

二塩化酸化ジルコニウムの測定・分析手法に関する検討結果報告書

1. はじめに

二塩化酸化ジルコニウムは、ジルコニル石けん（塗料乾燥剤、各種撥水剤）、レーキ顔料、触媒、紙・パルプ排水中の微細物の凝集除去と有色物質の無色透明化による公害処理用、有機ジルコニウム化合物の原料、媒染剤として用いられる。

二塩化酸化ジルコニウムの物性等を表1に示す。

表1 物性等

二塩化酸化ジルコニウム	
別名	オキシ塩化ジルコニウム、ジルコニウム(IV)オキシジクロリド、ジクロロオキシジルコニウム
CAS No.	7699-43-6 (無水物) 13520-92-8 (八水和物)
ばく露防止及び保護措置	
管理濃度 許容濃度 日本産業衛生学会 ACGIH (2006)	設定されていない。 設定されていない。 TLV-TWA 5 mg/m ³ (Zr化合物のZrとして) TLV-STEL 10 mg/m ³ (Zr化合物のZrとして)
物理的及び化学的性質	
分子式/分子量 外観/臭い 融点/沸点/引火点 爆発範囲 蒸気圧/蒸気密度(空気 = 1) 比重(密度) 溶解度/LogPow オクタノール/水分配係数 自然発火温度/分解温度	Cl ₂ OZr/178.09 白色結晶又は白色固体/データなし 約 150 で結晶水に溶解(融点)/データなし/燃焼しない。 爆発しない(不燃性) データなし/データなし 1.910 g/cm ³ 冷水、エタノール、エーテルに可溶。熱水で分解。 データなし/データなし データなし/250 (300~400 で酸化ジルコニウムに変わる)
安定性及び反応性	
安定性	通常取り扱い条件においては安定。
危険有害反応可能性	危険有害反応可能性：強酸と反応する。
避けるべき条件	加熱、混触危険物質(強酸)との接触
分解生成物	燃焼により、一酸化炭素、二酸化炭素、塩化水素などを発生する。



二塩化酸化ジルコニウムの構造式

本検討では、ジルコニウム化合物としての TLV-TWA 5 mg/m³ (Zr として) の 1/1000 から 2 倍までを分析する方法について検討を行った。

2. 文献調査

大気中の測定法に関する文献を表2に示す。ジルコニウム化合物については NIOSH、OSHA から示されている。NIOSH では、一般的な前処理法である酸分解は、化合物形態によって適

性が異なり、回収率がばらつくため、ジルコニウム化合物については定性分析に限定していたが、2014年6~7月に新たにマイクロウェーブ分解による定量法が示された。

二塩化酸化ジルコニウムは水溶性であるが、気中に不溶性のジルコニウム化合物が共存する場合にマイクロウェーブによる分解操作を行うと、かえって不溶性ジルコニウム化合物も含めた正の誤差を生ずると考えられる。そこで、本検討では、採取したフィルターのマイクロウェーブ分解は行わずに水溶液として抽出し、ICP 発光分光分析(ICP-OES)により測定する方法とした。

表2 大気中のジルコニウム化合物の測定法に関する文献

出典	対象物質	方法	定量下限(Zr)
NIOSH No.7300	ジルコニウム化合物	定性分析のみ； セルロースエステルメンブレンフィルター又は ポリ塩化ビニルフィルター 硝酸・過塩素酸分解 ICP-OES	0.9 ng/mL(IDL) 62 µg/m ³ (5 L) 1.5 ng/m ³ (200 L)
NIOSH No.7301	同上	定性分析のみ； セルロースエステルメンブレンフィルター又は ポリ塩化ビニルフィルター 王水分解 ICP-OES	同上
NIOSH No.7302	同上	セルロースエステルメンブレンフィルター マイクロウェーブ・硝酸分解 ICP-OES	50 µg/m ³ (5 L) 1.25 µg/m ³ (200 L)
NIOSH No.7304	同上	ポリ塩化ビニルフィルター マイクロウェーブ・硝酸分解 ICP-OES	30 µg/m ³ (5 L) 750 ng/m ³ (200 L)
OSHA ID-121	同上	セルロースエステルメンブレンフィルター フッ化水素酸分解・原子吸光分析	1.0 µg/mL(IDL) 20 mg/m ³ (10 L) 8.3 µg/m ³ (960 L)

