕集は省略]	(原子吸光法) ICP-AES ICP-MS
	⑮JIS K0102(工場排水試験方法)		ICP-AES ICP-MS
	⑯労働安全衛生総合研究所 マンガン及びマンガン化合物の新たな測定法の検討結果報告書	(ろ過捕集方法)	(原子吸光法) ICP-AES ICP-MS
	ISO30011 (作業環境空気中の浮遊粉じん中の金属類の ICP-MS による定量)	(ろ過捕集方法)	ICP-MS
	現行法	ろ過捕集方法	吸光光度分析方法 又は原子吸光分析方法
5鉛及びその化合物	⑰NIOSH 7302	(ろ過捕集方法)	ICP-AES
	⑱NIOSH 7304	(ろ過捕集方法)	ICP-AES
	⑲NIOSH 7306	(ろ過捕集方法)	ICP-AES
	⑳NIOSH 7082	(ろ過捕集方法)	(原子吸光法)
	㉑NIOSH 7701	(ろ過捕集方法)	*アノードック

物質名	文献・政府機関名等	サンプリング方法	分析方法
			ストリッピングボルタンメトリー
	④ OSHA ID-206	(ろ過捕集方法)	ICP-AES
	⑤ OSHA ID-125G	(ろ過捕集方法)	ICAP-AES
	⑥ OSHA 1006	(ろ過捕集方法)	ICP-MS
	⑦ HSE	(ろ過捕集方法)	* 蛍光 X 線分析法
	⑱ DFG	(ろ過捕集方法)	(原子吸光法)
	⑳ DFG BGI505-73-01	(ろ過捕集方法)	(黒鉛炉原子吸光法)
	⑨ EPA Method IO-3.3	(ろ過捕集方法)	* 蛍光 X 線分析法
	⑩ EPA Method IO-3.4	(ろ過捕集方法)	ICP-AES
	⑪ EPA Method IO-3.5	(ろ過捕集方法)	ICP-MS
	⑫ EPA Method IO-3.6	(ろ過捕集方法)	* Proton Induced X-Ray Emission Spectroscopy
	⑬ 環境省 有害大気汚染物質等測定方法マニュアル	(ろ過捕集方法)	ICP-MS ICP-AES (原子吸光法)
	⑭ JISK0083 (排ガス中の金属分析方法)	ろ過捕集方法+液体捕集方法 (塩酸又は硝酸) [低温の場合ガス捕集は省略]	(原子吸光法) ICP-AES ICP-MS
	⑮ JIS K0102(工場排水試験方法)		(原子吸光法) ICP-AES ICP-MS
	ISO30011 (作業環境空気中の浮遊粉じん中の金属類の ICP-MS による定量)	(ろ過捕集方法)	ICP-MS
	現行法	ろ過捕集方法	吸光光度分析方法又は原子吸光分析

物質名	文献・政府機関名等	サンプリング方法	分析方法
			方法
6 ニッケルカルボニル	文献なし		
	現行法	液体捕集方法又は固体捕集方法	液体捕集方法にあつては吸光光度分析方法又は原子吸光分析方法 固体捕集方法にあつては原子吸光分析方法
7 ジクロロベンジジン	㉓NIOSH 5509	ろ過捕集方法	HPLC-UV
	㉔OSHA 65	固体捕集方法（硫酸含浸フィルター）	GC-ECD
	現行法	液体捕集方法	吸光光度分析方法
8 アルファーナフチルアミン	㉕OSHA 93	固体捕集方法（硫酸含浸フィルター）	GC-ECD
	現行法	液体捕集方法	吸光光度分析方法又は蛍光光度分析方法
9 オルトートリジン	㉖NIOSH 5013	ろ過捕集方法	HPLC-UV
	㉗OSHA 71	固体捕集方法（硫酸含浸フィルター）	GC-ECD
	現行法	液体捕集方法	吸光光度分析方法
10 オーラミン	文献なし		
	現行法	ろ過捕集方法	吸光光度分析方法
11 マゼンタ	文献なし		
	現行法	ろ過捕集方法	吸光光度分析方法
12 硫化水素	㉘OSHA1008	固体捕集方法（硝酸銀塗布シリカゲル）	イオンクロマトグラフ法
	現行法	液体捕集方法又は直接捕集方法	液体捕集方法にあつては吸光光度分析方法

物質名	文献・政府機関名等	サンプリング方法	分析方法
			直接捕集方法にあ ってはガスクロマ トグラフ分析方法

表3-2 文献調査結果概要（学術論文編。コピーを取得できたもの）

物質名	分析方法等
1 カドミウム及びその化合物	<p>*①-3 高分解能 ICP-MS による環境標準試料中の As、Cd、Cr、Hg の定量法。</p> <p>*①-7 ICP-MS による食品中の As、Cd、Hg の定量法の進歩。</p> <p>*①-8 ICP-MS によるブラジルの米に含まれる As、Cd、Pb の定量法。</p>
2 五酸化バナジウム	<p>②-1 イオン交換クロマトグラフ及び ICP-MS による V (IV) と V (V) の分離定量法</p> <p>*②-4 ICP-AES を用いた V₂O₅ の前処理の酸溶解法とマイクロ波分解法との比較検討</p> <p>*②-5 選択的触媒還元反応から発散する V、W の ICP-OES による定量法の開発。</p> <p>*②-6 ICP-MS によるエトナ山からの地下水中の総 V 及び V (v) の定量及び飲料水中の V (v) の見積。</p>
3 三酸化二アンチモン	<p>*③-2 好気性菌による Sb のメチル化反応の研究（分析・同定に ICP-MS を使用）</p> <p>*③-6 HPLC-同位体希釈- ICP-MS による Sb (III)、Sb (V) の定量法</p> <p>*③-7 黒鉛炉原子吸光法による PET 樹脂中の Sb の定量法</p>
4 マンガン及びその化合物	<p>*④-1 ICP による菱マンガン鉱中の金属元素の定量法</p> <p>*④-5 急性ばく露のモニタリングのための血中の Pb、Cd、Hg、Se、Mn の ICP-MS による定量</p> <p>*④-6 血中の Cd、Mn、Pb、Se、総 Hg の ICP-MS 分析における試料保存温度、時間による安定性の評価</p>
5 鉛及びその化合物	<p>*⑤-3 鉛取扱作業者と対照者の血中 Pb 濃度の ICP-MS による測定</p> <p>*⑤-9 蛍光センサーによる環境大気及び水中の Pb の定量法</p> <p>*⑤-10 ICP-MS によるブラジルの米に含まれる As、Cd、Pb の定量法。（①-8 に同じ）</p>
6 ニッケルカルボニル	<p>—————</p>
7 ジクロロベンジジン及びその塩	<p>△⑦-4 硫酸含浸フィルター+HPLC-FLD (DAD) による作業環境空気中のオルトトリジンの測定法。定量範</p>

物質名	分析方法等
	<p>囲 2~40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$。定量下限 16.19ng/ml。7種類の芳香族アミン共存下での実測で影響なし。(⑨-6に同じ)</p>
8 アルファーナフチルアミン及びその塩	<p>*⑧-8 水中の芳香族アミンの吸着に用いられる有機金属化合物の吸着能等の研究 *⑧-13 (⑧-8に同じ)</p>
9 オルトートリジン及びその塩	<p>⑨-6 硫酸含浸フィルター+HPLC-FLD (DAD) による作業環境空気中のオルトートリジンの測定法。定量範囲 2~40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$。(540L) 定量下限 16.19ng/ml。7種類の芳香族アミン共存下での実測で影響なし。(⑦-4に同じ) *⑨-7 水中の芳香族アミンの吸着に用いられる有機金属化合物の吸着能等の研究 (⑧-8に同じ) Δ⑨-10 硫酸含浸フィルター+GC-MSによる空気中のアニリン及びその誘導体の測定 ⑨-12 誘導体化 HPLC によるオルトートリジン等芳香族ジアミンの測定の反応条件の検討</p>
10 オーラミン	<p>*⑩-1 HPLCによる食品中のオーラミン等の着色料の定量法 *⑩-5 adsorptive stripping voltammetryによる食品中のオーラミンOの定量法 *⑩-7 逆相 HPLCによる粉末飲料中のオーラミンOの定量法</p>
11 マゼンタ	<p>*⑪-4 機能性コポリマーの水中のマゼンタの吸着能 *⑪-5 スルホン酸修飾機能性コポリマーの水中のマゼンタ等の吸着能</p>
12 硫化水素	<p>*⑫-2 尿素配合型活性炭の硫化水素吸着能の研究</p>

- 注：1 文献番号は、別添資料No.2-2で文献ごとに記載されている番号である。
- 2 *印を付したものは作業環境測定機関の必置機器ではないもの又はその選択肢に入っているが比較的装備が少ないとみられるものを使用するものである。
- 3 Δ 印は芳香族アミンで論文の対象物質は異なるが性質上応用可能性のあるものである。

表 3-3 文献調査結果 (学術論文編。コピーを取得できなかったもの)

物 質 名	分 析 方 法 等
1 カドミウム及びその化合物	<p>*①-1 大気環境中の揮発性金属化合物の GC-ICP-MS による定量法の校正法を開発した。定量下限は 1 p g 以下。</p> <p>*①-2 同位体希釈 ICP-MS による 6 種類の環境標準試料中の Pb 及び Cd の値付け。</p> <p>*①-4 同位体希釈 ICP-MS による Cd の食品、血液及び血清標準試料の値付け。</p> <p>*①-5 ミルク中の As、Cd、Cr、Pb の ICP-MS による定量法の確認。</p> <p>*①-6 ICP-MS によるシリアル又は栄養補助食品標準試料中の Cd の定量における誤差の確認。</p>
2 五酸化バナジウム	<p>*②-2 ICP-MS による標準物質の値付け</p> <p>*②-3 RC-ICP-MS で酸素反応ガスを用いた環境中 V の定量法</p>
3 三酸化二アンチモン	<p>*③-1 国内の廃棄物から発生したガス中の Sb ほか 5 種類の揮発性金属元素の定量。</p> <p>*③-3 粗 Sb₂O₃ 中の Hg、As のマイクロ波処理—ICP-AES による定量</p> <p>*③-4 ハーブ中の水溶性 Sb (III)、Sb (V) の超音波抽出—水素化物発生 ICP-AES を用いた定量法</p> <p>*③-5 イオンクロマトグラフ-ICP-MS による As、Sb 等微量金属の土壌及び水環境中の運命、移動に関する研究</p>
4 マンガン及びその化合物	<p>*④-2 河川水及び海水の標準試料中の微量の Co、Cu、Mo、Mn、Fe、Ti、V イオンの ICP-AES による定量法</p> <p>*④-3 Mn への急性及び慢性ばく露指標としての血中 Mn の ICP-MS による定量</p> <p>*④-4 血中の Sb、Bi、Mn、Zn の ICP-MS による定量</p>
5 鉛及びその化合物	<p>*⑤-1 ICP-AES による環境試料及び生体試料中の多元素分析法</p> <p>*⑤-2 ICP-AES によるミネソタの土壌中の Pb 濃度測定</p> <p>*⑤-4 大気環境中の揮発性金属化合物の GC-ICP-MS による定量法の校正法を開発した。定量下限は 1 p g 以</p>

物質名	分析方法等
	<p>下。</p> <p>*⑤-5 ICP-AES 及び黒鉛炉原子吸光法による食用油中の Cu、Pb、Ni の定量</p> <p>*⑤-6 同位体希釈 ICP-MS による環境標準試料（汚泥、水路堆積物等）中の Pb、Cd の値付け</p> <p>*⑤-7 Q-ICP-MS による牛乳中の As、Cd、Cr、Pb の定量法の検証</p> <p>*⑤-8 Q-ICP-MS による動物の臓物中の Cd、Pb の定量法の検証</p>
6 ニッケルカルボニル	<p>*⑥-1 試料中の Ni を Ni (CO)₄ に変換して MIP - OES により定量</p> <p>*⑥-2 試料中の極微量 Ni を Ni (CO)₄ に変換して MIP - OES により定量</p> <p>*⑥-3 消化ガス中の Ni (CO)₄、Fe (CO)₅、Mo (CO)₆、W (CO)₆ の GC-ICP-MS による定量法</p> <p>*⑥-4 水試料中の Ni を Ni (CO)₄ に変換して同位体希釈 ICP-MS により定量</p> <p>*⑥-5 黒鉛炉原子吸光法による Ni 分析における Ni (CO)₄ の生成と Ni の捕集の最適化</p> <p>*⑥-6 Ni (CO)₄ 生成による Ni の ICP-AES による定量</p> <p>*⑥-7 MC-ICP-MS、ICP-SFMS による微量金属分析法</p> <p>*⑥-8 ギ酸等の低分子量有機酸存在下の水溶液中の Ni 塩の UV 照射反応による揮発性テトラカルボニルへの変換</p> <p>*⑥-9 Pyrex Gas Washing System と ICP-MS を使った CO ガス中の Ni (CO)₄、Fe (CO)₅ の定量法</p>
7 ジクロルベンジジン及びその塩	<p>*⑦-1 組織切片中の硫酸イオン定量法の中のベンジジン法の優位性</p> <p>⑦-2 ろ過捕集・固体捕集（シリカゲル）+HPLC によるベンジジン、ジクロルベンジジンの測定法</p> <p>*⑦-3 次亜塩素酸ナトリウム溶液を使った顔料産業の作業場のジクロルベンジジン汚染の除去</p> <p>△⑦-5 硫酸含浸フィルター+HPLC-FD によるオルトトリイジン等 3 種類の芳香族アミンの測定法</p>
8 アルファーナフチ	<p>*⑧-1 水中の非極性吸着剤 XAD4 による 1-ナフトール</p>

物質名	分析方法等
ルアミン及びその塩	<p>と1-ナフチルアミンの吸着挙動の研究</p> <p>*⑧-2 水中の非極性吸着剤 XAD4 による1-ナフトールと1-ナフチルアミンの吸着挙動の研究</p> <p>*⑧-3 水中の非極性吸着剤 NDA-16 等による1-ナフトールと1-ナフチルアミンの吸着挙動の研究</p> <p>*⑧-4 ポリマー吸着剤を使った水中の1-ナフトールと1-ナフチルアミンの除去法の改善</p> <p>*⑧-5 XAD-4 と NDA-150 による1-ナフチルアミンの吸着能の比較</p> <p>*⑧-6 水中の非極性吸着剤 XAD4 による1-ナフトールと1-ナフチルアミンの吸着挙動の研究</p> <p>*⑧-7 Pb と1-ナフチルアミンの吸着に使われる ZIF-8 @GO の性能、条件の研究</p> <p>*⑧-9 水中の芳香族アミンのシリカによる吸着能の研究</p> <p>*⑧-10 汚染表土中の芳香族アミンの吸着等による除去</p> <p>*⑧-11 アルミニウム製錬所の作業環境中のアミノ又はニトロ多環芳香族炭化水素の調査研究</p> <p>*⑧-12 たばこ煙中の有害物のばく露調査</p>
9 オルトートリジン及びその塩	<p>*⑨-1 オルトートリジン等による塩素定量法</p> <p>⑨-2 硫酸マンガン(Ⅲ)を用いたオルトートリジン等の電気化学的定量法</p> <p>⑨-3 三価マンガンのフッ化物錯体を用いた滴定及び吸光光度法によるオルトートリジンの定量</p> <p>*⑨-4 マウスを用いたオルトートリジンの発がん性の研究</p> <p>*⑨-5 LC-MS/MS を用いた繊維中のオルトートリジン等18種類の芳香族アミンの定量</p> <p>△⑨-8 酸処理フィルター+GC-FID 等によるオルト-トルイジン等3種類のアミンの定量(オルトートリジンなし)</p> <p>△⑨-9 酸処理フィルター+GC-FID 等によるオルト-トルイジン等3種類のアミンの定量(⑨-8に同じ)</p> <p>⑨-11 オルトートリジン、ジクロルベンジジン等6種類の芳香族アミンの分析時の安定性の評価</p> <p>△⑨-13 硫酸含浸フィルター+HPLC-FD によるオルト-トルイジン等3種類の芳香族アミンの測定法(⑦-5に</p>

物質名	分析方法等
	同じ)
10 オーラミン	<p>*⑩-2 digital image colorimetry による食品中の染料の定量</p> <p>*⑩-3 terahertz spectroscopy による食品中のオーラミンOの定量</p> <p>*⑩-4 磁性ポリマーによる水中のオーラミンOの選択的抽出</p> <p>*⑩-6 オーラミンO抽出用ポリマーによる固相抽出法。</p>
11 マゼンタ	<p>*⑪-1 産廃を使ったマゼンタの吸着除去の研究</p> <p>*⑪-2 還元型酸化グラフェンを吸着剤として用いた水試料中のマゼンタの固相抽出による吸光度定量法</p> <p>*⑪-3 ナノアルミナ吸着剤を用いた海産物及び環境水中のマゼンタの濃縮と定量</p>
12 硫化水素	<p>*⑫-1 三種類の活性炭の硫化水素吸着能の研究</p> <p>*⑫-3 活性炭上の硫化水素の吸着及び酸化等の研究</p> <p>*⑫-4 窒素配合型活性炭の硫化水素吸着能の研究</p> <p>*⑫-5 活性化カーボンファイバーの硫化水素吸着能の研究</p> <p>*⑫-6 金属含有ベントナイトバインダーと活性炭の硫化水素吸着能の研究</p>

- 注：1 文献番号は、別添資料No.2-2 で文献ごとに記載されている番号である。
- 2 *印を付したものは作業環境測定機関の必置機器ではないもの又はその選択肢に入っているが比較的装備が少ないとみられるものを使用するものである。
- 3 △印は芳香族アミンで論文の対象物質は異なるが性質上応用可能性のあるものである。

4 文献調査結果を踏まえた新しい測定手法の開発・確認の候補の絞り込み等

(1) 新しい測定手法の開発・確認の候補の選定の基本方針

文献調査の結果を踏まえ、対象物質ごとに、政府系機関の文献を中心に以下の方針の下に新しい測定手法の開発・確認の候補の選定を行うこととし、委員会で審議した。

- ア) 現行の作業環境測定基準にない方法であること。
- イ) 管理濃度の10分の1まで精度よく測ることができる方法であること。
- ウ) 高額機材や特殊機材を使うものではなく作業環境測定機関に通常装備されている機器で対応できるものであること。

(2) 選定の経過及び結果

個別物質ごとの検討結果は以下のとおりで、全体を表 4-1 にまとめた。

A) カドミウム及びその化合物

排水分析も含め、現行法以外の手法に関する政府機関係の文献が 14 件あり、そのうち開発対象の ICP-MS 又は ICP-AES に関するものが 11 件あった。いずれも使用機器、手法、精度面で特に問題となるようなところはなく、昨年度事業の経験が生かせることを踏まえて、昨年度事業と同じ⑩の E P A METHOD IO - 3.5 を参照して ICP-MS 法の開発・確認を進めることとした。

B) 五酸化バナジウム

排水分析も含め、現行法以外の手法に関する政府機関係の文献が 11 件あり、そのうち開発対象の ICP-MS 又は ICP-AES に関するものが 9 件あった。いずれも使用機器、手法、精度面で特に問題となるようなところはなく、昨年度事業の経験が生かせることを踏まえて、昨年度事業と同じ⑩の E P A METHOD IO - 3.5 を参照して ICP-MS 法の開発・確認を進めることとした。

C) 三酸化二アンチモン

文献⑪において、国の委託事業により既に同等の開発・確認が行われているため対象から除外した。

D) マンガン及びその化合物

文献⑫において、国の研究機関により既に同等の開発・確認が行われているため対象から除外した。

E) 鉛及びその化合物

排水分析も含め、現行法以外の手法に関する政府機関係の文献が 15 件あり、そのうち開発対象の ICP-MS 又は ICP-AES に関するものが 11 件あった。いずれも使用機器、手法、精度面で特に問題となるようなところはなく、昨年度事業の経験が生かせることを踏まえて、昨年度事業と同じ⑩の E P A METHOD IO - 3.5 を参照して ICP-MS 法の開発・確認を進めることとした。

F) ニッケルカルボニル

参考文献が見当たらないため対象から除外した。

G) ジクロルベンジジン及びその塩

開発対象の固体捕集法（硫酸含浸フィルター）と GC-ECD の組み合わせに関するものが 1 件（⑭ OSHA65）あったため、これを対象に開発・確認を実施することとした。なお、学術論文にろ過捕集法と固体捕集法の組み合わせと HPLC によるものがあったが、当初計画の開発目標である硫酸含浸フィルターを使用するものを優先した。

H) アルファーナフチルアミン及びその塩

開発対象の固体捕集法（硫酸含浸フィルター）と GC-ECD の組み合わせに関するものが 1 件（⑮ OSHA93）あったため、これを対象に開発・確認を実施することとした。

I) オルトトリジン及びその塩

開発対象の固体捕集法（硫酸含浸フィルター）と GC-ECD の組み合わせに関するものが 1 件（㉗OSHA71）あったため、これを対象に開発・確認を実施することとした。なお、学術論文に硫酸含浸フィルターと HPLC によるものがあったが、㉗の方が定量下限値が桁違いに低いためこれを優先した。

J) オーラミン

参考文献が見当たらないため対象から除外した。

K) マゼンタ

参考文献が見当たらないため対象から除外した。

L) 硫化水素

開発目標の固体捕集法に該当するものとして、固体捕集（硝酸銀塗布シリカゲル）とイオンクロマトグラフとの組み合わせによる㉘OSHA1008 があったが、管理濃度の 1/10 以下の定量下限値が得られないため見合わせた。

表 4 - 1 文献調査の結果を踏まえた新しい測定手法についての検討結果一覧

物質名	参照文献	サンプリング方法	分析方法	検討結果
①カドミウム及びその化合物	⑪E P A METHOD IO - 3.5	[ろ過捕集]	ICP—MS	左記により実施
②五酸化バナジウム	⑪E P A METHOD IO - 3.5	[ろ過捕集]	ICP—MS	左記により実施
③三酸化二アンチモン	⑪E P A METHOD IO - 3.5 ⑰アンチモン及びその化合物の測定手法検討結果報告書	[ろ過捕集]	ICP—MS ICP-AES	国の委託事業により既に同等の開発・確認が行われている (⑰) ため見合わせ
④マンガン及びその化合物	⑪E P A METHOD IO - 3.5 ⑱労働安全衛生総合研究所 マンガン及びマンガン化合物の新たな測定法の検	[ろ過捕集]	ICP—MS ICP-AES	国立研究機関により既に同等の開発・確認が行われている (⑱) ため見合わせ

物質名	参照文献	サンプリング方法	分析方法	検討結果
	討結果報告書			
⑤鉛及びその化合物	⑪E P A METHOD IO - 3.5	[ろ過捕集]	ICP—MS	左記により実施
⑥ニッケルカルボニル	—	—	—	参考文献がないため見合わせ
⑦ジクロロベンジジン及びその塩	⑭OSHA65	固体捕集（硫酸含浸フィルタ）	GC-ECD	左記により実施
⑧アルファーナフチルアミン及びその塩	⑮OSHA93	固体捕集（硫酸含浸フィルタ）	GC-ECD	左記により実施
⑨オルトトリジン及びその塩	⑰OSHA71	固体捕集（硫酸含浸フィルタ）	GC-ECD	左記により実施
⑩オーラミン	—	—	—	参考文献がないため見合わせ
⑪マゼンタ	—	—	—	参考文献がないため見合わせ
⑫硫化水素	⑳OSHA1008	固体捕集（硝酸銀塗布シリカゲル）	イオンクロマトグラフ	定量下限値が高いため見合わせ

注：1 [] は現行の作業環境測定基準にある方法である。（表5-1も同じ）

2 「参照文献」欄の○数字は、表3-1の文献番号である。（同上）

5 新しい測定手法の開発・確認の実施

(1) 新しい測定手法の開発・確認の分担決定

新しい測定手法の開発・確認は、委員会委員の所属機関を中心とした作業環境測定機関への再委託により実施することとし、その分担は表 5-1 のとおりとなった。

なお、以下の章では、測定対象物質中の「塩」、「化合物」の付記を省略した簡略名を用いる。

表 5-1 新しい測定手法の開発・確認対象物質の機関別分担

物質名	参照文献	サンプリング方法	分析方法	担当機関
1 カドミウム	⑪EPA METHOD IO-3.5	[ろ過捕集]	ICP-MS	(株) 群馬分析センター
2 五酸化バナジウム	⑪EPA METHOD IO-3.5	[ろ過捕集]	ICP-MS	(株) 日立産機ドライブ・ソリューションズ
3 鉛	⑪EPA METHOD IO-3.5	[ろ過捕集]	ICP-MS	(一財) 上越環境科学センター
4 ジクロロベンジジン	⑳OSHA65	固体捕集(硫酸含浸フィルタ)	GC-ECD	(一社) 長野県労働基準協会連合会
5 アルファーナフチルアミン	㉑OSHA93	固体捕集(硫酸含浸フィルタ)	GC-ECD	(一社) 長野県労働基準協会連合会
6 オルトトリジン	㉒OSHA71	固体捕集(硫酸含浸フィルタ)	GC-ECD	(一社) 長野県労働基準協会連合会

(2) 新しい測定手法の開発・確認の実施結果 (別添資料No.1-1~1-8 参照)

A 開発・確認の実施方法及び目標

(捕集方法の検討)

a) 脱着率の検討 (シリカゲル、活性炭等固体捕集の場合)

- ・脱着率の検討に際しては、脱着溶媒で標準溶液を作成し、捕集剤に直接添加した後、0.1L/min で5分間通気後密封し、4℃で一晩保存した3濃度5サンプルを分析し脱着率を求める。(3濃度は、管理濃度の1/10~10倍の濃度範囲とする。)
- ・脱着率については、90%以上、脱着率のCVは10%以内を目指す。

b) 回収率の検討

- ・標準物質を直接添加した捕集剤を 60 分間（ただしこれより破過が速い場合はその捕集可能最大時間）通気したもの、又は標準ガスを捕集した捕集剤を 3 濃度各 5 サンプル作成し、分析を行い、回収率（CV は 10%以内）を求める。（*標準ガスの発生は難しい場合が多いので）直接添加法を優先する。
 - ・また、通気の際の温湿度条件を必ず記載する。（捕集時間又は捕集流速を調整し捕集率が最大となるように調整する。）
- c) 保存性の検討（常温、保冷）
- ・管理濃度の 1/10、2 倍の 2 濃度を各 3 サンプル作成（サンプル作成方法は a）と同様）し、0, 1, 3, 5 日保存（分析にかかるまでの日数を考慮）し、保存期間終了後分析を行い、保存性の確認を行う。脱着作業後に保存する場合は同様の検討を行う。（目的となる期間において 90%以上となることを目標とする。）
- （分析方法の検討）
- d) 検量線の直線性の検討
- ・5 濃度（管理濃度の 1/10~2 倍）の標準液を作成して分析を行い、検量線の直線性の検討を行う。
 - ・検量線の直線性については、相関係数(r)が以下の基準を満たすことが望ましい。
有機化合物： $r \geq 0.999$
金 属： $r \geq 0.99$
- e) 検出下限値及び定量下限値の検討
- ・管理濃度の 1/10 濃度値の標準液を 5 サンプル分析して標準偏差（SD）を算出し、検出下限値及び定量下限値を算出する。
 - ・検出下限値は標準偏差（SD）の 3 倍（3SD）、定量下限値は標準偏差（SD）の 10 倍（10SD）を基本とする。

B 結果概要

(1) カドミウム（管理濃度：0.05 mg/m³）

カドミウムの検討は、EPA の IO-3.1 及び IO-3.5 を参照してアレンジした方法により行った。捕集方法はろ過捕集方法とし、分析方法は酸分解 - 誘導結合プラズマ質量分析法（ICP-MS 法）で検討を行った。

検量線はカドミウム濃度 0~30ng/L の範囲で、 $r = 0.9999$ と良好な直線性が得られた。

捕集流量 11L/分（面速 19 cm/秒）、捕集時間 10 分間の捕集条件で、検出下限値は 0.00022mg/m³、定量下限値は 0.00072 mg/m³で、管理濃度の 1/10 以下となった。

管理濃度の 1/10 倍 (1/10E)、1 倍 (E)、10 倍 (10E) の 3 段階の濃度で、回収率は 90% 以上、変動係数は 10%以下となった。

保存性では、ろ紙サンプル、試料液ともに、1/10E、2E とも 7 日間まで回収率は 90% 以上、変動係数は 10%以下となった。

(2) 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により行った。捕集方法はろ過捕集方法とし、分析方法は酸分解 - 誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS法) で検討を行った。

検量線はバナジウム濃度 0~120µg/L の範囲で、 $r = 0.99997$ と良好な直線性が得られた。

捕集流量 10L/分 (面速 17.1 cm/秒)、捕集時間 10 分間の捕集条件で、検出下限値は 0.00007mg/m³、定量下限値は 0.00023 mg/m³で、管理濃度の 1/10 以下となった。

管理濃度の 1/10 倍 (1/10E)、1 倍 (E)、10 倍 (10E) の 3 段階の濃度で、回収率は 90% 以上、変動係数は 10%以下となった。

保存性では、ろ紙サンプル、試料液ともに、1/10E、2E とも 5 日間まで回収率は 90% 以上、変動係数は 10%以下となった。

(3) 鉛 (管理濃度 : 0.05 mg/m³)

鉛の検討は、EPAのIO-3.1及びIO-3.5を参照してアレンジした方法により行った。捕集方法はろ過捕集方法とし、分析方法は酸分解 - 誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS法) で検討を行った。

検量線は鉛濃度 4~80µg/L の範囲で、 $r = 0.9999$ と良好な直線性が得られた。

捕集流量 4.0L/分、捕集時間 10 分間の捕集条件で、検出下限値は 0.000139mg/m³、定量下限値は 0.000463 mg/m³となった。

管理濃度の 1/10 倍 (1/10E)、1 倍 (E)、10 倍 (10E) の 3 段階の濃度で、回収率は 90% 以上、変動係数は 10%以下となった。

保存性では、ろ紙サンプル、試料液ともに、1/10E、2E とも 5 日間まで回収率は 90% 以上、変動係数は 10%以下となった。

(4) ジクロロベンジジン (管理濃度なし)

ジクロロベンジジンの検討は、空气中的ジクロロベンジジンを硫酸含浸フィルターに 1.0L/min で 10 分間捕集し、前処理後、ヘプタフルオロ酪酸無水物 (HFAA) で誘導体化し、ガスクロマトグラフ (GC-ECD) で分析した。

ジクロロベンジジンは、管理濃度が設定されていないので、目標濃度として OSHA Method65 を参考に、0.0103 mg/m³を設定した。

捕集剤にジクロロベンジジンの標準溶液を目標濃度 (E[〃]) の 1/10 倍、1 倍、10 倍となるよう、直接添加した後、0.1L/min で 10 分間通気後 4°C で一晩保存したものを分析し、脱着率を求めた。

脱着率は、1/10E[〃] で 90%未満、他は 90%以上であった。変動係数は 1/10E[〃] 及び E[〃] で 10%を超えた。

捕集剤に標準溶液を添加して 1/10E[〃]、E[〃]、10E[〃] の 3 濃度を作成し 1.0L/min で 60 分間通気した時の回収率は、1/10E[〃] で 90%以下、変動係数 (CV) も 10%を大きく

超えた。他の2濃度は良好であった。

保存性は、捕集剤に標準溶液を添加して1/10E¹、2E¹の2濃度を作成して添加後、0.1L/minで10分間通気し、密封遮光して0~5日間保存した。1/10E¹では常温、冷蔵ともに0日でも90%を大きく割る状況で、2E¹では冷蔵では5日まで90%以上であるが、変動係数が3日以上で10%を超えている。

検量線は、5.15~103.0µg/Lの濃度範囲でr=0.999以上と良好な直線性を示した。検出下限値(3SD)は0.0000705 mg/m³、定量下限値(10SD)は0.000235 mg/m³と目標濃度(0.0103 mg/m³)の10分の1以下となった。

(5) アルファーナフチルアミン (管理濃度なし)

アルファーナフチルアミンの検討は、空気中のアルファーナフチルアミンを硫酸含浸フィルターに1.0L/minで10分間捕集し、前処理後、ヘプタフルオロ酪酸無水物(HFAA)で誘導体化し、ガスクロマトグラフ(GC-ECD)で分析した。

アルファーナフチルアミンは、管理濃度が設定されていないので、目標濃度としてOSHA Method93を参考に、0.0059 mg/m³を設定した。

捕集剤にアルファーナフチルアミンの標準溶液を目標濃度(E¹)の1/10倍、1倍、10倍となるよう、直接添加した後、0.1L/minで10分間通気後4℃で一晩保存したものを分析し、脱着率を求めた。

脱着率は、1/10E¹で各濃度で90%以上であったが、変動係数が1/10E¹で10%を大幅に超えた。

捕集剤に標準溶液を添加して1/10E¹、E¹、10E¹の3濃度を作成し1.0L/minで60分間通気した時の回収率は、1/10E¹、E¹で90%未満、変動係数(CV)もこれらの濃度で10%を大きく超えた。

保存性は、捕集剤に標準溶液を添加して1/10E¹、2E¹の2濃度を作成して添加後、0.1L/minで10分間通気し、密封遮光して0~5日間保存した。1/10E¹では常温、冷蔵ともに0日でも90%を割る状況で、2E¹でも1日後には90%未満となっている。変動係数も多く濃度・日数で10%を超えている。

検量線は、2.95~59.0µg/Lの濃度範囲でr=0.999以上と良好な直線性を示した。検出下限値(3SD)は0.0000426 mg/m³、定量下限値(10SD)は0.000142 mg/m³と目標濃度(0.0059 mg/m³)の10分の1以下となった。

(6) オルトートリジン (管理濃度なし)

オルトートリジンの検討は、空気中のオルトートリジンを硫酸含浸フィルターに1.0L/minで10分間捕集し、前処理後、ヘプタフルオロ酪酸無水物(HFAA)で誘導体化し、ガスクロマトグラフ(GC-ECD)で分析した。

オルトートリジンは、管理濃度が設定されていないので、目標濃度としてOSHA Method71を参考に、0.0087 mg/m³を設定した。

捕集剤にオルトートリジンの標準溶液を目標濃度(E¹)の1/10倍、1倍、10倍と

なるよう、直接添加した後、0.1 L/min で 10 分間通気後 4°C で一晩保存したものを分析し、脱着率を求めた。

脱着率は、各濃度で 90% 以上、変動係数も 10% 以下だった。

捕集剤に標準溶液を添加して $1/10E^{-1}$ 、 E^{-1} 、 $10E^{-1}$ の 3 濃度を作成し 1.0 L/min で 60 分間通気した時の回収率は、各濃度で 90% 以上、変動係数も 10% 以下だった。

保存性は、捕集剤に標準溶液を添加して $1/10E^{-1}$ 、 $2E^{-1}$ の 2 濃度を作成し、0.1 L/min で 10 分間通気し、密封遮光して 0~5 日間保存した。 $1/10E^{-1}$ では常温では 1 日以上では 90% 未満で変動係数も 10% 以上であるが、冷蔵では 5 日に至るまで保存率は 90% 以上、

変動係数は 10% 以下となっている。一方、 $2E^{-1}$ では常温、冷蔵ともに、5 日まで保存率 90% 以上、変動係数 10% 以下であった。

検量線は、4.35~87.0 $\mu\text{g/L}$ の濃度範囲で $r = 0.999$ 以上と良好な直線性を示した。

検出下限値(3SD)は 0.0000799 mg/m^3 、定量下限値(10SD)は 0.000266 mg/m^3 と目標濃度 (0.0087 mg/m^3) の 10 分の 1 以下となった。

表 5-2 調査対象物質の新しい測定手法の開発・確認結果の概要

物質名	試験対象の手法	試験結果概要	測定への適用
カドミウム	ろ過捕集 + ICP-MS	全ての基準を満足。	適用可
五酸化バナジウム	ろ過捕集 + ICP-MS	全ての基準を満足。	適用可
鉛	ろ過捕集 + ICP-MS	全ての基準を満足。	適用可
ジクロロベンジン	固体捕集 (硫酸含浸フィルター) + GC-ECD	基準割れが多い。	適用不可
アルファーナフチルアミン	固体捕集 (硫酸含浸フィルター) + GC-ECD	基準割れが多い。	適用不可
オルトトリジン	固体捕集 (硫酸含浸フィルター) + GC-ECD	保存性以外は条件を満足。保存性では常温保存は不適だが、冷蔵保存では 5 日も基準を満足。	試料を冷蔵保存すれば適用可

6 既に開発した新しい測定手法の現場での実証確認試験の実施

6. 1 目的

前年度までの本委託事業における検証により新しい測定手法としての開発要件をおおむね満足したものについてはまだ現場適用できるかについて評価がされていないため、様々な夾雑物、共存物質の存在する実際の測定現場での適用可能性について実証確認することにより新しい測定手法としての確立を目指すこととした。

6. 2 対象とする測定手法

平成 30 年度事業及び平成 31 年度事業において開発・確認を実施した新しい測定手法のうち、精度管理上の要件を満足したものを対象とすることとした。

6. 3 実証確認の実施方法

(1) 対象とする測定方法

表 6-1 の平成 30 年度事業及び表 6-2 の平成 31 年度事業における新しい測定手法の開発・確認結果の中で開発要件を満たしたもののうち 3 物質を選定しそれぞれ 2 現場について検証を行うこととした。

なお、選定された物質について開発・確認対象となる現場の確保の可否の問題等から、作業環境測定機関・事業場からの協力が得られないことも想定されるため、2 倍程度の母集団を選定して逐次実施に向けて着手することとした。

このようなことから、表 6-1 及び 6-2 のうちで「基準満足し適用可」とされているものは以下①～⑨のものであったが、これらのうちで（ ）書きで若干の問題点を付した⑦～⑨の 3 件を除く①～⑥の 6 件を母集団とした。

①塩素

②ベリリウム

③アクリルアミド

④コバルト

⑤ニッケル

⑥砒素

⑦シアン化物（作業環境測定機関の必置機器でない流れ分析装置を使用）

⑧ペンタクロルフェノール（事業場数が少ない）

⑨クロム酸、重クロム酸（前処理方法として通常の金属分析で使わない鉄共沈法を採用）

表6-1 平成30年度事業での開発・確認の結果概要

物質名	試験対象の手法	結果及び測定への適用	備考
塩素	液体捕集+PCP吸光度法	基準満足し適用可。原理は現行法と同じ。発色剤が違う。	
シアン化水素	固体捕集+吸光度法	保存性以外問題なく3日以内に分析なら適用可。	固体捕集が新規
シアン化物	流れ分析法(分析法のみ)	基準満足し適用可。	機器普及状況不明
ニトログリコール	固体捕集+HPLC-UV	保存性以外問題なく1日以内に分析なら適用可。	事業場数少(19)
弗化水素	イオンクロマトグラフ法(分析法のみ)	(現行法の追試的なもの)	
ベリリウム	ろ過捕集+ICP-MS	基準満足し適用可。	
ペンタクロロフェノール	固体捕集+HPLC-UV	基準満足し適用可。	事業場数少(27)
3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン	固体捕集(硫酸含浸フィルター)+GC-ECD	適用不可。	別ルートの開発で基準に導入済み

表6-2 平成31年度事業での開発・確認の結果概要

物質名	試験対象の手法	結果及び測定への適用	備考
ジアニシジン	固体捕集+GC-MS	1日以内に分析なら適用可。	事業場数少(31)
	固体捕集+HPLC-FL	適用不可。	
アクリルアミド	固体捕集+HPLC	基準満足し適用可。	
塩化ビニル	固体捕集(モレキュラーシーブ)+GC-FID	1日以内に分析なら適用可。	
	固体捕集(活性炭)+GC-FID	適用不可。	
クロム酸、重クロム酸	固体捕集(アルカリ含浸フィルター)+ICP-AES	基準満足し適用可。	
	固体捕集+ICP-MS	基準満足し適用可。	
コバルト	ろ過捕集+ICP-MS	基準満足し適用可。	
ニッケル	ろ過捕集+ICP-MS	基準満足し適用可。	
砒素	ろ過捕集+ICP-MS	基準満足し適用可。	

(2) 実施方法

①現場実証確認試験の現場の選定

作業環境測定機関に委託するものとし、まず、対象となる新しい測定手法の開発・確認の担当機関に現場実証確認試験を打診するとともに、平成 30 年度事業の全機関アンケートを基に該当物質の測定実績のある機関に打診を行い、1 物質当たり 2 現場で現場実証試験を行うため、逐次交渉し計 3 物質 6 現場を確保することとした。調整の結果、現場実証試験は、表 6-3「新しい測定手法の現場実証確認試験実施機関等」のとおり実施することとなった。

なお、対象の 3 物質のうち、アクリルアミドの現場実証試験については当初計画の 2 事業場のうち 1 事業場でアクリルアミドを用いる測定対象作業の予定がなくなったことと、そのことが判明した時期的な問題等から、アクリルアミドの現場実証試験は 1 事業場のみとなった。

表 6-3 新しい測定手法の現場実証確認試験実施機関等

物質名	実施機関	協力事業場
アクリルアミド	(一財) 上越環境科学センター	A 研究所
コバルト	(株) 東海分析化学研究所	B 機械工場
	(株) テトラス	C 金属製品工場
ニッケル	(株) 群馬分析センター	D 化学工場
	(株) テトラス	E 金属加工工場

②現場実証試験の具体的な進め方

検証の実施方法は、新しい測定手法と既存の測定手法とを並行して実施して比較検討することにより行うこととした。また、当該現場実証試験のための実施要領(別添資料No.4)を策定し、これを基に現場実証試験を担当する作業環境測定機関に実施してもらうこととした。

以下「実施要領」より抜粋

1. 現場実証確認試験の実施方法

(1)再現性試験

- 1) 新測定手法マニュアルに基づき、捕集材・捕集剤に既知量の標準物質を添加したものを作成する。(例) 管理濃度の 1/2 相当)
- 2) この作成試料を新測定手法マニュアルに基づき、前処理と分析を行い、回収率を求める。(上記 1) のとおり、濃度は 1 種でよい。)
- 3) 当該試験は現場適用試験前に確認する場合と現場適用試験後の現場試料分析操作時に併せて行う場合があるが、この結果を現場適用試験結果と併せて提出する。

4) このとき求められる回収率は開発時の必要条件と同様に±10パーセントを目途とする。

(2)現場適用試験

現場適用試験は、測定を実施する作業現場の気中有害物質濃度の推定範囲及びこの度の検証対象物質に対する従来法と新測定手法の試料採取方法と分析方法の関係により、次の6つの組み合わせが考えられる。(第1表参照)

既往の測定結果で一定の濃度が出ている現場においては、現行の定期測定に併せて新測定手法マニュアルに基づく測定を各測定点において行い、それぞれ比較対照する。

既往の測定結果がNDの現場においては、測定値による比較対照ができないため、新測定手法において標準添加法を実施し、その回収率により評価する。

なお、表中、すでに新法を採用している場合とは、原子吸光光度法の代わりにすでにICP-MS法により測定を実施している場合等を想定したものである。また、独自手法を採用している場合とは、当該機関が作業環境測定基準に示される測定方法と同等以上、かつ、作業環境評価基準に耐える精度を担保している方法で測定を実施している場合を想定した。これらの組み合わせ毎に実施方法(別紙1)を定めることとする。

第1表 今回の検証対象の対象物質に対する従来法と新たな手法(測定方法)の関係と作業場の気中濃度の組み合わせ

作業場の気中濃度	試料採取方法と分析方法の組み合わせ
ND	1) 試料採取方法が従来法と同じで分析方法は異なる
	2) いずれも従来法とは異なる
	3) すでに新法又は独自手法を採用している
一定濃度	4) 試料採取方法が従来法と同じで分析方法は異なる
	5) いずれも従来法とは異なる
	6) すでに新法又は独自手法を採用している

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

現場適用試験については、従来法(固体捕集とろ過捕集の組み合わせで LC-MS/MS 分析)の測定結果が、A 測定点 5 点と B 測定値含めて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の結果(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	<0.01	<0.01	0.047			
	②	<0.01	<0.01	0.047			
	③	<0.01	<0.01	0.045			
	④	<0.01	<0.01	0.050			
	⑤	<0.01	<0.01	0.047			
	⑥	<0.01	<0.01	0.046			
B測定	B	<0.01	<0.01	0.047			
幾何平均値		0.010	0.010	0.047			
幾何標準偏差		1.00	1.00	1.04			
第1評価値		0.030	0.030	0.14			
第2評価値		0.013	0.013	0.059			

No.	標準添加測定結果(mg/m ³)
サンプル①	0.047
サンプル②	0.047
サンプル③	0.045
サンプル④	0.050
サンプル⑤	0.047
サンプル⑥	0.046
標準偏差	0.0017
平均値	0.047
変動係数	0.036

以上より、アクリルアミドを対象として確認試験を実施した 1 つの屋内作業場で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 相当濃度のアクリルアミド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。

(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掲載の「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)	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/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。	
	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

7 作業環境測定機関が保有する分析機器に関するアンケート調査作業環境測定機関の保有する分析機器に関するアンケート調査結果について

7. 1 アンケート調査の目的と調査対象

今後の新たな測定手法の検討を行うに当たって、検討対象となる新たな測定手法で採用されている分析方法に一般の作業環境測定機関が対応できるか否かについても、当該測定手法の検討実施の可否の判断材料になること等から、昨年度の本委員会で検討した優先度の高い検討対象物質の種類等から、作業環境測定法施行規則別表第3号、第4号又は第5号の登録のある作業環境測定機関698を対象に、その保有している分析機器の設置状況を把握するためにアンケート調査を実施した。

当該アンケートの回収率は約55%程度であることから、当該設置状況等を以って、全ての3号、4号、5号登録のある作業環境測定機関に当たるものとは言い難いが、いずれにせよ、今後の新たな測定手法の検討を行うに当たっての選定等における基礎資料として有効に活用できるものとされた。

7. 2 アンケート実施結果概要

(1) 作業環境測定機関登録状況

アンケート回答のあった386機関の作業場の種類(3、4、5号)に係る登録号数の別を集計した結果、3、4、5号の登録を持つ作業環境測定機関が336機関(87.0%)と最も多かった。次に続いたのは3、5号の登録を持つ機関が31機関(8.0%)であったが、それ以降の号別登録状況は割合としては1%前後ずつという状況であった。

(2) 分析機器別の設置状況

アンケート調査票(別添資料No.5-2)の中であらかじめ3、4、5号登録のある作業環境測定機関であれば法令に基づき設置していると思われる分析機器とその他昨年度までの本事業の中で実施したアンケート回答から、設置している可能性の高い分析装置等を、主要な検出器等の別に21種挙げてそれぞれについて設置の有無と設置している場合の台数を調査した。

386機関の回答から、法令で設置が規定されている分析装置については、全ての回答機関が設置していると推測できる集計結果が得られており、かつ、調査した全ての同系統の分析装置について、設置台数の合計は回答機関数386を上回っており、分析装置の種類ごとに状況は異なるが、複数台同じ分析装置を設置している機関が相当数含まれていることが把握できた。

