

作業環境測定ガイドブック(出版：(公社)日本作業環境測定
協会)に準じた形式による手順書

4011 ベリリウムおよびその化合物

(CAS 登録番号：7440-41-7、1304-56-9、7787-49-7ほか)

1.1 ろ過捕集法—誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP—MS 法)

1.1.1 原理

環境空気中のベリリウムをメンブレンフィルターに捕集し、酸で処理して試料液に調製したのち、誘導結合プラズマ質量分析計 (ICP—MS) に導入してベリリウムを定量する。

1.1.2 試薬

- 1) ベリリウム標準原液 (10000 µg/mL 富士フィルム和光純薬株式会社)
- 2) リチウム内部標準原液 (1000 µg/mL 関東化学株式会社)
- 3) 硝酸(1.38) (有害金属測定用 富士フィルム和光純薬株式会社)

1.1.3 装置および器具

1) 試料採取用

- ①メンブレンフィルター(φ47 mmポアサイズ0.8 µm メルク株式会社製 MF-Millipore™)
- ②オープンフェイス型ホルダー
- ③ローボリュームエアーサンプラー

2) 抽出前処理器具

- ①コニカルビーカー(300 mL)
- ②時計皿
- ③ホットプレート(IKA C-MAG HP-7)
- ④メスフラスコ(50 mL)
- ⑤定量フィルター(5 C)
- ⑥吸引ろ過装置

3) 誘導結合プラズマ質量分析計一式(アジレントテクノロジー製 Agilent7500Series)

1.1.4 試料の採取及び処理

(1) 試料の採取

メンブレンフィルターをサンプラーに固定し、10 L/min の一定流量で試料空気を吸引する。

(2) 試料液の調製

- 1) コニカルビーカーにろ紙を入れ、硝酸 10 mL および精製水 10 ml を加え、時計皿を乗せ、ホットプレート(約 140 °C)上で1時間以上、分解・濃縮する。その後、時計皿をずらし、蒸発乾固させる。(有機物の分解が不十分の場合は、硝酸を追加する。)
- 2) 法令後、硝酸溶液(1+11)を 10 mL 加え、ホットプレート(約 140 °C)上で温める程度で

分解終了とする。

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

1. 1. 5 定量

(1) 定量操作

1) 機器及び分析条件例(例 アジレントテクノロジー製 Agilent7500Series)

- ①測定質量数 (m/Z) 9 (ベリリウム)
- ②内部標準物質 7 (リチウム)
- ③高周波出力 1500 W
- ④プラズマ流量 15.0 L/min
- ⑤補助ガス流量 0.90 L/min
- ⑥キャリアガス流量 0.9 mL/min
- ⑦サンプリング深さ 8.0 mm
- ⑧コリジョン・リアクションガス ヘリウム 4.0 mL/min
- ⑨積分時間 0.3 sec
- ⑩測定回数 3 回

(2) 検量線

ベリリウム標準原液を適宜、硝酸溶液(1+11)で希釈し、0.2、0.5、1.0、2.5、5.0、1.0 μ g/L の標準系列を調製する。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。

(3) 計算

$$C=c \times q \times \frac{1}{Q} \times 10^{-3}$$

C : 環境気中のベリリウム濃度 (mg/m³)

C : 試料液中のベリリウム濃度 (ng/mL)

q : 試料液量 (mL)

Q : 吸引試料空気量 (L)

1. 1. 6 定量下限

検量線作成で調製した標準液の最小濃度 (0.2 μ g/L) を 5 回繰り返し分析して標準偏差 (σ) を求め、検出下限値 (3σ) 及び定量下限値 (10σ) を算出した結果、10 L/min で 10 分間捕集 (採気量 100 L、最終試料液量 0.05 L) した場合の、ベリリウムの気中濃度としての検出下限値は、0.0000255 mg/m³、定量下限値は 0.000085 mg/m³であった。これらは、いずれも管理濃度 (0.001 mg/m³) の 10 分の 1 を十分に下回るものである。