3. 捕集および分析条件

3 - 1. 方法の概要

物性データによれば、二塩化酸化ジルコニウムは通常安定な化合物であることから、採取方法は、セルロースエステル混合のメンブレンフィルターを用いたポンプ捕集により行う。捕集後は、1M 硝酸で抽出し、分析はICP 発光分光分析によりジルコニウムを定量する。目標定量下限値は、ジルコニウム化合物としての TLV-TWA 5 mg/m³ (Zr) の 1/1000 である 0.005 mg/m³ とする。このとき、二塩化酸化ジルコニウムとして 0.00976 mg/m³ となる。

3 - 2 捕集

孔径 0.8 µm のセルロースエステル混合メンブレンフィルター (ADVANTEC A080X025A または A080X047A) をオープンフェース型ホルダーに取り付け、流量計および空気吸引ポンプに接続して、1~2 L/min (フィルター径 25 mm) または 2~5 L/min (フィルター径 47 mm) の一定流量で 10 分以上試料空気を吸引し、採取する。

採取後、フィルターはそれぞれ保存容器 (50 mL 計量目盛付きの蓋付きポリプロピレン製保存容器 (GL サイエンス製 DigiTUBEs 65 mL ; 写真 1 参照) に入れ密封する。直ちに測定を行

わない時は室温で保管し、測定時に抽出する。

3 - 3 . 試料液の調製

捕集フィルターを入れた保存容器に 25 ml の 1 M 硝酸を加えて蓋をして 30 分間、超音波抽出を行う。抽出液を予め純水で洗浄した孔径 0.45 μm のディスパーザブルフィルター (DISMIC 25AS) でろ過し、試料液とする。



写真 1 計量目盛付きのポリプロピレン製保存容器
(GL サイエンス製 DigiTUBEs 65 mL)

3 - 4 . 標準調製

3 - 4 - 1 . 試 薬

- ・ジルコニウム標準液 (オキシ硝酸ジルコニウム水溶液) 関東化学 原子吸光分析用 1000 mg/L
- ・イッテルビウム標準原液 関東化学, 化学分析用 1000 mg/L
- ・硝酸 60% 有害金属測定用 (純水で 1M に希釈した際にジルコニウムのブランクがないことを確認しておく。)

3 - 4 - 2 . 検量線標準液

検量線溶液は、1 M/L の硝酸で調製する。まず、1000 mg/L のジルコニウム標準液を 5 mL とり、500 mL にメスアップし、10 mg/L の検量線溶液を調製する。そこから 10 mL、25 mL をとり、それぞれ 50 mL にメスアップし、2 mg/L、5 mg/L の検量線溶液を調製する。また、10 mg/L の調製溶液から 5 mL ずつとり、500 mL、200 mL、100 mL にそれぞれメスアップし、0.1 mg/L、0.25 mg/L、0.5 mg/L の検量線溶液を調製する。0.1 mg/L の調製溶液から 10 mL をとり、100 mL にメスアップして 0.01 mg/L を調製する。0.5 mg/L の調製溶液から 10 mL をとり、100 mL にメスアップして 0.05 mg/L を調製する。内部標準液は 1000 mg/L イッテルビウム標準液を 1000 倍に希釈して 1 mg/L に調製する。

調製したすべての標準液は、速やかに蓋付きポリプロピレン製保存容器に移す。

3 - 5 . 測 定

3 - 5 - 1 . 装置条件

ICP 発光分光分析(ICP-OES)によりジルコニウムを定量する。定量方法はイッテルビウム標準液を内部標準に用いた内部標準法により行う。測定条件を表3に示す。

ジルコニウムの発光線の最も強度の高い波長は 349.619nm であった。従って、本検討ではこの波長を定量に用いたが、共存元素の妨害を受ける場合には他の波長を選択するとよい。

表3 ICP-OES 測定条件

装置	Agilent Technologies 720 ICP
パワー	1.2kW
プラズマフロー	15.0L/min
補助フロー	1.5L/min
ネブライザーフロー	0.75L/min
測定時間	5s
装置安定化遅延時間	15s
洗浄時間	10s
測定回数	3
測定波長	256.889 nm、 257.143 nm、 267.865 nm、 327.307 nm
ジルコニウム	327.927 nm、 339.198 nm、 343.823 nm、 349.619 nm
イッテルビウム	328.937 nm