(3) 第3号登録機関の高速液体クロマトグラフ分析装置の設置状況

第3号登録機関にあつては作業環境測定法施行規則第五十四条第二号の規定に基づき厚生労働大臣の定める基準の改正時の経過措置の対象となる作業環境測定機関を除き高速液体クロマトグラフ分析装置の設置が義務付けられていることから、アンケート回答のうち

第3号登録のある機関の回答から当該装置の設置状況等を抜き出して集計した。

集計結果をみると上記(2)の集計結果からの推測と若干異なり、アンケート回答があった386機関のうち、3号登録を持つ作業環境測定機関は371機関であり、そのうち32機関(8.6%)は高速液体クロマトグラフ分析装置の設置がないものであった。しかし、法令で当該分析装置の設置に関しては無期限の経過措置が設けられており、設置規定が設けられる以前に3号登録された機関にあつては当該分析装置の設置がなくとも登録はそのままとされることとなっているため、これら32機関は経過措置に当たるものと推測された。このことから上記(2)で高速液体クロマトグラフ分析装置を設置している機関の合計が386機関を超えていたのは、複数のHPLCを所有している機関以外では、4、5号登録のみの機関のうちにも、法令で設置義務が掛からずとも、恐らく作業環境測定用途以外の目的で、高速液体クロマトグラフ分析装置を備えている機関があつたものと分かった。

(4) 第4号登録機関の誘導結合プラズマ発光分光分析装置(ICP-AES)及び誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP-MS)の設置状況

第4号登録機関にあつては作業環境測定法施行規則第五十四条第二号の規定に基づき厚生労働大臣の定める基準の改正時の経過措置の対象となる作業環境測定機関を除き誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP-MS)の設置が義務付けられていることと、同装置と誘導結合プラズマ発光分光分析装置(ICP-AES)は、作業環境測定基準の関係通達により、これら装置を用いた分析方法は原子吸光度法と同等以上の性能を有する分析方法とされていることから、アンケート回答のうち第4号登録のある機関の回答から両装置の設置状況等を抜き出して集計した。

集計結果を確認すると4号登録を持つ作業環境測定機関のうち誘導結合プラズマ発光分光分析装置(ICP-AES)または誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP-MS)を設置している機関は344機関であり、そのうち両方設置している機関は144機関(41.9%)、ICP-AESのみ設置が95機関(27.6%)、ICP-MSのみ設置が39機関(11.3%)、いずれも設置無しが66機関(19.2%)であった。

このことから、4号登録344機関のうち、現状の法令の規定により設置の義務付けがあるICP-MSを設置している機関は183機関(53.1%)であることがわかり、残りの機関は上記(3)高速液体クロマトグラフ分析装置同様に経過措置の対象と思われた。

(5) 第3、5号登録機関のガスクロマトグラフ分析装置(GC-MS)の設置状況

第3号及び第5号登録機関にあつては作業環境測定法施行規則第五十四条第二号の規定に基づき厚生労働大臣の定める基準によりガスクロマトグラフ分析装置の設置が義務付けられているが、測定対象物質の定量下限を担保するにあたって比較的有効と考えられるものとしてガスクロマトグラフ分析装置(GC-MS)の設置状況等についてアンケート回答のうち第3号、5号登録のある機関の回答から同装置の設置状況等を抜き出して集計した。

集計結果をみると3、5号登録を持つ作業環境測定機関380のうちガスクロマトグラフ分析装置(GC-MS)を設置している機関は293機関(77.1%)であり、設置無しが87機関(22.9%)であった。

このことから、現状の作業環境測定基準及び関係通達で分析方法においてガスクロマト

グラフ分析装置(GC-MS)によることと限定しているものは3号関係のホルムアルデヒドのみであるにも関わらず比較的測定精度の担保に優れた当該分析装置を備えている機関が少なくないことがわかった。

(6) その他の分析機器の設置状況

主たる調査対象の分析装置 21 種のうち、作業環境測定機関の必置機器以外の機器(前記の ICP-AES を除く。)の中では、イオン電極が 102 機関(26.4%)、オートアナライザー・流れ分析装置が 134 機関(34.7%)、蛍光エックス線分析装置が 99 機関(25.6%)と、ある程度普及しているものの全てとまではいえない状況がみられた。主たる調査対象の分析装置 21 種以外で設置している分析装置について問い合わせた結果、3、4、5号登録機関が法令に基づき設置している分析装置に関するものや補助的に使用されるもの等を「調査目的範囲内の機器」として、また、それ以外の3、4、5号登録以外に1号登録、2号の登録も併せ持つ機関が、主としてそれらに対応するための分析装置等として設置していると思われるものを「調査目的範囲外の機器」として整理した。

(7) その他分析機器や測定方法に関する意見

アンケート回答機関数は 386 機関であったが、自由記述として標題に係る意見を求めたところ 21 機関から回答が得られた。

大別すると次の意見に集約された。

- ①作業環境測定機関登録に必要な分析装置等は、委託を受けた際に当該登録に係る作業場の種類の全ての対象物質に対応できることが前提となっている。しかしながら、実際にはそのうち特定の物質の依頼しかないことが多いので測定可能な物質を限定するような、すなわち、機関側としては(日常的な分析依頼の範囲で)必要な分析装置等を備えれば機関登録できるように規定改正を希望する。
- ②法令で設置義務のある原子吸光光度計を用いる分析は、原子吸光光度計に代えて ICP-AES、ICP-MS で対応可能なので、原子吸光光度計を必置機器とせず選択できるように規定改正を希望する。
- ③金属分析において、吸光光度法は精度が低い、手順の煩雑さから不要と考える。
- ④作業環境測定基準で求められる同等以上の性能を有する方法については具体的に当該基準や作業環境測定ガイドブック等で示していただきたい。
- ⑤新たな測定手法(精度担保、環境に配慮した前処理法や簡素化したもの等)について作業環境測定ガイドブック等に速やかに反映してもらいたい。

以上

別添資料No.5-1 アンケート実施結果 参照

IV 総括

1 調査対象の12物質に係る作業環境測定手法の現状調査

平成30年度事業のアンケート調査結果を基に調査した結果、有機化合物はおおむね作業環境測定基準準拠で、金属類でも基本的には準拠ながら、すでに行政から「同等以上の方法」として示されているICP—AES又はICP-MSの採用と提案が相当数認められた。

平成30年度事業のアンケート調査を基に機関独自の「同等以上の方法」の採用について調査したが独自開発の手法に関する情報は得られなかった。

2 調査対象の12物質に係る作業環境測定手法についての文献調査

事務局と委員とで政府系機関の文献と学術論文に分けて文献調査を行った。

これらのうち、国内外の学術論文は特殊・高額機材を使うものが多く、検証、普及が困難であったことから、政府系機関の文献を中心に新しい測定手法の開発・確認に移行するものを選定した。

3 文献調査結果を踏まえた新しい測定手法の開発・確認の候補の絞り込み等

文献調査結果を受けて、調査対象の12物質中、6物質について新しい測定手法の開発・確認を行うこととした。

4 新しい測定手法の開発・確認の実施結果

上記3のとおり、調査対象のうち6物質について新しい測定手法の開発・確認を行い、結果については下表のとおりとなった。

物質名	試験対象の手法	結果及び測定への適用
カドミウム	ろ過捕集+ICP-MS	全ての基準を満足し適用可
五酸化バナジウム	ろ過捕集+ICP-MS	全ての基準を満足し適用可
鉛	ろ過捕集+ICP-MS	全ての基準を満足し適用可
ジクロロベンジジン	固体捕集(硫酸含浸フィルター)+GC-ECD	基準割れが多く適用不可
アルファーナフチルアミン	固体捕集(硫酸含浸フィルター)+GC-ECD	基準割れが多く適用不可
オルトトリジン	固体捕集(硫酸含浸フィルター)+GC-ECD	常温での保存性以外問題なく試料を冷蔵保存すれば適用可

5 既に開発した新しい測定手法に係る現場での実証確認試験の実施

平成 30 年度事業及び平成 31 年度事業において新しい測定手法の開発を行った 15 物質のうち、開発要件を満足した 9 物質の中から 3 物質を選び、現場での実証確認試験を実施した。

6 作業環境測定機関が保有する分析機器に関するアンケート調査

本事業における新しい測定手法の検討に当たり、使用する機器は特殊なものではなく作業環境測定機関に普遍的に存するものという条件があるため、作業環境測定法施行規則第 3 号、第 4 号又は第 5 号の登録を取得している作業環境測定機関を対象に、その保有する分析機器の現状についてアンケート調査を実施した。

7 まとめ

本事業は平成 30 年度から始まった事業で、本年度で 3 年目であるが、過去 2 年の経験と取得したデータを活用して実施することができた。

本年度事業は、従前の委託者が調査対象物質を指定する方式から受託者が調査対象物質を選択する方式に変更されたが、平成 31 年度事業の報告書中の本事業の今後の方向性に関する記述を基に緊急性が高いものを選択して実施した。

最大の事業項目である新しい測定手法の開発・確認については、毎年度、十分な試験期間の確保が課題となっていることを踏まえ、タイムスケジュールの前倒しによりできるだけ試験期間が確保できるようにし、結果として本年度は所定の期間内にすべての新しい測定手法の開発・確認を行うことができた。

その結果、調査対象の 12 物質のうち 6 物質の 6 手法について開発・確認を実施して、うち 3 物質 3 手法について基準を満足する結果が得られた。これらについては、さらに第三者による検証や現場適用を経て実用に供されることが望ましいと考える。

また、平成 30 年度事業及び平成 31 年度事業において新しい測定手法の開発を行い基準を満足したものの中から 3 物質を選び、現場での実証確認試験を実施した。

さらに、本事業における新しい測定手法の検討に当たり、成果物の普及性の判断材料とするため、作業環境測定機関が保有する分析機器の現状についてアンケート調査を実施した。これは、来年度以降の本事業の企画・運営の参考資料となると考えられる。

これらの検討結果を踏まえ本事業が今後さらに充実した成果につながるよう願ってやまない。

作業環境測定の手法に関する科学的知見収集のための

調査研究業務報告書別添資料

資料No.1 個別の新しい測定手法の開発・確認結果報告書

- 1-1 カドミウム
- 1-2 五酸化バナジウム
- 1-3 鉛
- 1-4 ジクロロベンジジン
- 1-5 アルファーナフチルアミン
- 1-6 オルトートリジン

資料No.2-1 調査対象の12物質に係る作業環境測定手法についての文献調査結果（政府系機関等）

資料No.2-2 調査対象の12物質に係る作業環境測定手法についての文献調査結果（学術論文）

資料No.3 既に開発した新しい測定手法の現場での実証確認試験結果報告書

- 3-1 アクリルアミド
- 3-2 コバルト①
- 3-3 コバルト②
- 3-4 ニッケル①
- 3-5 ニッケル②

資料No.4 新しい測定手法の現場実証確認試験実施要領

資料No.5-1 作業環境測定機関が保有する分析機器に関するアンケート調査結果

資料No.5-2 作業環境測定機関が保有する分析機器に関するアンケート調査票

資料No. 1 個別の新しい測定手法の開発・確認結果報告書

1 - 1 カドミウム

カドミウムの測定・分析手法に関する
検討結果報告書

調査機関：株式会社 群馬分析センター

目次

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

1. はじめに

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

表1 カドミウムの物理化学的性状及び許容濃度

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

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

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

2. 文献調査

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

3. 試薬及び器具

3-1. 試薬

カドミウム標準液(Cd 1000、関東化学株式会社)

濃硝酸(60%、金属分析用、関東化学株式会社)

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

3-2. 器具

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

4. 捕集方法及び試料用ろ紙の調製方法の条件

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

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

5. 試料液の調製方法の条件

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

6. 分析方法の条件

本報告におけるカドミウムの分析条件を表 2 に示す。

表 2 カドミウムの分析条件

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

7. 検量線

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

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

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

表 3 カドミウムの検量線の各濃度の標準偏差(SD)と変動係数(CV)

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

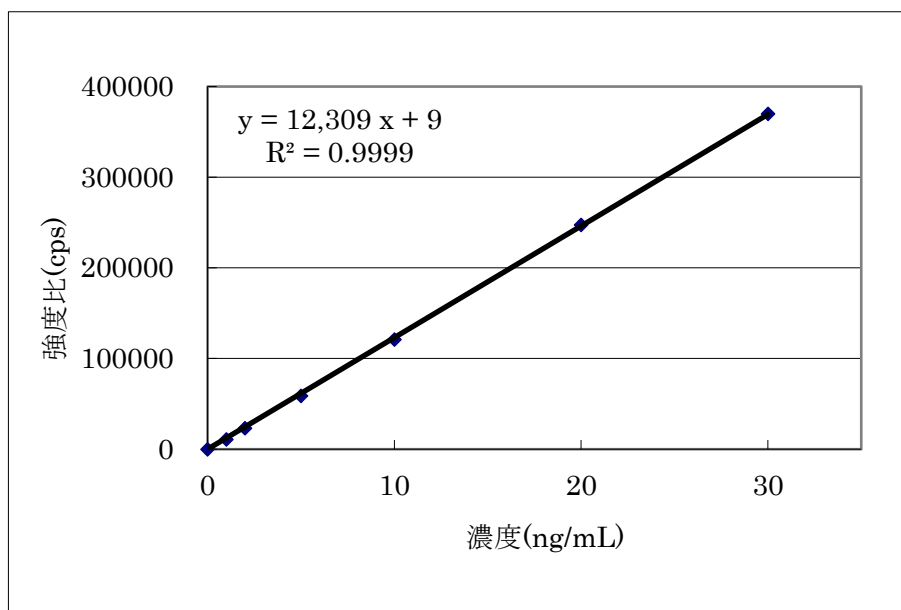


図 1 カドミウムの検量線

8. 定量下限値及び検出下限値

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

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

表 4 にカドミウムの定量下限値及び検出下限値を示す。

表 4 カドミウムの定量下限値及び検出下限値

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

9. ブランク試験

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

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

10. 脱着率

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

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

表 5 にカドミウムの脱着率を示す。

表 5 カドミウムの脱着率

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

11. 回収率

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

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

表 6 にカドミウムの回収率を示す。

表 6 カドミウムの回収率

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

1 2. 保存性

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

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

表7にカドミウムの保存性、図2にカドミウム保存日数と回収率と関係図を示す。

表7 カドミウムの保存性

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

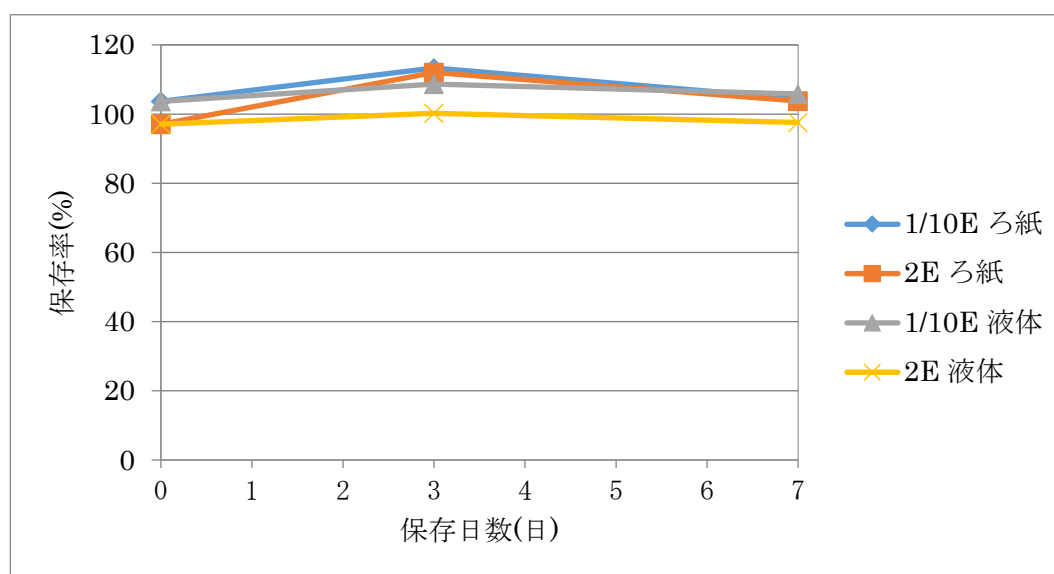


図2 カドミウムの保存日数と保存率と関係図

13. まとめ

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

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

14. 参考文献

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

(別紙)

カドミウム 測定分析法

原子記号：Cd 分子量：112.41 CAS No.7440-43-9

許容濃度等

管理濃度：0.05 mg/m³
 日本産業衛生学会： 0.05 mg/m³

ACGIH TLV-TWA： 0.01 mg/m³

物性等

比重：8.65 g/cm³
 沸点：765℃
 融点：321℃
 形状：固体

サンプリング

分析

ろ紙：グラスファイバーフィルター
 (φ47mm、ADVANTEC)
 ポンプ：ローボリウムエアサンプラー
 (SIP-32L、柴田科学株式会社)
 サンプリング流量：11 L/min
 サンプリング時間：10分(110 L)
 保存性： 7日間保存可能

試料液の調製：ろ紙に硝酸(60%)を10 mLを加え、180℃のホットプレートで30分間加熱した。放冷後、超純水で50mLに定容後、シリンジフィルターでろ過した。この溶液を10倍希釈する為に、1.5mL分取し、超純水を用いて15mLに定容した。試料液の硝酸濃度は1.2%。

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

0.55μgの場合： 102.51%
 5.5μgの場合： 100.16%
 55μgの場合： 103.37%

回収率(通気量110L)

0.55μgの場合： 103.10%
 5.5μgの場合： 103.97%
 55μgの場合： 98.06%

検出下限値(3SD)

0.0475 ng/mL
 採気量110 L時：0.00022 mg/m³

定量下限値(10SD)

0.1585 ng/mL
 採気量110 L時：0.00072 mg/m³

検量線：1～30 μg/mLの範囲で
 直線性が得られている

定量法：内部標準法
 内部標準物質：インジウム(In)

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

適用：作業環境測定

妨害：

参考文献

- 1) 厚生労働省, 職場安全サイト 安全データシート モデルSDS情報, カドミウム
- 2) EPA, Compendium Method IO-3.1, 1999.7
- 3) EPA, Compendium Method IO-3.5, 1999.7

1 - 2 五酸化バナジウム

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

株式会社 日立産機ドライブ・ソリューションズ

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 ₂ O ₅	
分子量	181.88	
物性	比重（密度）	3.4
	沸点	1750°C
	融点・凝固点	690°C（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 (Y1000、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°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

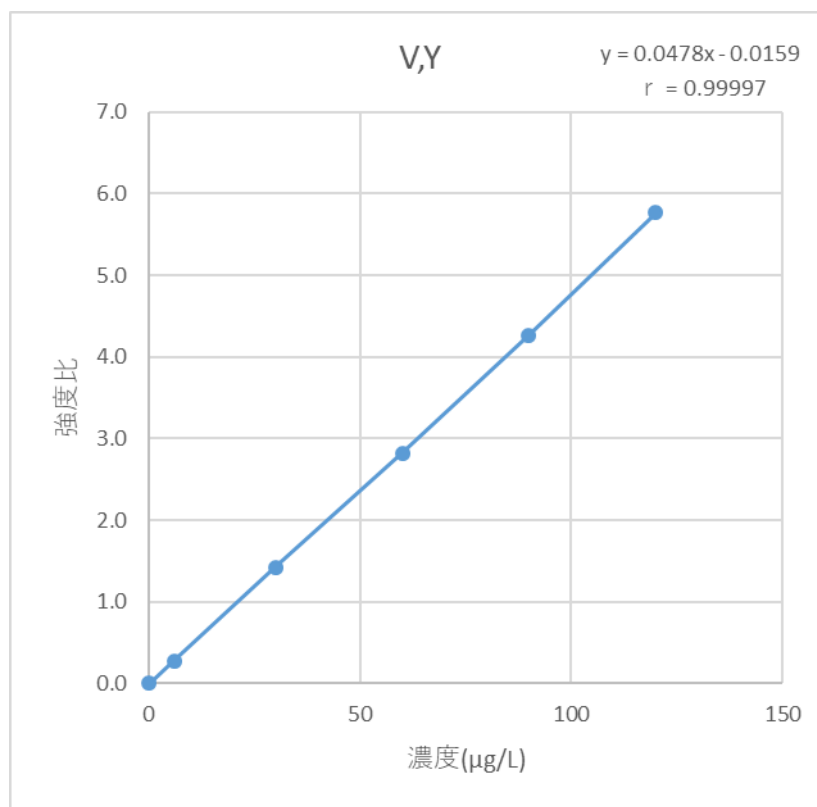


図1 バナジウムの検量線（縦軸は強度比）

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

本報告で使用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 0.66~0.77 $\mu\text{g/L}$ (管理濃度の 1.1~1.3%)、ろ紙 B で 0.83~0.88 $\mu\text{g/L}$ (管理濃度の 1.4~1.5%)、TF-98 で 0.42~0.45 $\mu\text{g/L}$ (管理濃度の 0.7~0.8%) 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 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。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 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 時間乾燥した後、クリーンブース内 (クラス 10000 程度) で、流速 10 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 10L/min（面速度 17cm/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

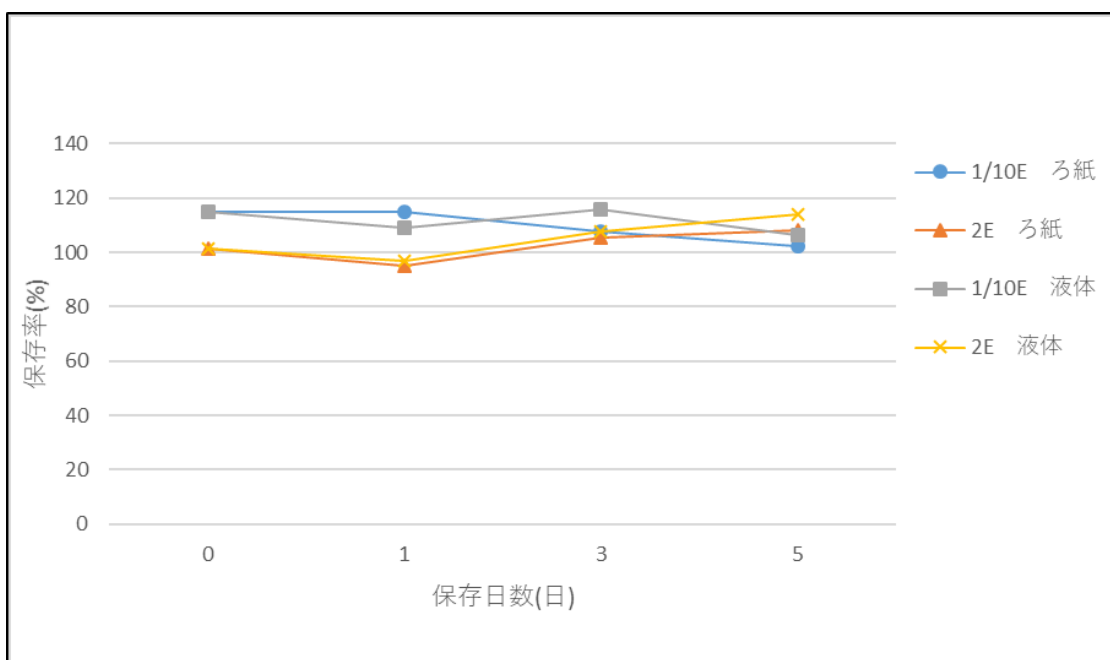


図2 保存日数と保存率の関係図

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 のガ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 μ 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/m³。定量下限値は 0.00023 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、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_2O_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°C 融点 ; 690°C 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 (φ47 mm、ADVANTEC GB-100R) ポンプ ; ローボリュームエアサンプラー (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 10mL を加え、 180°C 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 110mL/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 μg/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 μg の場合 ; 104.29% 3.0 μg の場合 ; 101.61% 30 μg の場合 ; 108.65% 回収率 (通気量 100L) 0.3 μg の場合 ; 108.29% 3.0 μg の場合 ; 103.15% 30 μg の場合 ; 105.07% 検出下限値 (LOD) ; 0.1366 μg/L 100L 採取の場合 ; 0.00007 mg/m ³ 定量下限値 (LOQ) ; 0.4555 μg/L 100L 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

1 - 3 鉛

鉛及びその化合物の測定・分析手法に関する
検討結果報告書

令和2年11月

一般財団法人 上越環境科学センター

目 次

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

1. はじめに

鉛の用途及び物理化学的性状を表 1 に示す¹⁾。

表 1 鉛の用途及び物理化学的性状

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

1) 安全データシート (厚生労働省 職場のあんぜんサイト) 引用

2. 検討概要

本検討では EPA Method I0-3.5 を参考として、捕集剤にはシリカろ紙、酸処理には 2.5M 硝酸、分析装置は ICP-MS を使用し、脱着率、回収率、保存性、検量線の直線性、検出下限値及び定量下限値の検討を行った。

2-1. 試薬

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

2-2. ろ紙及び器具

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

2-3. 試料採取条件

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

2-4. 試料調製 (酸処理)

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

2-5. 分析機器

表 2 に分析条件を示す。

表 2 ICP-MS 分析条件

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

3. 検討結果

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

3-1. ブランク試験

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

3-2. 脱着率

気中濃度(40 L 中)が約 0.005、0.05、0.5 mg/m³ (管理濃度の 1/10 から 10 倍)となるようろ紙に標準溶液を 0.2µg(10µg/mL を 20µL)、2µg(100µg/mL を 20µL)、20µg(1000µg/mL を 20µL)添加して乾燥し、一晩常温保存した試料 (各濃度 5 サンプル) の脱着率を確認した。結果を表 3 に示す。

表 3 脱着率

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

3-3. 回収率

脱着率試験と同様に、ろ紙に標準溶液を 0.2、2、20 μg 添加して室内空気（気温 $21\pm 0.5^\circ\text{C}$ 、湿度 $45\pm 2\%$ ）を 4.0 L/min で 10 分間通気した試料（各濃度 5 サンプル）を分析し、回収率を確認した。結果を表 4 に示す。

表 4 回収率

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

3-4. 保存性

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

表 5 保存性

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

*保存率は 0 日目を 100%とした。

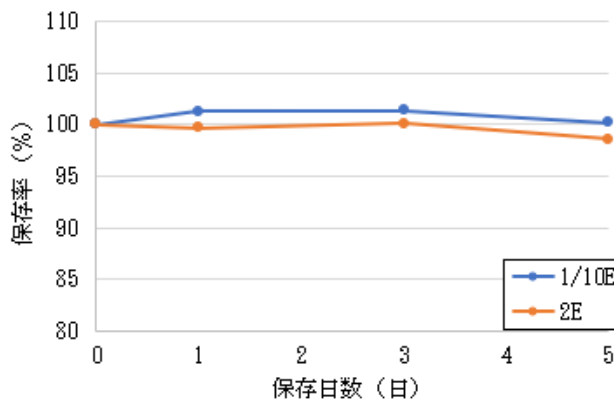


図 1 保存率

3-5. 検量線の直線性

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

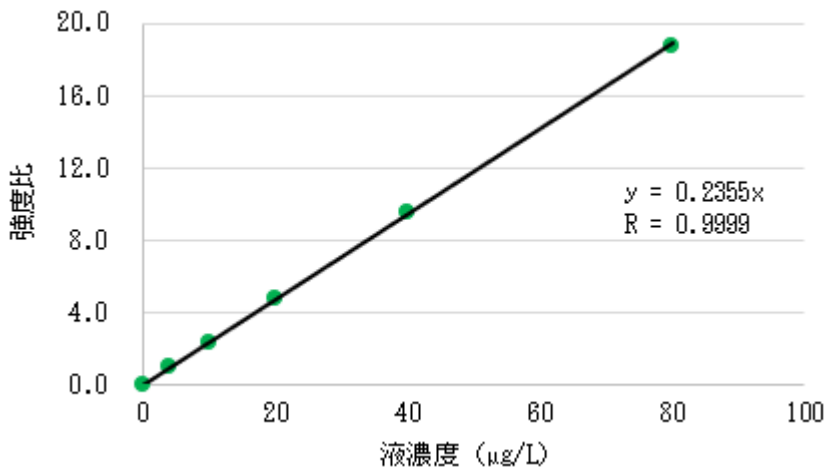


図 2 検量線

3-6. 検出下限値および定量下限値

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

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

表 6 検出下限値と定量下限値

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

表 7 検出下限値と定量下限値の気中濃度

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

3-7. その他

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

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

4. まとめ

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

1) 脱着率

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

2) 回収率

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

3) 保存性

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

4) 検量線の直線性

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

5) 検出下限値及び定量下限値

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

5. 添付資料

(別紙) 鉛及びその化合物 測定分析法

(別紙)

鉛及びその化合物 測定分析法

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

作成日 : 令和 2 年 11 月

1-4 ジクロルベンジジン

ジクロルベンジジンの測定・分析方法に関する検討結果報告書

一般社団法人 長野県労働基準協会連合会

目次

- 1 はじめに
- 2 分析方法
 - (1) 試薬
 - (2) 器具
 - (3) 捕集条件
 - (4) 分析条件及び手順
- 3 各結果
 - (1) 検量線
 - (2) 定量下限値及び検出下限値
 - (3) 破過試験
 - (4) 脱着率
 - (5) 回収率
 - (6) 保存性
- 4 まとめ
- 5 補足
(別紙)

1 はじめに

ジクロロベンジジン(以下 DCB)は,主に有機顔料,染料の原料として用いられる.近年,発癌性が指摘されている.

管理濃度等は設定されていないため,OSHA Method-65 を参考に目標濃度(E')として 0.0103 mg/m³ (0.001 ppm 相当)と設定し,分析方法の検討を行った.

CAS No. : 91-94-1

化学式 : C₁₂H₁₀Cl₂N₂

分子量 : 253.1

沸点 : 402 °C

融点 : 133 °C

形状 : 灰色～紫色の結晶

管理濃度 : 設定なし

許容濃度

日本産業衛生学会 : 設定なし

ACGIH : 設定なし

分析は,芳香族アミンの一種であるため,アミノ基の性質を利用し,硫酸含浸フィルターに捕集,アルカリ溶液で溶出,遊離させた後,トルエンで溶媒抽出を行う.その後誘導体化試薬を用いアシル化することでGC-ECD で定量を行う.

2 分析方法

2.(1) 試薬

- ・水 : JIS K 0557 に規定する A3 の水
- ・3,3'-Dichlorobenzidine : 富士フィルム和光純薬株式会社
- ・ヘプタフルオロ酪酸無水物(HFAA) : 東京化成工業株式会社
- ・1/10HFAA : HFAA をヘキサンを用いて 10 倍に希釈したもの
- ・トルエン : 残留農薬試験用 関東化学株式会社
- ・ヘキサン : 残留農薬試験用 キシダ化学株式会社
- ・水酸化ナトリウム : 特級 関東化学株式会社
- ・リン酸二水素カリウム : 特級 関東化学株式会社
- ・リン酸緩衝液 : リン酸二水素カリウム 136 g を 1 L の水に溶解し,水酸化ナトリウム水溶液を用いて pH 7 に調整したもの

2.(2) 器具

- ・ポンプ : MP-W5P 柴田科学株式会社
- ・捕集材 : 硫酸含浸フィルター(No.225-9004) SKC Inc
- ・GC-ECD : GC-2014 島津製作所

2.(3) 捕集条件

OSHA Method-65 では採気時間 100 min, 採気量 100 L (1.0 L/min) を推奨しているが, 本検討では作業環境測定に準じ採気時間 10 min, 採気量 10 L (1.0 L/min) にて $E' 0.0103 \text{ mg/m}^3$ が測定可能か検討を行った.

捕集材(硫酸含浸フィルター)には, トルエンで希釈調製した標準液を直接滴下し, 破過, 脱着率, 回収率, 保存性等の検討を行った.

2.(4) 分析条件及び手順

本検討における GC-ECD の分析条件を表 1, 分析フローを図 1, 及び定量計算を以下に示す.

表1 分析条件

装置	Shimadzu GC-2014
検出器	ECD
カラム	SPB-5 15.0 m × 0.32 mm, 0.1 μm
カラム温度	150 °C (3 min) · 20 °C/min · 210 °C (18 min) · 20 °C/min · 250 °C (5 min)
注入方法	スプリット 30:1
注入量	1 μL
注入口温度	250 °C
検出器温度	300 °C
キャリアガス	He: 2.0 mL/min

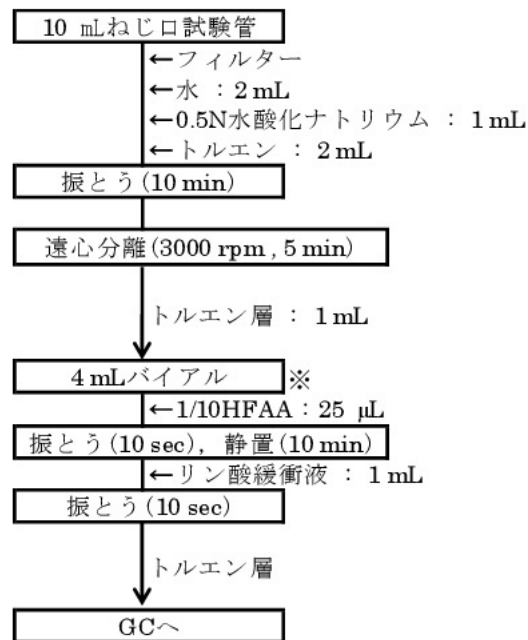


図1 分析フロー

定量計算

以下の計算式により, 試料空気中の DCB の濃度を算出した.

$$C_w \text{ (mg/m}^3\text{)} = \frac{A \times V}{V_s \times 1000}$$

C_w : 試料空気中の DCB の質量濃度 (mg/m³)

A : 分析用試料溶液中の DCB の質量濃度 (μg/L)

V : 抽出溶液量 = 2 (mL)

V_s : 試料空気採取量 = 10 (L)

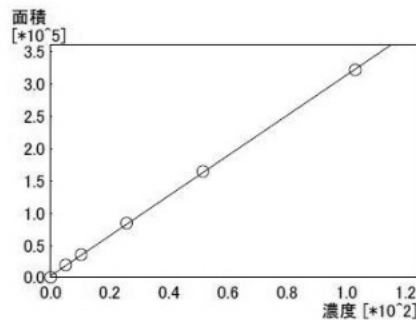
3 各結果

3.(1) 検量線

秤量した DCB をトルエンで溶解, 希釈し, 5 濃度 (5.15~103.0 μg/L) の標準液を作成後, 各 1 mL 分取し誘導体化 (図 1 分析フロー※ 以下) したものをを用いて直線性の確認を行った. その結果, 設定範囲において相関係数 (R) は 0.999 以上となり, 良好な直線性を示した (図 2).

```

ID#                : 2
化合物名          : 3,3'-Dichlorobenzidine
定量計算法        : 外部標準法
検量線式          : f(x)=3102.49*x+2796.97
相関係数(R)=0.9999019  寄与率(R^2)=0.9998038  残差平方和(RSS)=1.449481e+007
平均RF 2.791659e+003  RF標準偏差 1.386908e+003  RF相対標準偏差 49.680444
検量線の種類      : 直線
原点              : 通さない
重み付け法        : なし
検出器名          : ECD1
  
```



#	濃度(μg/L)	面積	計算濃度	正確さ%
1	0	0	0.0000	0.0
2	5.15	19403	5.3526	103.9
3	10.3	35139	10.4245	101.2
4	25.75	84056	26.1916	101.7
5	51.5	164224	52.0316	101.0
6	103	321116	102.6012	99.6

図 2 検量線

3.(2) 定量下限値及び検出下限値

標準液の最低濃度 (5.15 μg/L) をそれぞれ分取, 誘導体化したものを 5 サンプル分析し, 標準偏差 (SD) を算出した. その結果を用い, 標準偏差の 3 倍を検出下限値, 10 倍を定量下限値とした. その結果, 検出下限値 0.352 μg/L, 定量下限値 1.174 μg/L となった. 1.0 L/min で 10 分間捕集した場合の気中濃度はそれぞれ, 0.00007046 mg/m³, 0.0002349 mg/m³ となった. 結果を表 2 に示す.

表 2 検出下限値・定量下限値

	平均(Mean) N=5	標準偏差(SD)	検出下限値(3SD)	定量下限値(10SD)
溶液濃度(μg/L)	4.975	0.117	0.352	1.174
10L捕集時の気中濃度(mg/m ³)	0.0009950	0.00002349	0.00007046	0.0002349

3.(3) 破過試験

フィルターに DCB 10E'相当 (10300 μg/L : 100 μL) を直接滴下し, 1.0 L/min で 60 分間通気した 5 サンプルを作成し, 1 層目 (上層) と 2 層目 (下層) それぞれ分析を行った. その結果 2 層目から DCB は検出されず, 破過しないことが確認された. 結果を表 3 に示す.

表3 破過試験

添加量 (μg)	10L捕集時の気中濃度 (mg/m^3)	上層回収率 (%)	下層回収率 (%)
1.03(10E')	0.103	99.65	0.00

N=5

3.(4) 脱着率

フィルターに DCB 1/10E', 1.0E', 10E'相当 (103, 1030, 10300 $\mu\text{g}/\text{L}$: 100 μL) を直接滴下後 0.1 L/min で 10 分間通気後に密封遮光し, 4 °C で 1 晩保存したもの (各 5 サンプル) を用いて分析を行った. その結果, 脱着率が 1/10E' で 90 %未満, 変動係数 (CV) は 1/10E', 1.0E' で 10 %より大きくなるという結果となった. 結果を表 4 に示す.

表4 脱着率

添加量 (μg)	脱着率 (%)	CV (%)
0.0103 (1/10E')	80.50	13.60
0.103 (1.0E')	92.66	14.57
1.03 (10E')	101.56	5.84

N=5

3.(5) 回収率

フィルターに DCB 1/10E', 1.0E', 10E'相当 (103, 1030, 10300 $\mu\text{g}/\text{L}$: 100 μL) を直接滴下後 1.0 L/min で 60 分間通気 (温度 23.9 °C, 湿度 26 %) したもの (各 5 サンプル) を用いて分析を行った. その結果 1/10E' において回収率が 90 %未満, CV は 10 %より大きくなるという結果になった. 結果を表 5 に示す.

表5 回収率

添加量 (μg)	回収率 (%)	CV (%)
0.0103 (1/10E')	60.26	29.56
0.103 (1.0E')	99.58	3.55
1.03 (10E')	99.65	5.67

N=5

3.(6) 保存性

フィルターに DCB 1/10E', 2.0E'相当 (103, 2060 $\mu\text{g}/\text{L}$: 100 μL) を直接滴下後 0.1 L/min で 10 分間通気後に密封遮光し, 常温または冷蔵 (4 °C) で 0, 1, 3, 5 日保存したもの (各 3 サンプル) を用いて分析を行った. その結果, まず保存 0 日目において 1/10E' が保存率 90 %以上, CV 10 %以下を満たせなかった. それ以降も挙動にばらつきが大きく, 本濃度においては保存性に問題があると判断するのが妥当である. 結果を表 6, 7 及び図 3 に示す.

表6 保存性(常温)

添加量 (μg)	保存日数	保存率 (%)	CV (%)
0.0103 (1/10E')	0	69.61	18.28
	1	35.72	18.73
	3	43.08	60.52
	5	21.66	102.25
0.206 (2.0E')	0	104.72	0.10
	1	86.10	24.97
	3	99.51	3.17
	5	79.72	50.20

N=3

表7 保存性(冷蔵)

添加量 (μg)	保存日数	保存率 (%)	CV (%)
0.0103 (1/10E')	0	69.61	18.28
	1	98.25	5.03
	3	92.49	6.17
	5	77.67	36.07
0.206 (2.0E')	0	104.72	0.10
	1	98.09	0.62
	3	91.82	16.35
	5	93.00	21.03

N=3

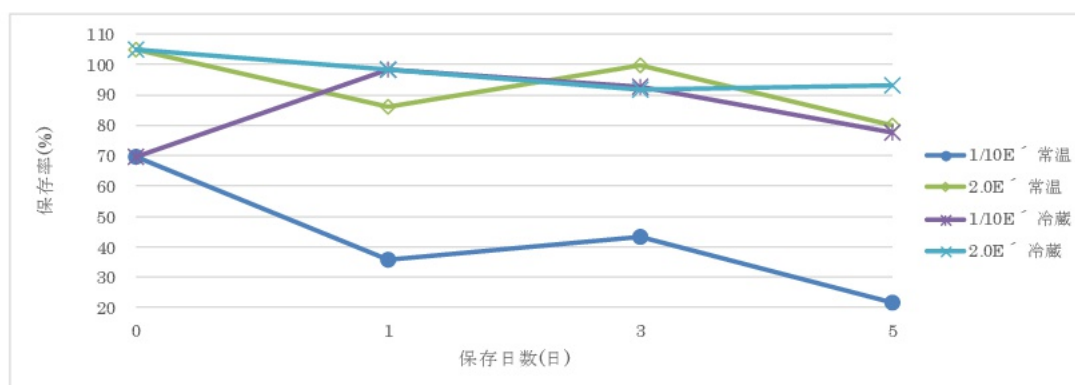


図3 保存日数と保存率との関係

4 まとめ

検討の結果,今回設定した濃度(E' 0.0103 mg/m³,採気量 10 L (0.1 L/min, 10 min))では,本分析方法を用いて空气中的 DCB を分析することが出来ないことが確認された。

検量線の R は 0.999 以上. 検出下限値及び定量下限値は,今回設定した E' 0.0103 mg/m³ を満たせた. しかしながら,脱着率は 1/10E', 1.0E', 回収率は 1/10E', 保存性は常温, 冷蔵保存ともに 1/10E', 2.0E' の各濃度において, 90 % 以上かつ CV 10 % 以下を満たすことができなかった。

一方で,濃度が高くなるに従って結果が良くなっていく傾向は伺える. 本検討では OSHA Method-65 の採気量 100 L に対し 10 L で同濃度を目標としたため,まずは,脱着率,回収率が 90 % 以上, CV 10 % 以下の条件を満たすために,濃度を 10 倍から順次高く設定し検討する必要がある. その上で,保存時の条件として,本検討の酸性条件下では DCB の分解も懸念されるため,アルカリ水溶液中での保存等含め再検討が必要な結果となった。

5 補足

- 本分析は DCB の他に、オルト-トリジン、アルファ-ナフチルアミンを同時に分析検討を行ったものである。DCB 以外の結果についてはそれぞれ別報告書となっている。
- GC-ECD で 3 成分同時に分析した際、DCB、オルト-トリジンの保持時間が近く、条件次第では単一ピークとなることがあった。複数成分が混在する試料を分析する際に目的成分以外のものを誤定量しないように注意が必要である。
- フィルターにトルエン溶液を滴下した際、0.1 L/min, 5 min では乾燥が不十分であったため、0.1 L/min, 10 min とした。
- GC-ECD の注入方法検討時、HFAA 由来と思われるピークが非常に大きく、定量に支障をきたす(特にスプリットレス注入時)事があったため、誘導体化時に使用する HFAA は希釈し OSHA 法の 1/10 量とした。なおトルエンに溶解しにくかったためヘキサンで希釈した。E'の 20 倍濃度のものを誘導体化後希釈したものと、希釈後に誘導体化したものを測定比較し、誘導体化試薬の不足がないことを確認した。
- GC-ECD の注入条件検討時、スプリットレス注入やスプリット比を下げ、カラム流入量を増やしシグナルを大きくすると、検出器の測定レンジ内にも関わらず直線性が悪化しダイナミックレンジが 10 倍程度となった。原因は不明である。結果として、スプリット比を 30:1 に決定することで、ダイナミックレンジ 20 倍を確保した。
- 分析を繰り返すと、ベースラインのノイズ増加、ベースの上昇、マイナスピークの発生等が現れ、ECD 検出器が汚染されることがわかったため、定期的に検出器のメンテナンスが必要であった。
また、汚れが少ないうちは、分析をするたびに感度が良くなる現象が見られた。ある程度になると安定はするが、場合によっては内部標準の検討も必要と思われる。
- OSHA Method-65 ではサンプリング後 10 時間以内に、フィルターを密閉容器中に水 2 mL を加えて保存するとのことであったが、フィルター単体で保存する場合と比較して優位性はなく、かえって保存性が悪くなる結果となった。

(別紙)

ジクロロベンジジン 測定分析方法

化学式 : $C_{12}H_{10}Cl_2N_2$		分子量 : 253.1		CAS No. : 91-94-1	
管理濃度 : 設定なし 許容濃度 日本産業衛生学会 : 設定なし ACGIH : 設定なし 目標濃度 E ¹ : 0.0103 mg/m ³ (0.001 ppm)			物性等 : 沸点 : 402 °C 融点 : 133 °C 形状 : 灰色～紫色の結晶		
サンプリング			分析		
捕集剤 : 硫酸含浸フィルター SKC Inc (No.225-9004) ポンプ : MP-W5P 柴田科学株式会社 サンプリング流量 : 1.0 L/min サンプリング時間 : 10分 (10L) 保存性 : 不可 ブランク : 検出されない			分析方法 : ガスクロマトグラフ分析法 測定機器 : GC-2014 Shimadzu 検出器 : ECD カラム : SPB-5 15.0 m × 0.32 mm, 0.1 μm カラム温度 : 150 °C (3 min) · 20 °C/min · 210 °C (18 min) · 20 °C/min · 250 °C (5 min) 注入方法 : スプリット 30:1 注入量 : 1 μL 注入口温度 : 250 °C 検出器温度 : 300 °C キャリアガス : He : 2.0 mL/min 検量線 : 5.15~103.0 μg/Lの範囲で直線 定量法 : 絶対検量線法		
結果					
検出下限 : 0.352 μg/L 定量下限 : 1.174 μg/L 10L捕集時の 定量下限 : 0.0002349 mg/m ³ 脱着率 (%) :			CV (%) :		
80.50 %			13.60 % 1/10E ¹		
92.66 %			14.57 % 1.0E ¹		
101.56 %			5.84 % 10E ¹		
回収率 (%) :			CV (%) :		
60.26 %			29.56 % 1/10E ¹		
99.58 %			3.55 % 1.0E ¹		
99.65 %			5.67 % 10E ¹		
保存性(常温) (%) :			CV (%) :		
69.61 %			18.28 % 0日 1/10E ¹		
35.72 %			18.73 % 1日 1/10E ¹		
43.08 %			60.52 % 3日 1/10E ¹		
21.66 %			102.25 % 5日 1/10E ¹		
104.72 %			0.10 % 0日 2.0E ¹		
86.10 %			24.97 % 1日 2.0E ¹		
99.51 %			3.17 % 3日 2.0E ¹		
79.72 %			50.20 % 5日 2.0E ¹		
保存性(冷蔵) (%) :			CV (%) :		
69.61 %			18.28 % 0日 1/10E ¹		
98.25 %			5.03 % 1日 1/10E ¹		
92.49 %			6.17 % 3日 1/10E ¹		
77.67 %			36.07 % 5日 1/10E ¹		
104.72 %			0.10 % 0日 2.0E ¹		
98.09 %			0.62 % 1日 2.0E ¹		
91.82 %			16.35 % 3日 2.0E ¹		
93.00 %			21.03 % 5日 2.0E ¹		
適用 : 作業環境測定					
妨害 : その他の芳香族アミン					