1. 1. 7 その他

1) ブランク試験

コニカルビーカーにメンブレンフィルターを入れ、試料液の調製と同様の操作で分解し、分析試料液としたものについて、ブランク試験 (n=5) を行った結果、全て 0.01 µg/L 未満であった。

2) 脱着率

気中濃度(100 L 中)が約 0.0001、0.001、0.01 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 0.01 µg(0.01 µg/mL を 1 mL)、0.1 µg(0.1 µg/mL を 1 mL)、1 µg(1 µg/mL を 1 mL)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。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。

3) 保存性

脱着率の確認試験と同様の操作で、気中濃度(100 L 中)が約 0.0001、0.001、0.02 mg/m³(管理濃度の 1/10 から 2 倍)となるよう試料 (各濃度 3 サンプル) を 0 日、1 日、3 日、5 日間常温保存し、脱着後の試料液 0.2 µg/L、2 µg/L、4 µg/L の 3 濃度について保存期間終了後に保存性を確認した。

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。

5) その他

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

[出所] 平成 30 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報告書(ベリリウムの測定手法検討結果;一般財団法人 上越環境科学センター):107-116.

令和 3 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報告書(砒素の実証確認結果;(一社)静岡県産業環境センター・株式会社平成理研)

4003 クロム酸およびその塩、重クロム酸およびその塩(六価クロム)
(CAS 登録番号：1333-82-0、13530-68-2ほか)

1. 1 ろ過捕集法—誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP—MS 法)

1. 1. 1 原理

環境空気中のクロム酸塩をアルカリ含浸ろ紙に捕集し、水抽出および鉄共沈分離して試料液に調製したのち、誘導結合プラズマ質量分析計 (ICP—MS) に導入してクロムを定量する。

1. 1. 2 試薬

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

1. 1. 3 装置および器具

1) 試料採取用

- ①アルカリ含浸フィルタ (φ47 mm)
- ②ローボリュームエアースンプラー
- ③オープンフェイス型ホルダー

2) 抽出前処理器具

- ①冷蔵保管庫
- ②超音波装置
- ③ホットプレート
- ④PFA 製広口瓶 (500 mL)
- ⑤樹脂製シャーレ
- ⑥樹脂製チューブ (15 mL)
- ⑦樹脂製ロート
- ⑧ガラスビーカー (100 mL、200 mL)
- ⑨メスフラスコ (20 mL)

⑩メンブレンフィルタ (孔径 0.45 μm)

⑪定量用ろ紙 (5 種 A、5 種 C)

⑫マイクロピペット各種

⑬PFA 製ピンセット

3) 誘導結合プラズマ質量分析計一式(Agilent7700x)

1. 1. 4 試料の採取及び処理

(1)アルカリ含浸フィルタの作製

①定量用ろ紙 (5 種 C、 ϕ 47 mm) を、硝酸 (1+9) + ふっ化水素酸 (1+49) を含む溶液に浸漬し、各フィルタが酸と接触するよう軽く攪拌した後 2 時間静置する。

②フィルタを 1 枚ずつ取り出して新しい硝酸 (1+9) + ふっ化水素酸 (1+49) を含む溶液に浸漬し、同様に攪拌後 2 時間静置する。

③フィルタを 1 枚ずつ取り出して精製水に浸漬し、各フィルタが精製水と接触するよう軽く攪拌した後精製水を取り替え、この操作を精製水の pH が中性になるまで繰り返し、フィルタを洗浄する。

④洗浄したフィルタを 1 枚ずつ取り出して 0.12 mol/L 炭酸水素ナトリウム溶液に浸漬し、フィルタ同士が密着しないよう 3 分間ゆっくり攪拌する。

⑤フィルタを 1 枚ずつ取り出して新しい 0.12 mol/L 炭酸水素ナトリウム溶液に浸漬し、同様に 3 分間ゆっくり攪拌する。この操作をもう 1 回繰り返した後 (合計 3 回)、フィルタを清浄なシャーレに取り出し、清浄な場所で乾燥させてアルカリ含浸フィルタを得る。

(2)試料の採取

アルカリ含浸フィルタをサンプラーに固定し、5 L/min の一定流量で試料空気を吸引する。

(2)試料液の調製

試料液の調製方法について順に示す。

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

2) 水抽出液 2 mL をガラスビーカー (100 mL) に採取し、適宜精製水で薄めた後、硫酸アンモニウム鉄 (III) 溶液 1 mL を加えて混ぜ、さらにアンモニア水 (1+4) 5 mL を加えてアルカリ性とし、穏やかに加熱して沈殿を熟成する。

3) 定量用ろ紙 (5 種 A) でろ過してろ液と沈殿に分け、さらに沈殿を温硝酸アンモニウム溶液 (10 g/L) で十分に洗浄し、ろ液と洗液を 200 mL ビーカーに合わせる。

4) この溶液に硝酸 2 mL を加えて加熱濃縮し、20 mL に定容する。

5) さらにこの溶液を硝酸 (1+49) で 10 倍希釈したものを試料液とする。

6) ICP-MS にて分析。

1. 1. 5 定量

(1) 定量操作

1) 機器及び分析条件例(例 Agilent7700x)

- ①測定質量数 (m/Z) 52 Cr (クロム)
- ②内部標準物質 89 Y (イットリウム)
- ③高周波出力 1550 W
- ④プラズマ流量 15.0 L/min
- ⑤補助ガス流量 0.90 L/min
- ⑥キャリアガス流量 1.0 L/min
- ⑦サンプリング深さ 10 mm
- ⑧コリジョン・リアクションガス ヘリウム 5.0 mL/min
- ⑨積分時間 1 sec
- ⑩測定回数 3 回

(2) 検量線

- 1) 六価クロムの標準原液 (1000 mg/L) を 0.12 mol/L 炭酸水素ナトリウム溶液で適宜希釈し 0, 0.3, 0.6, 1.5, 3.0, 6.0 μ g/mL に調製する。
- 2) 各 2 mL をガラスビーカー (100 mL) に採取し、適宜精製水で薄めた後、硫酸アンモニウム鉄 (III) 溶液 [硫酸アンモニウム鉄 (III)・12 水和物 5 g を硫酸 (1+1) 1 mL に溶解し、精製水で 100 mL に定容したもの] 1 mL を加えて混ぜ、さらにアンモニア水 (1+4) 5 mL を加えてアルカリ性とし、穏やかに加熱して沈殿を熟成する。
- 3) 定量ろ紙 (5 種 A) でろ過してろ液と沈殿に分け、さらに沈殿を温硝酸アンモニウム溶液 (10 g/L) で十分に洗浄し、ろ液と洗液を 200 mL ビーカーに合わせる。
- 4) この溶液に硝酸 2 mL を加えて加熱濃縮し、20 mL に定容する。
- 5) また、これら溶液をさらに硝酸 (1+49) で 10 倍希釈して 6 段階(0~60 ng/mL)の濃度の検量線用とする。

(3) 計算

$$C=c \times q \times \frac{1}{Q} \times 10^{-3}$$

C : 環境気中のクロム濃度 (mg/m³)

C : 試料液中のクロム濃度 (ng/mL)

q : 試料液量 (mL)

Q : 吸引試料空気量 (L)

1. 1. 6 定量下限

六価クロム標準液の最低濃度 (3 μ 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、5L /min で 10 分間捕集 (採気量 50L) した場合の、クロムの気中濃度としての検

出下限値は、0.0005 mg/m³、定量下限値は0.0002 mg/m³であった。これらは、いずれも管理濃度（0.05 mg/m³）の10分の1を十分に下回るものである。