1 - 5 アルファーナフチルアミン

アルファ-ナフチルアミンの測定・分析方法に関する検討結果報告書

一般社団法人 長野県労働基準協会連合会

目次

- 1 はじめに
- 2 分析方法
 - (1) 試薬
 - (2) 器具
 - (3) 捕集条件
 - (4) 分析条件及び手順
- 3 各結果
 - (1) 検量線
 - (2) 定量下限値及び検出下限値
 - (3) 破過試験
 - (4) 脱着率
 - (5) 回収率
 - (6) 保存性
- 4 まとめ
- 5 補足
(別紙)

1 はじめに

アルファ-ナフチルアミンは、主にアゾ染料・媒染剤・ゴム薬・殺虫剤の製造で用いられる。純粋なアルファ-ナフチルアミンの有害性は低く、主に不純物として含まれるベータ-ナフチルアミンに発癌性があるとされている。しかしながら各国はアルファ-ナフチルアミンに発癌性があるものとして規制を行っている。

管理濃度は設定されていないが、許容濃度のみ ACGIH により設定されている。本検討においては OSHA Method-93 を参考に目標濃度(E¹)として 0.0059 mg/m³ (0.001 ppm 相当)と設定し、分析方法の検討を行った。

CAS No. : 134-32-7

化学式 : C₁₀H₉N

分子量 : 143.2

沸点 : 301 °C

融点 : 50 °C

比重 : 1.0228

形状 : 無色-白色結晶粉末又は針状体, 空気, 光, 水分にばく露すると赤色になる。

管理濃度 : 設定なし

許容濃度

日本産業衛生学会 : 設定なし

ACGIH : TLV-TWA 75 ppm

TLV-STEL 110 ppm

分析は、芳香族アミンの一種であるため、アミノ基の性質を利用し、硫酸含浸フィルターに捕集、アルカリ溶液で溶出、遊離させた後、トルエンで溶媒抽出を行う。その後誘導体化試薬を用いアシル化することで GC-ECD で定量を行う。

2 分析方法

2.(1) 試薬

- ・水 : JIS K 0557 に規定する A3 の水
- ・1-ナフチルアミン : 東京化成工業株式会社
- ・ヘプタフルオロ酪酸無水物(HFAA) : 東京化成工業株式会社
- ・1/10HFAA : HFAA をヘキサンを用いて 10 倍に希釈したもの
- ・トルエン : 残留農薬試験用 関東化学株式会社
- ・ヘキサン : 残留農薬試験用 キシダ化学株式会社
- ・水酸化ナトリウム : 特級 関東化学株式会社
- ・リン酸二水素カリウム : 特級 関東化学株式会社

- ・リン酸緩衝液：リン酸二水素カリウム 136 g を 1 L の水に溶解し、水酸化ナトリウム水溶液を用いて pH 7 に調整したもの

2.(2) 器具

- ・ポンプ：MP-W5P 柴田科学株式会社
- ・捕集材：硫酸含浸フィルター(No.225-9004) SKC Inc
- ・GC-ECD：GC-2014 島津製作所

2.(3) 捕集条件

OSHA Method-93 では採気時間 100 min, 採気量 100 L (1.0 L/min) を推奨しているが、本検討では作業環境測定に準じ採気時間 10 min, 採気量 10 L (1.0 L/min) にて E' 0.0059 mg/m³ が測定可能か検討を行った。

捕集材(硫酸含浸フィルター)には、トルエンで希釈調製した標準液を直接滴下し、破過, 脱着率, 回収率, 保存性等の検討を行った。

2.(4) 分析条件及び手順

本検討における GC-ECD の分析条件を表 1, 分析フローを図 1, 及び定量計算を以下に示す。

表1 分析条件

装置	Shimadzu GC-2014
検出器	ECD
カラム	SPB-5 15.0 m × 0.32 mm, 0.1 μm
カラム温度	150 °C (3 min) · 20 °C/min · 210 °C (18 min) · 20 °C/min · 250 °C (5 min)
注入方法	スプリット 30:1
注入量	1 μL
注入口温度	250 °C
検出器温度	300 °C
キャリアガス	He: 2.0 mL/min

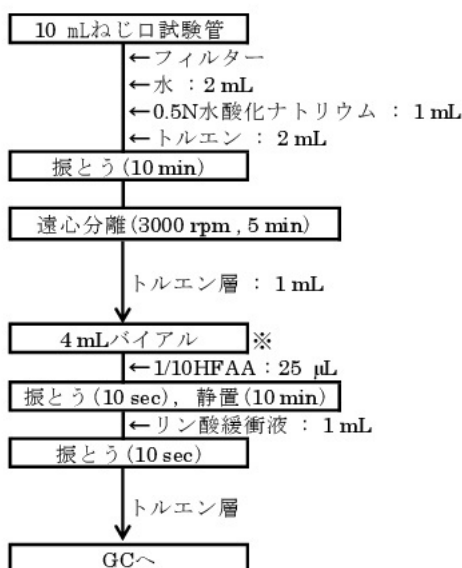


図1 分析フロー

定量計算

以下の計算式により、試料空气中的アルファ-ナフチルアミンの濃度を算出した。

$$C_w \text{ (mg/m}^3\text{)} = \frac{A \times V}{V_s \times 1000}$$

C_w : 試料空气中的アルファ-ナフチルアミンの質量濃度 (mg/m³)

A : 分析用試料溶液中のアルファ-ナフチルアミンの質量濃度 (μg/L)

V : 抽出溶液量 = 2 (mL)

V_s : 試料空気採取量 = 10 (L)

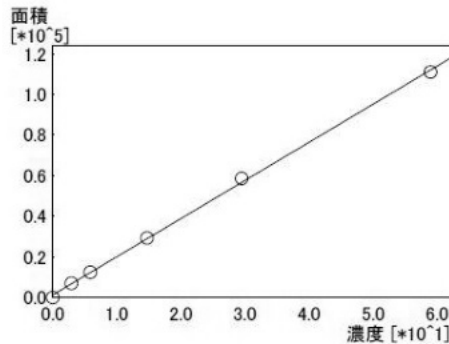
3 各結果

3.1) 検量線

秤量したアルファ-ナフチルアミンをトルエンで溶解、希釈し、5 濃度 (2.95~59.0 μg/L) の標準液を作成後、各 1 mL 分取し誘導体化(図 1 分析フロー※ 以下)したものをを用いて直線性の確認を行った。その結果、設定範囲において相関係数(R)は 0.999 以上となり、良好な直線性を示した(図 2)。

```

ID#                : 1
化合物名          : α-Naphthylamine
定量計算法        : 外部標準法
検量線式          : f(x)=1876.26*x+1394.36
相関係数(R)=0.9995986  寄与率(R^2)=0.9991974  残差平方和(RSS)=7.119731e+006
平均RF 1.729225e+003  RF標準偏差 8.649367e+002  RF相対標準偏差 50.018762
検量線の種類      : 直線
原点              : 通さない
重み付け法        : なし
検出器名          : ECD1
    
```



#	濃度(μg/L)	面積	計算濃度	正確さ%
1	0	0	0.0000	0.0
2	2.95	7051	3.0147	102.2
3	5.9	12503	5.9206	100.3
4	14.75	29417	14.9351	101.3
5	29.5	58712	30.5486	103.6
6	59	111013	58.4241	99.0

図 2 検量線

3.2) 定量下限値及び検出下限値

標準液の最低濃度 (2.95 μg/L) をそれぞれ分取、誘導体化したものを 5 サンプル分析し、標準偏差(SD)を算出した。その結果を用い、標準偏差の 3 倍を検出下限値、10 倍を定量下限値とした。その結果、検出下限値 0.213 μg/L、定量下限値 0.711 μg/L となった。1.0 L/min で 10 分間捕集した場合の気中濃度はそれぞれ、0.00004263 mg/m³、0.0001421 mg/m³となった。結果を表 2 に示す。

	平均(Mean) N=5	標準偏差(SD)	検出下限値(3SD)	定量下限値(10SD)
溶液濃度(μg/L)	2.906	0.071	0.213	0.711
10L捕集時の気中濃度(mg/m ³)	0.0005812	0.00001421	0.00004263	0.0001421

3.(3) 破過試験

フィルターにアルファ-ナフチルアミン 10E'相当 (5900 μg/L : 100 μL) を直接滴下し, 1.0 L/min で 60 分間通気した 5 サンプルを作成し, 1 層目(上層)と 2 層目(下層)それぞれ分析を行った. その結果, 2 層目からアルファ-ナフチルアミンは検出されず, 破過しないことが確認された. 結果を表 3 に示す.

添加量(μg)	10L捕集時の気中濃度(mg/m ³)	上層回収率(%)	下層回収率(%)
0.59(10E')	0.059	105.06	0.00

N=5

3.(4) 脱着率

フィルターにアルファ-ナフチルアミン 1/10E', 1.0E', 10E'相当 (59, 590, 5900 μg/L : 100 μL) を直接滴下後 0.1 L/min で 10 分間通気後に密封遮光し, 4 °C で 1 晩保存したもの(各 5 サンプル)を用いて分析を行った. その結果, 1/10E'において変動係数(CV)が 10 %より大きくなるといった結果となった. 結果を表 4 に示す.

添加量(μg)	脱着率(%)	CV(%)
0.0059 (1/10E')	91.00	40.46
0.059 (1.0E')	101.67	8.89
0.59 (10E')	97.55	4.94

N=5

3.(5) 回収率

フィルターにアルファ-ナフチルアミン 1/10E', 1.0E', 10E'相当 (59, 590, 5900 μg/L : 100 μL) を直接滴下後 1.0 L/min で 60 分間通気(温度 23.9 °C, 湿度 26 %)したもの(各 5 サンプル)を用いて分析を行った. その結果 1/10E', 1.0E'において回収率が 90 %未満, CV は 10 %より大きくなるといった結果となった. 結果を表 5 に示す.

添加量(μg)	回収率(%)	CV(%)
0.0059 (1/10E')	85.36	60.65
0.059 (1.0E')	65.86	19.75
0.59 (10E')	105.06	5.93

N=5

3.(6) 保存性

フィルターにアルファ-ナフチルアミン 1/10E', 2.0E'相当 (59, 1180 μg/L : 100 μL) を直接滴下後 0.1 L/min で 10 分間通気後に密封遮光し, 常温または冷蔵(4 °C)で 0, 1, 3, 5 日保存したもの(各 3 サンプル)を用いて分析を行った. その結果, 1/10E'では, 全てにおいて保存率 90 %未

満, CVは10%より大きい結果となり,本検討での目標濃度においては保存出来ないと判断するのが妥当である.結果を表6,7及び図3に示す.

表6 保存性(常温)

添加量 (μg)	保存日数	保存率 (%)	CV (%)
0.0059 (1/10E')	0	86.12	24.54
	1	68.53	43.87
	3	72.93	47.10
	5	47.40	68.79
0.118 (2.0E')	0	98.80	0.73
	1	66.93	12.39
	3	44.48	6.60
	5	50.86	60.96

N=3

表7 保存性(冷蔵)

添加量 (μg)	保存日数	保存率 (%)	CV (%)
0.0059 (1/10E')	0	86.12	24.54
	1	70.85	12.92
	3	36.19	44.87
	5	72.43	39.40
0.118 (2.0E')	0	98.80	0.73
	1	83.54	2.76
	3	83.39	23.81
	5	82.81	13.30

N=3

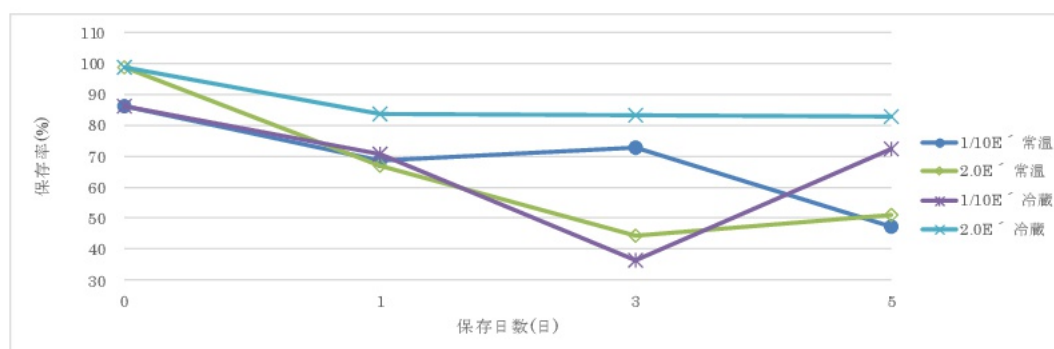


図3 保存日数と保存率との関係

4 まとめ

検討の結果,今回設定した濃度(E' 0.0059 mg/m³,採気量 10 L (0.1 L/min, 10 min))では,本分析方法を用いて空気中のアルファ-ナフチルアミンを分析することが出来ないことが確認された.

検量線のRは0.999以上.検出下限値及び定量下限値は,今回設定したE' 0.0059 mg/m³を満たせた.しかしながら,脱着率は1/10E',回収率は1/10E',1.0E',保存性は常温,冷蔵保存ともに1/10E',2.0E'の各濃度においては,90%以上かつCV 10%以下を満たす事ができなかった.

分析条件をどのように設定すればよいか,単純に目標濃度を高く設定すれば分析可能であるかどうかという点も含め現段階では判断が難しいが,本検討ではOSHA Method・93の採気量100 Lに対し10 Lで同濃度を目標としているため,まずは,脱着率,回収率が90%以上, CV 10%以下の条件を満たすために,濃度を10倍から順次高く設定し検討する必要がある.その上で,保存時

の条件として、本検討の酸性条件下ではアルファ-ナフチルアミンの分解も懸念されるため、アルカリ水溶液中での保存等含め再検討が必要な結果となった。

5 補足

- 本分析はアルファ-ナフチルアミンの他に、ジクロロベンジジン、オルト-トリジンを同時に分析検討を行ったものである。アルファ-ナフチルアミン以外の結果についてはそれぞれ別報告書となっている。
- フィルターにトルエン溶液を滴下した際、0.1 L/min, 5 min では乾燥が不十分であったため、0.1 L/min, 10 min とした。
- GC-ECD の注入方法検討時、HFAA 由来と思われるピークが非常に大きく定量に支障をきたす(特にスプリットレス注入時)事があったため、誘導体化時に使用する HFAA は希釈し OSHA 法の 1/10 量とした。なおトルエンに溶解しにくかったためヘキサンで希釈した。E'の 20 倍濃度のものを誘導体化後希釈したものと、希釈後に誘導体化したものを測定比較し、誘導体化試薬の不足がないことを確認した。
- GC-ECD の注入条件検討時、スプリットレス注入やスプリット比を下げ、カラム流入量を増やしシグナルを大きくすると、検出器の測定レンジ内にも関わらず直線性が悪化しダイナミックレンジが 10 倍程度となった。原因は不明である。結果として、スプリット比を 30:1 に決定することで、ダイナミックレンジ 20 倍を確保した。
- 分析を繰り返すと、ベースラインのノイズ増加、ベースの上昇、マイナスピークの発生等が現れ、ECD 検出器が汚染されることがわかったため、定期的に検出器のメンテナンスが必要であった。
また、汚れが少ないうちは、分析をするたびに感度が良くなる現象が見られた。ある程度になると安定はするが、場合によっては内部標準の検討も必要と思われる。
- OSHA Method-93 ではサンプリング後 10 時間以内に、フィルターを密閉容器中に水 2 mL を加えて保存するとのことであったが、フィルター単体で保存する場合と比較して優位性はなく、かえって保存性が悪くなる結果となった。

(別紙)

アルファ-ナフチルアミン 測定分析方法

化学式 : $C_{10}H_9N$	分子量 : 143.2	CAS No. : 134-32-7
管理濃度 : 設定なし 許容濃度 日本産業衛生学会 : 設定なし ACGIH : TLV-TWA 75ppm TLV-STEL 110ppm 目標濃度 E' : 0.0059 mg/m ³ (0.001 ppm)	物性等 : 沸点 : 301 °C 融点 : 50 °C 比重 : 1.0228 形状 : 無色-白色結晶粉末又は針状体、空気、光、水分にばく露すると赤色になる。	
サンプリング	分析	
捕集剤 : 硫酸含浸フィルター SKC Inc (No.225-9004) ポンプ : MP-W5P 柴田科学株式会社 サンプリング流量 : 1.0 L/min サンプリング時間 : 10分 (10L) 保存性 : 不可 ブランク : 検出されない	分析方法 : ガスクロマトグラフ分析法 測定機器 : GC-2014 Shimadzu 検出器 : ECD カラム : SPB-5 15.0 m × 0.32 mm, 0.1 μm カラム温度 : 150 °C (3 min) · 20 °C/min · 210 °C (18 min) · 20 °C/min · 250 °C (5 min) 注入方法 : スプリット 30:1 注入量 : 1 μL 注入口温度 : 250 °C 検出器温度 : 300 °C キャリアガス : He : 2.0 mL/min 検量線 : 2.95~59.0 μg/Lの範囲で直線 定量法 : 絶対検量線法	
結果		
検出下限 : 0.213 μg/L 定量下限 : 0.711 μg/L 10L捕集時の 定量下限 : 0.0001421 mg/m ³ 脱着率 (%) : CV (%) : 91.00 % 40.46 % 1/10E' 101.67 % 8.89 % 1.0E' 97.55 % 4.94 % 10E' 回収率 (%) : CV (%) : 85.36 % 60.65 % 1/10E' 65.86 % 19.75 % 1.0E' 105.06 % 5.93 % 10E' 保存性(常温) (%) : CV (%) : 86.12 % 24.54 % 0日 1/10E' 68.53 % 43.87 % 1日 1/10E' 72.93 % 47.10 % 3日 1/10E' 47.40 % 68.79 % 5日 1/10E' 98.80 % 0.73 % 0日 2.0E' 66.93 % 12.39 % 1日 2.0E' 44.48 % 6.60 % 3日 2.0E' 50.86 % 60.96 % 5日 2.0E' 保存性(冷蔵) (%) : CV (%) : 86.12 % 24.54 % 0日 1/10E' 70.85 % 12.92 % 1日 1/10E' 36.19 % 44.87 % 3日 1/10E' 72.43 % 39.40 % 5日 1/10E' 98.80 % 0.73 % 0日 2.0E' 83.54 % 2.76 % 1日 2.0E' 83.39 % 23.81 % 3日 2.0E' 82.81 % 13.30 % 5日 2.0E'		
適用 : 作業環境測定		
妨害 : その他の芳香族アミン		

1-6 オルトトリジン

オルト-トリジンの測定・分析方法に関する検討結果報告書

一般社団法人 長野県労働基準協会連合会

目次

- 1 はじめに
- 2 分析方法
 - (1) 試薬
 - (2) 器具
 - (3) 捕集条件
 - (4) 分析条件及び手順
- 3 各結果
 - (1) 検量線
 - (2) 定量下限値及び検出下限値
 - (3) 破過試験
 - (4) 脱着率
 - (5) 回収率
 - (6) 保存性
- 4 まとめ
- 5 補足
(別紙)

1 はじめに

オルト-トリジン[®]は、主に有機顔料、染料の原料として用いられるほか、水道水中の塩素の検出試薬としても用いられてきた。近年、発癌性が指摘されている。

管理濃度等は設定されていないため、OSHA Method-71 を参考に目標濃度 (E') として 0.0087 mg/m³ (0.001 ppm 相当) と設定し、分析方法の検討を行った。

CAS No. : 119-93-7

化学式 : C₁₄H₁₆N₂

分子量 : 212.3

沸点 : 200 °C

融点 : 129~131 °C

比重 : 1.0

形状 : 無色結晶又は赤色～茶色の薄片

管理濃度 : 設定なし

許容濃度

日本産業衛生学会 : 設定なし

ACGIH : 設定なし

分析は、芳香族アミンの一種であるため、アミノ基の性質を利用し、硫酸含浸フィルターに捕集、アルカリ溶液で溶出、遊離させた後、トルエンで溶媒抽出を行う。その後誘導体化試薬を用いアシル化することで GC-ECD で定量を行う。

2 分析方法

2.(1) 試薬

- ・水 : JIS K 0557 に規定する A3 の水
- ・o-トリジン : 東京化成工業株式会社
- ・ヘプタフルオロ酪酸無水物 (HFAA) : 東京化成工業株式会社
- ・1/10HFAA : HFAA をヘキサンをを用いて 10 倍に希釈したもの
- ・トルエン : 残留農薬試験用 関東化学株式会社
- ・ヘキサン : 残留農薬試験用 キシダ化学株式会社
- ・水酸化ナトリウム : 特級 関東化学株式会社
- ・リン酸二水素カリウム : 特級 関東化学株式会社
- ・リン酸緩衝液 : リン酸二水素カリウム 136 g を 1 L の水に溶解し、水酸化ナトリウム水溶液を用いて pH 7 に調整したもの

2.(2) 器具

- ・ポンプ : MP-W5P 柴田科学株式会社
- ・捕集材 : 硫酸含浸フィルター (No.225-9004) SKC Inc
- ・GC-ECD : GC-2014 島津製作所

2.(3) 捕集条件

OSHA Method-71 では採気時間 100 min, 採気量 100 L (1.0 L/min) を推奨しているが, 本検討では作業環境測定に準じ採気時間 10 min, 採気量 10 L (1.0 L/min) にて E' 0.0087 mg/m³ が測定可能か検討を行った.

捕集材(硫酸含浸フィルター)には, トルエンで希釈調製した標準液を直接滴下し, 仕様に準じた条件にて破過, 脱着率, 回収率, 保存性等の検討を行った.

2.(4) 分析条件及び手順

本検討における GC-ECD の分析条件を表 1, 分析フローを図 1, 及び定量計算を以下に示す.

表1 分析条件

装置	Shimadzu GC-2014
検出器	ECD
カラム	SPB-5 15.0 m × 0.32 mm, 0.1 μm
カラム温度	150 °C (3 min) · 20 °C/min · 210 °C (18 min) · 20 °C/min · 250 °C (5 min)
注入方法	スプリット 30:1
注入量	1 μL
注入口温度	250 °C
検出器温度	300 °C
キャリアガス	He: 2.0 mL/min

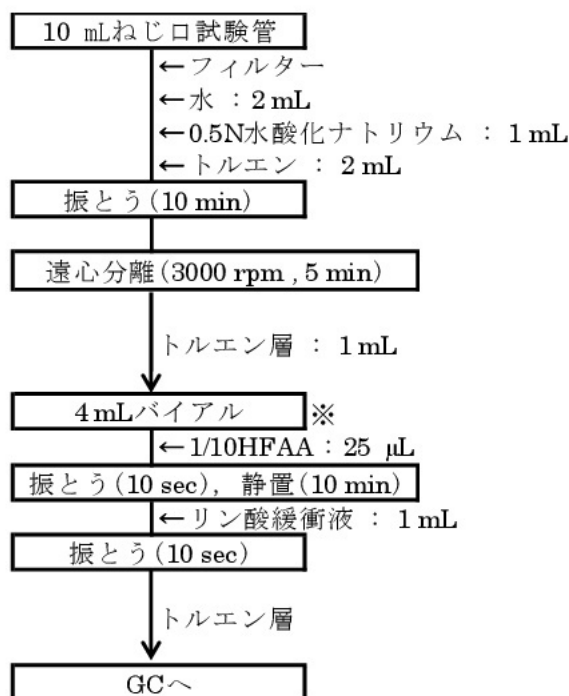


図1 分析フロー

定量計算

以下の計算式により、試料空気中のオルト-トリジンの濃度を算出した。

$$C_w \text{ (mg/m}^3\text{)} = \frac{A \times V}{V_s \times 1000}$$

C_w : 試料空気中のオルト-トリジンの質量濃度 (mg/m³)

A : 分析用試料溶液中のオルト-トリジンの質量濃度 (μg/L)

V : 抽出溶液量 = 2 (mL)

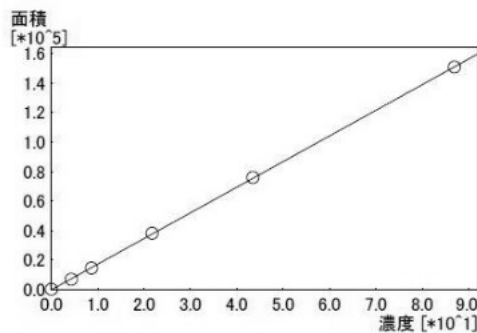
V_s : 試料空気採取量 = 10 (L)

3 各結果

3. (1) 検量線

秤量したオルト-トリジンをトルエンで溶解、希釈し、5 濃度(4.35~87.0 μg/L)の標準液を作成後、各 1 mL 分取し誘導体化(図 1 分析フロー※ 以下)したものをを用いて直線性の確認を行った。その結果、設定範囲において相関係数(R)は0.999以上となり、良好な直線性を示した(図 2)。

ID# : 3
 化合物名 : O-Tolidine
 定量計算法 : 外部標準法
 検量線式 : f(x)=1739.17*x-202.775
 相関係数(R)=0.9999701 寄与率(R²)=0.9999402 残差平方和(RSS)=9.902704e+005
 平均RF 1.415182e+003 RF標準偏差 6.958638e+002 RF相対標準偏差 49.171337
 検量線の種類 : 直線
 原点 : 通さない
 重み付け法 : なし
 検出器名 : ECD1



#	濃度(μg/L)	面積	計算濃度	正確さ%
1	0	0	0.0000	0.0
2	4.35	6947	4.1108	94.5
3	8.7	14470	8.4368	97.0
4	21.75	38094	22.0201	101.2
5	43.5	75955	43.7899	100.7
6	87	150802	86.8258	99.8

図 2 検量線

3. (2) 定量下限値及び検出下限値

標準液の最低濃度(4.35 μg/L)をそれぞれ分取、誘導体化したものを 5 サンプル分析し、標準偏差(SD)を算出した。その結果を用い、標準偏差の 3 倍を検出下限値、10 倍を定量下限値とした。その結果、検出下限値 0.399 μg/L、定量下限値 1.332 μg/L となった。1.0 L/min で 10 分間捕集した場合の気中濃度はそれぞれ、0.00007989 mg/m³、0.0002663 mg/m³となった。結果を表 2 に示す。

	平均(Mean) N=5	標準偏差(SD)	検出下限値(3SD)	定量下限値(10SD)
溶液濃度(μg/L)	4.451	0.133	0.399	1.332
10L捕集時の気中濃度(mg/m ³)	0.0008902	0.00002663	0.00007989	0.0002663

3.(3) 破過試験

フィルターにオルト-トリジン 10E'相当(8700 µg/L : 100 µL)を直接滴下し, 1.0 L/min で 60 分間通気した 5 サンプルを作成し, 1 層目(上層)と 2 層目(下層)をそれぞれ分析を行った. その結果, 2 層目からオルト-トリジンは検出されず, 破過しないことが確認された. 結果を表 3 に示す.

添加量 (µg)	10L捕集時の気中濃度 (mg/m ³)	上層回収率 (%)	下層回収率 (%)
0.87 (10E')	0.087	100.28	0.00

N=5

3.(4) 脱着率

フィルターにオルト-トリジン 1/10E', 1.0E', 10E'相当(87, 870, 8700 µg/L : 100µL)を直接滴下後 0.1 L/min で 10 分間通気後に密封遮光し, 4 °C で 1 晩保存したもの(各 5 サンプル)を用いて分析を行った. その結果各濃度において脱着率は 90 %以上, 変動係数(CV)は 10 %以下となった. 結果を表 4 に示す.

添加量 (µg)	脱着率 (%)	CV (%)
0.0087 (1/10E')	98.31	3.37
0.087 (1.0E')	104.76	1.17
0.87 (10E')	103.62	3.69

N=5

3.(5) 回収率

フィルターにオルト-トリジン 1/10E', 1.0E', 10E'相当(87, 870, 8700 µg/L : 100µL)を直接滴下後 1.0 L/min で 60 分間通気(温度 23.9 °C, 湿度 26 %)したもの(各 5 サンプル)を用いて分析を行った. その結果各濃度において回収率は 90 %以上, CV は 10 %以下となった. 結果を表 5 に示す.

添加量 (µg)	回収率 (%)	CV (%)
0.0087 (1/10E')	104.95	2.12
0.087 (1.0E')	97.22	5.26
0.87 (10E')	100.29	7.74

N=5

3.(6) 保存性

フィルターにオルト-トリジン 1/10E', 2.0E'相当(87, 1740 µg/L : 100 µL)を直接滴下後 0.1 L/min で 10 分間通気後に密封遮光し, 常温または冷蔵(4 °C)で 0, 1, 3, 5 日保存したもの(各 3 サンプル)を用いて分析を行った. その結果, 常温保存では, 1/10E'が 1, 3, 5 日において保存率 90 %未満, CV は 10 %より大きい結果となったが, 冷蔵保存においては, 全てのサンプルで回収率 90 %以上, CV は 10 %以下となった. 結果を表 6, 7 及び図 3 に示す.

表6 保存性(常温)

添加量 (μg)	保存日数	保存率 (%)	CV (%)
0.0087 (1/10E')	0	105.49	7.09
	1	62.25	16.23
	3	81.57	11.09
	5	51.96	87.07
0.174 (2.0E')	0	103.33	0.01
	1	95.80	3.11
	3	103.90	3.75
	5	103.98	4.62

N=3

表7 保存性(冷蔵)

添加量 (μg)	保存日数	保存率 (%)	CV (%)
0.0087 (1/10E')	0	105.49	7.09
	1	91.13	5.49
	3	99.75	5.73
	5	99.02	5.32
0.174 (2.0E')	0	103.33	0.01
	1	98.21	1.08
	3	103.50	1.21
	5	103.05	4.12

N=3

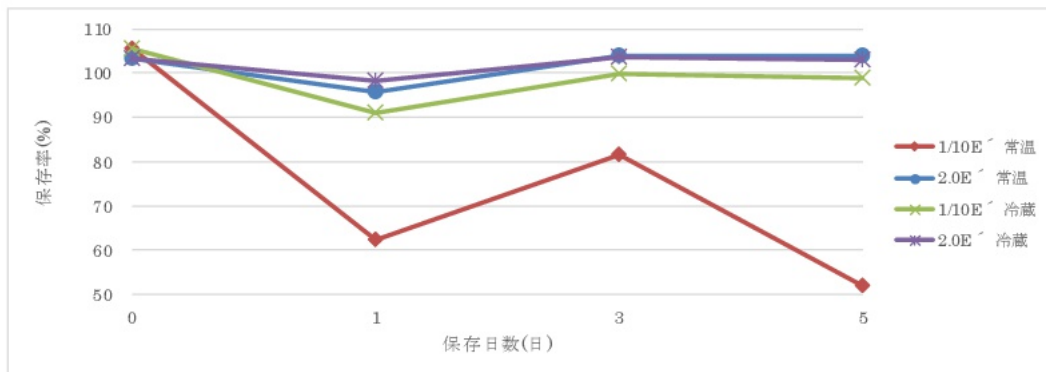


図3 保存日数と保存率との関係

4 まとめ

検討の結果, 本分析方法を用いて空気中のオルト-トリジンを E' 0.0087 mg/m³ (採気量 10 L (0.1 L/min, 10 min)) で E' の 1/10~2 倍濃度まで分析可能であり, 冷蔵保存で 5 日間の保存安定性も確認された。

検量線の R は 0.999 以上. 検出下限値および定量下限値は, 今回設定した E' 0.0087 mg/m³ を満足した, また脱着率, 回収率ともに各濃度 (1/10E', 1.0E', 10E') において 90 % 以上かつ CV 10 % 以下を満たした. 保存性は, 冷蔵保存することで 1/10E', 2.0E' とともに 90 % 以上かつ CV 10 % 以下を満たす事ができた。

5 補足

- 本分析はオルト-トリジンの他に、ジクロロベンジジン、アルファ-ナフチルアミンを同時に分析検討を行ったものである。オルト-トリジン以外の結果についてはそれぞれ別報告書となっている。
- GC-ECD で 3 成分同時に分析した際、オルト-トリジン、ジクロロベンジジンの保持時間が近く、条件次第では単一ピークとなることがあった。複数成分が混在する試料を分析する際に目的成分以外のものを誤定量しないように注意が必要である。
- フィルターにトルエン溶液を滴下した際、0.1 L/min, 5 min では乾燥が不十分であったため、0.1 L/min, 10 min とした。
- GC-ECD の注入方法検討時、HFAA 由来と思われるピークが非常に大きく定量に支障をきたす(特にスプリットレス注入時)事があったため、誘導体化時に使用する HFAA は希釈し OSHA 法の 1/10 量とした。なおトルエンに溶解しにくかったためヘキサンで希釈した。E'の 20 倍濃度のものを誘導体化後希釈したものと、希釈後に誘導体化したものを測定比較し、誘導体化試薬の不足がないことを確認した。
- GC-ECD の注入条件検討時、スプリットレス注入やスプリット比を下げ、カラム流入量を増やしシグナルを大きくすると、検出器の測定レンジ内にも関わらず直線性が悪化しダイナミックレンジが 10 倍程度となった。原因は不明である。結果として、スプリット比を 30:1 に決定することで、ダイナミックレンジ 20 倍を確保した。
- 分析を繰り返すと、ベースラインのノイズ増加、ベースの上昇、マイナスピークの発生等が現れ、ECD 検出器が汚染されることがわかったため、定期的に検出器のメンテナンスが必要であった。
また、汚れが少ないうちは、分析をするたびに感度が良くなる現象が見られた。ある程度になると安定はするが、場合によっては内部標準の検討も必要と思われる。
- OSHA Method-71 ではサンプリング後 10 時間以内に、フィルターを密閉容器中に水 2 mL を加えて保存するとのことであったが、フィルター単体で保存する場合と比較して優位性はなく、かえって保存性が悪くなる結果となった。

(別紙)

オルト-トリジン 測定分析方法

化学式 : $C_{14}H_{16}N_2$	分子量 : 212.3	CAS No. : 119-93-7
管理濃度 : 設定なし 許容濃度 日本産業衛生学会 : 設定なし ACGIH : 設定なし 目標濃度 E' : 0.0087 mg/m ³ (0.001 ppm)	物性等 : 比重 : 1.0 沸点 : 200 °C 融点 : 129~131 °C 形状 : 無色結晶又は赤色~茶色の薄片	
サンプルング 捕集剤 : 硫酸合浸フィルター SKC Inc (No.225-9004) ポンプ : MP-W5P 柴田科学株式会社 サンプルング流量 : 1.0 L/min サンプルング時間 : 10分 (10 L) 保存性 : 冷蔵 (4 °C) で5日間は安定 ブランク : 検出されない	分析 分析方法 : ガスクロマトグラフ分析法 測定機器 : GC-2014 Shimadzu 検出器 : ECD カラム : SPB-5 15.0 m × 0.32 mm, 0.1 μm カラム温度 : 150 °C (3 min) · 20 °C/min · 210 °C (18 min) · 20 °C/min · 250 °C (5 min) 注入方法 : スプリット 30:1 注入量 : 1 μL 注入口温度 : 250 °C 検出器温度 : 300 °C キャリアガス : He : 2.0 mL/min 検量線 : 4.35~87.0 μg/Lの範囲で直線 定量法 : 絶対検量線法	
結果 検出下限 : 0.399 μg/L 定量下限 : 1.332 μg/L 10L捕集時の 定量下限 : 0.0002663 mg/m ³ 脱着率 (%) : 98.31 % CV (%) : 3.37 % 1/10E' 104.76 % 1.17 % 1.0E' 103.62 % 3.69 % 10E' 回収率 (%) : 104.95 % 2.12 % 1/10E' 97.22 % 5.26 % 1.0E' 100.29 % 7.74 % 10E' 保存性(常温) (%) : 105.49 % 7.09 % 0日 1/10E' 62.25 % 16.23 % 1日 1/10E' 81.57 % 11.09 % 3日 1/10E' 51.96 % 87.07 % 5日 1/10E' 103.33 % 0.01 % 0日 2.0E' 95.80 % 3.11 % 1日 2.0E' 103.90 % 3.75 % 3日 2.0E' 103.98 % 4.62 % 5日 2.0E' 保存性(冷蔵) (%) : 105.49 % 7.09 % 0日 1/10E' 91.13 % 5.49 % 1日 1/10E' 99.75 % 5.73 % 3日 1/10E' 99.02 % 5.32 % 5日 1/10E' 103.33 % 0.01 % 0日 2.0E' 98.21 % 1.08 % 1日 2.0E' 103.50 % 1.21 % 3日 2.0E' 103.05 % 4.12 % 5日 2.0E'		
適用 : 作業環境測定		
妨害 : その他の芳香族アミン		

資料No.2－1 調査対象の12物質に係る作業環境測定手法についての文献調査
結果（政府系機関等）

資料No.2-1 調査対象の12物質に係る作業環境測定手法についての文献調査結果（政府系機関等）
 カドミウム及びその化合物「管理濃度：0.05mg/m³（Cdとして）」

文献名	サンプリング	捕集剤	分析方法	測定方法の概要	測定範囲	備考
①NIOSH Method：7302	ろ過捕集方法	混合セルロースエ ステルメンブラン フィルター	ICP-AES	1～4 L/min でサンプリ ングし、硝酸：水 (1:1) で灰化し、硝酸 で調製後、ICP-AES で 分析する。	検出下限 0.1 µg/sample	金属同時分析
②NIOSH Method：7304	ろ過捕集方法	ポリ塩化ビニルフ ィルター (PVC)	ICP-AES	1～4 L/min でサンプリ ングし、硝酸で灰化 し、精製水で調製後、 ICP-AES で分析する。	検出下限 0.2 µg/sample	金属同時分析
③NIOSH Method：7306	ろ過捕集方法	混合セルロースエ ステルメンブラン フィルター	ICP-AES	1～4 L/min でサンプリ ングし、塩酸・硝酸で 灰化し、硝酸で調製 後、ICP-AES で分析す る。	0.0004～10 mg/m ³ (500 L) 検出下限 0.0052µg/sample	金属同時分析
④OSHA Method no.： ID-206	ろ過捕集方法	混合セルロースエ ステルメンブラン フィルター	ICP-AES	2 L/min でサンプリング し、塩酸、硝酸で灰化 し、塩酸・硝酸溶液に 溶解し、ICP-AES で分 析する。	定量下限 0.51 µg/sample	金属同時分析
⑤OSHA Method no.： D-125G	ろ過捕集方法	混合セルロースエ ステルメンブラン フィルター	ICAP-AES	2 L/min でサンプリング し、硝酸、硫酸、過酸 化水素で灰化し、塩酸 に溶解し、ICP-AES で 分析する。	定量下限 0.47µg/sample	金属同時分析

文献名	サンプリング	捕集剤	分析方法	測定方法の概要	測定範囲	備考
⑥OSHA Method no. : 1006	ろ過捕集方法	混合セルロースエ ステル (MCE) メ ンブランフィルタ ー	ICP-MS	2 L/min でサンプリング し、硝酸・、過酸化水 素、過塩素酸で灰化 し、塩酸で溶解後、 ICP-MS で分析する。	定量下限 0.013 µg/m ³ (480 L)	金属同時分析
⑦HSE	ろ過捕集方法	混合セルロースエ ステメンブランフ ィルター	蛍光 X 線法 (XRFS)	捕集粒子中の金属を XRFS で分析する。	定量検出下限 0.02~4 µg	金属同時分析
⑧DFG Order no. : ZH 1/120.54E	ろ過捕集方法	セルロースエステ ルメンブランフイ ルター	黒鉛炉原子吸 光光度法 (GFAAS)	3.5 L/min でサンプリ ングし、混酸 (硝酸・塩 酸) で溶解し、GFAAS で分析する。	定量下限 2.1 µg/m ³ (420L)	
⑨EPA METHOD IO-3.3	ろ過捕集方法	テフロンフィルタ ー (TRF 分析用)	蛍光 X 線法 (XRFS)	捕集粒子中の金属を XRFS で分析する。	定量下限 6.62 ng/m ³	大気中の浮遊粒 子状物質の分析
⑩EPA METHOD IO-3.4	ろ過捕集方法	フィルター (TSP サンプリャー)	ICP-AES	捕集粒子中の金属を熱 酸抽出又はマイクロ波 抽出して、ICP-AES で 分析する。	定量下限 1.1ng/m ³	大気中の浮遊粒 子状物質の分析
⑪EPA METHOD IO-3.5	ろ過捕集方法	フィルター (TSP サンプリャー)	ICP-MS	捕集粒子中の金属を熱 酸抽出又はマイクロ波 抽出して、ICP-MS で 分析する。	定量下限 0.02 ng/m ³	大気中の浮遊粒 子状物質の分析

文献名	サンプリング	捕集剤	分析方法	測定方法の概要	測定範囲	備考
⑫EPA METHOD IO-3.6	ろ過捕集方法	ポリカーボネート トラックエッジ (PCTE)フィルタ 又はテフロンフイ ルター	プロトン誘起 X線法 (PIXE)	捕集粒子中の金属を PIXEで分析する。	定量下限 201.62 ng/m ³	大気中の浮遊粒 子状物質の分析
⑬環境省 有害大 気汚染物質等測定 方法マニュアル	ろ過捕集方法	フッ素樹脂フィル タ又は石英繊維フ ィルタ	ICP-AES ICP-MS	10~30L/min(LV)の流量 で1~2週間、0.7~1.5 m ³ /minの流量で24~48 時間(HV)サンプリン グし、フィルタを酸 (フッ化水素酸、硝 酸、過塩素酸)で灰化 し、水を加えて溶液と する。この溶液をICP- AES又はICP-MSで分 析する。	検量線作成時の標準 偏差(S)から、定量下 限值10Sを求める。	多元素同時測定 方法

文献名	サンプリング	捕集剤	分析方法	測定方法の概要	測定範囲	備考
⑭JIS K 0083 (2017)	ろ過捕集方法+液体捕集方法	ダスト捕集器（ろ紙）、ガス吸収部（硝酸又は塩酸）、ガス吸収部、吸引流量測定部で構成	ICP-AES	試料を酸(硝酸、過酸化水素など)で前処理した試料溶液（100ml）をICP-AES で分析する。	定量範囲 0.010～2 mg/L	排ガス中の金属 分析方法
		ダスト捕集器（ろ紙）、ガス吸収部（硝酸）、ガス吸収部、吸引流量測定部で構成	ICP-MS	試料を酸(硝酸、過酸化水素など)で前処理した試料溶液（100ml）をICP-MS で分析する。	定量範囲 0.3～500 µg/L	排ガス中の金属 分析方法
⑮JIS K 0102 (工場排水試験方法 2016)			ICP-AES	試料を酸(塩酸、硝酸など)で前処理した後、ICP-AES で分析する。	定量範囲 10～2000 µg/L	工場排水試験方法
			ICP-MS	試料を酸(塩酸、硝酸など)で前処理した後、ICP-MS で分析する。	定量範囲 0.3～500 µg/L	工場排水試験方法

五酸化バナジウム (金属バナジウムを含む) 「管理濃度 : 0.03mg/m³ (Vとして)」

文献名	サンプリング	捕集剤	分析方法	測定方法の概要	測定範囲	備考
①NIOSH Method 7302	ろ過捕集方法	混合セルロースエ ステルメンブラン フィルター	ICP-AES	1~4 L/min でサンプリ ングし、硝酸 : 水 (1:1) で灰化し、硝酸 で調製後、ICP-AES で 分析する。	検出下限 0.1 µg/sample	金属同時分析
②NIOSH Method 7304	ろ過捕集方法	ポリ塩化ビニルフ ィルター (PVC)	ICP-AES	1~4 L/min でサンプリ ングし、硝酸で灰化し、 精製水で調製後、ICP- AES で分析する。	検出下限 0.1 µg/sample	金属同時分析
③NIOSH Method 7306	ろ過捕集方法	混合セルロースエ ステルメンブラン フィルター	ICP-AES	1~4 L/min でサンプリ ングし、塩酸・硝酸で灰 化し、硝酸で調製後、 ICP-AES で分析する。	0.00004~10 mg/m ³ (500 L) 検出下限 0.0091 µg/sample	金属同時分析
⑤OSHA Method no. : ID-125G	ろ過捕集方法	混合セルロースエ ステルメンブラン フィルター	ICAP-AES	2 L/min でサンプリング し、硝酸、硫酸、過酸化 水素で灰化し、塩酸に溶 解し、ICP-AES で分析 する。	定量下限 1.9 µg/sample	金属同時分析
⑨EPA METHOD IO-3.3	ろ過捕集方法	テフロンフィルタ ー (TRF 分析用)	蛍光 X 線法 (XRFS)	捕集粒子中の金属を XRFS で分析する。	定量下限 1.59 ng/m ³	大気中の浮遊粒 子状物質の分析
⑩EPA METHOD IO-3.4	ろ過捕集方法	フィルター (TSP サンブラー)	ICP-AES	捕集粒子中の金属を熱酸 抽出又はマイクロ波抽出 して、ICP-AES で分析 する。	定量下限 1.5 ng/m ³	大気中の浮遊粒 子状物質の分析

文献名	サンプリング	捕集剤	分析方法	測定方法の概要	測定範囲	備考
⑪EPA METHOD IO-3.5	ろ過捕集方法	フィルター (TSP サンブラー)	ICP-MS	捕集粒子中の金属を熱酸 抽出又はマイクロ波抽出 して、ICP-MS で分析 する。	定量下限 0.01 ng/m ³	大気中の浮遊粒 子状物質の分析
⑫EPA METHOD IO-3.6	ろ過捕集方法	ポリカーボネート トラックエッジ (PCTE)フィルター 又はテフロルフ ィルター	プロトン誘 起 X線法 (PIXE)	捕集粒子中の金属を PIXE で分析する。	定量下限 5.42 ng/m ³	大気中の浮遊粒 子状物質の分析
⑬環境省 有害大 気汚染物質等測定 方法マニュアル	ろ過捕集方法	フッ素樹脂フィル タ又は石英繊維フ ィルタ	ICP-AES ICP-MS	10~30L/min(LV)の流量 で1~2週間、0.7~1.5 m ³ /min の流量で24~48 時間 (HV) サンプリン グし、フィルタを酸 (フ ッ化水素酸、硝酸、過塩 素酸) で灰化し、水を加 えて溶液とする。この溶 液を ICP-AES 又 ICP- MS で分析する。	検量線作成時の標準 偏差(S)から、定量下 限值 10S を求める。	多元素同時測定 方法