1. 1. 7その他

1) ブランク試験

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

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

この溶液を、さらに硝酸（1+49）で10倍希釈したものをブランク試験測定溶液とした。これらの溶液を測定した結果、ブランクは全て5 μg/m³（管理濃度の1/10）未満となり、ブランクから算出した定量下限も5 μg/m³未満となった。

2) 脱着率

脱着率については、アルカリ含浸フィルタへの添加量1.5 μg、15 μg、150 μg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

保存性については、アルカリ含浸フィルタへの添加量1.5 μg、30 μgの2濃度において、7日目まで90%以上で保存出来ることを確認した。

[出所] 令和元年度 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報告書(クロム酸塩の測定手法検討結果；株式会社島津テクノリサーチ)

令和3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報告書(クロム酸塩の実証確認結果；株式会社 日立産機ドライブ・ソリューションズ)

4005 砒素およびその化合物（アルシンおよび砒化ガリウムを除く）

（CAS 登録番号：7440-38-2、1327-53-3、7784-35-2ほか）

1. 1 ろ過捕集法—誘導結合プラズマ質量分析法（ICP—MS 法）

1. 1. 1 原理

環境空気中の砒素およびその化合物をグラスファイバーフィルターに捕集し、酸で処理して試料液に調製したのち、誘導結合プラズマ質量分析計（ICP—MS）に導入して砒素を定量する。

1. 1. 2 試薬

- 1) 砒素標準液（1000 mg/L 化学分析用 関東化学株式会社）
- 2) 濃硝酸(60 %、原子吸光分析用、関東化学株式会社)
- 3) 超純水(Simplicity UV MILLIPORE 製より蒸留水から精製)

1. 1. 3 装置および器具

1) 試料採取用

- ①グラスファイバーフィルター(47 mm円形、ADVANTEC)
- ②ローボリウムエアサンプラー(SIP-32 L、柴田科学株式会社)
- ③オープンフェイス型ホルダー(φ47 mm 用、柴田科学株式会社)

2) 抽出前処理器具

- ①シャーレ(φ87.3×14 mm、栄研化学株式会社)
- ②ホットプレート(HTP552DA、ADVANTEC)
- ③遠心チューブ(50 ml、15 mL、ザルスタット)
- ④テルモシリンジ(5 mL、テルモ株式会社)
- ⑤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)

3) 誘導結合プラズマ質量分析計一式(Thermo Fisher SCIENTIFIC 製 iCAP RQ)

1. 1. 4 試料の採取及び処理

(1)試料の採取

グラスファイバーフィルターをサンプラーに固定し、11 L min(面速度 19 cm/sec)の一定流量で試料空気を吸引する。

(2)試料液の調製

ろ紙を200 mLコニカルビーカーに入れ、硝酸(60 %)10 mLを加え、時計皿を乗せて、180 °Cのホットプレートで30分間加熱する。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う。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に定容する。定容した試料液をディスクフィルターを用い

てろ過し、その1.5 mLを15 mLに定容する。その際、硝酸濃度を一定にする為、硝酸(60%)を加えて1.2%の硝酸濃度に調整する。

1. 1. 5 定量

(1) 定量操作

1) 機器及び分析条件例(例 Thermo Fisher SCIENTIFIC 製 iCAP RQ)

- ①測定質量数 (m/Z) 75 (砒素)
- ②内部標準物質 89 (イットリウム)
- ③高周波出力 1550 W
- ④プラズマ流量 15.0 L/min アルゴン
- ⑤補助ガス流量 0.80 L/min
- ⑥キャリアガス流量 0.90 L/min
- ⑦サンプリング深さ 5 mm
- ⑧コリジョン・リアクションガス ヘリウム 4.5 mL/min
- ⑨積分時間 0.1 sec
- ⑩測定回数 5回

(2) 検量線

砒素の標準液(1000 µg/mL)、内部標準物質としてイットリウム、硝酸濃度1.2%となるように硝酸(60%)を加え、超純水で希釈し、砒素の濃度0 ng/mLと5段階の標準系列(0.06～1.2 ng/mL)を調製する。