文献名	サンプリング	捕集剤	分析方法	測定方法の概要	測定範囲	備考
⑭JIS K 0083 (2017)	ろ過捕集方法+液体捕集方法	ダスト捕集器（ろ紙）、ガス吸収部（硝酸又は塩酸）、ガス吸収部、吸引流量測定部で構成	ICP-AES	試料を酸(硝酸、過酸化水素など)で前処理した試料溶液（100ml）をICP-AESで分析する。	定量範囲 0.02～2 mg/L	排ガス中の金属 分析方法
		ダスト捕集器（ろ紙）、ガス吸収部（硝酸）、ガス吸収部、吸引流量測定部で構成	ICP-MS	試料を酸(硝酸、過酸化水素など)で前処理した試料溶液（100ml）をICP-MSで分析する。	定量範囲 0.5～500 µg/L	
⑮JIS K 0102 (工場排水試験方法 2016)			ICP-AES	試料を酸(塩酸、硝酸など)で前処理した後、ICP-AESで分析する。	定量範囲 — µg/L	工場排水試験方 法
			ICP-MS	試料を酸(塩酸、硝酸など)で前処理した後、ICP-MSで分析する。	定量範囲 0.5～500 µg/L	

三酸化二アアンチモン（金属アアンチモンを含む）「管理濃度：0.1mg/m³（Sbとして）」

文献名	サンプリング	捕集剤	分析方法	測定方法の概要	測定範囲	備考
①NIOSH Method 7302	ろ過捕集方法	混合セルロースエ ステルメンブラン フィルター	ICP-AES	1~4 L/min でサンプリ ングし、硝酸：水 (1:1) で灰化し、硝酸 で調製後、ICP-AES で 分析する。	検出下限 0.4 µg/sample	金属同時分析
③NIOSH Method 7306	ろ過捕集方法	混合セルロースエ ステルメンブラン フィルター	ICP-AES	1~4 L/min でサンプリ ングし、塩酸・硝酸で 灰化し、硝酸で調製 後、ICP-AES で分析す る。	0.00004~10 mg/m ³ (500 L) 検出下限 0.11 µg/sample	金属同時分析
④OSHA Method no. : ID-206	ろ過捕集方法	混合セルロースエ ステルメンブラン フィルター	ICP-AES	2 L/min でサンプリング し、塩酸、硝酸で灰化 し、塩酸・硝酸溶液に 溶解し、ICP-AES で分 析する。	定量下限 12 µg/sample	金属同時分析
⑤OSHA Method no. : ID-125G	ろ過捕集方法	混合セルロースエ ステルメンブラン フィルター	ICAP-AES	2 L/min でサンプリング し、硝酸、硫酸、過酸 化水素で灰化し、塩酸 に溶解し、ICP-AES で 分析する。	定量下限 14 µg/sample	金属同時分析
⑦HSE	ろ過捕集方法	混合セルロースエ ステルメンブランフ ィルター	蛍光 X 線法 (XRFS)	捕集粒子中の金属を XRFS で分析する。	定量検出下限 1~5 µg	金属同時分析

文献名	サンプリング	捕集剤	分析方法	測定方法の概要	測定範囲	備考
⑩DFG Order no. : BGI 505-29E	ろ過捕集方法	セルロースエス テルメンブランフ イルター	水素化物発 生・原子吸光 法 (AAS)	1 L/min でサンプリング し、試料中のアンチモ ンを塩酸で溶解し、水 素化ホウ素ナトリウム (NaBH ₄) を加えて水 素化し、水素化物発生 AAS で分析する。	定量下限 1.8 µg/m ³ (420L)	
⑨EPA METHOD IO-3.3	ろ過捕集方法	テフロンフィルタ ー (TRF 分析用)	蛍光 X 線分 析法 (XRFS)	捕集粒子中の金属を XRFS で分析する。	定量下限 9.45 ng/m ³	大気中の浮遊粒 子状物質の分析
⑩EPA METHOD IO-3.4	ろ過捕集方法	フィルター (TSP サンブラー)	ICP-AES	捕集粒子中の金属を熱 酸抽出又はマイクロ波 抽出して、ICP-AES で 分析する。	定量下限 5.5 ng/m ³	大気中の浮遊粒 子状物質の分析
⑩EPA METHOD IO-3.5	ろ過捕集方法	フィルター (TSP サンブラー)	ICP-MS	捕集粒子中の金属を熱 酸抽出又はマイクロ波 抽出して、ICP-MS で 分析する。	定量下限 0.01 ng/m ³	大気中の浮遊粒 子状物質の分析
⑩EPA METHOD IO-3.6	ろ過捕集方法	ポリカーボネート トラックエッジ (PCTE)フィルター ー又はテフロンフ イルター	プロトン誘 起 X 線法 (PIXE)	捕集粒子中の金属を PIXE で分析する。	定量下限 376.16 ng/m ³	大気中の浮遊粒 子状物質の分析

文献名	サンプリング	捕集剤	分析方法	測定方法の概要	測定範囲	備考
⑬環境省 有害大気汚染物質等測定方法マニュアル	ろ過捕集方法	フッ素樹脂フィルター又は石英繊維フィルター	ICP-AES ICP-MS	10~30L/min(LV)の流量で1~2週間、0.7~1.5m ³ /minの流量で24~48時間(HV)サンプルリングし、フィルタを酸(フッ化水素酸、硝酸、過塩素酸)で灰化し、水を加えて溶液とする。この溶液をICP-AES又はICP-MSで分析する。	検量線作成時の標準偏差(S)から、定量下限値10Sを求める。	多元素同時測定方法
⑮JIS K 0102 (工場排水試験方法 2016)			水素化物発生・ICP-AES	試料を酸(塩酸、硝酸など)で前処理した後、アンチモンを水素化アンチモンとし、ICP-AESで分析する。	定量範囲 1~50 µg/L	工場排水試験方法
			ICP-MS	試料を酸(塩酸、硝酸など)で前処理した後、ICP-MSで分析する。	定量範囲 0.5~500 µg/L	工場排水試験方法
⑰アンチモンおよびその化合物の測定手法検討結果報告書(厚生労働省行政検討会資料)	ろ過捕集方法	メンブランフィルター	ICP-AES ICP-MS (GF-AAS : 黒鉛炉原子吸光法)	試料を酸(塩酸、過塩素酸)で加熱・溶解した後、ICP-AES、ICP-MS、GF-AASで分析する。	定量下限 5µg/m ³ (ICP-AES) 0.01 µg/m ³ (ICP-MS)、0.5 µg/m ³ (GF-AAS)	

マンガン及びその化合物「管理濃度：0.05mg/m³ (Mn)として、3年4月以降)」

文献名	サンプリング	捕集剤	分析方法	測定方法の概要	測定範囲	備考
①NIOSH Method 7302	ろ過捕集方法	混合セルロースエ ステルメンブラン フィルター	ICP-AES	1～4 L/min でサンプリ ングし、硝酸：水 (1:1) で灰化し、硝酸 で調製後、ICP-AES で 分析する。	検出下限 0.02 µg/sample	金属同時分析
②NIOSH Method 7304	ろ過捕集方法	ポリ塩化ビニルフ ィルター (PVC)	ICP-AES	1～4 L/min でサンプリ ングし、硝酸で灰化 し、精製水で調製後、 ICP-AES で分析する。	検出下限 0.09 µg/sample	金属同時分析
③NIOSH Method 7306	ろ過捕集方法	混合セルロースエ ステルメンブラン フィルター	ICP-AES	1～4 L/min でサンプリ ングし、塩酸・硝酸で 灰化し、硝酸で調製 後、ICP-AES で分析す る。	0.00004～10 mg/m ³ (500 L) 検出下限 0.031 µg/sample	金属同時分析
⑤OSHA Method no. : ID-125G	ろ過捕集方法	混合セルロースエ ステルメンブラン フィルター	ICAP-AES	2 L/min でサンプリ ングし、硝酸、硫酸、過 酸化水素で灰化し、塩 酸に溶解し、ICP-AES で分析する。	定量下限 0.20 µg/sample	金属同時分析
⑦HSE	ろ過捕集方法	混合セルロースエ ステルメンブランフ ィルター	蛍光 X 線法 (XRFS)	捕集粒子中の金属を XRFS で分析する。	定量検出下限 1 µg	金属同時分析
⑨EPA METHOD IO-3.3	ろ過捕集方法	テフロンフィルタ ー (TRF 分析用)	蛍光 X 線分析 法 (XRFS)	捕集粒子中の金属を XRFS で分析する。	定量下限 0.24 ng/m ³	大気中の浮遊粒 子状物質の分析

文献名	サンプリング	捕集剤	分析方法	測定方法の概要	測定範囲	備考
⑩EPA METHOD IO-3.4	ろ過捕集方法	フィルター (TSP サンプリアー)	ICP-AES	捕集粒子中の金属を熱 酸抽出又はマイクロ波 抽出して、ICP-AES で分析する。	定量下限 0.9 ng/m ³	大気中の浮遊粒 子状物質の分析
⑪EPA METHOD IO-3.5	ろ過捕集方法	フィルター (TSP サンプリアー)	ICP-MS	捕集粒子中の金属を熱 酸抽出又はマイクロ波 抽出して、ICP-MS で 分析する。	定量下限 0.02 ng/m ³	大気中の浮遊粒 子状物質の分析
⑫EPA METHOD IO-3.6	ろ過捕集方法	ポリカーボネート トラックエッジ (PCTE)フィルター ー又はテフロンフ ィルター	プロトン誘起 X線法 (PIXE)	捕集粒子中の金属を PIXEで分析する。	定量下限 3.01 ng/m ³	大気中の浮遊粒 子状物質の分析
⑬環境省 有害大 気汚染物質等測定 方法マニュアル	ろ過捕集方法	フッ素樹脂フィル ター又は石英繊維フ ィルター	ICP-AES ICP-MS	10~30L/min(LV)の流 量で1~2週間、 0.7~1.5 m ³ /minの流量 で24~48時間 (HV) サンプリングし、ファイ ルターを酸 (フッ化水素 酸、硝酸、過塩素酸) で灰化し、水を加えて 溶液とする。この溶液 をICP-AES又はICP- MSで分析する。	検量線作成時の標準 偏差(S)から、定量下 限值10Sを定める。	多元素同時測定 方法

文献名	サンプリング	捕集剤	分析方法	測定方法の概要	測定範囲	備考
⑭JIS K 0083 (2017)	ろ過捕集方法+液体捕集方法	ダスト捕集器（ろ紙）、ガス吸収部（硝酸又は塩酸）、ガス吸収部、吸引流量測定部で構成	ICP-AES	試料を酸(硝酸、過酸化水素など)で前処理した試料溶液（100ml）をICP-AES で分析する。	定量範囲 0.01～5 mg/L	排ガス中の金属 分析方法
	ろ過捕集方法+液体捕集方法	ダスト捕集器（ろ紙）、ガス吸収部（硝酸）、ガス吸収部、吸引流量測定部で構成	ICP-MS	試料を酸(硝酸、過酸化水素など)で前処理した試料溶液（100ml）をICP-MS で分析する。	定量範囲 0.5～500 µg/L	排ガス中の金属 分析方法
⑮JIS K 0102 (工場排水試験方法 2016)			ICP-AES	試料を酸(塩酸、硝酸など)で前処理した後、ICP-AES で分析する。	定量範囲 10～5000 µg/L	工場排水試験方 法
			ICP-MS	試料を酸(塩酸、硝酸など)で前処理した後、ICP-MS で分析する。	定量範囲 0.5～500 µg/L	工場排水試験方 法

文献名	サンプリング	捕集剤	分析方法	測定方法の概要	測定範囲	備考
⑬労働安全衛生総合研究所 マンガン及びマンガ ン化合物の新たな 測定法の検討結 果報告書	ろ過捕集方法	フィルター（ガラ ス繊維フィルタ ー、石英フィルタ ー）	ICP-AES ICP-MS （フレーム式 原子吸光 法：AAS、 電気加熱式 原子吸光 法： GFAAS)	フィルターに標準溶液 を添加し、塩酸、硝 酸、過塩素酸で溶解 し、試料を各分析法で 分析した。	定量下限（目標値） 0.002 mg/m ³ (200 L : 20L× 10min)	評価 ICP-AES : ◎ ICP-MS : ○ AAS : △ GFAAS : ○

鉛及びその化合物「管理濃度：0.05 mg/m³（鉛として）」

文献名	サンプリング	捕集剤	分析方法	測定方法の概要	測定範囲	備考
①NIOSH Method : 7302	ろ過捕集方法	混合セルロースエ ステルメンブラン フィルター	ICP-AES	1～4 L/min でサンプリ ングし、硝酸：水 (1:1) で灰化し、硝酸 で調製後、ICP-AES で 分析する。	検出下限 0.6 µg/sample	金属同時分析
②NIOSH Method : 7304	ろ過捕集方法	ポリ塩化ビニルフ ィルター (PVC)	ICP-AES	1～4 L/min でサンプリ ングし、硝酸で灰化 し、精製水で調製後、 ICP-AES で分析する。	検出下限 1 µg/sample	金属同時分析
③NIOSH Method : 7306	ろ過捕集方法	混合セルロースエ ステルメンブラン フィルター	ICP-AES	1～4 L/min でサンプリ ングし、塩酸・硝酸で 灰化し、硝酸で調製 後、ICP-AES で分析す る。	0.00004～10 mg/m ³ (500 L) 検出下限 0.062µg/sample	金属同時分析
④NIOSH Method : 7082	ろ過捕集方法	セルロースエステ ルメンブランフイ ルター	AAS	1～4 L/min でサンプリ ングし、硝酸・過酸化 水素で灰化し、硝酸で 調製後、AAS で分析す る。	0.05～1 mg/m ³ (200 L)	

文献名	サンプリング	捕集剤	分析方法	測定方法の概要	測定範囲	備考
②NIOSH Method : 7701	ろ過捕集方法	混合セルロースエ ステルメンブラン フィルター	*アノーダイ ックストリ ップینگポ ルタンメト リ－：陽極 溶出法 (ASV)	1～4 L/min でサンプリ ングし、硝酸で抽出 し、緩衝液で調整後、 ASV で分析する。	0.20～5.00 mg/m ³ (20 L)	
④OSHA Method no. : ID-206	ろ過捕集方法	混合セルロースエ ステルメンブラン フィルター	ICP-AES	2 L/min でサンプリ ングし、塩酸、硝酸で灰 化し、塩酸・硝酸溶液 に溶解し、ICP-AES で 分析する。	定量下限 5.9 µg/sample	金属同時分析
⑤OSHA Method no. : ID-125G	ろ過捕集方法	混合セルロースエ ステルメンブラン フィルター	ICAP-AES	2 L/min でサンプリ ングし、硝酸、硫酸、過 酸化水素で灰化し、塩 酸に溶解し、ICP-AES で分析する。	定量下限 7.0 µg/sample	金属同時分析
⑥OSHA Method no. : 1006	ろ過捕集方法	混合セルロースエ ステル (MCE) メンブランフィル ター	ICP-MS	2 L/min でサンプリ ングし、硝酸・過酸化 水素、過塩素酸で灰化 し、塩酸で溶解後、 ICP-MS で分析する。	定量下限 0.029 µg/m ³ (480 L)	金属同時分析
⑦HSE	ろ過捕集方法	混合セルロースエ ステルメンブランフ ィルター	蛍光 X 線法 (XRFS)	捕集粒子中の金属を XRFS で分析する。	定量検出下限 1 µg	金属同時分析

文献名	サンプリング	捕集剤	分析方法	測定方法の概要	測定範囲	備考
②DFG	ろ過捕集方法	ニトロセルロース メンブランフィル ター	原子吸光度 法 (AAS) 黒鉛炉原子 吸光度法 (GFAAS)	2 L/min でサンプリ ングし、硝酸で溶解し、 AAS、GFAAS で分析 する。	定量下限 AAS : 33 µg/m ³ (480L) GFAAS : 1 µg/m ³ (480L)	
②DFG Order no. : BGI 505-73-01	ろ過捕集方法	ニトロセルロース メンブランフィル ター	黒鉛炉原子 吸光度法 (GFAAS)	10 L/min でサンプリ ングし、混酸 (硝酸・塩 酸) で溶解し、GFAAS で分析する。	定量下限 0.13 µg/m ³ (1200L)	
⑨EPA METHOD IO-3.3	ろ過捕集方法	テフロンフィルタ ー (TRF 分析 用)	蛍光 X 線法 (XRFS)	捕集粒子中の金属を XRFS で分析する。	定量下限 0.45 ng/m ³	大気中の浮遊粒 子状物質の分析
⑩EPA METHOD IO-3.4	ろ過捕集方法	フィルター (TSP サンプラー)	ICP-AES	捕集粒子中の金属を熱 酸抽出又はマイクロ波 抽出して、ICP-AES で分析する。	定量下限 7.0 ng/m ³	大気中の浮遊粒 子状物質の分析
⑪EPA METHOD IO-3.5	ろ過捕集方法	フィルター (TSP サンプラー)	ICP-MS	捕集粒子中の金属を熱 酸抽出又はマイクロ波 抽出して、ICP-MS で 分析する。	定量下限 0.01 ng/m ³	大気中の浮遊粒 子状物質の分析
⑫EPA METHOD IO-3.6	ろ過捕集方法	ポリカーボネート トラックエッジ (PCTE) フィルタ ー又はテフロンフ ィルター	プロトン誘 起 X 線法 (PIXE)	捕集粒子中の金属を PIXE で分析する。	定量下限 16.85 ng/m ³	大気中の浮遊粒 子状物質の分析

文献名	サンプリング	捕集剤	分析方法	測定方法の概要	測定範囲	備考
⑬環境省 有害大気汚染物質等測定方法マニュアル	ろ過捕集方法	フッ素樹脂フィルム又は石英繊維フィルム	ICP-AES ICP-MS	10~30L/min(LV)の流量で1~2週間、0.7~1.5 m ³ /minの流量で24~48時間(HV)サンプリングし、フィルタを酸(フッ化水素酸、硝酸、過塩素酸)で灰化し、水を加えて溶液とする。この溶液をICP-AES 又は ICP-MS で分析する。	検量線作成時の標準偏差(S)から、定量下限値 10S を求める。	多元素同時測定方法
⑭JIS K 0083 (2017)	ろ過捕集方法+液体捕集方法	ダスト捕集器(ろ紙)、ガス吸収部(硝酸又は塩酸)、ガス吸収部、吸引流量測定部で構成する。	ICP-AES	試料を酸(硝酸、過酸化水素など)で前処理した試料溶液(100ml)をICP-AES で分析する。	定量範囲 0.1~2 mg/L	排ガス中の金属分析方法
	ろ過捕集方法+液体捕集方法	ダスト捕集器(ろ紙)、ガス吸収部(硝酸)、ガス吸収部、吸引流量測定部で構成する。	ICP-MS	試料を酸(硝酸、過酸化水素など)で前処理した試料溶液(100ml)をICP-MS で分析する。	定量範囲 0.3~500 µg/L	排ガス中の金属分析方法

文献名	サンプリング	捕集剤	分析方法	測定方法の概要	測定範囲	備考
⑮JIS K 0102 (工場排水試験方法 2016)			ICP-AES	試料を酸(塩酸、硝酸など)で前処理した後、ICP-AES で分析する。	定量範囲 — μg/L	工場排水試験方法
			ICP-MS	試料を酸(塩酸、硝酸など)で前処理した後、ICP-MS で分析する。	定量範囲 0.3~500 μg/L	工場排水試験方法

ジクロロベンゼン (管理濃度 -)

文献名	サンプリング	捕集剤	分析方法	測定分析方法の概要	測定範囲	備考
②NIOSH Method : 5509	ろ過捕集方法	グラスファイバー フィルター	HPLC—UV	0.2 L/min でサンプリングし、トリエチルアミン・メタノール溶液で脱着し、HPLC で分析する。	4~200 µg/m ³ (50L)	
④OSHA Method no. : 65	固体捕集方法	硫酸含浸フィルター (収納カセット)	GC-ECD	1 L/min でサンプリングし、0.5N 水酸化ナトリウム水溶液に溶解し、ヘプタフルオロ酪酸無水物 (HFAA) で誘導体化し、GC-ECD で分析する。	定量下限 3.9 ng/m ³ (100L)	

アルファナーチルアミン (管理濃度 -)

文献名	サンプリング	捕集剤	分析方法	測定分析方法の概要	測定範囲	備考
②⑤OSHA Method no. : 93	サンプリング 固体捕集方法	硫酸含浸フィルター (収納カセット)	GC-ECD	1 L/min でサンプリングし、0.5N 水酸化ナトリウム水溶液に溶解し、ヘプタフルオロ酪酸無水物 (HFAA) で誘導体化し、GC-ECD で分析する。	定量下限 5.9 ng/m ³ (100L)	

オルトトリジン (管理濃度 -)

文献名	サンプリング	捕集剤	分析方法	測定分析方法の概要	測定範囲	備考
②⑥NIOSH Method : 5013	サンプリング ろ過捕集方法	メンブランフィルター (5μm PTFE membrane)	HPLC-UV	1 L/min でサンプリングし、水に溶解し、HPLC で分析する。	0.06~8 mg/m ³ (250L)	ジアニジンの分析法と同じ
②⑦OSHA Method no. : 71	サンプリング 固体捕集方法	硫酸含浸フィルター (収納カセット)	GC-ECD	1 L/min でサンプリングし、0.5N 水酸化ナトリウム水溶液に溶解し、ヘプタフルオロ酪酸無水物 (HFAA) で誘導体化し、GC-ECD で分析する。	定量下限 0.011 ng/m ³ (100L)	ジアニジンの分析法と同じ

硫化水素（管理濃度：1 ppm）

文献名	サンプリング	捕集剤	分析方法	分析方法の概要	測定範囲	備考
②OSHA Method no. : 1008	サンプリング 固体捕集方法	硝酸銀被覆シリカ ゲル	イオンクロマト グラフ法	0.5 L/min でサンプリ ングし、硫化銀に反 応、NaCN/NaOH 溶液 で抽出し、イオンクロ マトグラフで分析す る。	0.831 ppm (7.5L)	

資料No.2－2 調査対象の12物質に係る作業環境測定手法についての文献調査
結果（学術論文）

資料No.2-2 調査対象の12物質に係る作業環境測定手法についての文献調査結果(学術論文)

番号	物質	文献名	刊行年	巻・号	掲載ページ	著者	タイトル	PDF, DOIなど	備考
①-1	カドミウム	J. Anal. At. Spectrom.	1997	12	1069-1076	JÖRG FELDMANN	Summary of a Calibration Method for the Determination of Volatile Metal(Ioid) Compounds in Environmental Gas Samples by Using Gas Chromatography-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry	https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/1997/ja/a701264k/unauth#divAbstr_act	
①-2	カドミウム	Frensenius J Anal Chem.	2000 Oct	368(4)	362-370	K E Murphy , E S Beary, M S Rearick, R D Vocke	Isotope Dilution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ID ICP-MS) for the Certification of Lead and Cadmium in Environmental Standard Reference Materials	https://link.springer.com/article/10.1007/s002160000454	
①-3	カドミウム	Frensenius J Anal Chem.	2001 Aug	370(7)	834-837	L L Yu, R D Vocke, K E Murphy, C M Beck 2nd	Determination of As, Cd, Cr, and Hg in SRM 2584 (Trace Elements in Indoor Dust) by High-Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry	https://www.nist.gov/publications/determination-cd-cr-and-hg-srm-2584-trace-elements-indoor-dust-high-resolution	
①-4	カドミウム	Anal Bioanal Chem.	2007 Apr	387(7)	2453-2461	Murphy KE, Long SE, Vocke RD.	On the Certification of Cadmium at Trace and Ultratrace Levels in Standard Reference Materials Using ID ICP-MS	https://link.springer.com/article/10.1007/s00216-006-0880-9	
①-5	カドミウム	Anal Chim Acta.	2008 Aug 22	624(1)	59-67	S D'Ilio, F Petrucci, M D'Amato, M Di Gregorio, O Senofonte, N Violante	Method Validation for Determination of Arsenic, Cadmium, Chromium and Lead in Milk by Means of Dynamic Reaction Cell Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry	https://www.science-direct.com/science/article/abs/pii/S0003267008011690?via%3Dihub	
①-6	カドミウム	Anal Bioanal Chem.	2013 May	405(13)	4579-4588	Karen E Murphy, Thomas W Vetter	Recognizing and Overcoming Analytical Error in the Use of ICP-MS for the Determination of Cadmium in Breakfast Cereal and Dietary Supplements	https://link.springer.com/article/10.1007/s00216-013-6855-8	
①-7	カドミウム	Curr Environ Health Rep.	2015 Mar	2(1)	15-24	Brian P Jackson, Tracy Punshon	Recent Advances in the Measurement of Arsenic, Cadmium, and Mercury in Rice and Other Foods	https://link.springer.com/article/10.1007/s00216-014-0035-7	ICP-MS

番号	物質	文献名	刊行年	巻・号	掲載ページ	著者	タイトル	PDF、DOIなど	備考
①-8	カドミウム	J Anal Methods Chem.	2016	2016	3968786	Lidiane Raquel Verola Mataveji, Márcia Liane Buzzo, Luciana Juncioni de Arauz, Maria de Fátima Henriques Carvalho, Edna Emy Kumagai Arakaki, Richard Matsuzaki, Paulo Tiglea	Total Arsenic, Cadmium, and Lead Determination in Brazilian Rice Samples Using ICP-MS	https://www.hindawi.com/journals/iamc/2016/3968786/	
②-1	五酸化バナジウム	Industrial Health	1994	32(3)	165-178	Mitsutoshi TAKAYA, Katsuhiko SAWATARI	Speciation of Vanadium(IV) and Vanadium(V) Using Ion-exchange Chromatography and ICP-AES	https://www.istage.jst.go.jp/article/indhealth/1993/32/3/32_3_165/article-char/ja	
②-2	五酸化バナジウム	J. Anal. At. Spectrom.	1994	9(3)	187-191	Luc Moens, Hans Vanhoe, Frank Vanhaecke, Jan Goossens, Michael Campbell and Richard Dams	Application of inductively coupled plasma mass spectrometry to the certification of reference materials from the Community Bureau of Reference	https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/1994/JA/ja9940900187#divAbstract	内容未確認、V酸化物文献に引用多し
②-3	五酸化バナジウム	Talanta	2009 Apr 30	78(2)	453-457	A J Bednar	Determination of Vanadium by Reaction Cell Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry	https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/19203608/	
②-4	五酸化バナジウム	Analytical Science and Technology	2010	23(6)	511-517	Choi, Kwang-Soon; Park, Yang-Soon; Kim, Yeon-Hee; Han, Sun-Ho; Song, Kyu-Seok	Dissolution of vanadium pentoxide using microwave digestion system for determination of vanadium by ICP-AES	http://koreascience.or.kr/article/JAKO201021539231194.page	
②-5	五酸化バナジウム	Emission Control Science and Technology	2015	1	292-297	T. J. Schildhauer, M. Elsener, J. Moser, I. Begsteiger, D. Chatterjee, K. Rusch & O. Kröcher	Measurement of Vanadium Emissions from SCR Catalysts by ICP-OES: Method Development and First Results	https://link.springer.com/article/10.1007/s40825-015-0023-x	
②-6	五酸化バナジウム	J Water Health	2015	13(2)	522-530	Giovanni Arena; Chiara Copat; Angela Dimartino; Alfina Grasso; Roberto Fallico; Salvatore Sciacca; Maria Fiore; Margherita Ferrante	Determination of total vanadium and vanadium(V) in groundwater from Mt. Etna and estimate of daily intake of vanadium(V) through drinking water	https://iwaponline.com/jwh/article/13/2/522/28354/Determination-of-total-vanadium-and-vanadium-v-in	ICP-MS


番号	物質	文献名	刊行年	巻・号	掲載ページ	著者	タイトル	PDF、DOIなど	備考
③-1	三酸化ニアンチモン	Fremsenius J Anal Chem.	1994 Apr 1	350(4-5)	228-234	J Feldmann, R Grümping, AV Hirner	Determination of volatile metal and metalloids compounds in gases from domestic waste deposits with GC/ICP-MS	https://link.springer.com/article/10.1007/BF00322474	Sewage Gas酸化物であるかは未確認
③-2	三酸化ニアンチモン	Environ. Sci. Technol.	1998	32	882-885	Richard O. Jenkins, Peter J. Craig, Walter G Oessler, David Miller, Naaman Ostah and Kurt J. Irgolic	Biomethylation of Inorganic Antimony Compounds by an Aerobic Fungus: Scopulariopsis brevicaulis	http://lib3.dss.go.th/fulltext/Journal/Environ%20Sci.%20Technology/1998-2001/1998/no.7/7.1998%20vol.32no.7.p882-885.pdf	AAS
③-3	三酸化ニアンチモン	Guang Pu Xue Yu Guang Pu Fen Xi.	2000 Apr	20(2)	232-236	Y Zhong, H He, Q Zhang	Determination of Hg and As in Crude Antimony Trioxide by Microwave Process System and ICP-AES	https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/1295349/	直接の分析対象ではない
③-4	三酸化ニアンチモン	Guang Pu Xue Yu Guang Pu Fen Xi.	2000 Aug	25(8)	1347-1350	Jian-xin Xie, Bi-yang Deng	Determination of Water-Soluble Antimony (III) and Antimony (V) in Leigongteng Using Ultrasound-Assisted Extraction by HG-ICP-AES	https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/1632951/	
③-5	三酸化ニアンチモン	Microchemical Journal	2011	97(1)	P1-P3	Dulasiri Amarasinwardena, Fengchang Wu	Antimony: Emerging toxic contaminant in the environment	https://www.science-direct.com/science/article/abs/pii/S0026265X10001475	ICP-MS研究者要旨参照で
③-6	三酸化ニアンチモン	MethodsX	2016	3	102-109	Maria Chiara Fontanella, Gian Maria Beone	Determination of Sb(III) and Sb(V) by HPLC—Online isotopic dilution—ICP MS	https://www.science-direct.com/science/article/pii/S2215016115000655	
③-7	三酸化ニアンチモン	Microchemical Journal	2016	124	222-227	Alexandre de Jesus, Morgana B. Dessuy, Charles S. Huber, Ariane V. Zmozinski, Alvaro T. Duarte, Maria Goreti R. Vale a, Jailson B. Andrade	Determination of antimony in pet containers by direct analysis of solid samples using graphite furnace atomic absorption spectrometry and leaching studies	https://www.science-direct.com/science/article/pii/S0026265X15001885	AAS

④-1	マンガン	鉱物学雑誌	1980 Mar	3	129-134	Kozo Nagashima, Eiji Koyama and Yuichi Yamazaki	Inductively coupled plasma (ICP) emission spectroscopic analysis of manganese minerals	https://www.istage.jst.go.jp/article/gkk1952/14/Special3/14_Special3_129_pdf/_char/en	
-----	------	-------	----------	---	---------	---	--	---	--

番号	物質	文献名	刊行年	巻・号	掲載ページ	著者	タイトル	PDF、DOIなど	備考
④-2	マンガン	Fresenius J Anal Chem	1996	356 (1)	52-56	X. J. Li, P. Schramel, H. Z. Wang, P. Grill, A. Kettrup	Determination of trace metal ions Co, Cu, Mo, Mn, Fe, Ti, V in reference river water and reference seawater samples by inductively coupled plasma emission spectrometry combined with the third phase preconcentration	https://link.springer.com/article/10.1007/s0021663560052	
④-3	マンガン	Clin Chem Lab Med	2011 Nov 18	50(2)	317-323	Claire Richardson, Edward Roberts, Simon Nelms, Norman B Roberts	Optimisation of Whole Blood and Plasma Manganese Assay by ICP-MS Without Use of a Collision Cell	https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/22081999/	
④-4	マンガン	Clin Biochem .	2015 Feb	48(3)	135-139	Carrie J Haglock-Adler, Frederick G Strathmann	Simplified Sample Preparation in the Simultaneous Measurement of Whole Blood Antimony, Bismuth, Manganese, and Zinc by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry	https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/25448028/	
④-5	マンガン	Talanta	2017 Jan	162	114-122	Deanna R Jones, Jeffery M Jarrett, Denise S Tevis, Melanie Franklin, Neva J Mullinix, Kristen L Wallon, C Derrick Quarles Jr, Kathleen L Caldwell, Robert L Jones	Analysis of Whole Human Blood for Pb, Cd, Hg, Se, and Mn by ICP-DRC-MS for Biomonitoring and Acute Exposures	https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/27837806/	
④-6	マンガン	Clin Chim Acta	2018 Oct	485	P 1-P6	Denise S Tevis, Jeffery M Jarrett, Deanna R Jones, Po-Yung Cheng, Melanie Franklin, Neva Mullinix, Kathleen L Caldwell, Robert L Jones	Assessing the Stability of Cd, Mn, Pb, Se, and Total Hg in Whole Human Blood by ICP-DRC-MS as a Function of Temperature and Time	https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/29894782/	
⑤-1	鉛	Anal Chem	1988 May 15	60(10)	1033-1042	S S Hee, J R Boyle	Simultaneous Multielemental Analysis of Some Environmental and Biological Samples by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry	https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac00161a017	
⑤-2	鉛	Water Air Soil Pollut.	1988	39	157-168	Schmitt MDC, Trippier DL, Wachtler JN, et al.	Soil lead concentrations in residential Minnesota as measured by ICP AES	https://link.springer.com/article/10.1007/BF00250955	
⑤-3	鉛	Occup Environ Med.	1996 Nov	53(11)	736-740	A Schütz, I A Bergdahl, A Ekholm, and S Skerfving	Measurement by ICP-MS of lead in plasma and whole blood of lead workers and controls.	https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC1128590/	

番号	物質	文献名	刊行年	巻・号	掲載ページ	著者	タイトル	PDF、DOIなど	備考
⑤-4	鉛	J. Anal. At. Spectrom.	1997	12	1069-1076	JÖRG FELDMANN	Summary of a Calibration Method for the Determination of Volatile Metal(Ioid) Compounds in Environmental Gas Samples by Using Gas Chromatography-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry	https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/1997/ja/a701264k/unauth#divAbstract	
⑤-5	鉛	J Am Oil Chem Soc	1998	74(4)	477-481	Allen LB, Siitonen PH, Thompson HC	Determination of copper, lead, and nickel in edible oils by plasma and furnace atomic spectroscopies	https://link.springer.com/article/10.1007/s11746-998-0250-1	
⑤-6	鉛	Fresenius J Anal Chem.	2000 Oct	368(4)	362-370	K E Murphy , E S Beany, M S Rearick, R D Vocke	Isotope Dilution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ID ICP-MS) for the Certification of Lead and Cadmium in Environmental Standard Reference Materials	https://link.springer.com/article/10.1007/s002160000454	
⑤-7	鉛	Anal Chim Acta.	2008 Aug 22	624(1)	59-67	S D'Illo, F Petrucci, M D'Amato, M Di Gregorio, O Senofonte, N Violante	Method Validation for Determination of Arsenic, Cadmium, Chromium and Lead in Milk by Means of Dynamic Reaction Cell Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry	https://www.science-direct.com/science/article/abs/pii/S0003267008011690	
⑤-8	鉛	J Agric Food Chem	2008 Dec 24	56(24)	11584-11588	Sonia D'Illo, Francesco Petrucci, Marilena D'Amato, Marco Di Gregorio, Oreste Senofonte, Nicola Violante	Method Validation for Determination of Cadmium and Lead in Offal by Means of Quadrupole Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry	https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jf8028623	
⑤-9	鉛	Eur J Inorg Chem	2013 Mar 1	13(7)	1086-1096	Kristine Deibler, Partha Basu	Continuing Issues With Lead: Recent Advances in Detection	https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/25089117/	蛍光センサ
⑤-10	鉛	J Anal Methods Chem.	2016	2016	Article ID 3968786	Lidiane Raquel Verola Matavei, Márcia Liane Buzzo, Luciana Juncioni de Arauz, Maria de Fátima Henriques Carvalho, Edna Emy Kumagai Arakaki, Richard Matsuzaki, Paulo Tiglea	Total Arsenic, Cadmium, and Lead Determination in Brazilian Rice Samples Using ICP-MS	https://www.hindawi.com/journals/jamc/2016/3968786/	
⑥-1	ニッケルカルボニル	Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie	1989	332	862-865	W. Drews, G. Weber & G. Tölg	Flow-injection system for the determination of nickel by means of MIP-OES after conversion to Ni(CO) ₄	https://link.springer.com/article/10.1007/BF00635738	


番号	物質	文献名	刊行年	巻・号	掲載ページ	著者	タイトル	PDF、DOIなど	備考
⑥-2	ニッケルカルボニル	Analytica Chimica Acta	1990	231	265-271	W.DrewsG. WeberG. Tölg	Trace determination of nickel by microwave-induced plasma atomic emission spectrometry after preconcentration of nickel tetracarbonyl on Chromosorb	https://www.science-direct.com/science/article/abs/pii/S0003267000864259?via%3Dihub	
⑥-3	ニッケルカルボニル	J Environ Monit.	1999 Feb	1(1)	33-37	J Feldmann	Determination of Ni(CO) ₄ , Fe(CO) ₅ , Mo(CO) ₆ , and W(CO) ₆ in Sewage Gas by Using Cryotrapping Gas Chromatography Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry	https://pubs.rsc.org/en/Content/Article/landing/1999/EM/a8072771#divAbstract	
⑥-4	ニッケルカルボニル	J. Anal. At. Spectrom.	1999	14	1061-1065	Chang J. Park and Seong A. Yim	Determination of nickel in water samples by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry with sample introduction by carbonyl vapor generation	https://pubs.rsc.org/en/content/article/landing/1999/ja/a902882i#divAbstract	ニカルボニルを発生
⑥-5	ニッケルカルボニル	Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy	2000	55(5)	535-543	Bohumil Dočekal, Petr Marek.	Optimization of nickel tetracarbonyl generation and nickel in situ trapping within a transversely heated graphite furnace for atomic absorption spectrometry. (原子吸光)	https://www.science-direct.com/science/article/abs/pii/S058485470001853?via%3Dihub	
⑥-6	ニッケルカルボニル	Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy	2000	55(7)	943-950	Xu-ming Guo, Benli Huang, Zhenhua Sun, Rongqin Ke, Qiuquan Wang	Preliminary study on a vapor generation technique for nickel without using carbon monoxide by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry.	https://www.science-direct.com/science/article/abs/pii/S058485470002299?via%3Dihub	
⑥-7	ニッケルカルボニル	J Anal Atomic Spectrometry	2004	19	815-822	Mariella Moldovan, Eva M. Krupp, Alison E. Holliday and Olivier F. X. Donard	High resolution sector field ICP-MS and multicollector ICP-MS as tools for trace metal speciation in environmental studies: a review	https://pubs.rsc.org/en/content/article/landing/2004/ja/b403128h#divAbstract	
⑥-8	ニッケルカルボニル	Applied Organometallic Chemist	2004 Mar 25	18(5)	Wiley Online Library	Xuming Guo, Ralph E. Sturgeon, Zoltan Mester, Graeme Gardner	UV photosynthesis of nickel carbonyl (UV)	https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/aoc.602	UV
⑥-9	ニッケルカルボニル	Proceedings of the 2nd Annual International Conference on Advanced Material Engineering (AME 2016)	2016		Atlantis Press Online	Ze-Yi Zhou, Li Xie, Zhe Bi	Determination of Nickel and Iron Carbonyl in Carbon Monoxide by ICP-MS Methods and a Pyrex Gas Washing System	https://dx.doi.org/10.2991/ame-16.2016.218	

番号	物質	文献名	刊行年	巻・号	掲載ページ	著者	タイトル	PDF、DOIなど	備考
①-1	ジクロロベンゼン	Acta Histochem.	1978	61(2)	197-203	W A Hadler, M A da Cruz-Höfling, L M Ziti	The Benzidine Technique for Histochemical Detection of the SO4 Ion	https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/99947/	硫酸含浸フィルタ使用であるか不明
①-2	ジクロロベンゼン	American Industrial Hygiene Association Journal	1979	40(11)	970-978	Raul Morales, Stephen M. Rappaport & Robert E. Hermes	Air sampling and analytical procedures for benzidine, 3,3'-dichlorobenzidine and their salts	https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/15298667991430578	硫酸含浸フィルタ使用であるか不明
①-3	ジクロロベンゼン	American Industrial Hygiene Association Journal	1981	42(5)	341-347	Richard J. Hackman & Thomas Rust	Removal and decontamination of residual 3,3'-dichlorobenzidine	https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/15298668191419857	硫酸含浸フィルタ使用であるか不明
①-4	ジクロロベンゼン	Medycyna Pracy	2016	67(1)	43-50	Joanna Kowalska, Anna Jezewska	Studies on an efficient method for determining 3,3'-dimethylbenzidine in the workplace air	http://medpr.imp.lodz.pl/BADANIA-NAD-SKUTECZNA-METODA-OZNACZANIA-f-n3-3-DIMETYLOBENZYDYNY-W-POWIETRZU-ml	硫酸含浸フィルタ使用であるか不明
①-5	ジクロロベンゼン	Journal of Separation Science	2018 Oct	41(23)	4355-4362	Inoue N	Simple, selective, and identifiable analysis of aromatic monoamines with a surrogate on sulfuric acid impregnated filters by derivatization with an acid chloride reagent and HPLC with fluorescence detection.	https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/issc.2018000628	
②-1	アルファーナフチルアミン	Chinese Journal of Polymer Science	2006	24(1)	73-80	Wei-ming Zhang, Jin-long Chen, Qun Chen, Ming-yang He, Bing-cai Pan and Quan-xing Zhang	Adsorption of laterally interacting 1-naphthol/1-naphthylamine mixtures on nonpolar surfaces from aqueous solutions	https://www.worldscientific.com/doi/abs/10.1142/S0256767906001059	吸着
②-2	アルファーナフチルアミン	Reactive and Functional Polymers	2006 May	66(5)	485-493	Weiming Zhang, Jinlong Chen, Bingcai Pan, Quanxing Zhang	Cooperative adsorption behaviours of 1-naphthol and 1-naphthylamine onto nonpolar macroreticular adsorbents	https://www.science-direct.com/science/article/abs/pii/S1381514805001951?via%3Dihub	吸着

番号	物質	文献名	刊行年	巻・号	掲載ページ	著者	タイトル	PDF、DOIなど	備考
③-3	アルファーマーナフチルアミン	Separation and Purification Technology	2007 Jun	55(2)	141-146	Weiming Zhang, Zhengwen Xu, Bingcai Pan, Qingjian Zhang, Qingrui Zhang, Wei Du, Bingjun Pan, Quanxing Zhang	Cooperative effect of lateral acid-base interaction on 1-naphthol/1-naphthylamine binary adsorption onto nonpolar polymer adsorbents	https://www.science-direct.com/science/article/pii/S1383586606003947?via%3Dihub	吸着
③-4	アルファーマーナフチルアミン	Journal of Hazardous Materials	2008 Mar	158(2-39)	293-299	Weiming Zhang, Changhong Hong, Bingcai Pan, Lu Lv	Removal enhancement of 1-naphthol and 1-naphthylamine in single and binary aqueous phase by acid-basic interactions with polymer adsorbents	https://www.science-direct.com/science/article/abs/pii/S0304389408001544?via%3Dihub	吸着
③-5	アルファーマーナフチルアミン	Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects	2008 Dec	331(3)	257-262	Weiming Zhang, Changhong Hong, Bingcai Pan, Zhengwen Xu a, Qingjian Zhang, Qingrui Zhang	A comparative study of the adsorption properties of 1-naphthylamine by XAD-4 and NDA-150 polymer resins	https://www.science-direct.com/science/article/abs/pii/S0927775708005827?via%3Dihub	吸着
③-6	アルファーマーナフチルアミン	Chinese Journal of Polymer Science	2011	24(1)	73-80	Wei-ming Zhang, Jin-long Chen, Qun Chen, Ming-yang He, Bing-cai Pan and Quan-xing Zhang	Adsorption of laterally interacting 1-naphthol/1-naphthylamine mixtures on nonpolar surfaces from aqueous solution (内容は同様と思われるが年代が上記と異なる)	https://www.researchgate.net/publication/263793564_ADSORPTION_OF_LATERALLY_INTERACTING_1-NAPHTHOL_1-NAPHTHYL-AMINE_MIXTURES_ON_NONPOLAR_SURFACES_FROM_AQUEOUS_SOLUTIONS	吸着
③-7	アルファーマーナフチルアミン	Journal of Colloid and Interface Science	2019	542	410-420	Junyi Wang, Yucheng Li, Zhimin Lv, Yi Xie, Jurjite Shu, Ahmed Alsaedi, Tasawar Hayat, Changlun Chen	Exploration of the adsorption performance and mechanism of zeolitic imidazolate framework-8@graphene oxide for Pb(II) and 1-naphthylamine from aqueous solution	https://www.science-direct.com/science/article/abs/pii/S0021979719302103	吸着
③-8	アルファーマーナフチルアミン	Molecules	2019 Oct	24(20)	3718 : Published online	Mao-Long Chen, Shu-Yang Zhou, Zhou Xu, Li Ding, and Yun-Hui Cheng	Metal-Organic Frameworks of MIL-100(Fe, Cr) and MIL-101(Cr) for Aromatic Amines Adsorption from Aqueous Solutions	https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC6832246/	吸着
③-9	アルファーマーナフチルアミン	Environ. Sci. Technol.	1990	24(1)	118-126	John M. Zachara, Calvin C. Ainsworth, Christina E. Cowan, and Ronald L. Schmidt	Sorption of aminonaphthalene and quinoline on amorphous silica	https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es00071a015	硫酸含浸フィルター使用であるが不明

番号	物質	文献名	刊行年	巻・号	掲載ページ	著者	タイトル	PDF、DOIなど	備考
③-10	アルファナーチルアミン	Environ. Sci. Technol.	1999	33(11)	1864-1870	Hui Li and Linda S. Lee	Sorption and Abiotic Transformation of Aniline and α -Naphthylamine by Surface Soils	https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es9810282	硫酸含浸フィルター使用であるか不明
③-11	アルファナーチルアミン	AIHA Journal	2002	63(2)	721-725	Jean-Pierre Farant & David Ogilvie	Investigation of the Presence of Amino and Nitro Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in a Söderberg Primary Aluminum Smelter	https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/15428110208984761	硫酸含浸フィルター使用であるか不明
③-12	アルファナーチルアミン	Critical Reviews in Environmental Science and Technology	2013	43(2)	121-161	Sylvia Narkowicz, Zanita Polkowska, Bogumila Kielbratowska & Jacek Namieśnik	Environmental Tobacco Smoke: Exposure, Health Effects, and Analysis	https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/10643389.2011.604253	硫酸含浸フィルター使用であるか不明
③-13	アルファナーチルアミン	Molecules	2019 Oct	24(20)	3718 : Published online	Mao-Long Chen, Shu-Yang Zhou, Zhou Xu, Li Ding, and Yun-Hui Cheng	Metal-Organic Frameworks of MIL-100(Fe, Cr) and MIL-101(Cr) for Aromatic Amines Adsorption from Aqueous Solutions	https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC6832246/	硫酸含浸フィルター使用であるか不明

④-1	オルトトリジン	Anal. Chem.	1969	41(13)	1744-1750	James Donald. Johnson , and Ragnar. Overby	Stabilized neutral o-tolidine, SNORT, colorimetric method for chlorine	https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac60282a027	分析主体
④-2	オルトトリジン	Microchemical Journal	1986 Oct	34(2)	166-167	J. Barek, A. Berka, J. Zima	Coulometric determination of benzidine, 3,3'-dimethylbenzidine and 3,3'-dimethoxybenzidine with manganese(II) sulfate	https://www.science-direct.com/science/article/abs/pii/002626265X86900275?via%3DIuhub	分析主体
④-3	オルトトリジン	Microchemical Journal	1986 Oct	34(2)	196-199	J. Barek, A. Berka, H. Skokánková	Titrimetric and spectrophotometric determination of 3,3'-dimethylbenzidine with the fluoride complex of trivalent manganese	https://www.science-direct.com/science/article/abs/pii/002626265X86900329	分析主体
④-4	オルトトリジン	Food and Chemical Toxicology	1989 Dec	27(12)	801-806	Schieferstein GJ1, Shinohara Y, Allen RR, Sheldon W, Greenman DL, Allaben WT	Carcinogenicity study of 3,3'-dimethylbenzidine dihydrochloride in BALB/c mice.	https://www.science-direct.com/science/article/pii/0278691589901117?via%3DIuhub	分析主体
④-5	オルトトリジン	Analytical and Bioanalytical Chemistry	2005	381	268-276	P. Sutthivaiyakit, S. Achatz, J. Lintelmann, T. Aungpradit, R. Chanwirat, S. Chumanee & A. Kettrup	LC-MS/MS method for the confirmatory determination of aromatic amines and its application in textile analysis	https://link.springer.com/article/10.1007/s00216-004-2852-2	分析主体

番号	物質	文献名	刊行年	巻・号	掲載ページ	著者	タイトル	PDF、DOIなど	備考
⑨-6	オルトートリジン	Medycyna	2016	67(1)	43-50	Joanna Kowalska, Anna Jezewska	BADANIA NAD SKUTECZNĄ METODĄ OZNACZANIA 3,3'-DIMETYLOBENZYDYN W POWIETRZU NA STANOWISKACH PRACY STUDIES ON AN EFFICIENT METHOD FOR DETERMINING 3,3'-DIMETHYLBENZIDINE IN THE WORKPLACE AIR	http://medpr.imp.lodz.pl/Badania-nad-skuteczna-metoda-oznaczania-n3-3-dimetylobenzydyn-w-powietrzu-na-stanowiskach-pracy,60383,0,2.html	分析主体
⑨-7	オルトートリジン	Molecules	2019 Oct	24(20)	3718 : Published online	Mao-Long Chen, Shu-Yang Zhou, Zhou Xu, Li Ding, and Yun-Hui Cheng	Metal-Organic Frameworks of MIL-100(Fe, Cr) and MIL-101(Cr) for Aromatic Amines Adsorption from Aqueous Solutions	https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC6832246/	分析主体
⑨-8	オルトートリジン	American Industrial Hygiene Association Journal	1994	55(8)	733-737	Stephanie M. Pendergrass	An Approach for Estimating Workplace Exposure to o-Toluidine, Aniline, and Nitrobenzene	https://oeh.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/15428119491018628#.Xuq-v-R7mAg	硫酸含浸フィルター使用であるが不明
⑨-9	オルトートリジン	American Industrial Hygiene Association Journal	2010 Online Version	55(8)	733-737	Stephanie M. Pendergrass	An Approach for Estimating Workplace Exposure to o-Toluidine, Aniline, and Nitrobenzene	https://oeh.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/15428119491018628#.XuqzuuR7mAh	硫酸含浸フィルター使用であるが不明
⑨-10	オルトートリジン	The MAK-Collection for Occupational Health and Safety. Annual Thresholds and Classifications for the Workplace	2016	1(1)	Wiley Online Library	W. Krämer, H. Parfar, A. Hartwig, MAK Commission	Method for the determination of aromatic amines [Air Monitoring Methods, 2015]	https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/3527600418.a.m6253e2015	硫酸含浸フィルター使用であるが不明
⑨-11	オルトートリジン	Journal of Analytical Chemistry	2017	72	986-991	Naoko Inoue	Analysis of six aromatic amines stability in workplace measurement	https://link.springer.com/article/10.1134/S1061934817090076	硫酸含浸フィルター使用であるが不明
⑨-12	オルトートリジン	Analytical Science	2017	33(12)	1375-1380	Naoko Inoue	Selective Detection of Carcinogenic Aromatic Diamines in Aqueous Solutions Using 4-(N-Chloroformylmethyl-N-methylamino)-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazole (NBD-COCI) by HPLC	https://www.istage.jp/istage/article/analsci/33/12/33_1375/article/-char/ja/	硫酸含浸フィルター使用であるが不明
⑨-13	オルトートリジン	Journal of Separation Science	2018	41(23)	4355-4362	Naoko Inoue	Simple, selective, and identifiable analysis of aromatic monoamines with a surrogate on sulfuric acid impregnated filters by derivatization with an acid chloride reagent and HPLC with fluorescence detection	https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/issc.201800628	

番号	物質	文献名	刊行年	巻・号	掲載ページ	著者	タイトル	PDF、DOIなど	備考
◎-1	オーラミン	Food Science & Nutrition	2014 Sep	2(5)	547-556	Chiye Tatebe, Xining Zhong, Takashi Ohtsuki, Hiroki Kuota, Sato Kyoko, Hiroshi Akiyama	A simple and rapid chromatographic method to determine unauthorized basic colorants (rhodamine B, auramine O, and pararosaniline) in processed foods	https://www.researchgate.net/publication/262772151_A_simple_and_rapid_chromatographic_method_to_determine_unauthorized_basic_colorants_rhodamine_B_auramine_O_and pararosaniline_in_processed_foods	固体捕集法ではないと思われる
◎-2	オーラミン	Anal. Methods	2016	8	2887-2894	Wei Li, Ruoqiu Zhang, Haiting Wang, Wei Jiang, Lei Wang, Hui Li, Ting Wua and Yiping Du	Digital image colorimetry coupled with a multichannel membrane filtration-enrichment technique to detect low concentration dyes	https://pubs.rsc.org/doi/content/article/landing/2016/ay/c6ay00022c/unauth#divAbstract	硫酸含浸フィルター法であるか不明
◎-3	オーラミン	Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy	2017	184	335-341	Huo Zhang, Zhi Li, Tao Chen, Binyi Qin	Quantitative determination of Auramine O by terahertz spectroscopy with 2DCOS-PLSR model	https://www.science-direct.com/science/article/abs/pii/S1386142517303852	固体捕集法ではないと思われる
◎-4	オーラミン	Journal of Separation Science	2018 Sep	41(22)	Online	Wenwu Yang, Turghun Muhammad, Aziguli Yigaimu, Lingxin Chen	Preparation of stoichiometric molecularly imprinted polymer coatings on magnetic particles for the selective extraction of auramine O from water	https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/jssc.201800797	硫酸含浸フィルター法であるか不明
◎-5	オーラミン	Journal of Analytical Methods in Chemistry	2019	-	P1-P6	Thuong Nguyen Thi Kim, Thi Thu Bui, Anh Tuan Pham, Thi Huong Giang Le	Fast Determination of Auramine O in Food by Adsorptive Stripping Voltammetry	https://www.researchgate.net/publication/331711477_Fast_Determination_of_Auramine_O_in_Food_by_Adsorptive_Stripping_Voltammetry	固体捕集法ではないと思われる

番号	物質	文献名	刊行年	巻・号	掲載ページ	著者	タイトル	PDF、DOIなど	備考
⑩-6	オーラミン	Journal of Separation Science	2019 Feb	42(8)	Online	Parezhati Pataer, Turghun Muhammad, Yunusjan Turahun, Wenu Yang, Sailemayi Alhebater, Muyasier Wubulikasimu, Lingxin Chen	Preparation of A Stoichiometric molecularly imprinted polymers for Auramine O and application in solid phase extraction	https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jssc.201801234	固体捕集法ではないと思われる
⑩-7	オーラミン	International Journal of Applied Pharmaceutics	2019 Apr	11(3)	211-215	Annisa Dyah Lestari, Abdul Rohman, Sudibyo Martono	CENTRAL COMPOSITE DESIGN APPLIED IN HPLC OPTIMIZATION FOR ANALYSIS OF TARTRAZINE AND AURAMINE O IN POWDER DRINKS	https://www.researchgate.net/publication/332937059_CENTRAL_COMPOSITE_DESIGN_APPLIED_IN_HPLC_OPTIMIZATION_FOR_ANALYSIS_OF_TARTRAZINE_AND_AURAMINE_O_IN_POWDER_DRINKS	固体捕集法ではないと思われる

⑩-1	マゼンタ	Journal of Colloid and Interface Science	2008	319(1)	30-39	V.K. Gupta, Alok Mittal, Vibha Gajbe, Jyoti Mittal	Adsorption of basic fuchsin using waste materials—bottom ash and deoiled soya—adsorbents	https://www.science.org/doi/abs/10.1016/j.jcis.2007.07.024	吸着そのもの
⑩-2	マゼンタ	Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy	2015	149	378-384	Şerife Tokaloğlu, Emre Yavuz, Ayşe Aslantaş, Halil Şahan, Ferhat Taşkın, Şaban Patat	Spectrophotometric determination of basic fuchsin from various water samples after vortex assisted solid phase extraction using reduced graphene oxide as an adsorbent	https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1386142515005612	吸着そのもの
⑩-3	マゼンタ	International Journal of Environmental Analytical Chemistry	2016	96(6)	576-594	Roya Mirzajani & Maryam Bagheban	Simultaneous preconcentration and determination of malachite green and fuchsin dyes in seafood and environmental water samples using nano-alumina-based molecular imprinted polymer solid-phase extraction	https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/03067319.2016.1172215	固体捕集法であるかは要旨から判別不能
⑩-4	マゼンタ	RSC Adv.	2017	7	18379-18383	Tingjun Lu, Li Wang, Yufeng He, Jing Chen and Rong-Min Wang	Loess surface grafted functional copolymer for removing basic fuchsin	https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2017/ra/c7ra00610a	吸着そのもの

番号	物質	文献名	刊行年	巻・号	掲載ページ	著者	タイトル	PDF、DOIなど	備考
①-5	マゼンタ	RSC Adv.	2018	8	41986-41993	Cheng Lia, Yan He, Li Zhou, Ting Xu, Jun Hu, Changjun Peng and Honglai Liu	Fast adsorption of methylene blue, basic fuchsin, and malachite green by a novel sulfonic-grafted triptycene-based porous organic polymer	https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2018/ra/c8ra09012b	吸着そのものの
②-1	硫化水素	Journal of Colloid and Interface Science	1999	214(2)	407-415	Foad Adlib, Andrey Bagreev, Teresa J. Bandosz	Effect of Surface Characteristics of Wood-Based Activated Carbons on Adsorption of Hydrogen Sulfide	https://www.science.org/doi/abs/pii/S0021979799962008	固体捕集法であるか不明
②-2	硫化水素	Langmuir	2000	16(4)	1980-1986	Foad Adlib, Andrey Bagreev, and Teresa J. Bandosz	Adsorption/Oxidation of Hydrogen Sulfide on Nitrogen-Containing Activated Carbons	https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la990926o	固体捕集法であるか不明
②-3	硫化水素	Journal of Colloid and Interface Science	2002	246(1)	P1-P20	TJ Bandosz	On the Adsorption/Oxidation of Hydrogen Sulfide on Activated Carbons at Ambient Temperatures	https://www.science.org/doi/abs/pii/S0021979701979524	固体捕集法であるか不明
②-4	硫化水素	Carbon	2004	42(3)	469-476	Andrey Bagreev, J. Angel Menendez, Irina Dukhno, Yury Tarasenko, Teresa J. Bandosz	Bituminous coal-based activated carbons modified with nitrogen as adsorbents of hydrogen sulfide	https://www.science.org/doi/abs/pii/S0008622303006079	固体捕集法であるか不明
②-5	硫化水素	Environ. Sci. Technol.	2005	39(24)	9744-9749	Wenguo Feng, Seokjoon Kwon, Eric Borguet, and Radisav Vidic	Adsorption of Hydrogen Sulfide onto Activated Carbon Fibers: Effect of Pore Structure and Surface Chemistry	https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es0507158	固体捕集法であるか不明
②-6	硫化水素	Carbon	2005	43(2)	359-367	Danh Nguyen-Thanh, Teresa J. Bandosz	Activated carbons with metal containing bentonite binders as adsorbents of hydrogen sulfide	https://www.science.org/doi/abs/pii/S000862230400572X	固体捕集法であるか不明

資料No. 3 既に開発した新しい測定手法の現場での実証確認試験結果報告書

3-1 アクリルアミド

アクリルアミドに関する新しい作業環境測定手法の
実証確認結果報告書

令和3年1月

一般財団法人 上越環境科学センター

目 次

1. 実証確認試験概要
 - 1-1. 再現性試験
 - 1-2. 現場適用試験
 - 1-3. 試薬
 - 1-4. 捕集管及び器具
 - 1-5. 前処理及び分析方法

2. 実証確認結果
 - 2-1. 再現性試験
 - 2-2. 現場適用試験
 - 2-3. その他

3. まとめ

4. 添付資料

1. 実証確認試験概要

本試験では平成 30 年度に実施した「アクリルアミドの測定手法検討結果」(以下「新測定手法」)に基づき、再現性試験及び現場適用試験を行った。

1-1. 再現性試験

気中濃度(5L中)が0.05 mg/m³(管理濃度の1/2)となるよう捕集管に標準溶液を0.25µg(100mg/Lを2.5µL)添加し、室内空気(気温 15±1℃、湿度 35±1%)を0.5L/minで60分間通気した試料(5サンプル)を分析して回収率を確認した。

1-2. 現場適用試験

アクリルアミド取扱事業所にて、従来法と新測定手法(0.5L/minで10分間捕集)の併行試験(作業環境測定)を行った。なお、各測定点の結果が定量下限値未満であった為、新測定手法には標準添加法(超音波抽出前の試料溶液に標準溶液を0.25µg添加)を実施して回収率を確認した。

1-3. 試薬

メタノール : 関東化学株式会社 高速液体クロマトグラフィー用
アクリルアミドモノマー標準原液 : 関東化学株式会社 水質試験用

1-4. 捕集管及び器具

捕集管 : SKC株式会社 Sorbent Sample tube (XAD-7 226-27)
吸引ポンプ : 柴田科学株式会社 MP-Σ300NII

1-5. 前処理及び分析方法

脱着溶媒(水:メタノール=95:5)を5mL加えた共栓試験管を用意し、試料空気を捕集したXAD-7を取り出して共栓試験管に移し素早く密栓する。時々振り混ぜながら60分間超音波抽出し、60分間静置したものを試料溶液とする。試料溶液をろ過してバイアルに移し、高速液体クロマトグラフに導入して分析する。表1に分析条件を示す。

表1 高速液体クロマトグラフ (HPLC) 分析条件

装置	HPLC Agilent1100 シリーズ (アジレント・テクノロジー社製)
移動相	水:メタノール=95:5
移動相流量	1.0 mL/min
検出器(測定波長)	UV 検出器 (210nm)
カラム	ZORBAX ODS 4.6×250mm, 5µm (エンドキャップあり)
オープン温度	40 °C
注入量	25 µL

2. 実証確認結果

再現性試験及び現場適用試験の結果を以下に示す。

2-1. 再現性試験

結果を別紙1に示す。

2-2. 現場適用試験

結果を別紙2に示す。また従来法による作業環境測定結果報告書を添付する。

2-3. その他

HPLC 移動相について、あらかじめ混合溶液(水:メタノール=95:5)を調製した方が良好な結果が得られた。

3. まとめ

本報告は平成 30 年度に実施した「アクリルアミドの測定手法検討結果」に基づき、固体捕集 - 高速液体クロマトグラフ分析 (HPLC) 法で、再現性試験及び現場適用試験を行った。

1) 再現性試験

捕集管に標準溶液 0.25 μ g 添加した結果、回収率は 90%以上であることを確認した。

2) 現場適用試験

従来法と新測定手法の併行試験を行った結果、作業環境測定の各測定点で定量下限値未満であった。また新測定手法の試料に標準溶液 0.25 μ g 添加した結果、回収率は 90%以上であることを確認した。

4. 添付資料

- ・別紙-1：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）
- ・別紙-2：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）
- ・作業環境測定結果報告書（証明書）

以上

別紙-1

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)

実施機関名：一般財団法人 上越環境科学センター

対象物質名：アクリルアミド

新測定手法名：固体捕集法-HPLC

再現性確認用試料濃度(管理濃度の1/2相当)：0.05 (mg/m³)

	再現性確認用試料測定結果 (mg/m ³)	特記事項※2
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	

※1 再現性確認用試料の測定結果記録欄を6つ設けていますが、原則として実施数3以上としております。6以上必要な場合はセルを増やして記録してください。

※2 特記事項がある場合、記入してください。

作業環境測定のための測定手法の実証確認表(現場適用試験)

実施機関名：一般財団法人 上越環境科学センター

対象物質名：アクリルアミド

新測定手法名：固体捕集法-HPLC

測定点※4	測定結果 (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	<0.01	0.047			
	②	<0.01	0.047			
	③	<0.01	0.045			
	④	<0.01	0.050			
	⑤	<0.01	0.047			
	⑥	<0.01	0.046			
B測定		<0.01	0.047			
幾何平均値	0.010	0.010	0.047			
幾何標準偏差	1.00	1.00	1.04			
第1評価値	0.0299	0.0299	0.141			
第2評価値	0.0125	0.0125	0.0588			

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

※2 現行法との差≦10%：○、 >10%：×

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

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

保存 3 年

令和 3 年 1 月 24 日
報告書(証明書)番号 2021 1

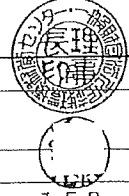
作業環境測定結果報告書(証明書)

様

貴事業場より委託を受けた作業環境測定の結果は、下記及び別紙作業環境測定結果記録表に記載したとおりであることを証明します。

測定を実施した作業環境測定機関

①名称	一般財団法人上越環境科学センター	②代表者職氏名	理事長
		②-(2)作業環境測定結果の管理を担当する者の氏名	〃
③所在地(TEL, FAX)	新潟県上越市下門前1666番地 TEL 025-543-7664 FAX 025-543-7882		
④登録番号	15-5	⑤作業環境測定に関する精度管理事業への参加の有無	無 令和元年度 参加 No. 158
⑥連絡担当作業環境測定士氏名	〃	⑦登録に係る指定作業の種類	第 1 3 4 5



測定を委託した事業場等

⑧名称	〃		
⑨所在地(TEL, FAX)	上	1	TEL FA

記

- 測定を実施した単位作業場所の名称：(1)
- 測定した物質の名称及び管理濃度：アクリルアミド(0.1mg/m³)

3. 測定年月日 (1日目) 令和 3 年 1 月 18 日 (2日目) 令和 ** 年 ** 月 ** 日

4. 測定結果 [単位: mg/m³]

測定日	1 日目	2 日目	1日目と2日目の総合	区分
A 測定結果 [幾何平均値]	0.010	*****	0.010	① II III
B 測定値		0.010		① II III

管理区分 (作業環境管理の状態)	第 1 管理区分 (適切)	第 2 管理区分 (なお改善の余地)	第 3 管理区分 (適切でない)
---------------------	------------------	-----------------------	---------------------

【事業場記入欄】 (以下については事業場の責任において記入すること)

作成者職氏名		作成年月日	年 月 日
(1) 当該単位作業場所における管理区分等の推移 (過去 4 回)			
測定年月	30 年 8 月	31 年 2 月	元年 8 月
A 測定結果	① II III	① II III	① II III
B 測定結果	① II III	① II III	① II III
管理区分	第 1 第 2 第 3	第 1 第 2 第 3	第 1 第 2 第 3
(2) 衛生委員会、安全衛生委員会又はこれに準ずる組織の意見			
(3) 産業医又は労働衛生コンサルタントの意見			
(4) 作業環境改善措置の内容			

作業環境測定結果記録表 (B 特定化学物質、鉛、有機溶剤用、石綿)
報告書(証明書)番号 202(

01

1 測定を実施した作業環境測定士

⑪氏名	⑫登録番号	実施項目の別		
		(デザイン)	(サンプリング)	(分析)
***	***	デザイン	サンプリング	分析
***	***	デザイン	サンプリング	分析
***	***	デザイン	サンプリング	分析
***	***	デザイン	サンプリング	分析

2 測定対象物質等

当該単位作業場所において製造し、又は取り扱い物質	⑬種類	⑭名称	⑮製造又は取扱量
	第2類特定化学物質	アクリルアミド	***
		***	***
		***	***
⑯ 当該単位作業場所で行われる業務の概要	試験・研究		
⑰ 測定対象物質の名称	アクリルアミド		
⑱ 成分指数の計算	含有率(%) : t の値		
	成分指数 F = ***		

3 サンプリング実施日時

⑲A測定	日別	実施日	開始時刻(i)	終了時刻(e)	時間(e)-(i)
	1日目	令和 3年 1月 18日	9時 45分	10時 45分	60分間
2日目	**年 **月 **日	**時 **分	**時 **分	***分間	
⑳B測定	令和 3年 1月 18日	9時 45分	9時 55分	10分間	

4 単位作業場所等の概要

㉑単位作業場所No	(1)	㉒A測定の測定点の数	1日目	6	2日目	***
㉓単位作業場所の広さ	68 m ²	㉒A測定の測定値の数	1日目	***	2日目	***

㉔単位作業場所について

(1) 有害物の分布の状況

アクリルアミドゲルの作製に有害物を使用している。試薬の取り扱いは、局所排気装置等のない実験台で行っているが、使用量及び使用方法から判断して、高濃度での周囲への拡散は少ないものと思われる。

(2) 労働者の作業中の行動範囲

アクリルアミドゲルの作製を行っており、実験台前でのほぼ定位置作業であった。また同室内で他の業務を行っており、室内全体を移動していた。

(3) 単位作業場所の範囲を決定した理由

上記(1)及び(2)より、成分分析室全体を単位作業場所とした。

作業環境測定結果記録表

報告書（証明書）番号 20:

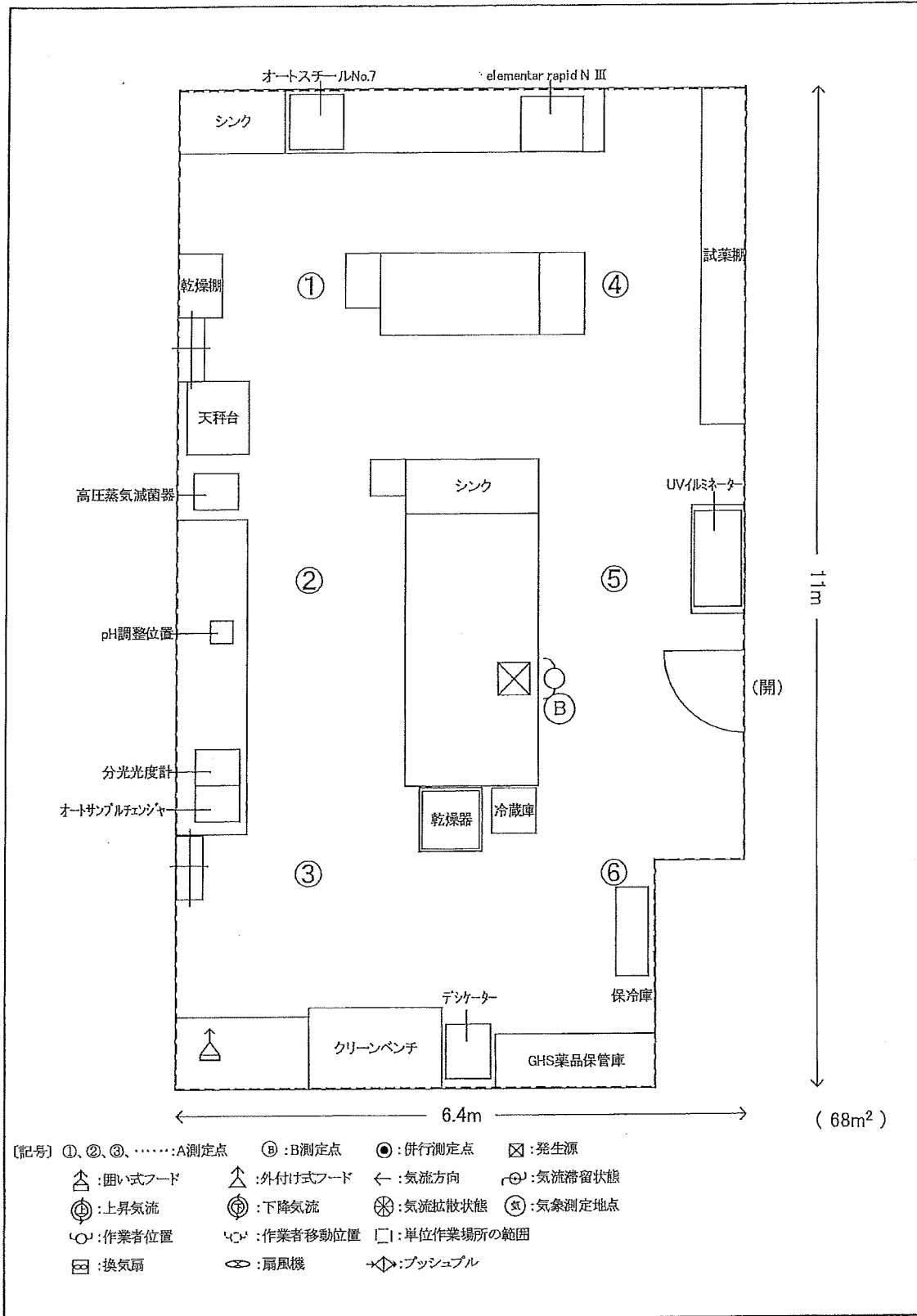
31

<p>㉖ 併行測定を行う測定点を決定した理由</p> <p>*****</p>
<p>㉗ B 測定の測定点と測定時刻を決定した理由</p> <p>(1) 発生源に近接する場所における作業 アクリルアミドゲルの作製。</p> <p>(2) 濃度が最も高くなると思われる作業位置 アクリルアミドゲルの作製作業位置側近。</p> <p>(3) 濃度が最も高くなると思われる時間 アクリルアミドゲルの作製時。</p>
<p>㉘ A 測定点の数を 5 点未満に決定した理由</p> <p>(1) 単位作業場所の広さ</p> <p>*****</p> <p>(2) 過去における測定の記録</p> <p>*****</p>
<p>㉘-② A 測定点の間隔を 6m 超に決定した理由</p> <p>(1) 過去における測定の記録</p> <p>*****</p>
<p>㉙ 測定に係る署長許可の有無</p> <p>— 有 — (許可年月日 — 年 — 月 — 日 — 許可番号 —) 無</p>

1 B-②

-2

5 単位作業場所の範囲、主要な設備、発散源、測定点の配置等を示す図面



2A・B

6 測定データの記録 [1日目]

[単位: mg/m³]

⑩測定対象物質 の名称	アクリルアミド					
⑪管理濃度等	E ₁ = 0.1					
No.	⑮ C ₁					
1	0.01未満					
2	0.01未満					
3	0.01未満					
4	0.01未満					
5	0.01未満					
6	0.01未満					
7	以下余白					
8						
9						
10						
11						
12						
13						
14						
15						
16						
17						
18						
19						
20						
⑬	C _{B1}	0.01未満				
	C _{B2}	****				
	C _{B3}	****				

7 サンプルング実施時の状況

<p>⑲ サンプルング実施時に当該単位作業場所で行われていた作業、設備の稼働状況等及び測定値に影響を及ぼしたと考えられる事項の概要</p> <p>[作業工程と発生源及び作業人数] 作業工程 : アクリルアミドゲルの作製工程</p> <p>発 生 源 : ゲル作製時、及び試薬取り扱い時 対象作業員 : 1名</p> <p>[設備、排気装置の稼働状況] 全体換気装置 : 天井扇 4台共稼働、湯沸器連動換気扇 1台間欠稼働 [エアコン 2台稼働] 局 排 : 囲い式 1台停止 設 備 : クリーンベンチ 1台停止</p> <p>[ドア、窓の開閉状況] 出 入 口 : 開 窓 : 閉 風 の 出 入 : なし</p> <p>[当該単位作業場所の周辺からの影響] 特になし</p> <p>[各測定点に関する特記事項] 特になし 天 候 : 晴</p>						
温度	18.1 °C	湿度	27 %	気流	~	m/s

8 試料採取方法等

④①試料採取方法	直接・液体・(固体)・(ろ過)・検知管 () その他 ()		
④②捕集器具名及び型式	ホプソフェイス-活性炭フェルト・エアサンプラー	④③吸引流量	30 L/min
④④捕集時間	10分間	④⑤捕集量	300 L

9 分析方法等

④⑥分析方法	高速液体クロマトグラフ質量分析法
④⑦使用機器名及び型式	LC-MS/MS (型式: Agilent1200シリーズ・6460TripleQuad)
④⑧(2)分析日	令和 3年 1月 21日 ~ 令和 3年 1月 22日 (2日間)

10 測定値(換算値)変換係数の決定(署長許可の場合のみ記入)

1日目	⑤①検知管指示値	***** ppm	⑤③捕集時間	***** 分間
	⑤②測定値(換算値)	*****	⑤④測定値(換算値)変換係数	*****
2日目	⑤⑤検知管指示値	***** ppm	⑤⑦捕集時間	***** 分間
	⑤⑥測定値(換算値)	*****	⑤⑧測定値(換算値)変換係数	*****

11 測定結果

[濃度の表示単位: mg/m³]

A 測定	区分	1日目	2日目	M及びσ
	⑦	幾何平均値	M ₁ = 0.010	M ₂ = *****
⑧	幾何標準偏差	σ ₁ = 1.00	σ ₂ = *****	σ = 1.95
⑨	第1評価値	E _{A1} = 0.0299		
⑩	第2評価値	E _{A2} = 0.0125		
B 測定	⑪	C _B = 0.010		

※測定結果が定量下限未満の場合は定量下限の値を各測定点における測定値とみなして計算しています。

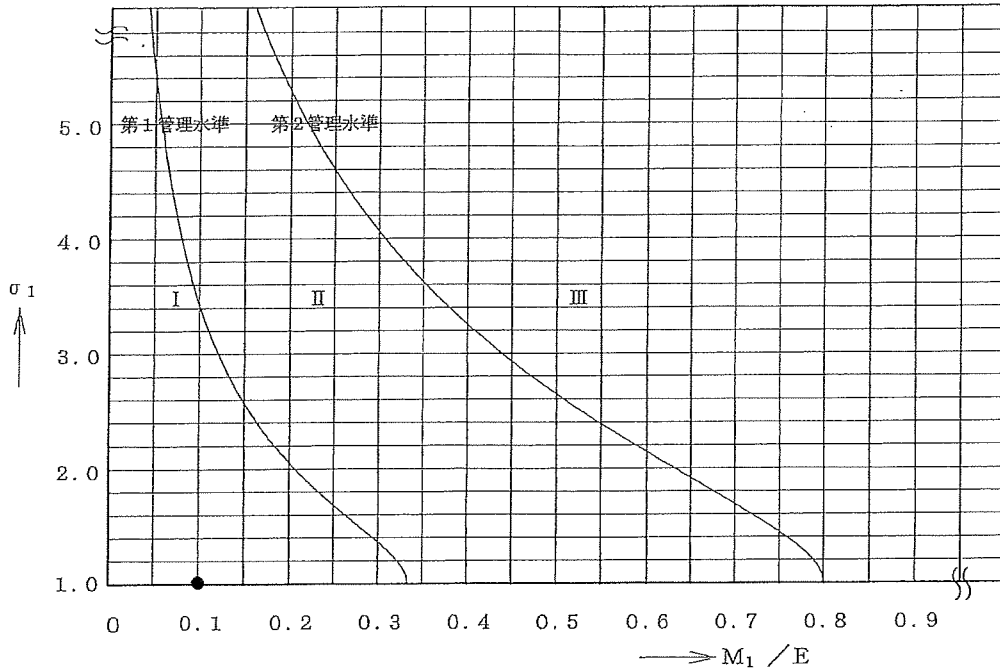
12 評価

⑫⑨評価日時	令和 3年 1月 24日		
⑫⑩評価箇所	⑫②の単位作業場所と同じ		
評価結果	⑫⑪管理濃度	E = 0.1 [mg/m ³]	
	⑫⑬A測定の結果	(E _{A1} < E)	E _{A1} ≥ E ≥ E _{A2} E _{A2} > E
	⑫⑭B測定の結果	(C _B < E)	E × 1.5 ≥ C _B ≥ E C _B > E × 1.5
	⑫⑮管理区分	(第1)	第2 第3
⑫⑯評価を実施した者の氏名			

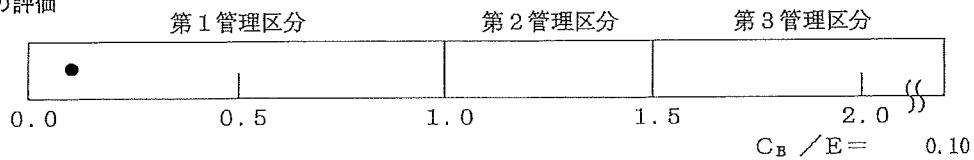
この単位作業場所は第 1 管理区分にあると判断されます。

A 測定の評価 (1日測定)

$$\sigma_1 = 1.00 \quad M_1 / E = 0.10$$



B 測定の評価



$$C_B / E = 0.10$$

考 察 良好な結果と判断します。

引き続き、良好な作業環境の維持管理に努めて下さい。

管理区分と管理区分に応じて講ずべき措置

管理区分	作業場の状態	講ずべき措置
第1管理区分	当該単位作業場所のほとんど(95%以上)の場所で気中有害物質の濃度が管理濃度を超えない状態	現在の管理の継続的維持に努める
第2管理区分	当該単位作業場所の気中有害物質の濃度の平均が管理濃度を超えない状態	施設、設備、作業工程または作業方法の点検を行い、その結果に基づき、作業環境を改善するため必要な措置を講ずるよう努める
第3管理区分	当該単位作業場所の気中有害物質の濃度の平均が管理濃度を超える状態	① 施設、設備、作業工程または作業方法の点検を行い、その結果に基づき、作業環境を改善するため必要な措置を講ずる ② 有効な呼吸用保護具の使用 ③ 健康診断の実施その他労働者の健康の保持を図るため必要な措置を講ずる

3-2 コバルト①

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）

実施機関名：株式会社東海分析化学研究所

対象物質名：コバルトおよびその無機化合物

新測定手法名：ろ過捕集法－ICP-MS

再現性確認用試料濃度（管理濃度の1/2相当）：0.01 (mg/m³；単位)

	再現性確認用試料測定結果	特記事項※2
	(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	

※1 再現性確認用試料の測定結果記録欄を6つ設けていますが、原則として実施数3以上としております。6以上必要な場合はセルを増やして記録してください。

※2 特記事項がある場合、記入してください。

作業環境測定のための測定手法の実証確認表（現場適用試験）

実施機関名：株式会社東海分析化学研究所

対象物質名：コバルトおよびその無機化合物

新測定手法名：ろ過捕集法－ICP-MS

測定点※4	測定結果 (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)	0.0100	-	○	
	②	<0.001(ND)	0.0102	-	○	
	③	0.001	0.0104	0.000	○	
	④	<0.001(ND)	0.0100	-	○	
	⑤	<0.001(ND)	0.0103	-	○	
	⑥	-	-	-	-	
B測定	B1	<0.001(ND)	0.0104	-	○	
	B2	-	-	-	-	
幾何平均値	0.0010	0.0010	0.0102			
幾何標準偏差	1.00	1.00	1.02			
第1評価値	0.003	0.003	0.031			
第2評価値	0.001	0.001	0.013			

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

※2 現行法との差 ≤10%：○、>10%：×

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

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



作業環境測定結果報告書 (証明書)

様

貴事業場より委託を受けた作業環境測定の結果は、下記及び別紙作業環境測定結果記録表に記載したとおりであることを証明します。

測定を実施した作業環境測定機関

①名称	株式会社 東海分析化学研究所		②代表者氏名	
			②-(2) 作業環境測定結果の管理を担当する者の氏名	
③所在地 (TEL, FAX)	〒441-0316 愛知県豊川市御津町赤根下川50番地 (TEL)0533-65-3571 (FAX)0533-65-3574			
④登録番号	23-10	⑤作業環境測定に関する 精度管理事業の参加の有無	無 <input checked="" type="radio"/> (令和元年度参加)	
⑥連絡担当作業環境測定士氏名		⑦登録に係る指定作業場の種類	第 ① 2 ③ ④ ⑤	

測定を委託した事業場等

⑧名称	
⑨所在地	

記

- 測定を実施した単位作業場所の名称
()
- 測定した物質の名称及び管理濃度
コバルトおよびその無機化合物 E = 0.02 [mg/m³]

3. 測定年月日 (1日目) 令和 2 年 10 月 14 日

4. 測定結果

測定日	1 日 目	2 日 目	1日目と2日目の総合	区分
A 測定結果 [幾何平均値]	0.0010 mg/m ³	—	0.0010 mg/m ³	① I II III
B 測定値	0.001 mg/m ³ 未満			① I II III

管理区分 (作業環境管理の状態)	第 1 管理区分 (適切)	第 2 管理区分 (なお改善の余地)	第 3 管理区分 (適切でない)
---------------------	------------------	-----------------------	---------------------

【 事業場記入欄 】 (以下については事業場の責任において記入すること)

作成者職氏名	
作成年月日	年 月 日

(1) 当該単位作業場所における管理区分等の推移(過去4回)

測定年月日	年 月			年 月			年 月			年 月		
A 測定結果	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
B 測定結果	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
管理区分	第1	第2	第3	第1	第2	第3	第1	第2	第3	第1	第2	第3

- 衛生委員会、安全衛生委員会又はこれに準ずる組織の意見
- 産業医又は労働衛生コンサルタントの意見
- 作業環境改善措置の内容

作業環境測定結果記録表 (B 特定化学物質等用)

1 測定を実施した作業環境測定士

[11] 氏名	[12] 登録番号	実施項目の別		
↓		デザイン	サンプリング	分析
ミ		デザイン	サンプリング	分析
-	-	デザイン	サンプリング	分析
-	-	デザイン	サンプリング	分析
-	-	デザイン	サンプリング	分析

2 測定対象物質等

当該単位作業場所において製造し、又は取り扱う物質	[13] 種類	[14] 名称	[15] 製造又は取扱量
	特2	コバルト合金	-
[16] 当該単位作業場所で行われる業務の概要	特定化学物質を含有する金属部品の研磨作業		
[17] 測定対象物質の名称	コバルトおよびその無機化合物		
[18] 成分指数の計算	含有率 (%)	-	
	t の値	-	
	成分指数	F =	-

3 サンプリング実施日時

[19] A測定	日別	実施日	開始時刻(イ)	終了時刻(ロ)	時間(ロ)-(イ)
	1日目	令和2年10月14日	9時33分	11時01分	88分間
2日目	-	-	-	-	
[20] B測定		令和2年10月14日	9時51分	10時01分	10分間

4 単位作業場所等の概要

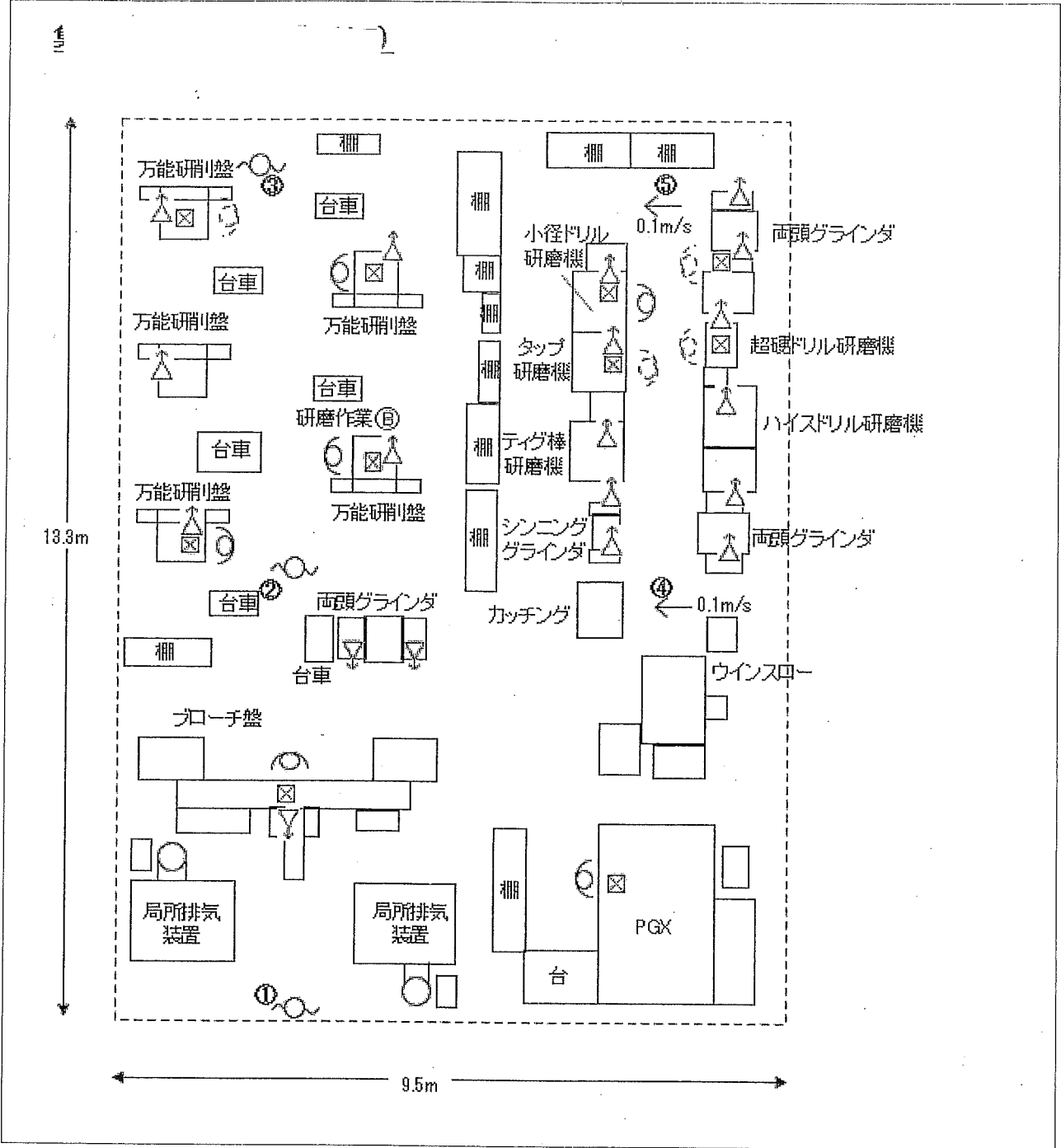
[21] 単位作業場所 No.	515	[23] A測定の測定点の数	1日目	5	2日目	-
[22] 単位作業場所の広さ	126 m ²	[24] A測定の測定値の数	1日目	5	2日目	-
[25] 単位作業場所の範囲を決定した理由						
(1) 有害物の濃度の分布の状況						
有害物質は、特定化学物質（コバルト及びその無機化合物）である。発生源は、有害物質を含有した金属部品の研磨業務である。作業時には、研磨機を用いて行う研磨作業で有害物質が粉じんとして発生し、作業場内の気流等の影響により拡散し、場内へ分布すると考えられた。場内には局所排気装置が設置され、有害物質の拡散抑制措置がされていた。						
(2) 労働者の作業中の行動範囲						
作業者は、研磨機周辺で作業を行っていた。						
(3) 単位作業場所の範囲を決定した理由						
有害物質の分布状況と作業者の作業行動範囲の観察結果から、別紙 5 単位作業場所の図面中に点線で示した範囲を単位作業場所とした。						

作業環境測定結果記録表 (B 特定化学物質等用)

<p>[26] 併行測定を行う測定点を決定した理由</p>	
<p>[27] B測定の測定点と測定時刻を決定した理由</p> <p>(1) 発生源に近接する場所における作業 研磨機を用いる研磨作業（間けつ作業）。</p> <p>(2) 濃度が最も高くなると思われる作業位置 研磨機を用いる研磨作業時。</p> <p>(3) 濃度が最も高くなると思われる時間 研磨機を用いる研磨作業時。</p>	
<p>[28] A測定点の数を5未満に決定した理由</p> <p>(1) 単位作業場所の広さ</p> <p>(2) 過去における測定の記録</p>	
<p>[28]- (2) A測定点の間隔を6m超に決定した理由</p> <p>(1) 過去における測定の記録</p>	
<p>[29] 測定に係る署長許可の有無</p> <p>有 (許可年月日</p>	<p style="text-align: right;">許可番号) 無</p>

測定点及び施設概要		[1日目]
事業場名	作業場名	作業場面積
株	(株)	126 m ²

5 単位作業場所の範囲、主要な設備、発生源、測定点の配置等を示す図面



- 〔記号〕 ①, ②, ③…… : A測定点 ㊸ : B測定点 ● : 併行測定点 ☒ : 発生源
 ⌣ : 囲い式フード △ : 外付け式フード ← : 気流方向 ⊙ : 気流滞留状態
 ⊕ : 上昇気流 ⊖ : 下降気流 ⊗ : 気流拡散状態 ⊙ : 気象測定地点
 ○ : 作業者位置 ⊙ : 作業者移動位置 ⊔ : 単位作業場所の範囲
 ⊕ : 換気扇 ⊕ : 扇風機 ⇄ : プッシュプル

※単位作業場所の縦・横の寸法は、必ず記入すること。その他必要な事項については、記載要領を参照。

6 測定データの記録 [1日目] [単位: mg/m³]

[30] 測定対象 物質の名称	コバルトおよび その無機化合物								
[31] 管 理 濃度等	E = 0.02		E =		E =		E =		E = 1
[34] No.	[35] C	[36] $\frac{C}{E}$	[35] C	[36] $\frac{C}{E}$	[35] C	[36] $\frac{C}{E}$	[35] C	[36] $\frac{C}{E}$	[37] $\sum_{i=1}^n \frac{C}{E}$
1	< 0.001								
2	< 0.001								
3	0.001								
4	< 0.001								
5	< 0.001								
6	-以下余白-								
7									
8									
9									
10									
11									
12									
13									
14									
15									
16									
17									
18									
19									
20									
[38]	C B1	< 0.001							
	C B2								
	C B3								

< は未満を示します。

7 サンプルング実施時の状況

[39] サンプルング実施時に当該単位作業場所で行われていた作業、設備の稼働状況等及び測定値に影響を及ぼしたと考えられる事項の概要

[作業工程と発生源及び作業人数]
 作業工程: 金属部品の研磨。
 発生源: 研磨機を用いる研磨作業。
 作業人数: 4~6名。

[設備、排気装置の稼働状況]
 乾式研磨機: 10台稼働。 局所排気装置: 稼働。

[ドア、窓の開閉、気流の状況]
 出入口(単位作業場所外): 開放。 窓(単位作業場所外): 閉鎖。

[当該単位作業場所の周辺からの影響]
 特になし。

[各測定点に関する特記事項]
 特になし。

[天 候] 晴 [温 度] 23.4 °C [湿 度] 60 % [気 流] <0.1~0.1 m/s

8 試料採取方法等

[41] 試料採取方法	ろ過捕集法		
[42] 捕集剤、捕集器具名及び型式	ローボリウムエアソフラー(柴田科学) メンブレンフィルター	[43] 吸引流量	10 L/min
[44] 捕集時間	10 分間	[47] 捕集量	100 L