(3) 計算

$$C = c \times q \times \frac{1}{Q} \times 10^{-3}$$

C : 環境気中の砒素濃度(mg/m³)

c : 試料液中の砒素濃度(ng/mL)

q : 試料液量(mL)

Q : 吸引試料空気量(L)

1. 1. 6 定量下限

砒素の標準溶液の最低濃度(0.06 ng/mL)を5回分析し、その標準偏差(SD)を算出した。得られた標準偏差の3倍を検出下限値(LOD)、10倍を定量下限値(LOQ)とした結果、その結果、11 L/minで10分間捕集(採気量110 L)した場合の、砒素の定量下限値は0.00013 mg/m³、検出下限値は0.00004 mg/m³であった。

これらは、いずれも管理濃度(0.0003 mg/m³)の10分の1を十分に下回るものである。

1. 1. 7 その他

1) ブランク試験

ADVANTEC社のろ紙を試料と同様の酸処理を行い、分析を行った。その結果、ADVANTEC社のろ紙に含まれる砒素の濃度は0.033～0.041 ng/mL(管理濃度の5.0 %～6.2 %)であった。

2) 脱着率

砒素の管理濃度1/10E、1E、10E相当(0.033、0.33、3.3 μg)を直接添加後、シャーレに保管し、密封容器内で1時間乾燥した。硝酸を用いて試料液の調製を行い、3濃度5サンプルを作製し、分析を行った。その結果、全ての濃度において、脱着率90 %以上、変動係数10 %以内であった。

3) 回収率

砒素の管理濃度1/10E、1E、10E相当(0.033、0.33、3.3 μg)を直接添加後、シャーレに保管し、密封容器内で1時間乾燥した。クリーンルーム(クラス10000)内で、流速11 L/min(面速度19 cm/sec)で10分間通気を行った。硝酸を用いて試料液の調製を行い、3濃度5サンプルを作製し、分析を行った。その結果、全ての濃度において、回収率90 %以上、変動係数10 %以内であった。

4) 保存性

砒素の管理濃度 1/10E、2E 相当(0.033、0.66 μg)を直接添加後、シャーレに保管し、密封容器内で1時間乾燥した。クリーンルーム(クラス10000)内で、流速11 L/min(面速度19 cm/sec)で10分間通気を行った後、シャーレに保管し、密封容器内で0、4、6日保存した。硝酸を用いて試料液の調製を行い、2濃度3サンプルを作製し、分析を行った。また、分析後の溶液を4℃で保存し、4、6日後に分析を行った。その結果、保存期間6日間まではいずれの条件においても、保存率90 %以上、変動係数10 %以内であった。

[出所] 令和元年度 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報告書(砒素の測定・分析手法に関する検討結果報告書；株式会社 群馬分析センター)：155-166.

令和3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報告書(砒素の実証確認結果；(一社)長野県労働基準協会連合会・株式会社群馬分析センター・株式会社テトラス)

4002 カドミウムおよびその化合物

(CAS 登録番号: 7440-43-9、1306-19-0、10108-64-2ほか)

1. 1 ろ過捕集法—誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP—MS 法)

1. 1. 1 原理

環境空気中のカドミウムおよびその化合物をグラスファイバーフィルターに捕集し、酸で処理して試料液に調製したのち、誘導結合プラズマ質量分析計 (ICP—MS) に導入して砒素を定量する。

1. 1. 2 試薬

- 1) カドミウム標準液 (1000 mg/L 化学分析用 関東化学株式会社)
- 2) 濃硝酸(60 %、原子吸光分析用、関東化学株式会社)
- 3) 超純水(Simplicity UV MILLIPORE 製より蒸留水から精製)