9 分析方法等

[48] 分析方法	I C P 発光分光法
[49] 使用機器名及び型式	I C P 発光分光分析装置 (ICPE-9000)
[49]-(2) 分析日	令和02年10月19日～令和02年10月19日 (1 日間)

10 測定値(換算値)変換係数の決定 (署長許可の場合のみ記入)

1 日目	[51] 検知管指示値	— ppm	[53] 捕集時間	— 分間
	[52] 測定値(換算値)	—	[54] 測定値(換算値)変換係数	—
2 日目	[55] 検知管指示値	— ppm	[57] 捕集時間	— 分間
	[56] 測定値(換算値)	—	[58] 測定値(換算値)変換係数	—

11 測定結果

[濃度の表示単位: mg/m³]

区分	1 日目		2 日目		M 及び σ
	A測定	[71] 幾何平均値	$M_1 = 0.0010$	[72] 幾何標準偏差	
	[73] 第1評価値	$\sigma_1 = 1.00$	[74] 第2評価値	$\sigma_2 = -$	$\sigma = 1.95$
	[75]	$E_{A1} = 0.003$		$E_{A2} = 0.001$	
B測定		$C_B = < 0.001$			

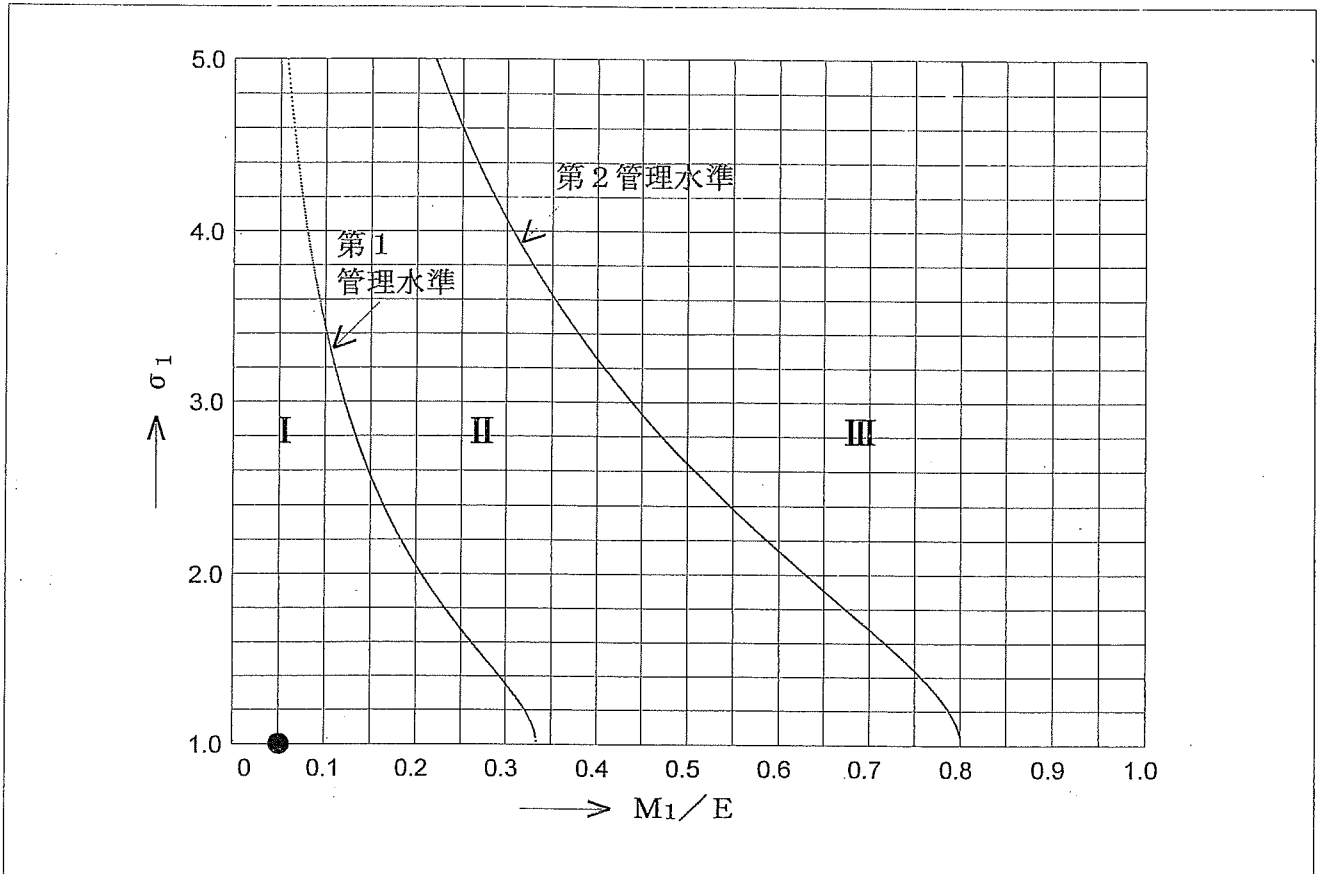
12 評価

[79] 評価日時(年月日)	令和2年10月30日		
[80] 評価箇所			
評価結果	[81] 管理濃度	$E = 0.02$	[mg/m ³]
	[82] A測定の結果	$E_{A1} < E$	$E_{A1} \geq E \geq E_{A2}$ $E_{A2} > E$
	[83] B測定の結果	$C_B < E$	$E \times 1.5 \geq C_B \geq E$ $C_B > E \times 1.5$
	[84] 管理区分	第1	第2
[85] 評価を実施した者の氏名			

作業環境評価

管理濃度 (E)	0.02 [mg/m ³]	許容濃度	日本産業衛生学会・ACGIH
----------	---------------------------	------	----------------

1. A測定による評価 (1日測定) $M_1/E = 0.0500$ $\sigma_1 = 1.00$

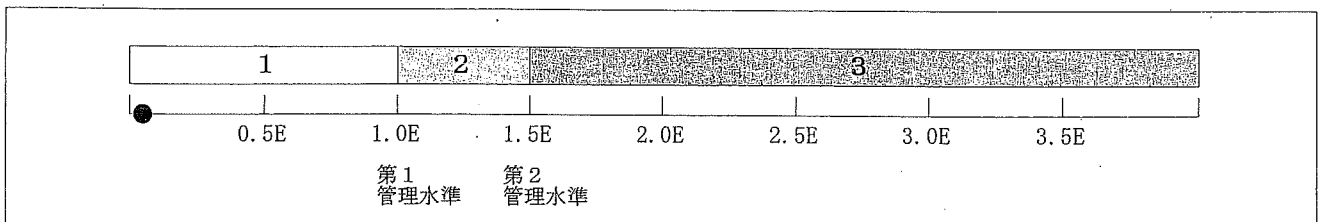


<計算式>

第1評価式(1日測定) $\log EA_1 = \log M_1 + 1.645 \sqrt{\log^2 \sigma_1 + 0.084}$

第2評価式(1日測定) $\log EA_2 = \log M_1 + 1.151 (\log^2 \sigma_1 + 0.084)$

2. B測定による評価 $C_B = < 0.001$ mg/m³ $C_B/E = 0.050$



3. A測定・B測定による評価

I — 1

従って当該作業環境は 第1管理区分です。

作業環境の評価について

1. 管理区分と管理区分に応じて講ずべき措置

管理区分	作業場の状態	講ずべき措置
第1管理区分	当該単位作業場所のほとんど(95%以上)の場所で気中有害物質の濃度が管理濃度を超えない状態	現在の管理の継続的維持に努める。
第2管理区分	当該単位作業場所の気中有害物質の濃度の平均が管理濃度を超えない状態	施設、設備、作業工程又は作業方法の点検を行い、その結果に基づき、作業環境を改善するための必要な措置を講ずるように努める。
第3管理区分	当該単位作業場所の気中有害物質の濃度の平均が管理濃度を超える状態	<ul style="list-style-type: none"> ① 施設、設備、作業工程又は作業方法の点検を行い、その結果に基づき作業環境を改善するための必要な措置を講ずる。 ② 有効な呼吸用保護具を使用する。 ③ 健康診断の実施その他労働者の健康の保持を図るため必要な措置を講ずる。

2. 所見

この単位作業場所の作業環境管理は適切であると判断されました。
 今後も引き続き、この状態が維持されるように現在の管理の継続的実施に努めてください。

3-3 コバルト②

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）

実施機関名： 株式会社テトラス

対象物質名： コバルト

新測定手法名： ICP-MS

再現性確認用試料濃度（管理濃度の1/2相当）： 0.010 （ mg/m³ ；単位）

	再現性確認用試料測定結果 (mg/m ³ ；単位)	特記事項※2
①	0.00973	回収率97.3%
②	0.00951	回収率95.1%
③	0.00972	回収率97.2%
④	0.00949	回収率94.9%
⑤	0.00988	回収率98.8%
⑥		
幾何平均値	0.00966	
幾何標準偏差	1.017	

※1 再現性確認用試料の測定結果記録欄を6つ設けていますが、原則として実施数3以上としております。6以上必要な場合はセルを増やして記録してください。

※2 特記事項がある場合、記入してください。

作業環境測定のための測定手法の実証確認表（現場適用試験）

実施機関名： 株式会社テトラス

対象物質名： コバルト

新測定手法名： ICP-MS

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	0.0096	-		
	②	<0.002	0.0094	-		
	③	<0.002	0.0094	-		
	④	<0.002	0.0094	-		
	⑤	<0.002	0.0093	-		
	⑥					新測定手法における標準添加は無添加試料に+0.010mg/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。
B測定	B1	<0.002	0.0099	-		
	B2					
幾何平均値	0.002	0.002	0.00942			
幾何標準偏差	1.000	1.000	1.012			
第1評価値	0.0059	0.0059	0.0282			
第2評価値	0.0025	0.0025	0.0118			

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

※2 現行法との差 ≤ 10% : O、>10% : X

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

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

保存 30 年

報告書 (証明書) 番号

作業環境測定結果報告書 (証明書)

様

貴事業場より委託を受けた作業環境測定の結果は、下記及び別紙作業環境測定結果記録表に記載したとおりであることを証明します。

測定を実施した作業環境測定機関

① 名称	株式会社 テトラス	② 代表者職氏名	
		②-② 作業環境測定結果の管理を担当する者の氏名	
③ 所在地 (TEL, FAX)	山形市大字志戸田550番地 TEL 023-643-3226 FAX 023-645-6733		
④ 登録番号	6-4	⑤ 作業環境測定に関する精度管理事業への参加の有無	無 (有) (令和 元 年度 参加No. 4 0)
⑥ 連絡担当作業環境測定士氏名		⑦ 登録に係る指定作業場の種類	第 ① ② ③ ④ ⑤

測定を委託した事業場等

⑧ 名 称	
⑨ 所在地 (TEL, FAX)	

記

- 測定を実施した単位作業場所の名称 :
- 測定した物質の名称及び管理濃度 : コバルト及びその無機化合物
0.02 (mg/m³)
- 測定年月日 (1日目) 令和 2年 10月 16日 (2日目) _____
- 測定結果 (* : 定量下限未滿)

測定日	1 日 目	2 日 目	1日目と2日目の総合	区 分
A測定結果 [幾何平均値]	M ₁ = 0.002 * (mg/m ³)	M ₂ = _____	M = 0.002 * (mg/m ³)	① II III
B測定値	0.002 * (mg/m ³)			① II III

管理区分 (作業環境管理の状態)	第1管理区分 (適切)	第2管理区分 (なお改善の余地)	第3管理区分 (適切でない)
---------------------	----------------	---------------------	-------------------

【事業場記入欄】 (以下については事業場の責任において記入すること)

作成者職氏名		作成年月日	
--------	--	-------	--

(1) 当該単位作業場所における管理区分等の推移 (過去4回)

測定年月日	平成 30 年 10 月	平成 31 年 4 月	令和 元 年 10 月	令和 2 年 4 月 (前回)
A測定結果	① II III	① II III	① II III	① II III
B測定結果	① II III	① II III	① II III	① II III
管理区分	(第①) 第2 第3	(第①) 第2 第3	(第①) 第2 第3	(第①) 第2 第3

(2) 衛生委員会、安全衛生委員会又はこれに準ずる組織の意見

(3) 産業医又は労働衛生コンサルタントの意見

(4) 作業環境改善措置の内容



作業環境測定結果記録表 (B 特定化学物質、鉛、有機溶剤、石綿 用)

報告書 (証明書) 番号 _____

1. 測定を実施した作業環境測定士

⑪ 氏 名	⑫ 登録番号	実施項目の別		
		デザイン	サンプリング	分析
		デザイン	サンプリング	分析
		デザイン	サンプリング	分析
		デザイン	サンプリング	分析
		デザイン	サンプリング	分析

2. 測定対象物質等

	⑬ 種 類	⑭ 名 称	⑮ 製造又は取扱量
当該単位作業場所において製造し、又は取り扱う物質	特 2	コバルト及びその無機化合物	
⑯ 当該単位作業場所で行われる業務の概要	研削作業		
⑰ 測定対象物質の名称	含有率(%)		t の値
コバルト及びその無機化合物			
⑱ 成分指数の計算	成分指数 F = _____		

3. サンプリング実施日時

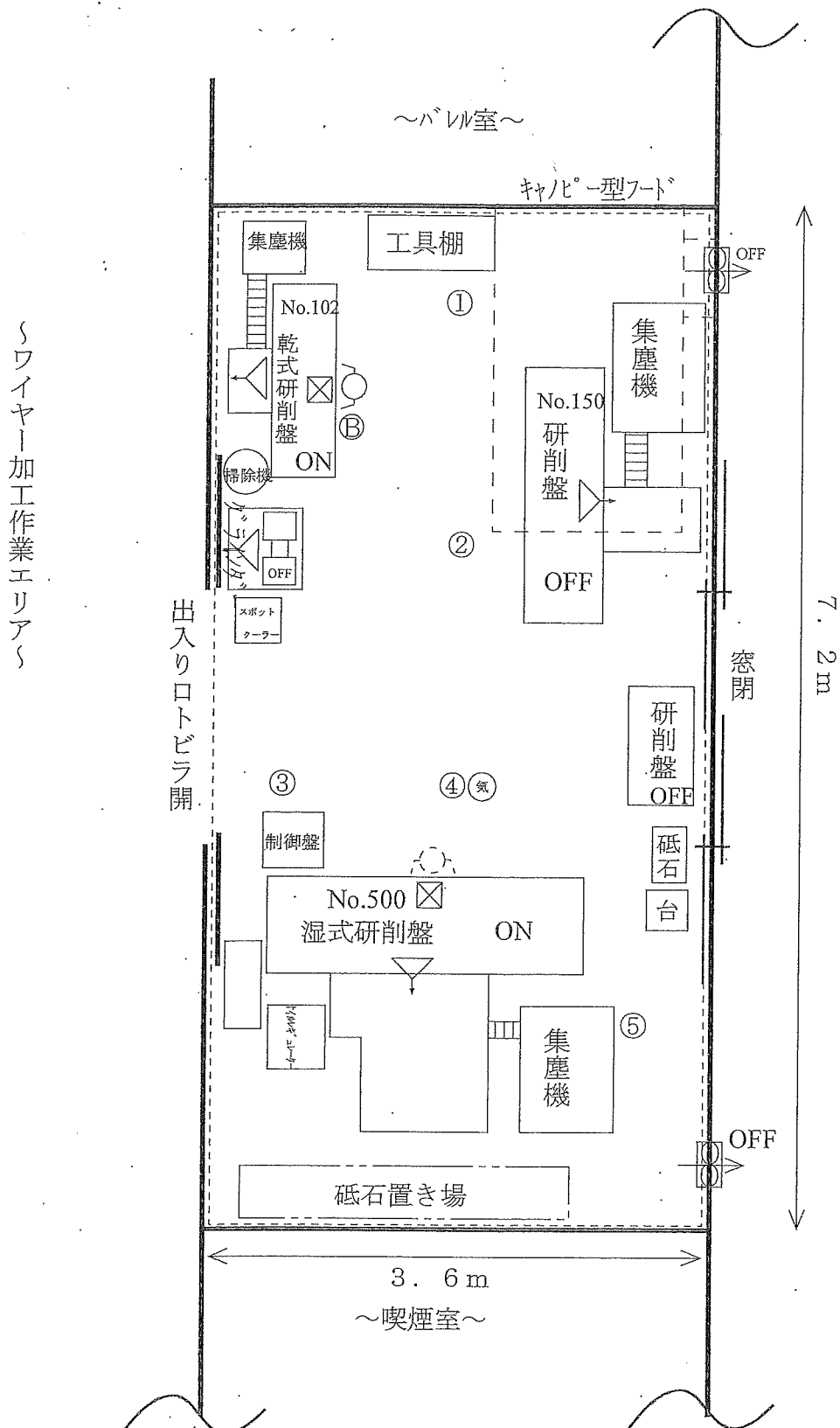
	日 別	実 施 日	開始時刻 (イ)	終了時刻 (ロ)	時間 (ロ)-(イ)
⑲ A測定	1 日目	令和 2年10月16日	9時57分	10時57分	60 分間
	2 日目	_____	_____	_____	_____ 分間
⑳ B測定		令和 2年10月16日	9時59分	10時 9分	10 分間

4. 単位作業場所等の概要

—)

⑳ 単位作業場所 No.	10	㉓ A測定 of 測定点の数	1日目	5	2日目	—
㉑ 単位作業場所の広さ	25.9 m ²	㉔ A測定 of 測定値の数	1日目	—	2日目	—
㉕ 単位作業場所について (1) 有害物の分布の状況 作業室内には3台の研削盤が設置されており、主な発生源となっている。作業室は狭く、各研削盤から発生した有害物は室内全域に拡散すると考え、濃度分布は作業室全域に及ぶ。 (2) 労働者の作業中の行動範囲 作業者は研削作業時には研削盤前面に固定して作業を行うが、移動や製品の運搬等により行動範囲は作業室内全域に及ぶ。 (3) 単位作業場所の範囲を決定した理由 以上の分布状況や行動範囲等を考慮し、図面に示す当該単位作業場所の範囲を決定した。						
㉖ 併行測定を行う測定点を決定した理由 <hr/>						
㉗ B測定 of 測定点と測定時刻を決定した理由 (1) 発生源に近接する場所における作業 研削盤による研磨作業が最も高濃度になる発生源である。作業者は発生源に近接して作業を行っている。 (2) 濃度が最も高くなると思われる作業位置 研削盤による研削作業位置が最も高濃度となる。今回は2台の研削盤で研磨作業が行われていたが、より作業量の多いNo. 102乾式研削盤作業位置においてB測定を実施した。 (3) 濃度が最も高くなると思われる時間 最も高濃度となるのは、研削盤で研磨作業を行っている時であるため、その時間帯にB測定を実施した。						
㉘ A測定点 of 数を5点未満に決定した理由 (1) 単位作業場所の広さ <hr/> (2) 過去における測定 of 記録 <hr/>						
㉙ (2) A測定点 of 間隔を6m超に決定した理由 (1) 過去における測定 of 記録 <hr/>						
㉚ 測定に係る監督署長許可 of 有無 有 (許可年月日 年 月 日 許可番号) (無)						

5 単位作業場所の範囲、主要な設備、発散源、測定点の配置等を示す図面



- [記号] ①、②、③…… : A測定点 ㊦ : B測定点 ⊙ : 併行測定点 ⊠ : 発生源
 △ (上向き) : 囲い式フード △ (下向き) : 外付け式フード ← : 気流方向 ⊙ (中心点) : 気流滞留状態
 ⊕ : 上昇気流 ⊖ : 下降気流 ⊗ : 気流拡散状態 ⊙ (外周) : 気象測定地点
 ○ (中心点) : 作業者位置 ○ (外周) : 作業者移動位置 [---] : 単位作業場所の範囲
 ⊠ (左右) : 換気扇 ⊠ (上下) : 扇風機 ⇄ : プッシュプル

6. 測定データの記録

【1日目】

[単位: mg/m³]

【A測定データ】

(* : 定量下限未満)

③① 測定対象物質の名称	コバルト及びその無機化合物								
③② 管理濃度等	E ① = 0.02		E ② =		E ③ =		E ④ =		E = 1
③④ No.	③⑤ C ①	③⑥ $\frac{C ①}{E ①}$	③⑤ C ②	③⑥ $\frac{C ②}{E ②}$	③⑤ C ③	③⑥ $\frac{C ③}{E ③}$	③⑤ C ④	③⑥ $\frac{C ④}{E ④}$	③⑦ $\sum_{i=1}^n \frac{C_i}{E_i}$
1	0.002 *								
2	0.002 *								
3	0.002 *								
4	0.002 *								
5	0.002 *								
6	以下余白								
7									
8									
9									
10									
11									
12									
13									
14									
15									

【B測定データ】

③⑧	C B1	0.002 *							
	C B2								
	C B3								

7. サンプルング実施時の状況

③⑨ サンプルング実施時に当該単位作業場所で行われていた作業、設備の稼働状況等及び測定値に影響を及ぼしたと考えられる事項の概要

[作業工程と発生源及び作業員数]

金属製のプレス金型や製品となるプレス板の研磨作業が行われる。湿式や乾式の研削盤やグラインダー等が複数台設置されており、それぞれが発生源となっている。今回の測定中、No. 102乾式研削盤とNo. 500湿式研削盤で研磨作業が行われていた。
作業員数 ; 1名

[設備、排気装置の稼働状況]

No. 102乾式研削盤は稼働中であった。No. 500湿式研削盤は断続して自動稼働されていた。その他の研削盤は全て停止・待機中であった。換気扇は停止されていた。

[ドア、窓の開閉、気流の状況]

出入口ビラは開放されていたが、窓は閉じられており、気流の入り込みは感じられなかった。

[当該単位作業場所の周辺からの影響]

特になし。

[各測定点に関する特記事項]

特になし。

天候	晴れ	温度	23.5 °C	湿度	50 %	気流	0 ~ 0.1 m/s
----	----	----	---------	----	------	----	-------------

8. 試料採取方法等

④① 試料採取方法	ろ過捕集法
④② 捕集剤、捕集器具名及び型式	サンプリングポンプ Gilian12(1-18,19) メンブランフィルター
④③ 吸引流量	10 L / min
④④ 捕集時間	10 分間 (分間隔)
④⑤ 捕集量	100 L

9. 分析方法等

④⑧ 分析方法	原子吸光法
④⑨ 使用機器名及び型式	フレームレス原子吸光 240Z(2-4)
④⑨-(2) 分析日	令和 2年 10月 22日 ~ 令和 2年 10月 23日 (2 日間)

10. 測定値(換算値)変換係数の決定(監督署長許可の場合のみ記入)

1 日目	⑤① 検知管指示値	ppm	⑤③ 捕集時間	分間
	⑤② 測定値(換算値)		⑤④ 測定値(換算値)変換係数	
2 日目	⑤⑤ 検知管指示値	ppm	⑤⑦ 捕集時間	分間
	⑤⑥ 測定値(換算値)		⑤⑧ 測定値(換算値)変換係数	

11. 測定結果

[濃度の表示単位: mg/m³]

区分	1 日 目		2 日 目		M 及び σ
	A測定	⑦① 幾何平均値	M ₁ = 0.002 *	⑦② 幾何標準偏差	M ₂ = _____
	⑦③ 第1評価値	σ ₁ = 1.00	⑦④ 第2評価値	σ ₂ = _____	σ = 1.95
	⑦⑤ 第2評価値	E _{A1} = 0.005		E _{A2} = 0.003	
B測定	⑦⑥ C _B = 0.002 *			C _B / 1.5 = 0.001	

(* : 定量下限未満)

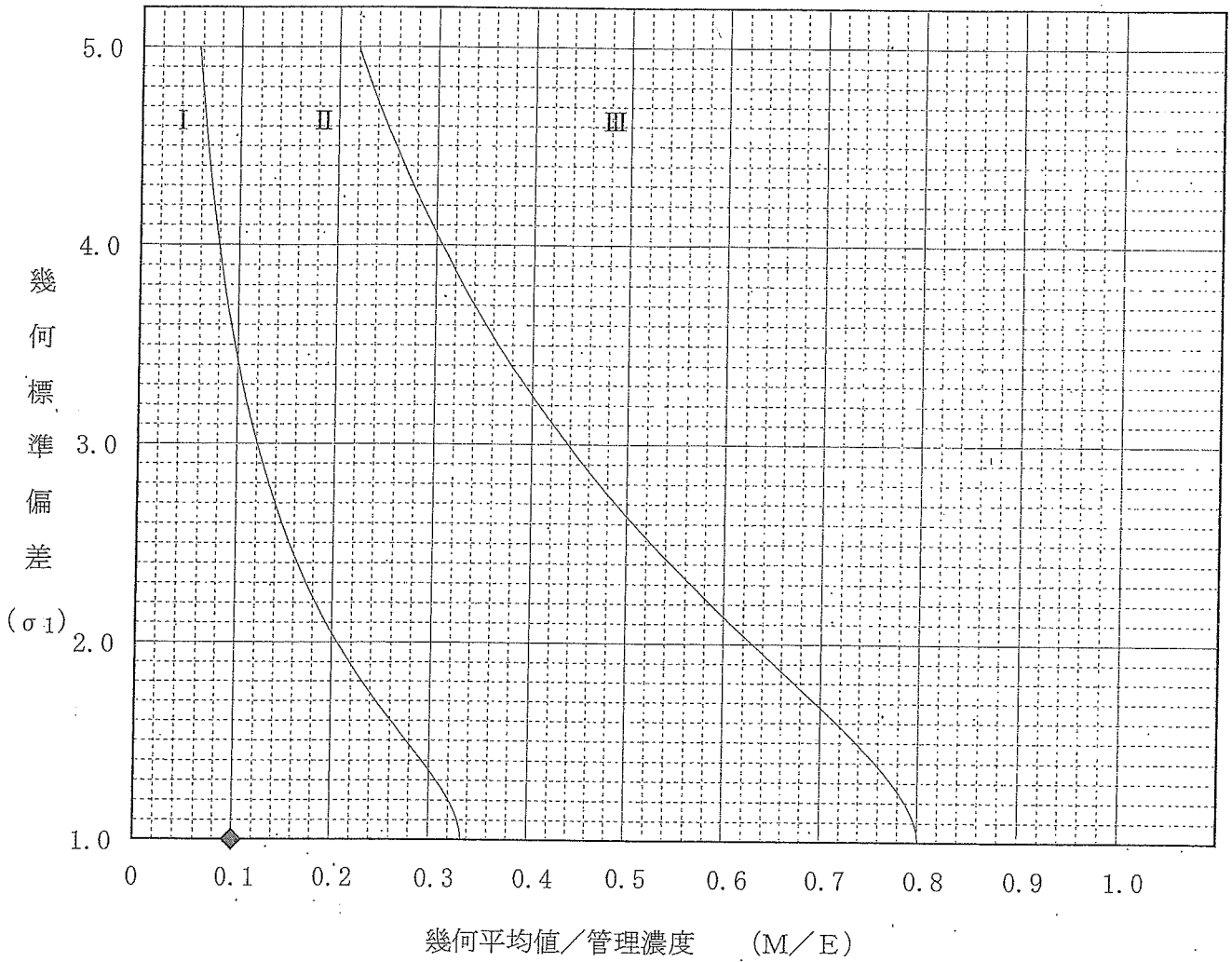
12. 評価

⑦⑨ 評価日	令和 2年 11月 9日		
⑦⑩ 評価箇所			
評価結果	⑧① 管理濃度	E = 0.02 [mg/m ³]	
	⑧② A 測定の結果	<input type="text" value="E<sub>A1</sub> < E"/>	E _{A1} ≥ E ≥ E _{A2} E _{A2} > E
	⑧③ B 測定の結果	<input type="text" value="C<sub>B</sub> < E"/>	E × 1.5 ≥ C _B ≥ E C _B > E × 1.5
	⑧④ 管理区分	<input type="text" value="第1"/>	第2
⑧⑤ 評価を実施した者の氏名			

A測定による管理区分

(1日測定)

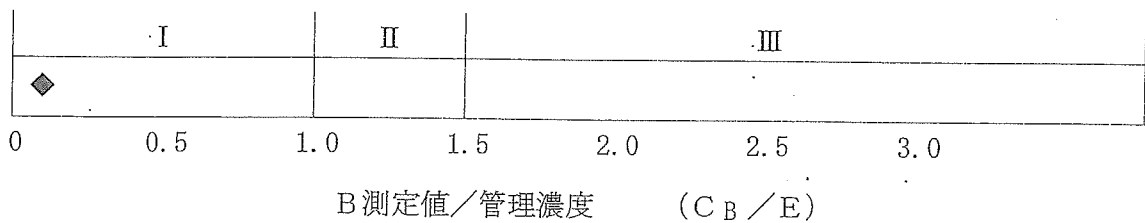
第1管理水準 第2管理水準



$\sigma_1 = 1.00$

$M/E = 0.100 *$

B測定による管理区分



$C_B/E = 0.100 *$

測定対象物質名	管理濃度	A測定結果	B測定結果	管理区分
コバルト及びその無機化合物	0.02 [mg/m ³]	I	I	1

(* : 定量下限未滿)

作業環境の状態は、作業環境測定の結果に基づき 次のように評価されます。

$$\text{第1 評価値 (E}_{A1}\text{)} \quad \log E_{A1} = \log M_1 + 1.645 \sqrt{\log^2 \sigma_1 + 0.084}$$

$$\text{第2 評価値 (E}_{A2}\text{)} \quad \log E_{A2} = \log M_1 + 1.151 \sqrt{\log^2 \sigma_1 + 0.084}$$

第1 管理区分は、 $E_{A1} < E$ であり、かつ $C_B < E$

第2 管理区分は、 $E_{A1} \geq E \geq E_{A2}$ か、もしくは $E \times 1.5 \geq C_B \geq E$ の場合

第3 管理区分は、 $E_{A2} > E$ か、もしくは $C_B > E \times 1.5$ の場合

第1 管理区分とは、有害物質が取り扱われているが、作業環境は良好であり、この状態の
継続的維持管理が望まれる作業環境

第2 管理区分とは、第1 及び 第3 管理区分の中間に位置し、なお一層の環境改善の努力
を必要とする作業環境

第3 管理区分とは、環境改善が厳しく要求される作業環境

コメント

測定の結果、第1 管理区分であり、当該単位作業場所の作業環境管理が適切であると判断されます。この状態が維持されるように、現在の維持管理に努めて下さい。

3-4 ニッケル①

ニッケルの新しい測定手法の実証確認に関する
検討結果報告書

調査機関： 株式会社 群馬分析センター

目次

1. 目的
2. 実証確認の方法
3. 実施方法
4. 測定結果
5. まとめ
6. 補足
7. 別紙

ニッケルの新しい測定手法の実証確認に関する検討結果報告書

1. 目的

ニッケルに関して令和元年度厚生労働省委託事業「作業環境測定の手法に関する科学的知見収集のための調査研究業務」において開発したニッケルの新し測定手法（ICP-MSを用いた作業環境測定手法）を用いて、実際の作業現場の作業環境測定を実施する事により次の点を確認する事とする。

実際の作業現場の作業環境測定に適用可能であるか否か。これを、現場適応試験とする。これらを判断しうる客観的なデータを得る事を実証確認の目的とする。

尚、ニッケルの物理化学的性状及び許容濃度を表1に示す。

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	
原子量	58.69	
物性	比重	8.908 g/cm ³
	沸点	2730°C
	融点・凝固点	1453°C
	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

2. 実証確認の方法

(1) 実施者

ニッケルの新しい測定手法について、新しい測定手法を開発した機関が実際の作業環境測定の現場で測定及び分析を行い従来法との比較を行う。

(2) 実証確認内容

1) 現場適用試験

ニッケルに関して定期の作業環境測定を実施している作業現場で、従来法¹⁾と新測定法²⁾による試料採取を併行して実施する。

従来法と新測定法により採取してきたニッケル試料をそれぞれの分析方法で定量し、その結果を比較する事により、新測定法の現場適用の可否を判定する。

ここでは、採取方法及び分析方法の異なる方法による実証確認を行う。

- 1) ハイボリュームエアサンプラーによるろ過捕集 — ICP-AES分析
- 2) ローボリュームエアサンプラーによるろ過捕集 — ICP-MS分析

3. 実施方法

(1) 試薬及び器具

- 1) ハイボリュームエアサンプラーによるろ過捕集 — ICP-AES分析

1)-1. 試薬

ニッケル標準液(Ni 1000、関東化学株式会社)

濃硝酸(60%、金属分析用、関東化学株式会社)

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

1)-2. 器具

グラスファイバーフィルター(GB-100R、110 mm円形、ADVANTEC)

ハボリュームエアサンプラー(HV-500R、柴田科学株式会社)

ホットプレート(HTP552DA、ADVANTEC)

遠心チューブ(Art.No.62.559(50 ml)、Art.No.62.554.502(15 ml)、SARSTEDT)

テルモシリンジ(5 mL、テルモ株式会社)

ディスクフィルター(ナイロンアクロディスク φ25 mm、日本ポール社)

2) ローボリュームエアサンプラーによるろ過捕集 - ICP-MS分析

2)-1. 試薬

ニッケル標準液(Ni 1000、関東化学株式会社)

濃硝酸(60%、金属分析用、関東化学株式会社)

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

2)-2. 器具

グラスファイバーフィルター(GB-100R、47 mm円形、ADVANTEC)

ローボリュームエアサンプラー(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)

ホットプレート(HTP552DA、ADVANTEC)

遠心チューブ(Art.No.62.559(50 ml)、Art.No.62.554.502(15 ml)、SARSTEDT)

テルモシリンジ(5 mL、テルモ株式会社)

ディスクフィルター(ナイロンアクロディスク φ25 mm、日本ポール社)

(2) 捕集法及び試料用ろ紙の調整方法の条件

1) ハボリュームエアサンプラーによるろ過捕集 - ICP-AES分析

直径110mmの円形ろ紙(GB-100R、ADVANTEC)、ハボリュームエアサンプラー(HV-500R、柴田科学株式会社)を用いて、流速100L/min(面速度19cm/sec)で10分間(採気量1000 L)捕集を行った。

2) ローボリュームエアサンプラーによるろ過捕集 - ICP-MS分析

直径47mmの円形ろ紙(GB-100R、ADVANTEC)、ローボリュームエアサンプラー(SIP-32L、柴田科学株式会社)を用いて、流速11L/min(面速度19cm/sec)で10分間(採気量110 L)捕集を行った。

(3) 併行測定の方法

ハボリュームエアサンプラーとローボリュームエアサンプラーの設置条件として、採取口の中央の高さは床面から80cm、開口面は同一の方向とし、捕集面の間隔を30cm離して測定を行った。

(4) 試料液の調整方法

1) ハボリュームエアサンプラーによるろ過捕集 - ICP-AES分析

直径110mmのろ紙を2分割して、その半分を使用した。ろ紙を200mLコニカルビーカーに入れ、硝酸(60%)10mLを加え、時計皿を乗せ、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200mL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、50mLに定容した。定容した試料液をディスクフィルターを用いてろ過し、その1.5mLを15mLに定容した。

2) ローボリュームエアサンプラーによるろ過捕集 - ICP-MS分析

直径47mmのろ紙は1枚を使用した。ろ紙を200mLコニカルビーカーに入れ、硝酸(60%)10mLを加え、時計皿を乗せ、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200mLコニカルビーカーの内面を温水で3回洗い、洗液もろ過し、50 mLに定容した。

定容した試料液をディスクフィルターを用いてろ過し、その1.5mLを15mlに定容した。

(4) 分析条件

1) ハイボリュウムエアサンプラーによるろ過捕集 - ICP-AES分析

ハイボリュウムエアサンプラーで捕集を行った試料は、誘導結合プラズマ原子発光分光光度計(iCAP 6300 DUO, Thermo Fisher Scientific)を用いて、絶対検量線法により分析を行った。検量線はニッケルの濃度0ng/mLと6段階の標準系列(2~100ng/mL)を作成した。

表2 ニッケルの分析条件 - ICP-AES分析

装置	iCAP 6300 DUO (Thermo Fisher SCIENTIFIC)
測定波長(nm)	231.604

2) ローボリュウムエアサンプラーによるろ過捕集 - ICP-MS分析

ローボリュウムエアサンプラーで捕集を行った試料は、誘導結合プラズマ質量分析計(iCAP RQ ICP-MS, Thermo Fisher Scientific)を用いて、内部標準物質としてイットリウムを用いた内部標準法により分析を行った。検量線はニッケルの濃度0ng/mLと5段階の標準系列(2~40ng/mL)を作成した。

表3 ニッケルの分析条件 - ICP-MS分析

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)

4. 測定結果

現行法と新しい測定手法の測定結果は表4の通りである。

表4 新しい測定手法と現行法との比較

測定点No.	測定結果(mg/m ³)	
	現行法	新しい測定手法
	ハイボリュウムエアサンプラー捕集によるICP-AES分析	ローボリュウムエアサンプラー捕集によるICP-MS分析
①	0.020	0.024
②	0.015	0.010
③	0.044	0.035
④	0.024	0.025
⑤	0.026	0.029
⑥	0.023	0.022
⑦	0.026	0.029
B1	0.086	0.078
B2	0.033	0.034

5. まとめ

現行法と新しい測定手法との各測定値の差の範囲は-33.3%~20.0%であった。

B測定値に関してはB1が現行法で0.086mg/m³、新しい測定手法で0.078mg/m³、B2が現行法で0.033mg/m³、新しい測定手法で0.034mg/m³であった。

A測定 of 幾何標準偏差及び幾何平均値は、現行法で $\sigma_{n-1}=1.38$ 、 $M_1=0.024$ 、新しい測定手法で $\sigma_{n-1}=1.50$ 、 $M_1=0.023$ であった。(別紙1)

以上の結果から現行法の「ハイボリュームエアサンプラーによるろ過捕集-ICP-AES分析法」と新しい測定手法の「ローボリュームエアサンプラーによるろ過捕集-ICP-MS分析法」は、測定値の差が-33.3%~20.0%と若干大きいのが、併行測定である事を考慮すれば、近似した結果が得られていると考えられる。

6. 補足

ニッケルの新しい測定手法では、ICP-MSを分析に用いたが、同一の試料溶液でICP-AES分析を行い、結果を比較した。その結果を表5に示した。

表5 ICP-AES分析とICP-MS分析の結果

測定点No.	測定結果(mg/m ³)	
	ICP-AES分析	ICP-MS分析
①	0.022	0.024
②	0.010	0.010
③	0.034	0.035
④	0.025	0.025
⑤	0.026	0.029
⑥	0.023	0.022
⑦	0.027	0.029
B1	0.077	0.078
B2	0.033	0.034

上記の結果のICP-AES分析とICP-MS分析との各測定値の差は-4.3%~11.5%であった。

B測定値に関してはB1がICP-AES法で0.077mg/m³、ICP-MSで0.078mg/m³、B2がICP-AES法で0.033mg/m³、ICP-MS法で0.034mg/m³であった。

A測定 of 幾何標準偏差及び幾何平均値は、ICP-AESで $\sigma_{n-1}=1.47$ 、 $M_1=0.023$ 、ICP-MS法で $\sigma_{n-1}=1.50$ 、 $M_1=0.023$ であった。

A測定点⑦の測定値でICP-MS法とICP-AES法の分析値の差が11.5%と10%を越えているが、他の測定点(B測定点含む)で10%以内であることから、ICP-MS法とICP-AES法の分析値の差はないと考えられる。(別紙3)

このことから、今回の検討での、新しい測定手法と現行法での測定値の差は、分析方法の差ではなく、併行測定による測定値の差と考えられる。

7. 別紙

- 別紙1 作業環境測定のための測定手法の実証確認表
- 別紙2-1 作業環境測定結果報告書（従来法）
- 別紙2-2 作業環境測定結果報告書（新しい測定手法）
- 別紙3 作業環境測定のための測定手法の実証確認表（補足）

別紙 1

作業環境測定のための測定手法の実証確認表（現場適用試験）

実施機関名：株式会社群馬分析センター

対象物質名：ニッケル

新測定手法名：ろ過捕集法—ICP-MS

測定点No.	測定結果 (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(M ₁)						
		0.024	0.023			
幾何標準偏差(σ ₁)						
		1.38	1.50			
第1評価値						
		0.082	0.085			
第2評価値						
		0.032	0.032			

※1 新測定手法の結果がNDでない場合、無添加データを現行法データで除して差を求める。

※2 現行法との差 ≤ 10% : ○、> 10% : ×。

※3 併せて提出している作業環境測定結果書の写しに記載されている内容とは別に特記事項がある場合は記載。

※4 A測定点を5点、B測定を2点までとした前提、ただし測定点数が多くて記録欄が足りない場合は適宜、記入欄を追加する。

作業環境測定結果報告書（証明書）

殿

貴事業場より委託を受けた作業環境測定の結果は、下記及び別紙作業環境測定結果記録表に記載したとおりであることを証明します。

測定を実施した作業環境測定機関

①名称	(株)群馬分析センター	②代表者職氏名	代表取締役
		②-(2)作業環境測定の結果の管理を担当する者の氏名	㊦
③所在地(TEL、FAX)	群馬県高崎市下大島町 625番地 (TEL) 027-395-0606 (FAX) 027-395-0607		
④登録番号	10-7	⑤作業環境測定に関する精度 管理事業への参加の有無	無 ㊧ (令和 元年度参加 No.12)
⑥連絡担当作業環境測定士氏名		⑦登録に係る指定作業場所の種類	第 ① ② ③ ④ ⑤

測定を委託した事業場等

⑧名称	
⑨所在地(TEL、FAX)	

記

- 測定を実施した単位作業場所の名称：
- 測定した物質の名称及び管理濃度： ニッケル 管理濃度 0.1 (mg/m³)
- 測定年月日 (1日目) 令和 ※年 ※月 ※日 (2日目) 令和 ※年 ※月 ※日
- 測定結果

測定日	1日目	2日目	1日目と2日目の総合	区分
A測定結果(幾何平均値)	M ₁ =0.023 (mg/m ³)	M ₂ = ※ ()	M=0.023 (mg/m ³)	① II III
B測定値	0.078 (mg/m ³)			① II III

() 内には単位 [ppm・mg/m³・f/cm³・無次元] を記入

管理区分 (作業環境管理の状態)	第1管理区分 (適切)	第2管理区分 (なお改善の余地)	第3管理区分 (適切でない)
---------------------	----------------	---------------------	-------------------

【事業場記入欄】 (以下については事業場の責任において記入すること)

作成者職氏名	作成年月日	令和 年 月 日
--------	-------	----------

(1) 当該単位作業場所における管理区分の推移(過去4回)

測定年月日	平成 年 月 日	令和 年 月 日	令和 年 月 日	令和 年 月 日(前回)
A測定結果	I II III	I II III	I II III	I II III
B測定結果	I II III	I II III	I II III	I II III
管理区分	第1 第2 第3	第1 第2 第3	第1 第2 第3	第1 第2 第3

(2) 衛生委員会、安全衛生委員会又はこれに準ずる組織の意見

(3) 産業医又は労働衛生コンサルタントの意見

(4) 作業環境改善措置の内容

*事業者記入欄は別紙添付可

作業環境測定結果記録表（B 有機溶剤、鉛、特定化学物質、石棉用）

1. 測定を実施した作業環境測定士

⑪氏名	⑫登録番号	実施項目の別		
		デザイン	サンプリング	分析
		デザイン	サンプリング	分析
		デザイン	サンプリング	分析
		デザイン	サンプリング	分析

2. 測定対象物質等

⑬種類	⑭名称	⑮製造又は取扱量
有1・有2・鉛・特1・特2・石綿・特3	ニッケル	/月
		/月
		/月
⑯ 当該単位作業場所で行われる業務の概要	粉体の酸化ニッケルを原料にした製造	
⑰ 測定対象物質の名称	ニッケル	
⑱ 成分 指数の 計算	含有率(%)	
	t の 値	
	成分指数	F =

3. サンプリング実施日時

	日 別	実 施 日	開始時刻(イ)	終了時刻(ロ)	時間(ロ) - (イ)
⑲ A測定	1日目	令和 ※年 ※月 ※日	10時15分	11時45分	90分間
	2日目	令和 年 月 日	時 分	時 分	分間
⑳ B測定		令和 ※年 ※月 ※日	10時15分	10時25分	10分間

4. 単位作業場所等の概要

㉑ 単位作業場所No.	1	㉓ A測定の測定点の数	1日目	7	2日目	※
㉒ 単位作業場所の広さ	187 m ²	㉔ A測定の測定値の数	1日目	-	2日目	※
㉕ 単位作業場所について						
(1) 有害物の分布の状況						
<p>当該作業場所は、粉体の酸化ニッケル等を原料にした製品の製造を行う場所であり、発生源は、1ヶ所の中間品の取り出し作業の取出口、1ヶ所の搬送作業（製品の投入作業）の投入口が考えられる。中間品取り出し作業では、取り出し口からトレイに取り出した中間品を1名の作業者がリフターで炉に運んでいた。搬送作業では、炉から取り出したトレイに入れた製品を1人の作業者がリフターで投入口に運び、投入を行っていた。その為、ニッケルの拡散は、中間品取出口、搬送作業の投入口周辺だけでなく、リフターの移動範囲周辺にも及ぶと思われる。</p>						
(2) 労働者の作業中の行動範囲						
<p>当該作業者の行動範囲は、中間品取出口、搬送作業の投入口及びリフターの移動範囲。</p>						
(3) 単位作業場所の範囲を決定した理由						
<p>(1)、(2)より、中間品取出口、搬送作業の投入口及びリフターの移動範囲周辺を単位作業場所とした。</p>						