1. 1. 3 装置および器具

1) 試料採取用

- ①グラスファイバーフィルター(GB-100R、47 mm円形、ADVANTEC)
- ②ローボリウムエアサンプラー(SIP-32 L、柴田科学株式会社)
- ③オープンフェイス型ホルダー(φ47 mm 用、柴田科学株式会社)

2) 抽出前処理器具

- ①シャーレ(φ87.3×14 mm、栄研化学株式会社)
- ②ホットプレート(HTP552DA、ADVANTEC)
- ③遠心チューブ(50 ml、15 mL、ザルスタット)
- ④テルモシリンジ(5 mL、テルモ株式会社)
- ⑤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)

3) 誘導結合プラズマ質量分析計一式(Thermo Fisher SCIENTIFIC 製 iCAP RQ)

1. 1. 4 試料の採取及び処理

(1) 試料の採取

グラスファイバーフィルターをサンプラーに固定し、11 L min(面速度 19 cm/sec)の一定流量で試料空気を吸引する。

(2) 試料液の調製

ろ紙を200 mLコニカルビーカーに入れ、硝酸(60 %)10 mLを加え、時計皿を乗せて、180 °Cのホットプレートで30分間加熱する。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う。使用した200 mLコニカルビーカーの内面を温水で3回洗い、洗液もろ過し、50 mLに定容した。定容した試料液をディスクフィルターを用い

てろ過し、その1.5 mLを15 mLに定容する。その際、硝酸濃度を一定にする為、硝酸(60%)を加えて1.2%の硝酸濃度に調整する。

1. 1. 5 定量

(1) 定量操作

1) 機器及び分析条件例(例 Thermo Fisher SCIENTIFIC 製 iCAP RQ)

- ①測定質量数 (m/Z) 114 (カドミウム)
- ②内部標準物質 115 (インジウム)
- ③高周波出力 1550 W
- ④プラズマ流量 15.0 L/min アルゴン
- ⑤補助ガス流量 0.80 L/min
- ⑥キャリアガス流量 0.90 L/min
- ⑦サンプリング深さ 5 mm
- ⑧コリジョン・リアクションガス ヘリウム 4.5 mL/min
- ⑨積分時間 0.1 sec
- ⑩測定回数 5回

(2) 検量線

カドミウムの標準液(1000 µg/mL)、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)を調製する。

(3) 計算

$$C=c \times q \times \frac{1}{Q} \times 10^{-3}$$

C : 環境気中のカドミウム濃度(mg/m³)

c : 試料液中のカドミウム濃度(ng/mL)

q : 試料液量(mL)

Q : 吸引試料空気量(L)

1. 1. 6 定量下限

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)とした結果、その結果、11 L/minで10分間捕集(採気量110 L)した場合の、砒素の定量下限値は0.00072 mg/m³、検出下限値は0.00022 mg/m³であった。

これらは、いずれも管理濃度(0.05 mg/m³)の10分の1を十分に下回るものである。

1. 1. 7その他

1) ブランク試験

ADVANTEC社のろ紙を試料と同様の酸処理を行い、分析を行った。その結果、ADVANTEC社のろ紙に含まれるカドミウムの濃度は定量下限値(0.003 ng/mL)未満であった。

2) 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。

3) 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。

4) 保存性

カドミウムの管理濃度 1/10E、2E 相当(0.55、11 µg)を直接添加後、シャーレに保管し、密封容器内で1時間乾燥した。クリーンルーム(クラス10000)内で、流速11 L/min(面速度19 cm/sec)で10分間通気を行った後、シャーレに保管し、密封容器内で0、3、7日保存した。硝酸を用いて試料液の調製を行い、2濃度3サンプルを作製し、分析を行った。また、分析後の溶液を4℃で保存し、3、7日後に分析を行った。その結果、保存期間7日間まではいずれの条件においても、保存率90 %以上、変動係数10 %以内であった。

[出所] 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報告書(個別の測定手法の開発・確認報告書 カドミウム;株式会社 群馬分析センター): 59-71.

令和3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報告書(カドミウムの実証確認結果; (一社)長野県労働基準協会連合会・株式会社群馬分析センター)

4004 五酸化バナジウム

(CAS 登録番号：1314-62-1)

1. 1 ろ過捕集法—誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP—MS 法)

1. 1. 1 原理

環境空気中の五酸化バナジウムをグラスファイバーフィルターに捕集し、酸で処理して試料液に調製したのち、誘導結合プラズマ質量分析計 (ICP—MS) に導入して五酸化バナジウムを定量する。

1. 1. 2 試薬

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

1. 1. 3 装置および器具

1) 試料採取用

- ①グラスファイバーフィルター (GB-100R 47 mm円形 ADVANTEC)
- ②ローボリュームエアサンプラー (SIP-32 L 柴田科学株式会社)
- ③オープンフェイス型ホルダー (φ47 mm用 柴田科学株式会社)

2) 抽出前処理器具

- ①シャーレ (φ86×13.5 mm)
 - ②ホットプレート (CMP-250AN AZONE)
 - ③遠心チューブ (50 mL コーニング)
 - ④定量ろ紙 (No.5B 90 mm円形 ADVANTEC)
- 3) 誘導結合プラズマ質量分析計一式(Bruker 製 Aurora M90)

1. 1. 4 試料の採取及び処理

(1)試料の採取

グラスフィルターをサンプラーに固定し、10 L/min(面速 17.1 cm/sec)の一定流量で試料空気を吸引する。

(2)試料液の調製

試料液の調製方法について順に示す。

- 1) 100 mL コニカルビーカーにグラスファイバーフィルターを入れる(抽出用硝酸 10 mL)。
- 2) 時計皿を載せる(ろ紙と溶液をなじませる)。

- 3) ホットプレート上で 30 分加熱(約 180 °C)。
- 4) 一旦ホットプレートからビーカーを下ろし、室温放冷。
- 5) 少量の純水を加え、定量用ろ紙 No.5B を用いてろ過した。その際、時計皿についた液、使用したコンカルビーカーの内面を純水で 4 回洗い、洗液もろ過する。
- 6) 内標準物質としてイットリウム (0.5 $\mu\text{g/mL}$) 2.0 mL 及び硝酸 0.5 mL を加え 50 mL に定容する。

1. 1. 5 定量

(1) 定量操作

1) 機器及び分析条件例(例 Bruker 製 Aurora M90)

- ①測定質量数 (m/Z) 51 V (バナジウム)
- ②内部標準物質 89 Y (イットリウム)
- ③高周波出力 1400 W
- ④プラズマ流量 18.0 L/min
- ⑤補助ガス流量 1.50 L/min
- ⑥キャリアガス流量 0.85 L/min
- ⑦サンプリング深さ 6.5 mm
- ⑧コリジョン・リアクションガス ヘリウム 110 mL/min
- ⑨積分時間 1.2 sec
- ⑩測定回数 3 回

(2) 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 $\mu\text{g/mL}$) を 2 mL 添加し、硝酸濃度として 1 vol.% (wt.0.6 %) とし、バナジウム濃度として 0 ~ 120 $\mu\text{g/L}$ の標準系列となるよう液量 50 mL に調整する。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する。

(3) 計算

$$C=c \times q \times \frac{1}{Q} \times 10^{-3}$$

C : 環境気中の五酸化バナジウム濃度 (mg/m³)

C : 試料液中の五酸化バナジウム濃度 (ng/mL)

q : 試料液量 (mL)

Q : 吸引試料空気量 (L)

1. 1. 6 定量下限

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、10 L/min で10 分間捕集（採気量 100 L）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/m³、定量下限値は0.00023 mg/m³であった。これらは、いずれも管理濃度（0.03 mg/m³）の10分の1を十分に下回るものである。

1. 1. 7 その他

1) ブランク試験

2 ロットのGB-100R のろ紙を用いた。ロット A で0.66~0.77 μg/L（管理濃度の1.1~1.3 %）、ロット B で0.83~0.88 μg/L（管理濃度の1.4~1.5 %）

2) 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。

3) 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 17 cm/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。

4) 保存性

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

その結果、保存期間 5 日間まではいずれの条件においても、保存率 90 %以上、変動係数 10 %以内であった。

[出所] 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

報告書(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)：75-84.