26 併行測定を行う測定点を決定した理由

該当事項無し。

27 B測定 of 測定点と測定時刻を決定した理由

(1) 発生源に近接する場所における作業

取出し口からの中間品の取り出し作業及び炉へのリフターによる運搬、炉からの製品の取出し及び投入口へのリフターによる運搬、投入作業。

(2) 濃度が最も高くなると思われる作業位置

中間品の取り出し作業では、取出口での取り出し作業位置。搬送作業（製品の投入作業）では、投入口での投入作業位置。

(3) 濃度が最も高くなると思われる時間

中間品の取り出し作業では、取り出し作業中。搬送作業（製品の投入作業）では、投入作業中。ただし、どちらの作業の濃度が高いか判断できないため、両方でB測定を行った。

28 A測定の数 を 5 点未満に決定した理由

(1) 単位作業場所の広さ

該当事項無し。

(2) 過去における測定の記録

該当事項無し。

28 - (2) A測定点の間隔を 6 m 超に決定した理由

(1) 過去における測定の記録

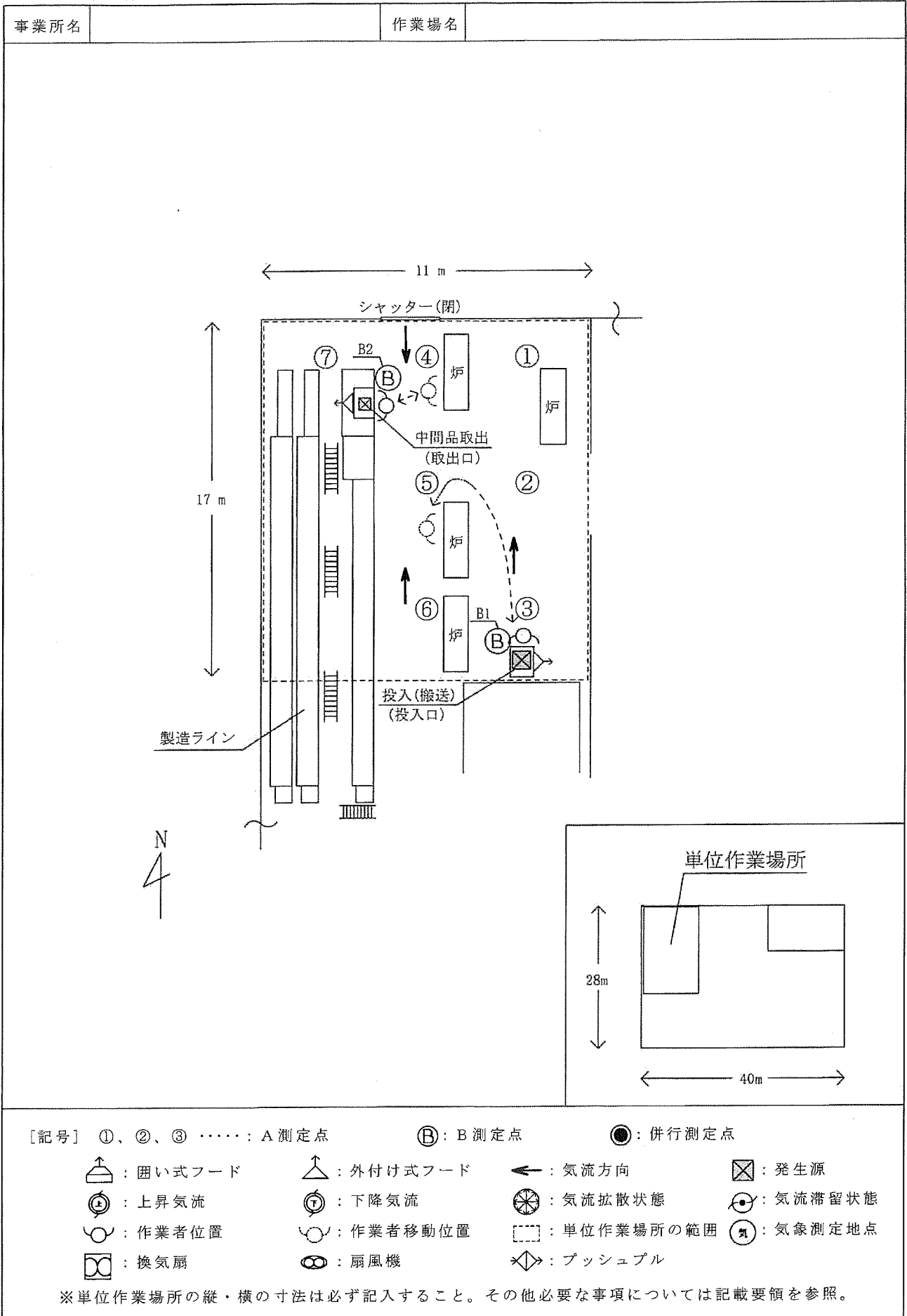
該当事項無し。

29 測定に係る監督署長許可の有無

有 (許可年月日 年 月 日 許可番号)

無

5 全体図、作業場所の範囲、主要な設備、発生源、測定点の配置等を示す図面



6. 測定データの記録

[A測定データ 1日目]

[単位：ppm・ $\frac{\text{mg}}{\text{m}^3}$ ・f/cm³・無次元]

(30) 測定対象物質の名称	ニッケル										
(31) 管理濃度等	E _① =0.1		E _② =		E _③ =		E _④ =		E _⑤ =		E=1
(34) No.	(35) C _①	(36) $\frac{C_{①}}{E_{①}}$	(35) C _②	(36) $\frac{C_{②}}{E_{②}}$	(35) C _③	(36) $\frac{C_{③}}{E_{③}}$	(35) C _④	(36) $\frac{C_{④}}{E_{④}}$	(35) C _⑤	(36) $\frac{C_{⑤}}{E_{⑤}}$	(37) $\sum_{i=1}^n \frac{C_i}{E_i}$
1	0.024										
2	0.010										
3	0.035										
4	0.025										
5	0.029										
6	0.022										
7	0.029										
8	以下余白										
9											
10											
11											
12											

[B測定データ]

(38)	C _{B1}	0.078	(搬送、投入)							
	C _{B2}	0.034	(中間品の取出)							
	C _{B3}	以下余白								

*測定データに<記号がある場合、その数値未満であることを意味する。

7. サンプルング実施時の状況

(39) サンプルング実施時に当該単位作業場所で行われていた作業、設備の稼働状況等及び測定値に影響を及ぼしたと考えられる事項の概要							
<p>[作業工程と発生源及び作業人数]</p> <p>当該作業場所は、粉体の酸化ニッケル等を原料にした製品の製造を行う場所であり、発生源は、1ヶ所の中間品の取り出し作業の取出口、1ヶ所の搬送作業（製品の投入作業）の投入口が考えられる。又、中間品取り出し作業では、取り出し口からトレイに取り出した中間品を1名の作業者がリフターで炉に運んでいた。搬送作業では、炉から取り出したトレイに入れた製品を1人の作業者がリフターで投入口に運び、投入を行っていた為、リフターからのニッケルの拡散も考えられる。</p> <p>[設備、排気装置の稼働状況]</p> <p>製品取り出し口及び搬送作業での投入口の局所排気装置は稼働していた。 ニッケルを使用している製造ラインは稼働していた。</p> <p>[ドア、窓の開閉、気流の状況]</p> <p>出入口（シャッター）は閉まっていた。 気流はシャッター方向及び投入口方向から単位作業場所中央方向に流れていた。</p> <p>[当該単位作業場所の周辺からの影響]</p> <p>ニッケルを使用した製造ラインからの影響が考えられる。。</p> <p>[各測定点に関する特記事項]</p> <p>特に無し。</p>							
天候	晴	温度	22.1 °C	湿度	35 %	気流	0.1 ~ 0.2 m/s

8. 試料採取方法等

④1 試料採取方法	直接・液体・固体・ <u>ろ過</u> ・検知管（ ）用）・その他（ ）		
④2 捕集剤・捕集器具及び型式	ろ紙：ガラスファイバーフィルター (GB-100R、φ47 mm円形) ホルダー：オープンフェイス型ホルダー (φ47 mm用) ポンプ：ローボリュームエアサンプラー (SIP-32L)	④3 吸引流量	11 L/min
④4 捕集時間	10 分間	④7 捕集量	110 L

9. 分析方法等

④8 分析方法	吸光光度・蛍光光度・原子吸光・ガスクロマトグラフ・重量分析・計数・ 高速液体クロマトグラフ・検知管・ <u>その他</u> （ ICP-MS ）
④9 使用機器名及び名称	誘導結合プラズマ質量分析計 (iCAP RQ ICP-MS) Thermo Fisher Scientific
④9 - (2) 分析日	令和 ※ 年 ※ 月 ※ 日 ~ 令和 ※ 年 ※ 月 ※ 日 (1日間)

10. 測定値（換算値）変換係数の決定（監督署長許可の場合のみ記入）

1 日目	⑤1 検知管指示値	p p m	⑤3 捕集時間	分間
	⑤2 測定値（換算値）		⑤4 測定値（換算値）変換係数	
2 日目	⑤5 検知管指示値	p p m	⑤7 捕集時間	分間
	⑤6 測定値（換算値）		⑤8 測定値（換算値）変換係数	

11. 測定結果

[単位：ppm・ $\frac{\text{mg}}{\text{m}^3}$ ・f/cm³・無次元]

	区分	1 日目	2 日目	M及びσ
A測定	⑦1 幾何平均値	M ₁ = 0.023	M ₂ = ※	M = 0.023
	⑦2 幾何標準偏差	σ ₁ = 1.50	σ ₂ = ※	σ = 2.18
	⑦3 第1評価値	E _{A1} = 0.085		
	⑦4 第2評価値	E _{A2} = 0.032		
B測定	⑦5	C _B = 0.078		

12. 評価

⑦9 評価日	令和 ※ 年 ※ 月 ※ 日		
⑧0 評価箇所	②1 の単位作業場所と同じ		
評価結果	⑧1 管理濃度	E = 0.1	[ppm・ $\frac{\text{mg}}{\text{m}^3}$ ・f/cm ³ ・無次元]
	⑧2 A 測定の結果	<u>E_{A1} < E</u>	E _{A1} ≥ E ≥ E _{A2} E _{A2} > E
	⑧3 B 測定の結果	<u>C_B < E</u>	E × 1.5 ≥ C _B ≥ E C _B > E × 1.5
	⑧4 管理区分	<u>第1</u>	第2 第3
⑧5 評価を実施した者の氏名			

作業環境測定結果報告書（証明書）

殿

貴事業場より委託を受けた作業環境測定の結果は、下記及び別紙作業環境測定結果記録表に記載したとおりであることを証明します。

測定を実施した作業環境測定機関

①名称	(株)群馬分析センター	②代表者職氏名	代表取締役
		②-②作業環境測定の結果の管理を担当する者の氏名	㊦
③所在地(TEL、FAX)	群馬県高崎市下大島町 625番地 (TEL) 027-395-0606 (FAX) 027-395-0607		
④登録番号	10-7	⑤作業環境測定に関する精度 管理事業への参加の有無	無 ㊦ (令和 元年度参加 No.12)
⑥連絡担当作業環境測定士氏名		⑦登録に係る指定作業場所の種類	第①②③④⑤

測定を委託した事業場等

⑧名称	
⑨所在地(TEL、FAX)	

記

- 測定を実施した単位作業場所の名称：
- 測定した物質の名称及び管理濃度： ニッケル 管理濃度 0.1 (mg/m³)
- 測定年月日 (1日目) 令和 ※年 ※月 ※日 (2日目) 令和 ※年 ※月 ※日
- 測定結果

測定日	1日目	2日目	1日目と2日目の総合	区分
A測定結果(幾何平均値)	M ₁ =0.024 (mg/m ³)	M ₂ = ※ ()	M=0.024 (mg/m ³)	㊦ II III
B測定値			0.086 (mg/m ³)	㊦ II III

() 内には単位 [ppm・mg/m³・f/cm³・無次元] を記入

管理区分 (作業環境管理の状態)	第1管理区分 (適切)	第2管理区分 (なお改善の余地)	第3管理区分 (適切でない)
---------------------	----------------	---------------------	-------------------

【事業場記入欄】 (以下については事業場の責任において記入すること)

作成者職氏名	作成年月日	令和 年 月 日
--------	-------	----------

(1) 当該単位作業場所における管理区分の推移 (過去4回)

測定年月日	平成 年 月 日	令和 年 月 日	令和 年 月 日	令和 年 月 日(前回)
A測定結果	I II III	I II III	I II III	I II III
B測定結果	I II III	I II III	I II III	I II III
管理区分	第1 第2 第3	第1 第2 第3	第1 第2 第3	第1 第2 第3

(2) 衛生委員会、安全衛生委員会又はこれに準ずる組織の意見

(3) 産業医又は労働衛生コンサルタントの意見

(4) 作業環境改善措置の内容

*事業者記入欄は別紙添付可

作業環境測定結果記録表（B 有機溶剤、鉛、特定化学物質、石綿用）

1. 測定を実施した作業環境測定士

①氏名	⑫登録番号	実施項目の別		
		デザイン	サンプリング	分析
		デザイン	サンプリング	分析
		デザイン	サンプリング	分析
		デザイン	サンプリング	分析
		デザイン	サンプリング	分析

2. 測定対象物質等

当該単位作業場所において製造し、又は取り扱う物質	⑬種類	⑭名称	⑮製造又は取扱量
	有1・有2・鉛・特1・特2・石綿・特3	ニッケル	/月
			/月
			/月
⑯ 当該単位作業場所で行われる業務の概要	粉体の酸化ニッケルを原料にした製造		
⑰ 測定対象物質の名称	ニッケル		
⑱ 成分指数の計算	含有率(%)		
	tの値		
	成分指数	F =	

3. サンプリング実施日時

	日別	実施日	開始時刻(イ)	終了時刻(ロ)	時間(ロ) - (イ)
⑲ A測定	1日目	令和 ※年 ※月 ※日	10時15分	11時45分	90分間
	2日目	令和 年 月 日	時 分	時 分	分間
⑳ B測定		令和 ※年 ※月 ※日	10時15分	10時25分	10分間

4. 単位作業場所等の概要

㉑ 単位作業場所No.	1	㉓ A測定の測定点の数	1日目	7	2日目	※
㉒ 単位作業場所の広さ	187 m ²	㉔ A測定の測定値の数	1日目	-	2日目	※
㉕ 単位作業場所について						
(1) 有害物の分布の状況						
<p>当該作業場所は、粉体の酸化ニッケル等を原料にした製品の製造を行う場所であり、発生源は、1ヶ所の中間品の取り出し作業の取出口、1ヶ所の搬送作業（製品の投入作業）の投入口が考えられる。中間品取り出し作業では、取り出し口からトレイに取り出した中間品を1名の作業者がリフターで炉に運んでいた。搬送作業では、炉から取り出したトレイに入れた製品を1人の作業者がリフターで投入口に運び、投入を行っていた。その為、ニッケルの拡散は、中間品取出口、搬送作業の投入口周辺だけでなく、リフターの移動範囲周辺にも及ぶと思われる。</p>						
(2) 労働者の作業中の行動範囲						
<p>当該作業者の行動範囲は、中間品取出口、搬送作業の投入口及びリフターの移動範囲。</p>						
(3) 単位作業場所の範囲を決定した理由						
<p>(1)、(2)より、中間品取出口、搬送作業の投入口及びリフターの移動範囲周辺を単位作業場所とした。</p>						

26 併行測定を行う測定点を決定した理由

該当事項無し。

27 B測定の測定点と測定時刻を決定した理由

(1) 発生源に近接する場所における作業

取出し口からの中間品の取り出し作業及び炉へのリフターによる運搬、炉からの製品の取出し及び投入口へのリフターによる運搬、投入作業。

(2) 濃度が最も高くなると思われる作業位置

中間品の取り出し作業では、取出口での取り出し作業位置。搬送作業（製品の投入作業）では、投入口での投入作業位置。

(3) 濃度が最も高くなると思われる時間

中間品の取り出し作業では、取り出し作業中。搬送作業（製品の投入作業）では、投入作業中。ただし、どちらの作業の濃度が高いか判断できないため、両方でB測定を行った。

28 A測定の数をも5点未満に決定した理由

(1) 単位作業場所の広さ

該当事項無し。

(2) 過去における測定の記録

該当事項無し。

28 - (2) A測定点の間隔を6 m超に決定した理由

(1) 過去における測定の記録

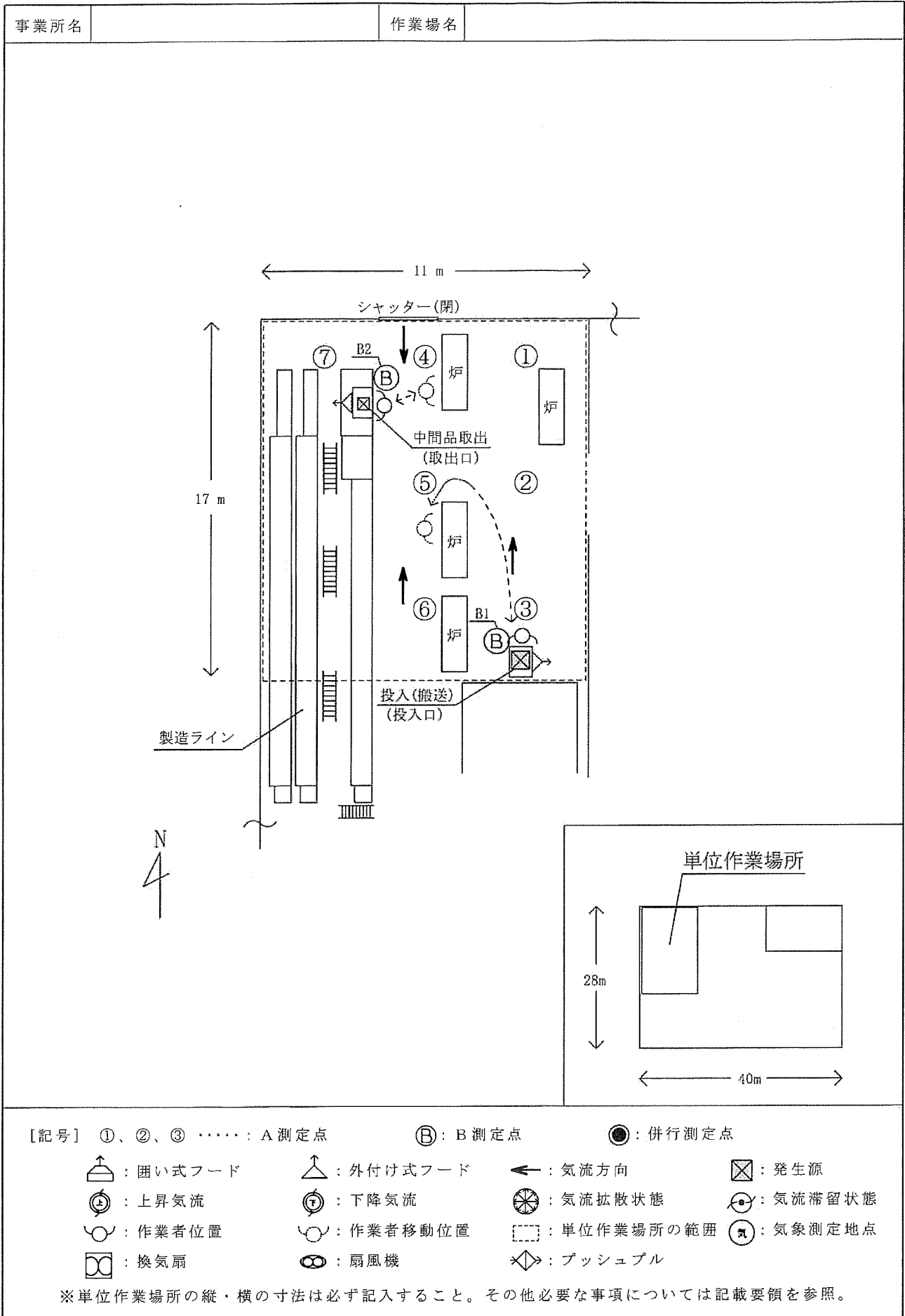
該当事項無し。

29 測定に係る監督署長許可の有無

有 (許可年月日 年 月 日 許可番号)

無

5 全体図、作業場所の範囲、主要な設備、発生源、測定点の配置等を示す図面



6. 測定データの記録

[A測定データ 1日目]

[単位：ppm・ $\frac{mg}{m^3}$ ・f/cm³・無次元]

(30) 測定対象物の名称	ニッケル										
(31) 管理濃度等	E _① =0.1		E _② =		E _③ =		E _④ =		E _⑤ =		E=1
(34) No.	(35) C _①	(36) $\frac{C_{①}}{E_{①}}$	(35) C _②	(36) $\frac{C_{②}}{E_{②}}$	(35) C _③	(36) $\frac{C_{③}}{E_{③}}$	(35) C _④	(36) $\frac{C_{④}}{E_{④}}$	(35) C _⑤	(36) $\frac{C_{⑤}}{E_{⑤}}$	(37) $\sum_{i=1}^n \frac{C_i}{E_i}$
1	0.020										
2	0.015										
3	0.044										
4	0.024										
5	0.026										
6	0.023										
7	0.026										
8	以下余白										
9											
10											
11											
12											

[B測定データ]

(38)	C _{B1}	0.086	(搬送、投入)							
	C _{B2}	0.033	(中間品の取出)							
	C _{B3}	以下余白								

*測定データにく記号がある場合、その数値未満であることを意味する。

7. サンプリング実施時の状況

(39) サンプリング実施時に当該単位作業場所で行われていた作業、設備の稼働状況等及び測定値に影響を及ぼしたと考えられる事項の概要											
〔作業工程と発生源及び作業人数〕											
<p>当該作業場所は、粉体の酸化ニッケル等を原料にした製品の製造を行う場所であり、発生源は、1ヶ所の中間品の取り出し作業の取出口、1ヶ所の搬送作業（製品の投入作業）の投入口が考えられる。又、中間品取り出し作業では、取り出し口からトレイに取り出した中間品を1名の作業者がリフターで炉に運んでいた。搬送作業では、炉から取り出したトレイに入れた製品を1人の作業者がリフターで投入口に運び、投入を行っていた為、リフターからのニッケルの拡散も考えられる。</p>											
〔設備、排気装置の稼働状況〕											
<p>製品取り出し口及び搬送作業での投入口の局所排気装置は稼働していた。 ニッケルを使用している製造ラインは稼働していた。</p>											
〔ドア、窓の開閉、気流の状況〕											
<p>出入口（シャッター）は閉まっていた。 気流はシャッター方向及び投入口方向から単位作業場所中央方向に流れていた。</p>											
〔当該単位作業場所の周辺からの影響〕											
<p>ニッケルを使用した製造ラインからの影響が考えられる。。</p>											
〔各測定点に関する特記事項〕											
<p>特に無し。</p>											
天候	晴	温度	22.1 °C	湿度	35 %	気流	0.1 ~ 0.2	m / s			

8. 試料採取方法等

④1 試料採取方法	直接・液体・固体・ ろ過 ・検知管（ 用）・その他（ ）		
④2 捕集剤・捕集器具及び型式	ろ紙：ガラスファイバーフィルター (GB-100R、φ110 mm円形) ホルダー：オープンフェイス型ホルダー (φ110 mm用) ポンプ：ハイボリュームエアサンプラー (HV-500R)	④3 吸引流量	100 L/min
④4 捕集時間	10 分間	④7 捕集量	1000 L

9. 分析方法等

④8 分析方法	吸光光度・蛍光光度・原子吸光・ガスクロマトグラフ・重量分析・計数・ 高速液体クロマトグラフ・検知管・ その他 （ ICP-AES ）
④9 使用機器名及び名称	誘導結合プラズマ原子発光光度計 (iCAP 6300 DUO) Thermo Fisher Scientific
④9 - (2) 分析日	令和 ※ 年 ※ 月 ※ 日 ~ 令和 ※ 年 ※ 月 ※ 日 (1 日間)

10. 測定値（換算値）変換係数の決定（監督署長許可の場合のみ記入）

1 日目	⑤1 検知管指示値	p p m	⑤3 捕集時間	分間
	⑤2 測定値（換算値）		⑤4 測定値（換算値）変換係数	
2 日目	⑤5 検知管指示値	p p m	⑤7 捕集時間	分間
	⑤6 測定値（換算値）		⑤8 測定値（換算値）変換係数	

11. 測定結果

[単位：ppm・ $\frac{\text{mg}}{\text{m}^3}$ ・f/cm³・無次元]

	区分	1 日目	2 日目	M及びσ
A測定	⑦1 幾何平均値	M ₁ = 0.024	M ₂ = ※	M = 0.024
	⑦2 幾何標準偏差	σ ₁ = 1.38	σ ₂ = ※	σ = 2.10
	⑦3 第1評価値	E _{A1} = 0.082		
	⑦4 第2評価値	E _{A2} = 0.032		
B測定	⑦5	C _B = 0.086		

12. 評価

⑦9 評価日	令和 ※ 年 ※ 月 ※ 日		
⑧0 評価箇所	②1 の単位作業場所と同じ		
評価結果	⑧1 管理濃度	E = 0.1	[ppm・ $\frac{\text{mg}}{\text{m}^3}$ ・f/cm ³ ・無次元]
	⑧2 A 測定の結果	E_{A1} < E	E _{A1} ≥ E ≥ E _{A2} E _{A2} > E
	⑧3 B 測定の結果	C_B < E	E × 1.5 ≥ C _B ≥ E C _B > E × 1.5
	⑧4 管理区分	第1	第2 第3
⑧5 評価を実施した者の氏名			

別紙 3

作業環境測定のための測定手法の実証確認表（現場適用試験）

実施機関名：株式会社群馬分析センター

対象物質名：ニッケル

測定方法：ろ過捕集法（ホボリェウエアサンプラー）によるICP-AESとICP-MSの分析結果

測定点No.	測定結果 (mg/m ³)		ICP-MSとの差 (%) ※1	判定※2	特記事項※3
	ICP-AES	ICP-MS			
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(M ₁)					
		0.023	0.023		
幾何標準偏差(σ ₁)					
		1.47	1.50		
第1評価値					
		0.080	0.085		
第2評価値					
		0.030	0.032		

※1 ICP-MSの結果がNDでない場合、ICP-MSデータをICP-AESデータで除して差を求める。

※2 ICP-AESとの差≤10%：○、>10%：×

※3 併せて提出している作業環境測定結果書の写しに記載されている内容とは別に特記事項がある場合は記載。

※4 A測定点を5点、B測定を2点までとした前提、ただし測定点数が多くて記録欄が足りない場合は適宜、記入欄を追加する。

3-5 ニッケル②

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）

実施機関名： 株式会社テトラス

対象物質名： ニッケル

新測定手法名： ICP-MS

再現性確認用試料濃度（管理濃度の1/2相当）： 0.050 (mg/m³ ; 単位)

	再現性確認用試料測定結果 (mg/m ³ ; 単位)	特記事項※2
①	0.0515	回収率103.0%
②	0.0517	回収率103.4%
③	0.0520	回収率104.0%
④	0.0516	回収率103.1%
⑤	0.0506	回収率101.1%
⑥		
幾何平均値	0.05148	
幾何標準偏差	1.010	

※1 再現性確認用試料の測定結果記録欄を6つ設けていますが、原則として実施数3以上としております。6以上必要な場合はセルを増やして記録してください。

※2 特記事項がある場合、記入してください。

作業環境測定のための測定手法の実証確認表(現場適用試験)

実施機関名： 株式会社テトラス

対象物質名： ニッケル

新測定手法名： ICP-MS

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	○	
	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	< 0.01	< 0.01	0.052		
幾何平均値		0.0110	0.01103	0.05806		
幾何標準偏差		1.237	1.271	1.109		
第1評価値		0.0351	0.0354	0.1763		
第2評価値		0.0142	0.0142	0.0730		

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

※2 現行法との差 ≤ 10% : ○、> 10% : ×

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

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

保存 30 年

報告書 (証明書) 番号

作業環境測定結果報告書 (証明書)

様

貴事業場より委託を受けた作業環境測定の結果は、下記及び別紙作業環境測定結果記録表に記載したとおりであることを証明します。

測定を実施した作業環境測定機関

① 名称	株式会社 ティース	② 代表者職氏名	代表取締役 野崎 新治
		②-② 作業環境測定結果の管理を担当する者の氏名	本間
③ 所在地 (TEL, FAX)	山形市大字志戸田550番地 TEL 023-643-3226 FAX 023-645-6733		
④ 登録番号	6-4	⑤ 作業環境測定に関する精度管理事業への参加の有無	無 ⑥ (令和 元 年度 参加No. 4 0)
⑥ 連絡担当作業環境測定士氏名		⑦ 登録に係る指定作業場の種類	第 ① ② ③ ④ ⑤

測定を委託した事業場等

⑧ 名称	
⑨ 所在地 (TEL, FAX)	

記

- 測定を実施した単位作業場所の名称 :
- 測定した物質の名称及び管理濃度 : ニッケル化合物
0.1 (mg/m³)
- 測定年月日 (1日目) 令和 2年 11月 20日 (2日目)
- 測定結果 : (* : 定量下限未満)

測定日	1 日 目	2 日 目	1日目と2日目の総合	区 分
A測定結果 [幾何平均値]	M ₁ = 0.01 (mg/m ³)	M ₂ =	M = 0.01 (mg/m ³)	① II III
B測定値	0.01 * (mg/m ³)			① II III

管理区分 (作業環境管理の状態)	第1管理区分 (適切)	第2管理区分 (なお改善の余地)	第3管理区分 (適切でない)
---------------------	----------------	---------------------	-------------------

【事業場記入欄】 (以下については事業場の責任において記入すること)

作成者職氏名				作成年月日	
(1) 当該単位作業場所における管理区分等の推移 (過去4回)					
測定年月日	平成 30 年 11 月	令和 元 年 5 月	令和 元 年 11 月	令和 2 年 5 月 (前回)	
A測定結果	I II III	① II III	① II III	① II III	
B測定結果	① II III	① II III	① II III	① II III	
管理区分	第1 (第2) 第3	(第1) 第2 第3	(第1) 第2 第3	(第1) 第2 第3	
(2) 衛生委員会、安全衛生委員会又はこれに準ずる組織の意見					
(3) 産業医又は労働衛生コンサルタントの意見					
(4) 作業環境改善措置の内容					



作業環境測定結果記録表 (B 特定化学物質、鉛、有機溶剤、石綿 用)

報告書(証明書)番号

1. 測定を実施した作業環境測定士

⑪ 氏名	⑫ 登録番号	実施項目の別		
		デザイン	サンプリング	分析
		デザイン	サンプリング	分析
		デザイン	サンプリング	分析
		デザイン	サンプリング	分析
		デザイン	サンプリング	分析

2. 測定対象物質等

当該単位作業場所において製造し、又は取り扱う物質	⑬ 種類	⑭ 名称	⑮ 製造又は取扱量
	特2	ニッケル化合物	
⑯ 当該単位作業場所で行われる業務の概要	メッキ作業		
⑰ 測定対象物質の名称	含有率(%)		tの値
ニッケル化合物			
⑱ 成分指数の計算	成分指数 F = ——		

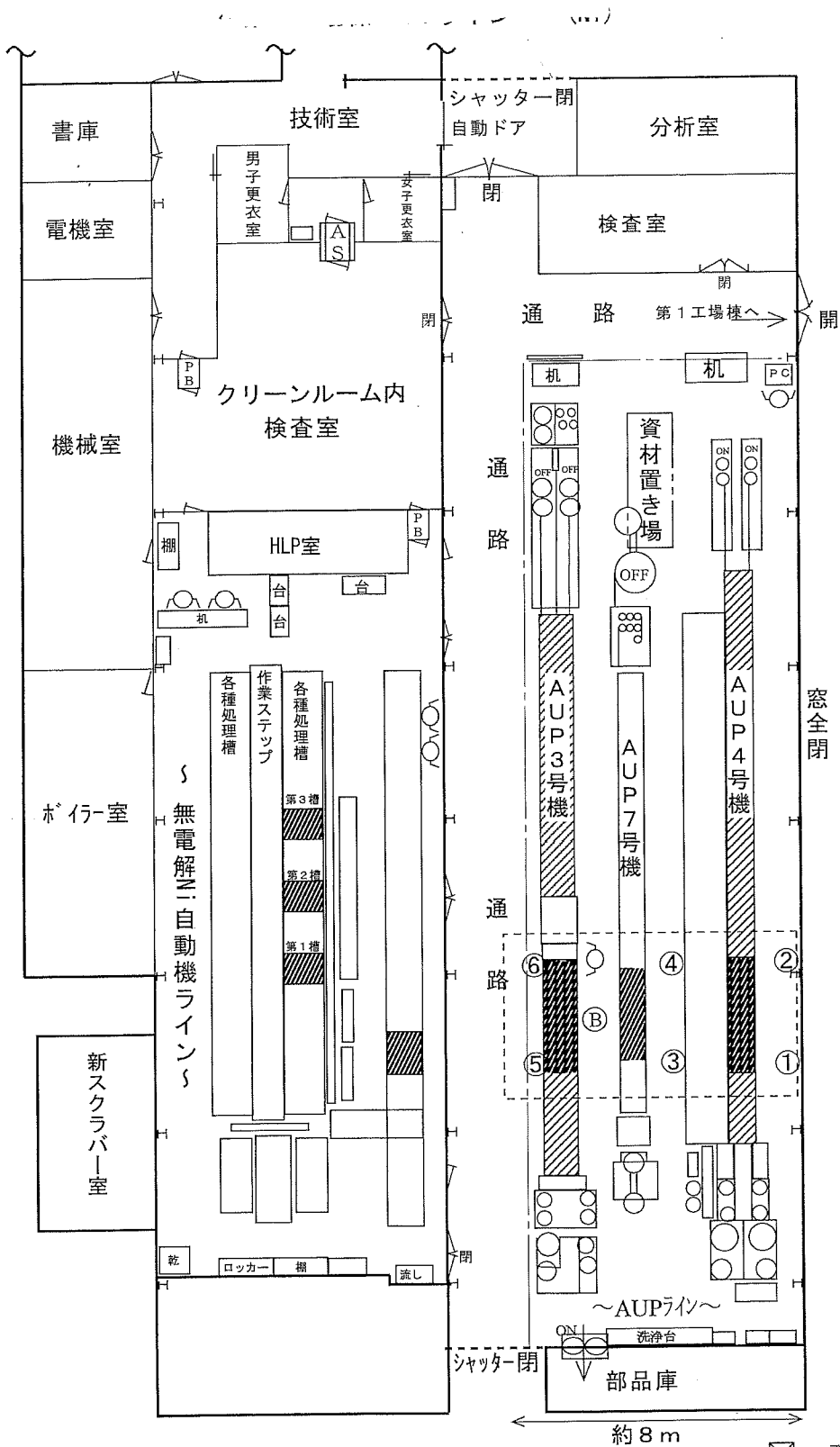
3. サンプリング実施日時

⑲ A測定	日別	実施日	開始時刻(イ)	終了時刻(ロ)	時間(ロ)-(イ)
	1日目	令和 2年11月20日	10時50分	12時00分	70 分間
2日目	——	——	——	—— 分間	
⑳ B測定		令和 2年11月20日	11時50分	12時00分	10 分間

4. 単位作業場所等の概要

㉑ 単位作業場所 No.	14	㉓ A測定 of 測定点の数	1日目	6	2日目	—
㉒ 単位作業場所の広さ	m ²	㉔ A測定 of 測定値の数	1日目	—	2日目	—
<p>㉕ 単位作業場所について</p> <p>(1) 有害物の分布の状況 AUP3号機、AUP4号機、AUP7号機の3ラインのメッキ処理ラインに、対象物質のニッケルが使用されており、周辺に分布する。発生源対象となる粉体の取扱いは通常ないものの、非定期に建浴槽の濃度調整のため、ニッケル薬品槽へ粉体原料を投入する場合がある。その他、対象メッキ処理は全て液体状であるが、工程稼働中にメッキ液が乾燥したりすることで析出し、固体状になって粉体発散も考えられることから、これらの作業工程及び分布可能エリアを対象とした。</p> <p>(2) 労働者の作業中の行動範囲 対象作業エリアに作業者が常駐することではなく、作業者の担当メッキライン全体を生産管理等により、作業場全体を移動しながら作業を行っている。生産管理により、対象発生源エリアでの工程管理作業を行ったり、ニッケル薬品槽へ粉体原料を投入する場合、発生源に留まって作業を行う場合がある。</p> <p>(3) 単位作業場所の範囲を決定した理由 以上の有害物質分布状況、作業行動域等を考慮に入れ、図のように単位作業場所並びに測定点を設定した。発生源となる作業は通常定常稼働時には行われない。</p>						
<p>㉖ 併行測定を行う測定点を決定した理由</p>						
<p>㉗ B測定 of 測定点と測定時刻を決定した理由</p> <p>(1) 発生源に近接する場所における作業 対象ライン稼働中の定常状態では、ニッケル薬品槽へ粉体原料を投入する作業は殆ど行われず、投入時の作業時間も極短時間であるが、開放式のニッケルメッキ槽がAUPラインにあり、発生源になっている。</p> <p>(2) 濃度が最も高くなると思われる作業位置 開放式のニッケルメッキ槽がAUPラインにあり、発生源となっている。AUP3号機ラインのうちNo.18及びNo.20ニッケルメッキ槽付近が最も高濃度作業位置となるため、通常作業者が立ち入る作業台通路の図中に示す位置にてB測定を実施した。</p> <p>(3) 濃度が最も高くなると思われる時間 最も高濃度となるのはニッケルメッキ槽にてメッキ工程が行われている時間帯である。よって、その作業時間帯にてB測定を実施した。</p>						
<p>㉘ A測定点 of 数を5点未満に決定した理由</p> <p>(1) 単位作業場所 of 広さ</p> <p>(2) 過去における測定 of 記録</p>						
<p>㉘-(2) A測定点 of 間隔を6m超に決定した理由</p> <p>(1) 過去における測定 of 記録</p>						
<p>㉙ 測定に係る監督署長許可 of 有無</p> <p>有 (許可年月日 年 月 日 許可番号) (無)</p>						

5 単位作業場所の範囲、主要な設備、発散源、測定点の配置等を示す図面



- 〔記号〕 ①、②、③……：A測定点 ④：B測定点 ●：併行測定点 ⊠：発生源
 ▲：囲い式フード △：外付け式フード ←：気流方向 ⊙：気流滞留状態
 ⊕：上昇気流 ⊖：下降気流 ⊗：気流拡散状態 ⊙：気象測定地点
 ○：作業位置 ○：作業移動位置 []：単位作業場所の範囲
 ⊞：換気扇 ⊞：扇風機 ⇨：プッシュプル

6. 測定データの記録

【1日目】

[単位: mg/m³]

(*: 定量下限未満)

【A測定データ】

③① 測定対象物質の名称	ニッケル化合物									
③② 管理濃度等	E ① = 0.1		E ② =		E ③ =		E ④ =		E = 1	
③④ No.	③⑤ C ①	③⑥ $\frac{C ①}{E ①}$	③⑤ C ②	③⑥ $\frac{C ②}{E ②}$	③⑤ C ③	③⑥ $\frac{C ③}{E ③}$	③⑤ C ④	③⑥ $\frac{C ④}{E ④}$	③⑦ $\sum_{i=1}^n \frac{C_i}{E_i}$	
1	0.02									
2	0.01									
3	0.01 *									
4	0.01 *									
5	0.01 *									
6	0.01 *									
7	以下余白									
8										
9										
10										
11										
12										
13										
14										
15										

【B測定データ】

③⑧	C B1	0.01 *							
	C B2								
	C B3								

7. サンプルング実施時の状況

③⑨	<p>サンプルング実施時に当該単位作業場所で行われていた作業、設備の稼働状況等及び測定値に影響を及ぼしたと考えられる事項の概要</p> <p>[作業工程と発生源及び作業人数] 別紙参照</p> <p>[設備、排気装置の稼働状況] AUP3号機及び4号機ラインは稼働中であった。各メッキラインに付設の排気設備は稼働中であった。試作ラインは一部稼働されていた。</p> <p>[ドア、窓の開閉、気流の状況] 窓、シャッター及びドアは閉じられており、外気の流入はなかった。</p> <p>[当該単位作業場所の周辺からの影響] 特になし。</p> <p>[各測定点に関する特記事項] 特になし。</p>						
天候	曇り・雨	温度	26.0 °C	湿度	46 %	気流	<0.05 ~ 1.0 m/s

(別 紙)

- ③⑨ サンプル実施時に当該単位作業場所で行われていた作業、設備の稼働状況等及び測定値に影響を及ぼしたと考えられる事項の概要

〔作業工程と発生源及び作業員数〕

電子機器のケーブル接続部分などのコネクタ部品や、その他の電子部品製造に伴うAUP 3、4、7号機メッキ処理ライン工程が自動にて行われている。これらの自動連続メッキライン工程において、測定対象となるニッケルメッキ処理が、ラインの部分的箇所にて行われ、これらが主な発生源となっている。本来対象となる粉体原料の取扱いは、概ねその日の夕方頃に必要に応じて500g程度投入したり、週1回水曜日頃に2kg程度をNi濃度に応じて投入する作業であるが、これらの作業は非定期であり建浴槽内の濃度値で投入も決まることから、極限られた作業時間である。そのほか、対象メッキラインではニッケル含有メッキ液は液状であるものの、乾燥等で析出することにより固体状になることで粉体としての発散も懸念されることから、作業場への分布の可能性も考えられた。今回の測定中、3号機、4号機ラインは定常稼働していた。試作ラインは一部稼働されていた。

作業員数：4～5名

8. 試料採取方法等

④① 試料採取方法	ろ過捕集法
④② 捕集剤、捕集器具名及び型式	ローボリウムエアサンプラー-LVS(Quick Take 30) グラスファイバーろ紙
④③ 吸引流量	14 L / min
④④ 捕集時間	10 分間 (分間隔)
④⑦ 捕集量	140 L

9. 分析方法等

④⑧ 分析方法	原子吸光法
④⑨ 使用機器名及び型式	フレイムレス原子吸光 240Z(2-4)
④⑨-(2) 分析日	令和 2年 12月 2日 ~ 令和 2年 12月 2日 (1 日間)

10. 測定値(換算値)変換係数の決定(監督署長許可の場合のみ記入)

1 日目	⑤① 検知管指示値	ppm	⑤③ 捕集時間	分間
	⑤② 測定値(換算値)		⑤④ 測定値(換算値)変換係数	
2 日目	⑤⑤ 検知管指示値	ppm	⑤⑦ 捕集時間	分間
	⑤⑥ 測定値(換算値)		⑤⑧ 測定値(換算値)変換係数	

11. 測定結果

[濃度の表示単位: mg/m³]

区分	1 日目	2 日目	M 及び σ
A測定	⑦① 幾何平均値 M ₁ = 0.01	M ₂ = _____	M = 0.01
	⑦② 幾何標準偏差 σ ₁ = 1.33	σ ₂ = _____	σ = 2.06
	⑦③ 第1評価値 E _{A1} = 0.03		
	⑦④ 第2評価値 E _{A2} = 0.02		
B測定	⑦⑤ C _B = 0.01 *	C _B / 1.5 = 0.01	

(* : 定量下限未満)

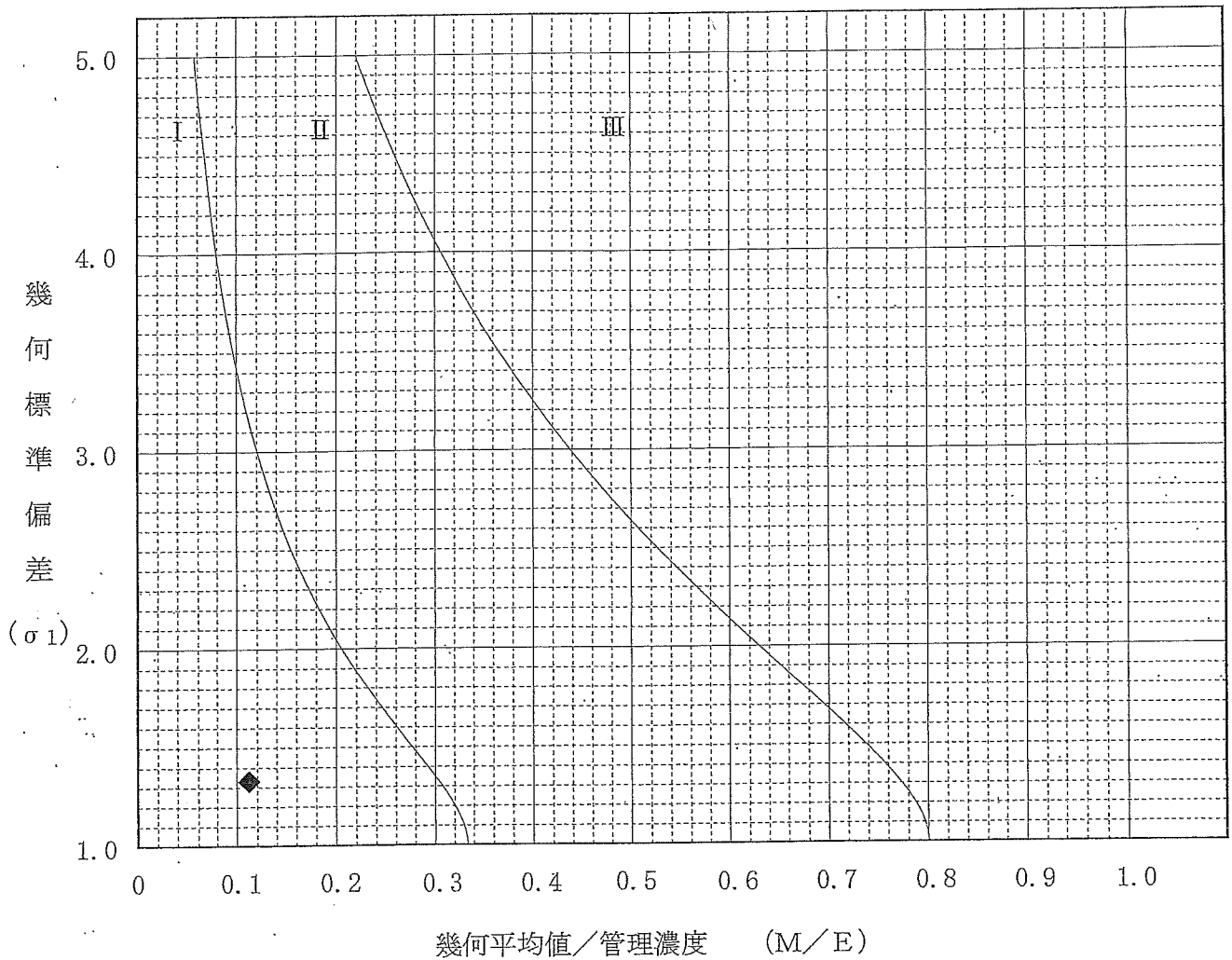
12. 評価

⑦⑨ 評価日	令和 2年 12月 11日
⑦⑩ 評価箇所	
評価結果	⑧① 管理濃度 E = 0.1 [mg/m ³]
	⑧② A 測定の結果 E _{A1} < E E _{A1} ≥ E ≥ E _{A2} E _{A2} > E
	⑧③ B 測定の結果 C _B < E E × 1.5 ≥ C _B ≥ E C _B > E × 1.5
	⑧④ 管理区分 第1 第2 第3
⑧⑤ 評価を実施した者の氏名	

A測定による管理区分

(1日測定)