令和3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報告書(五酸化バナジウムの実証確認結果；株式会社 日立産機ドライブ・ソリューションズ)

4008 鉛およびその化合物(アルキル鉛を除く)

(CAS 登録番号：7439-92-1、1314-41-6、592-05-2ほか)

1. 1 ろ過捕集法—誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP—MS 法)

1. 1. 1 原理

環境空気中の鉛をシリカろ紙に捕集し、酸で処理して試料液に調製したのち、誘導結合プラズマ質量分析計 (ICP—MS) に導入して鉛を定量する。

1. 1. 2 試薬

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

1. 1. 3 装置および器具

1) 試料採取用

- ①シリカろ紙 (QR-100R φ25 mm アドバンテック東洋株式会社製)
- ②オープンフェイス型ホルダー
- ③ローボリュームエアサンプラー (MP-Σ500N II 柴田科学株式会社製)

2) 抽出前処理器具

- ①スピッツ管(10 mL 栄研化学株式会社)
- ②ウォーターバス(BS401 ヤマト科学株式会社製)
- 3) 誘導結合プラズマ質量分析計一式(アジレントテクノロジー製 Agilent7900)

1. 1. 4 試料の採取及び処理

(1)試料の採取

シリカろ紙をサンプラーに固定し、4.0 L/min の一定流量で試料空気を吸引する。

(2)試料液の調製

スピッツ管にろ紙を入れ、2.5M 硝酸を 10 ml 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 50 mL に定容して分析試料液とする。

1. 1. 5 定量

(1)定量操作

- 1) 機器及び分析条件例(例 Bruker 製 Aurora M90)

- ①測定質量数 (m/Z) 208 (鉛)

- ②内部標準物質 205 (タリウム)
- ③高周波出力 1550 W
- ④プラズマ流量 15.0 L/min
- ⑤補助ガス流量 0.90 L/min
- ⑥キャリアガス流量 1.05 L/min
- ⑦サンプリング深さ 8.0 mm
- ⑧コリジョン・リアクションガス ヘリウム 4.3 mL/min
- ⑨積分時間 0.3 sec
- ⑩測定回数 3回

(2)検量線

鉛標準原液を適宜0.5M硝酸で希釈し、4 μg/Lから80 μg/Lの標準系列を調製する。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。

(3)計算

$$C=c \times q \times \frac{1}{Q} \times 10^{-3}$$

C : 環境気中の鉛濃度 (mg/m³)

C : 試料液中の鉛濃度 (ng/mL)

q : 試料液量 (mL)

Q : 吸引試料空気量 (L)

1. 1. 6 定量下限

検量線作成で調製した標準液の最小濃度(4 μg/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(3σ)及び定量下限値(10σ)を算出した結果、4.0 L/minで10分間捕集(採気量40 L)した場合の、鉛の気中濃度としての検出下限値は、0.00013 mg/m³、定量下限値は0.00046 mg/m³であった。これらは、いずれも管理濃度(0.05 mg/m³)の10分の1を十分に下回るものである。

1. 1. 7 その他

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

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0.2 μg(10 μg/mLを20 μL)、2 μg(100 μg/mLを20 μL)、20 μg(1000 μg/mLを20 μL)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。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。

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 ± 0.5 °C、湿度 45 ± 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。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。

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

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。

5) 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。

[出所] 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報告書(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；一般財団法人 上越環境科学センター)：87-93.

令和 3 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報告書(鉛の実証確認結果；(一般財団法人 上越環境科学センター)