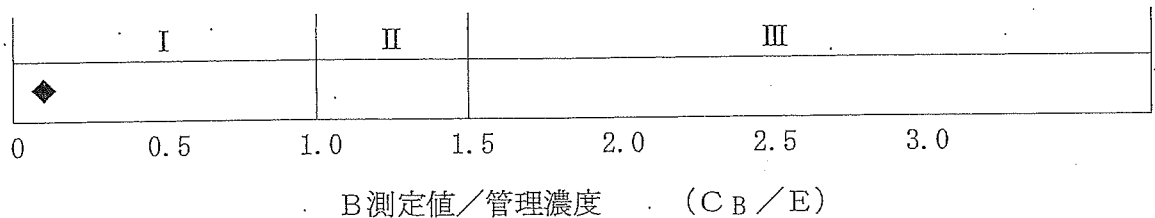
第1管理水準 第2管理水準



σ₁ = 1.33

M/E = 0.112

B測定による管理区分



C_B/E = 0.100 *

測定対象物質名	管理濃度	A測定結果	B測定結果	管理区分
ニッケル化合物	0.1 [mg/m ³]	I	I	1

(* : 定量下限未満)

作業環境の状態は、作業環境測定の結果に基づき 次のように評価されます。

$$\text{第1評価値 (E}_{A1}\text{)} \quad \log E_{A1} = \log M_1 + 1.645 \sqrt{\log^2 \sigma_1 + 0.084}$$

$$\text{第2評価値 (E}_{A2}\text{)} \quad \log E_{A2} = \log M_1 + 1.151 (\log^2 \sigma_1 + 0.084)$$

第1管理区分は、 $E_{A1} < E$ であり、かつ $C_B < E$

第2管理区分は、 $E_{A1} \geq E \geq E_{A2}$ か、もしくは $E \times 1.5 \geq C_B \geq E$ の場合。

第3管理区分は、 $E_{A2} > E$ か、もしくは $C_B > E \times 1.5$ の場合

第1管理区分とは、有害物質が取り扱われているが、作業環境は良好であり、この状態の
継続的維持管理が望まれる作業環境

第2管理区分とは、第1及び第3管理区分の中間に位置し、なお一層の環境改善の努力
を必要とする作業環境

第3管理区分とは、環境改善が厳しく要求される作業環境

コメント

測定の結果、第1管理区分であり、当該単位作業場所の作業環境管理が適切であると判断されます。この状態が維持されるように、現在の維持管理に努めて下さい。
今回の測定では問題ありませんでした。非定期的に行われる粉体原料投入作業時には多少発散による作業員への暴露も考えられます。原料投入部には、特に排気設備は使用されていないことや、原料自体は比較的高濃度Ni含有物であることなどから、出来るだけ作業の際には防塵マスクの着用等により、発生源・暴露防止対策を継続していただければ、リスク低減対策になると思われます。

資料No. 4 新しい測定手法の現場実証確認試験実施要領

別紙

新しい測定手法の実証確認に係る実施要領

1. 目的

厚生労働省委託事業「作業環境測定の手法に関する科学的知見収集のための調査研究業務」において開発した新しい測定手法を用いて、実際の作業現場の作業環境測定等を実施することにより次の点を確認することとする。

- (1) 新しい測定手法を開発した作業環境測定機関だけが精度よく測定できる方法ではなく、他の機関が実施した際、同様に精度の良い結果が得られるか。これを再現性試験とする。
- (2) 実際の作業現場の作業環境測定に適用可能であるか否か。これを現場適用試験とする。これらを判断しうる客観的なデータを得ることを実証確認の目的とする。

2. 実証確認の方法

(1) 実施者

実証確認の対象となる物質（以下、「実証対象物質」という。）の新しい測定手法（以下、「新測定手法」という。）について、当該物質の作業環境測定を実施している作業環境測定機関に依頼することにより実施する。

(2) 実証確認内容

① 再現性試験

現場適用試験を実施する機関が新測定手法の開発機関でない場合は、現場測定前の準備作業の一環として、既知濃度の試料について、委託者が提供する新しい測定手法の開発・確認の報告書（以下「新測定手法マニュアル」という。）を参照して測定・分析を行い、既知濃度付近の結果が得られるか否かを確認する。この時、開発機関が試験した際の結果と比較検討することにより、再現性の良否を判定する。（図1のフローチャート参照）

② 現場適用試験

定期の作業環境測定を実施している作業現場で、従来法と新測定手法による試料採取を併行して実施する。

従来法と新測定手法により実証対象物質を採取してきた試料を、それぞれの分析方法により定量する。このように、従来法と新測定手法で同時に行い（併行測定）、その結果を比較することにより、新測定手法の現場適用の可否を判定する。（図2のフローチャート参照）

(3) 実施方法

① 再現性試験

- 1) 新測定手法マニュアルに基づき、捕集剤に既知量の標準物質を添加したものを作成する。
（例）管理濃度の 1/2 相当）

- 2) この作成試料を新測定手法マニュアルに基づき、前処理と分析を行い、回収率を求める。
(上記1) のとおり、濃度は1種でよい。)
- 3) 当該試験は現場適用試験前に確認する場合と現場適用試験後の現場試料分析操作時に併せて行う場合があるが、この結果を現場適用試験結果と併せて提出する。
- 4) このとき求められる回収率は開発時の必要条件と同様に±10パーセントを目途とする。

②現場適用試験

現場適用試験は、測定を実施する作業現場の気中有害物質濃度の推定範囲およびこの度の検証対象物質に対する従来法と新測定手法の試料採取方法と分析方法の関係により、次の6つの組み合わせが考えられる。(第1表参照)

既往の測定結果で一定の濃度が出ている現場においては、現行の定期測定に併せて新測定手法マニュアルに基づく測定を各測定点において行い、それぞれ比較対照する。

既往の測定結果がNDの現場においては、測定値による比較対照ができないため、新測定手法において標準添加法を実施し、その回収率により評価する。

なお、表中、すでに新法を採用している場合とは、原子吸光光度法の代わりにすでにICP-MS法により測定を実施している場合等を想定したものである。また、独自手法を採用している場合とは、当該機関が作業環境測定基準に示される測定方法と同等以上、かつ、作業環境評価基準に耐えうる精度を担保している方法で測定を実施している場合を想定した。これらの組み合わせ毎に実施方法(別紙1)を定めることとする。

第1表 今回の検証対象の対象物質に対する従来法と新たな手法(測定方法)の関係と作業場の気中濃度の組み合わせ

作業場の気中濃度	試料採取方法と分析方法の組み合わせ
ND	1) 試料採取方法が従来法と同じで分析方法は異なる
	2) いずれも従来法とは異なる
	3) すでに新法又は独自手法を採用している
一定濃度	4) 試料採取方法が従来法と同じで分析方法は異なる
	5) いずれも従来法とは異なる
	6) すでに新法又は独自手法を採用している

(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で判定する。

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。

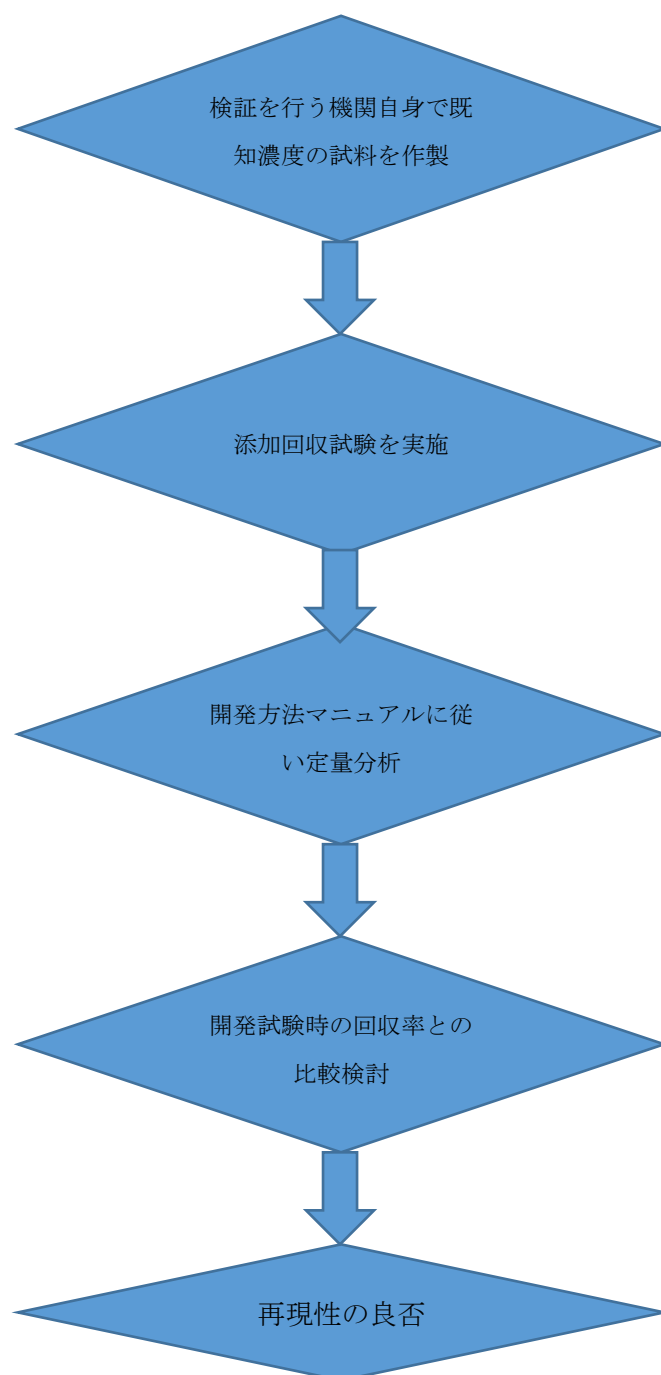


図1 再現性試験のプロチャート

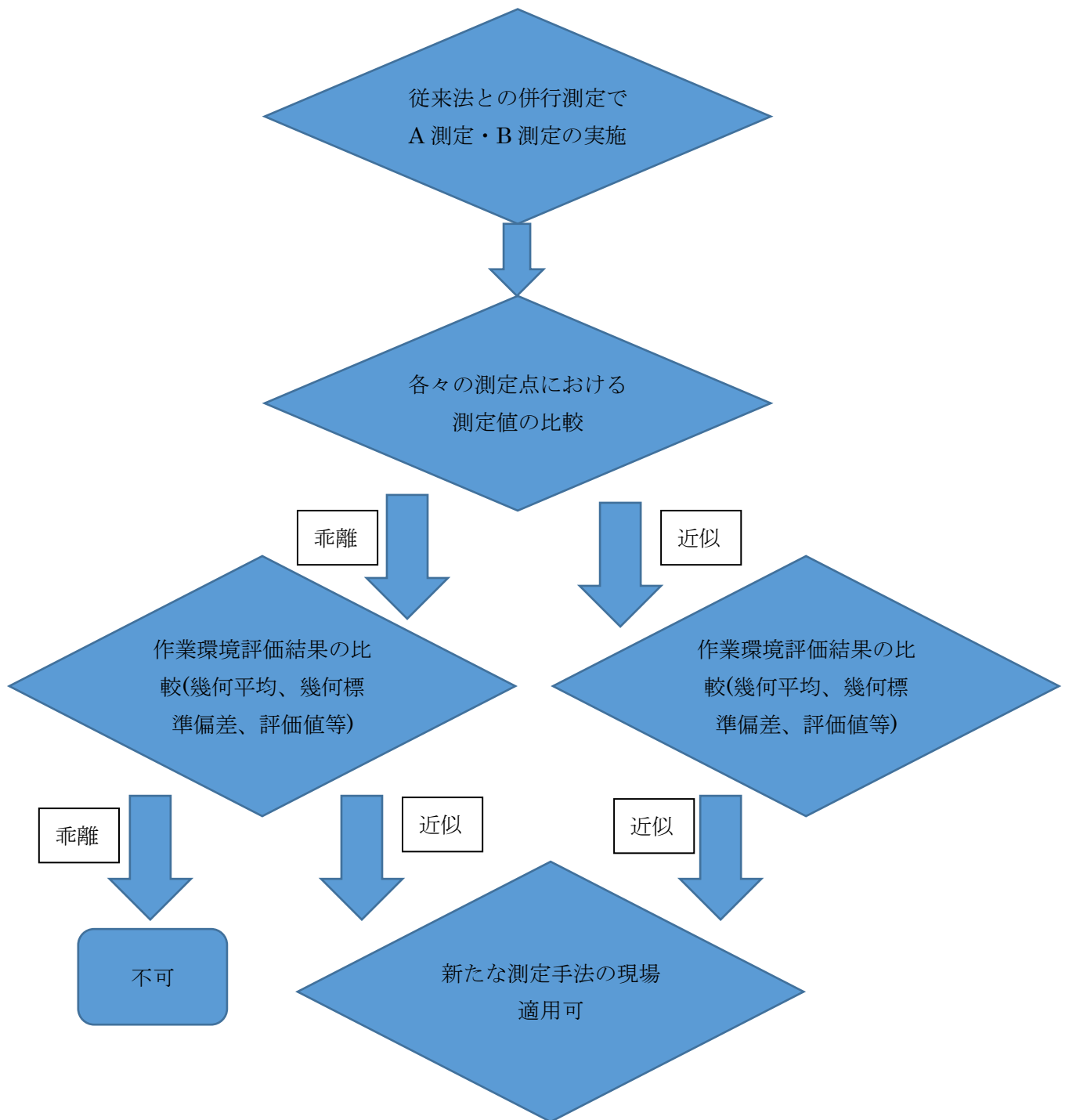


図2 現場適用試験の具体的実施方法について

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)			

2. 実証確認の結果の報告(様式)について

定期測定と併せて新測定手法の測定実施を依頼することが基本であることから、従来法による結果は、当該事業場の了承のもとに定期測定結果の写しを提出していただく。

現場適用試験の新測定手法の測定結果及び再現性試験（実施した場合）については、別紙2-1及び2-2の結果記録用紙により報告する。

別紙2-1

対象物質名：

新測定手法名：

再現性確認用試料濃度(管理濃度の1/2相当)： (; 単位)

	再現性確認用試料測定結果 (; 単位)	特記事項※2
①		
②		
③		
④		
⑤		
⑥		
幾何平均値		
幾何標準偏差		

※1 再現性確認用試料の測定結果記録欄を6つ設けていますが、原則として実施数3以上としております。6以上必要な場合はセルを増やして記録してください。

※2 特記事項がある場合、記入してください。

別紙 2-2

作業環境測定のための測定手法の実証確認表(現場適用試験)

実施機関名：

対象物質名：

新測定手法名：

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					
	②					
	③					
	④					
	⑤					
	⑥					
B測定	B1					
	B2					
幾何平均値						
幾何標準偏差						
第1評価値						
第2評価値						

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

※2 現行法との差≤10%：○、>10%：×

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

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

資料No.5 - 1 作業環境測定機関が保有する分析機器に関するアンケート調査結果

作業環境測定機関に対する分析機器の設置状況等に関するアンケート調査集計結果

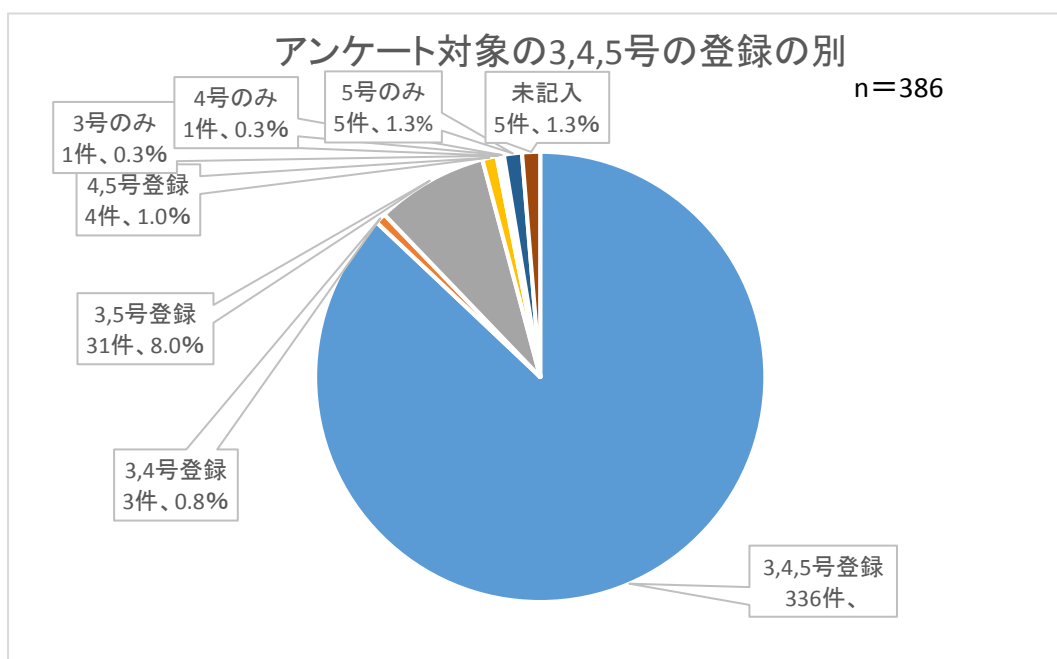
厚生労働省から委託事業実施のために提供された作業環境測定機関名簿(平成29年6月1日現在)及び都道府県労働局が公開している作業環境測定機関名簿等から把握した作業環境測定機関816のうち、この度の設置機器等の種類から主となるアンケート対象である第3号、第4号、第5号登録の作業環境測定機関以外※、すなわち第1号登録のみ、第2号登録のみ、第1号登録及び第2号登録のみ、休止中の作業環境測定機関を除く698機関をアンケート対象として調査票を配布した。

そのうち、386件から回答が回収(386件/698≒回収率55.3%)できた。これを集計した結果を以下のとおり示す。

※第3号、第4号、第5号の登録の有無で区分したが、これらには併せて1号、2号の登録をしている機関も含まれている。

1. 作業環境測定機関登録状況

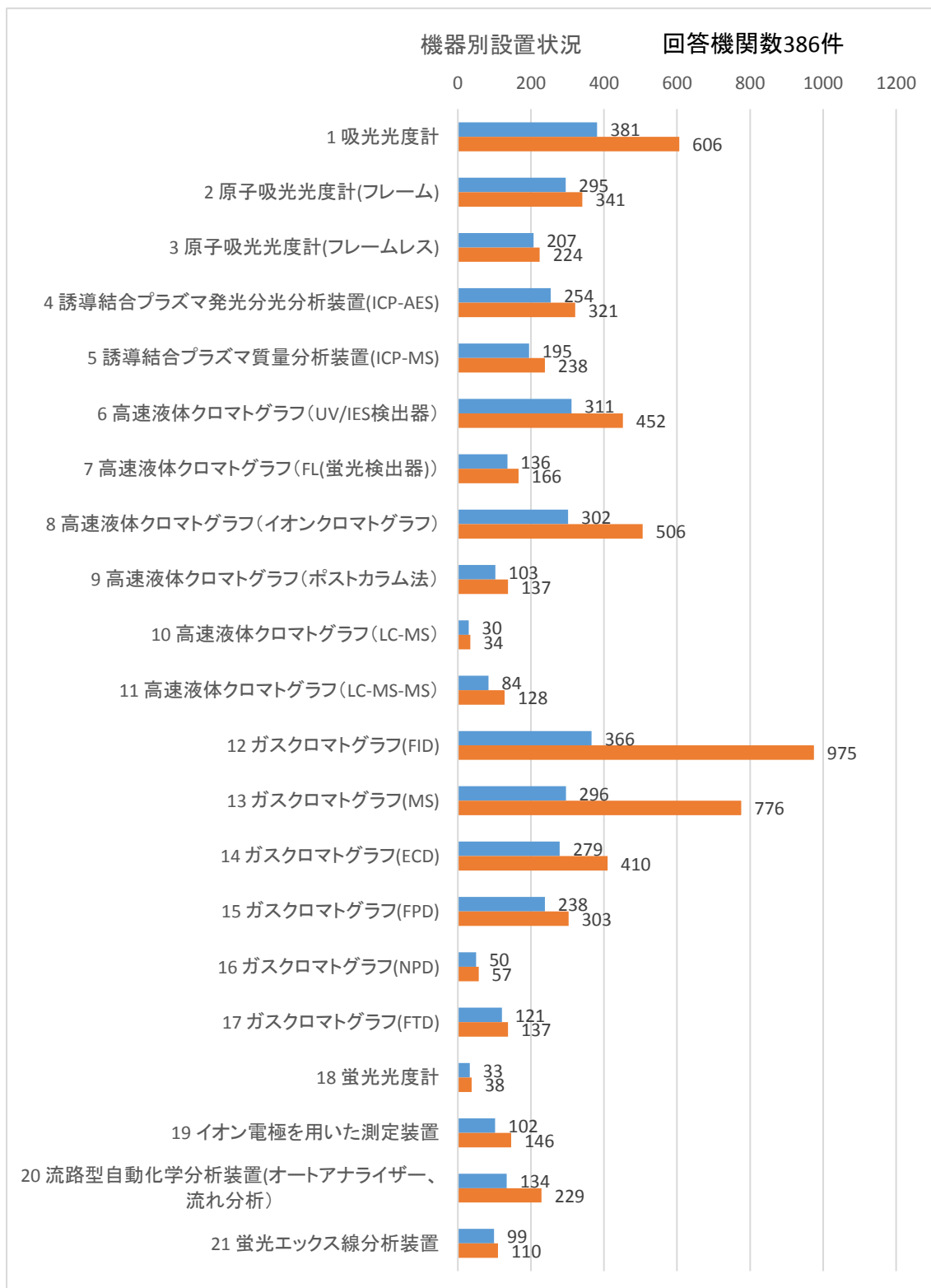
	3,4,5号登録	3,4号登録	3,5号登録	4,5号登録	3号のみ	4号のみ	5号のみ	未記入	合計
登録号別の機関数	336	3	31	4	1	1	5	5	386
割合(%)	87.0	0.8	8.0	1.0	0.3	0.3	1.3	1.3	100



2. 分析機器の設置状況

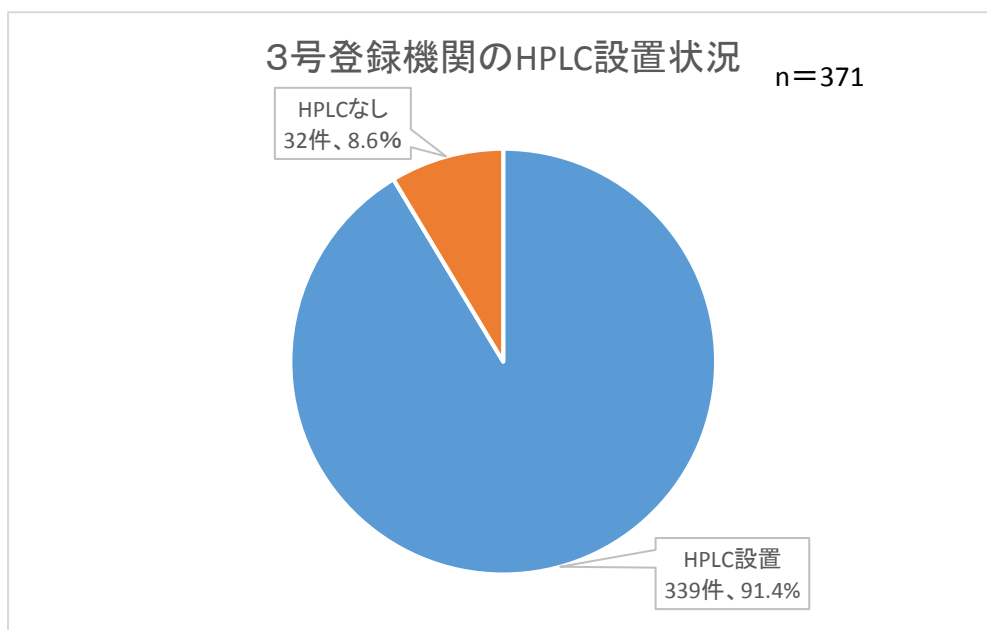
(1)分析機器別の設置台数等

①機器別設置状況(設置機関数(上段)と設置台数(下段))

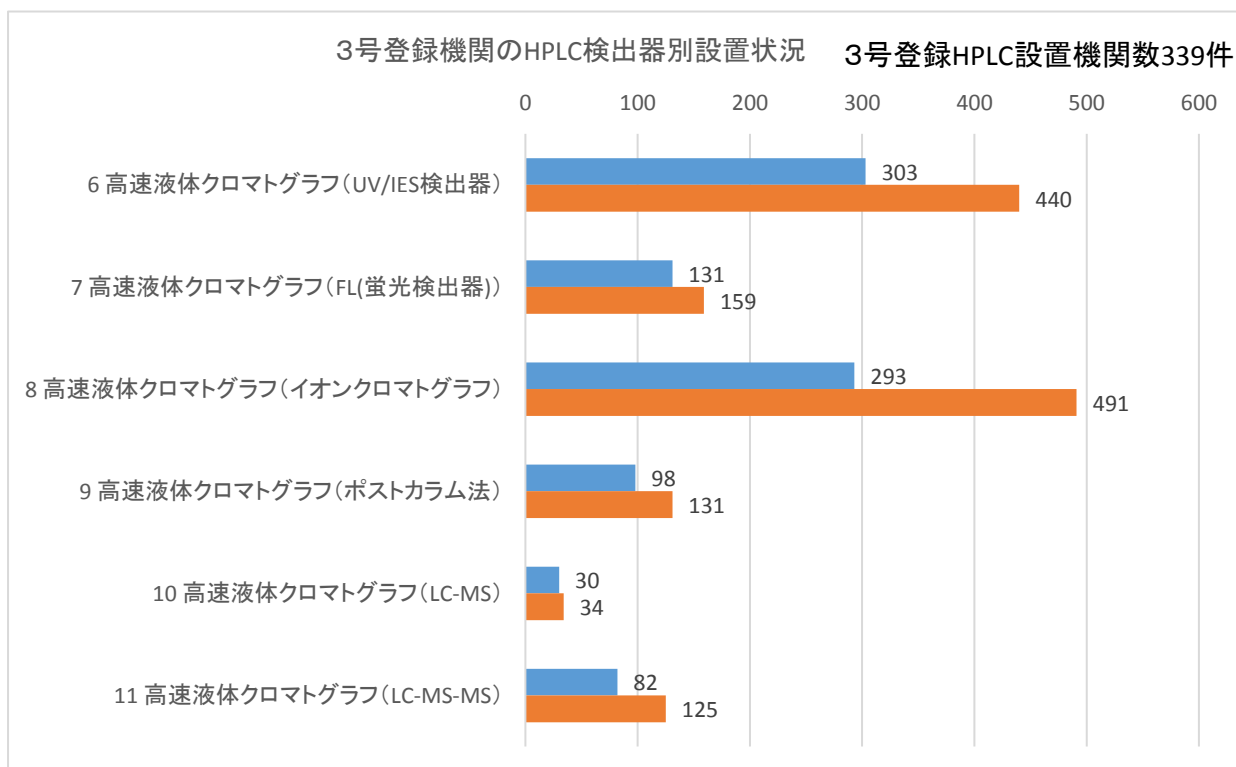


②第3号登録機関の高速液体クロマトグラフ分析装置の設置状況

第3号登録機関にあつては作業環境測定法施行規則第五十四条第二号の規定に基づき厚生労働大臣の定める基準により経過措置の対象となる作業環境測定機関を除き高速液体クロマトグラフ分析装置の設置が義務付けられていることから、アンケート回答のうち第3号登録のある機関の回答から当該装置の設置状況等を抜き出して集計した。

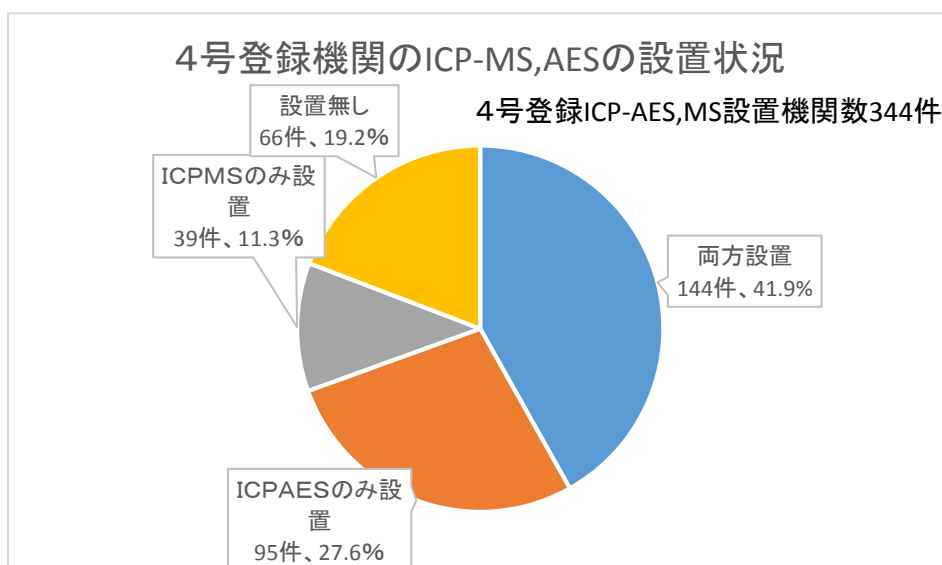


③第3号登録機関のHPLC検出器別設置状況(設置機関数(上段)と設置台数(下段))

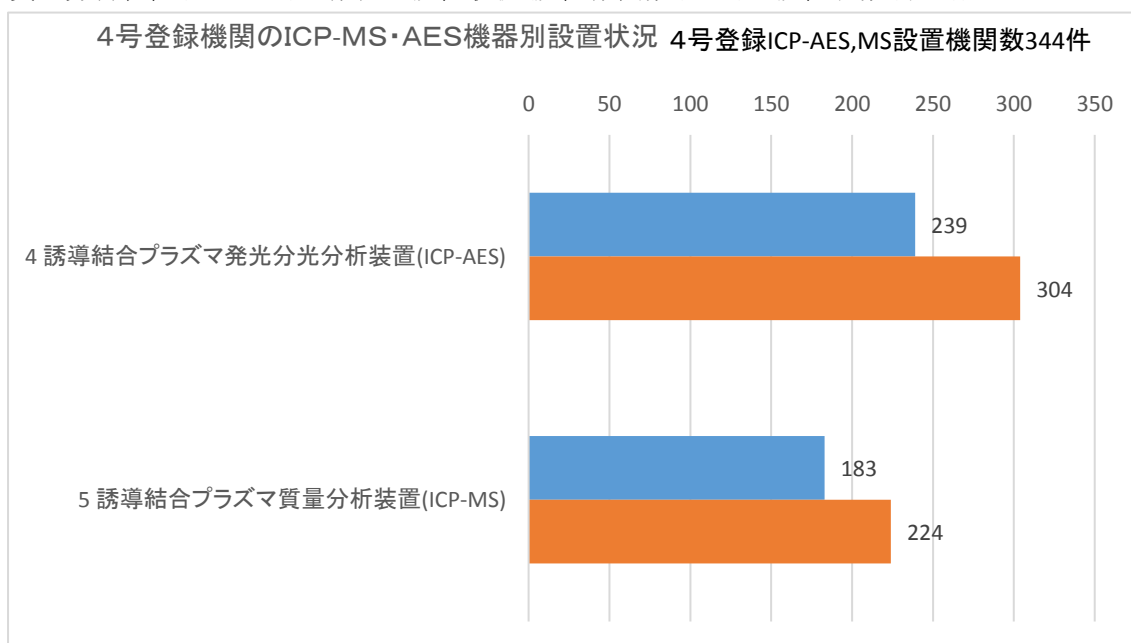


④第4号登録機関の誘導結合プラズマ発光分光分析装置(ICP-AES)及び誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP-MS)の設置状況

第4号登録機関にあつては作業環境測定法施行規則第五十四条第二号の規定に基づき厚生労働大臣の定める基準により経過措置の対象となる作業環境測定機関を除き誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP-MS)の設置が義務付けられていることと、同装置と誘導結合プラズマ発光分光分析装置(ICP-AES)は、作業環境測定基準の関係通達により、これら装置を用いた分析方法は、原子吸光光度法と同等以上の性能を有する分析方法とされていることから、アンケート回答のうち第4号登録のある機関の回答から両装置の設置状況等を抜き出して集計した。

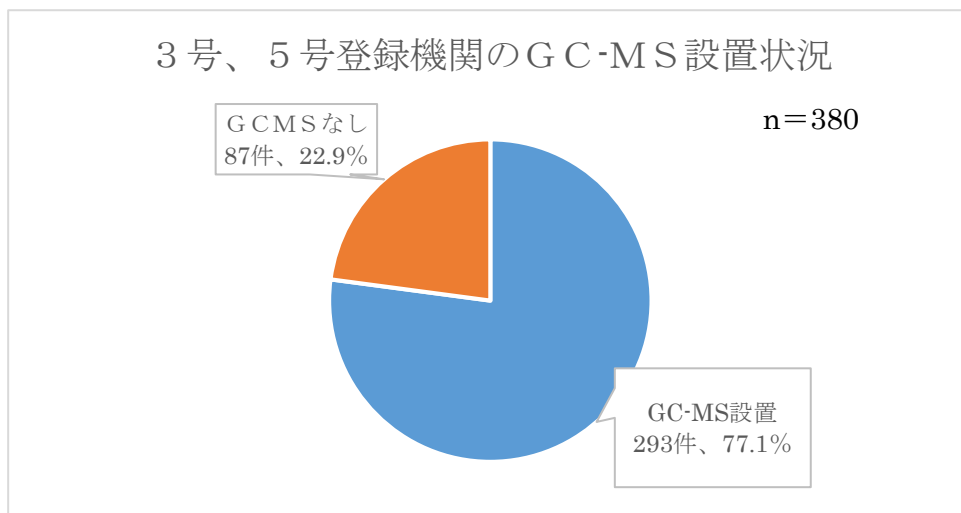


⑤第4号登録機関の誘導結合プラズマ発光分光分析装置(ICP-AES)及び誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP-MS)の機器別設置状況(設置機関数(上段)と設置台数(下段))

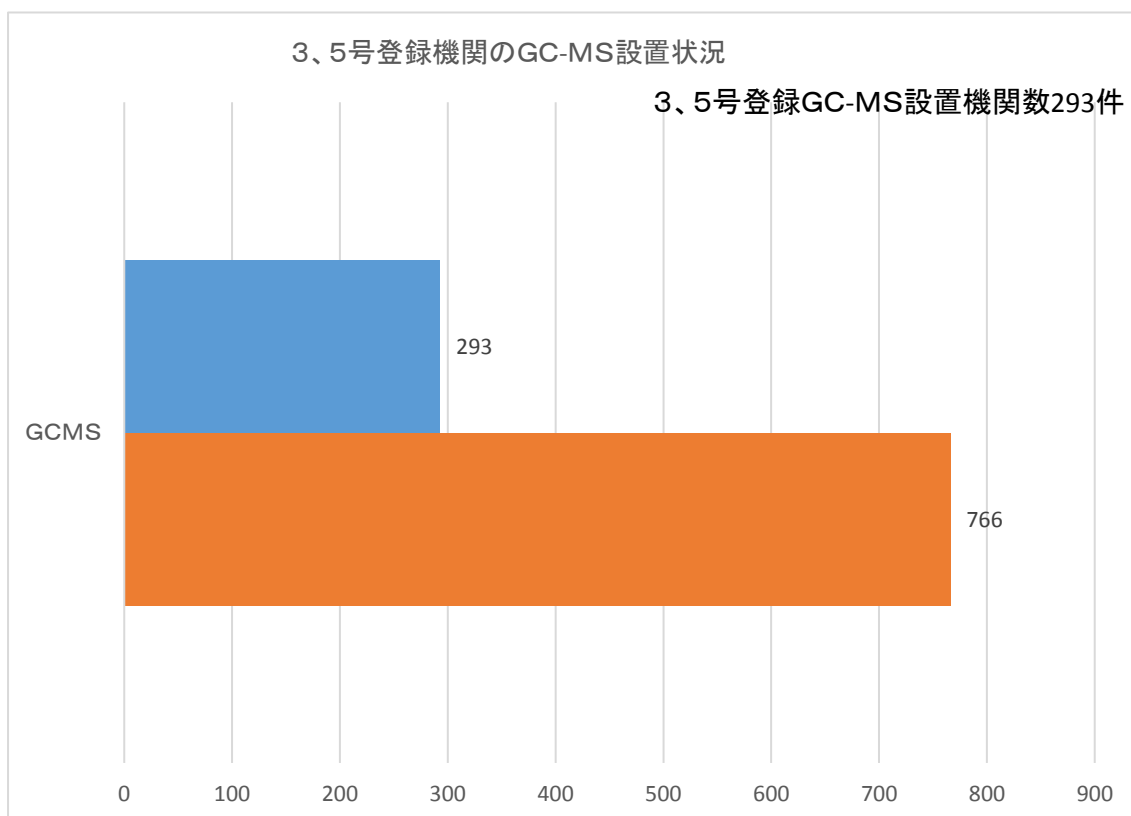


④第3、5号登録機関のガスクロマトグラフ分析装置(GC-MS)の設置状況

第3号及び第5号登録機関にあつては作業環境測定法施行規則第五十四条第二号の規定に基づき厚生労働大臣の定める基準によりガスクロマトグラフ分析装置の設置が義務付けられているが、測定対象物質の定量下限を担保するにあたって比較的有効と考えられるものとしてガスクロマトグラフ分析装置(GC-MS)の設置状況等についてアンケート回答のうち第3号、5号登録のある機関の回答から同装置の設置状況等を抜き出して集計した。



⑤第3、5号登録機関のガスクロマトグラフ分析装置(GC-MS)の機器別設置状況
(設置機関(上段)と設置台数(下段))



(2)その他の分析機器の設置状況

[調査目的範囲内の機器]

設置機器名	設置台数
ガスクロマトグラフ(PID/DELCO)	4
ガスクロマトグラフ(PID)	1
ガスクロマトグラフ(TCD)	6
ガスクロマトグラフ(GC-MS/MS)	4
ガスクロマトグラフ(高分解能GC/MS)	7
FID式VOC分析計	1
ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)	2
高速液体クロマトグラフ(ノンサプレッサ型電気伝導度検出器)	1
高速液体クロマトグラフ(DAD)	2
液体クロマトグラフ 四重極飛行時間型質量分析装置(LC-TOF-MS)	1
還元気化水銀測定装置	24
水銀測定装置	15
加熱気化水銀計	1
加熱冷原子吸光水銀測定装置	1
原子吸光光度計(水銀分析用)	1
気中水銀測定装置(ダブルアマルガム法)	2
水素化物発生装置	1
TOC分析装置	14
FT-IR(フーリエ変換赤外分光光度計)	4
ガスFT-IR	2

[調査目的範囲外の機器]

設置機器名	設置台数
X線回折装置	55
顕微FT-IR	2
顕微Raman	1
実体顕微鏡	7
位相差顕微鏡	20
位相差顕微鏡／蛍光顕微鏡	1
位相差分散顕微鏡	4
位相差偏光顕微鏡	5
電子顕微鏡	3
走査型電子顕微鏡	7
走査型電子顕微鏡-EDS	2
走査型電子顕微鏡-EDX	5
ベクレルモニタ	1
GMサーベイメータ-2台	1
NaI(Tl)シンチレーションサーベイメータ	1
γ線スペクトロメータ	1
ゲルマニウム半導体検出器	8
低バックグラウンドα／β測定装置	1
表面線量計	1
微量イオウ分析計	1
全イオウ分析計	1
OC／ECカーボンアナライザ	1
Cl/S(塩素・硫黄分析装置)	1
CHNコーダー(炭素・水素・窒素同時定量装置)	1
CNコーダー(炭素・窒素同時定量装置)	2

[調査目的範囲外の機器]

設置機器名	設置台数
TGDTA(熱重量示差熱分析装置)	1
DSC(示差走査熱量計)	1
熱分析	1
熱量	1
NMR(核磁気共鳴装置)	1
自動COD測定装置	1
Nox-O2濃度計	2
T-N計(全窒素自動分析装置)	1
炭素分析装置(サーマルオプティカルリフレクタンス法)	1
キャピラリー電気泳動	1
赤外油分濃度計	1
引火点測定	1
元素分析計	1
水分	1
粘度	1
比重	1
加熱脱着装置	2
水銀計	2
pH計	4
電子天秤	4
マイクロ天秤	1
PCR装置(サーマルサイクラー)	1
塩分計	1
自動試料燃焼装置(AQF)	1

3. その他分析機器や測定方法に関する意見

<p>昨今の分析装置高度化(=高額化)により、機関登録するために必要な機器投資が膨大となっている。今後の測定機関数維持(新規登録促進)のためにも、測定可能な項目を限定した機関登録が可能となればよいと考えている。</p>
<p>時代とともに規制物質の拡大や管理濃度の低濃度化など、今後益々分析機器の精度が求められるのは仕方のないことですが、業界全体の受注金額の低価格化により、高額な分析機器の維持や購入が大変厳しい状況となっている測定機関が多く新規分析方法の取入れには慎重を期待します。</p>
<p>インジウムを含めこの種の議論の際には保有状況の調査は慎重にお願いしたい。 例えば ICP-MS は作業環境測定機関として保有しているわけではなく、環境計量証明事業所として所有しているのではありませんか？作業環境測定専門機関や健康診断機関が行う作業環境測定では、ICP-MS は所有していない事業所が多いのではありませんか？作業環境測定のみで ICP-MS を投資し利益を出せるとお考えですか？ 分析の高度化はやむを得ないことと思いますが、登録要件にあたっては実際の受託状況や、外部委託の可否についても含めて、「作業環境測定機関に一律に求められる」内容かどうかご判断いただきたい。 金属分析のニーズの少ない測定機関にとって、高度の無機分析装置は投資が難しい。 登録要件として原子吸光、実際に使用するのは ICP では困るのです。また、依頼がなく使う機会のない ICP-MS を所有せよと言われても困るのです。 ICP-AES を所有すれば原子吸光を持たなくて良いとの除外規定、あるいは受託項目ごとの分析装置の保有規定、または外部委託の公式な許可。この点にも踏み込んだ議論が欲しい。 ICP 発光分析装置ではなく発光分析装置としてほしい。JIS 発光分析通則では、ICP と並べてマイクロ波プラズマを規定しています。アジレント社よりマイクロ波プラズマ原子発光分析装置が市販されている。ICP-AES よりも安価で原子吸光よりも高感度、窒素ガスで稼働します。作業環境測定専門機関に適した装置だと考えますがいかがでしょうか？</p>
<p>原子吸光光度計で分析することになっている物質はすべて I C P で分析できるので、④号登録の設置義務は、原子吸光光度計か I C P か、どちらかで良いとしてほしい</p>
<p>原子吸光光度計はほとんど使用していません。主として ICP-AES (OES) です。</p>
<p>現状、金属分析において原子吸光はほとんど使わず、ICP を使用しています。第四号の保有機器から外しても良いのではないかと思います。</p>
<p>金属の分析に吸光光度法は感度の低さ、手順の煩雑さから、必要無いと考えます。</p>
<p>①ガイドブックではなく、JIS 等公定法の整備を希望します。②同等以上の分析方法は認められるといった対応ではなく、分析方法ごとに公定法が整備されることを希望します。</p>
<p>シクロヘキサノン：直接捕集を認めてほしい</p>

できれば、現実的ではない莫大なサンプリング時間が必要等の測定法はガイドラインに載せないで欲しい
より簡便な方法を希望します。
海外で規制されており、国内で管理濃度が設定されていない物質の測定方法の検証、公開、開示をお願いしたい。
近日、測定項目が追加されています。これに伴って、雑誌「作業環境」に掲載されていますが、作業環境測定ガイドブックにおいても、改訂し反映していただけたらと思います。また、シアン化水素、シアン化カリウム、フッ化水素の流れ分析装置を用いた方法の掲載もお願いしたいと思っております。
作業環境の測定方法の測定機器については例えば有機溶剤は活性炭にて捕集して二硫化炭素で脱着が記載されているが、テナックスによる捕集後熱脱着 GCMS でもいいような記載があれば、より確実性が高まる。廃液処理や二硫化炭素扱いの影響を考えると、過去の測定法を最新のものへの改定を進めてほしい
作業環境測定ガイドブックに記載されていない分析装置 (ICP や GC-MS など) も、精度が同等以上のものである場合は使用できるようコメントを追加して頂ければ助かります。また、分析室の作業環境を考えると、固体捕集の脱着溶剤も、より安全な溶剤を使用できれば助かります。
作業環境測定基準においてコールタールの分析方法は重量分析法のみが規定されているが、十分な精度を確保するためには、吸引量を多くしなければならず、採取に多くの負担がかかる。GC/MSを使用する方法等も提案されているようであり、採取の簡素化のために、より低濃度まで測定できる分析法をぜひ検討いただきたい。
手分析をなくし、機器分析による方法に積極的に変更して頂きたいと思えます。そうすることで、効率と納期について、さらに顧客満足が向上すると考えられます。
新しいX線回折装置での遊離けい含有率の分析方法はまだ確立していないのですか？
新規規制物質が追加になる際に、作業環境測定基準に分析方法が指定されても、分析方法はNIOSHE等を参照しなければならない事が多々あるので、なるべく同時にガイドブックの発行、または、それに代わる指針を示してほしい。
測定方法に関しては、不便は感じておりません。
弊社は分析業務を縮小した。これに伴い作業環境測定登録内容も見直す予定。

以上

資料No.5-2 作業環境測定機関が保有する分析機器に関するアンケート調査票

資料No.5-2 作業環境測定機関が保有する分析機器に関するアンケート調査票
 作業環境測定機関に対する分析機器の設置状況等に関するアンケート調査票
 (令和2年度 作業環境測定の手法に関する科学的知見収集のための調査研究業務)

1. 貴機関の作業環境測定機関としての登録内容について伺います。以下の作業環境測定法
 施行規則別表の号別に○を付けてください。

別表第1号 ・ 第2号 ・ 第3号 ・ 第4号 ・ 第5号

2. 分析機器の設置状況について伺います。

(1)以下の分析機器の設置状況について右欄にご記入ください。

	分析機器	設置台数
1	吸光光度計	
2	原子吸光光度計(フレーム)	
3	原子吸光光度計(フレームレス)	
4	誘導結合プラズマ発光分光分析装置(ICP-AES)	
5	誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP-MS)	
6	高速液体クロマトグラフ (UV/IES検出器)	
7	高速液体クロマトグラフ (FL(蛍光検出器))	
8	高速液体クロマトグラフ (イオンクロマトグラフ)	
9	高速液体クロマトグラフ (ポストカラム法)	
10	高速液体クロマトグラフ (LC-MS)	
11	ガスクロマトグラフ(FID)	
12	ガスクロマトグラフ(MS)	
13	ガスクロマトグラフ(ECD)	
14	ガスクロマトグラフ(FPD)	
15	ガスクロマトグラフ(NPD)	
16	ガスクロマトグラフ(FTD)	
17	蛍光光度計	
18	イオン電極を用いた測定装置	
19	流路型自動化学分析装置(オートアナライザー、流れ分析)	

(2)その他 上記以外で設置している分析機器があれば下欄にご記入ください。

3. その他分析機器や測定方法に関してご意見があれば下欄にご記入ください。

恐れ入りますが、記載内容の確認等のため差し支えなければ機関名をお書き
 下さい。 _____

以上 ご協力ありがとうございました。