3 - 5 - 2 .抽出に用いる溶液

二塩化酸化ジルコニウムの液性に対する安定性を調べるために 0.096 $\mu\text{g/mL}$ 、192 $\mu\text{g/mL}$ の2濃度についてそれぞれ硝酸濃度を 0 M (精製水)、0.1 M、1 M に変えて調製し、溶液を測定して得られた測定値より二塩化酸化ジルコニウム溶液における硝酸濃度の影響を調べた。

二塩化酸化ジルコニウム溶液の安定性について硝酸濃度の影響を調べた結果を表4に示す。検量線により測定した二塩化酸化ジルコニウムの各溶液の測定値を比較した結果、低濃度、高濃度共に硝酸 1M にて良好な結果が得られたため、抽出から測定までの操作は全て硝酸 1M 溶液で行うこととした。

表4 抽出に用いる溶液

二塩化酸化ジルコニウム濃度 (ジルコニウム濃度) ($\mu\text{g/mL}$)	硝酸濃度	ジルコニウム測定値 ($\mu\text{g/mL}$)	回収率(%)		RSD (%)
			MEAN	SD	
0.096 (0.0272)	0 M (精製水)	0.00534	19.6 \pm	8.8	10.9
	0.1 M	0.0124	45.7 \pm	11.5	14.1
	1 M	0.0249	91.5 \pm	4.4	5.3
192 (54.35)	0 M (精製水)	3.00	110.2 \pm	1.1	1.3
	0.1 M	2.76	101.4 \pm	0.6	0.7
	1 M	2.67	98.3 \pm	0.4	0.5

測定数 n=3、192 $\mu\text{g/mL}$ は測定時 20 倍希釈

3 - 6 . 定量計算

標準系列の標準液を測定して得られるジルコニウムのピーク強度(面積)と調製濃度から検

量線を作成し、その回帰式を求める。試料を測定して得られたジルコニウムのピーク強度（面積）と回帰式により、試料濃度を求める。

3 - 7 . 標準添加試験

3 - 7 - 1 . 標準調製

標準添加試験は、10L 採気時の目標定量下限値から 480L 採気時の TLV-TWA の 2 倍までを想定し、低濃度（Zr 添加量 2.4 μg ）中間濃度（Zr 添加量 50 μg ）および高濃度（Zr 添加量 4800 μg ）の 3 つの濃度で行うこととし、各濃度の標準液を以下のように調製した。

高濃度添加用の標準液は、二塩化酸化ジルコニウム八水和物 3.40g を秤量後、水に溶解し、メスフラスコで 20 mL にメスアップして 17%(w/v)に調製した。

中間濃度添加用の標準液は、二塩化酸化ジルコニウム八水和物 0.22g を秤量後、水に溶解し、メスフラスコで 50 mL にメスアップして 0.44%(w/v)に調製した。

低濃度添加用の標準液は、二塩化酸化ジルコニウム八水和物 0.042g を秤量後、水に溶解し、メスフラスコで 200 mL にメスアップして 0.021%(w/v)に調製した。

3 - 7 - 2 . 添加操作

捕集フィルターへの標準添加は、各濃度の添加用標準液を、マイクロピペットにより 40 μL （高濃度用標準液は 100 μL ）を捕集面に添加した。標準添加した捕集フィルターは、室温で乾燥後、蓋付きポリプロピレン製保存容器に移し、キャップをして室温で保存後、「3 - 3. 試料液の調製」と同様に操作した。

4 . ブランク

なお、フィルターからジルコニウムのブランクは検出されなかった。

5 . 抽出率

フィルターからの抽出率を調べるために 4-2 の添加操作後、1 晩保存し、4-3 の抽出後に測定して得られた値より抽出率を求めた。

1M 硝酸を用いてフィルターからの抽出率を調べた結果を表 5 に示す。添加量 2.4 μg 、50 μg および 4800 μg の 3 濃度ともに、ほぼ 100% の良好な結果であった。

表 5 抽出率

ジルコニウム添加量	抽出率 (%)			RSD(%)
	MEAN		SD	
2.4 μg	100.4	±	0.8	1.0
50 μg	100.5	±	0.7	0.8
4800 μg	101.6	±	0.2	0.2

測定数 n=3、4800 μg のみ測定時 20 倍希釈

6 . 検量線

検量線を図 1 に示す。0.01 ~ 10 mg/L のジルコニウム濃度範囲で、すべての測定波長において相関係数 1.000 の良好な直線性が得られた。また、濃度範囲が広い場合には、試料の濃度に

応じ、図 1 a) および b) の検量線を使い分けて定量するとよい。

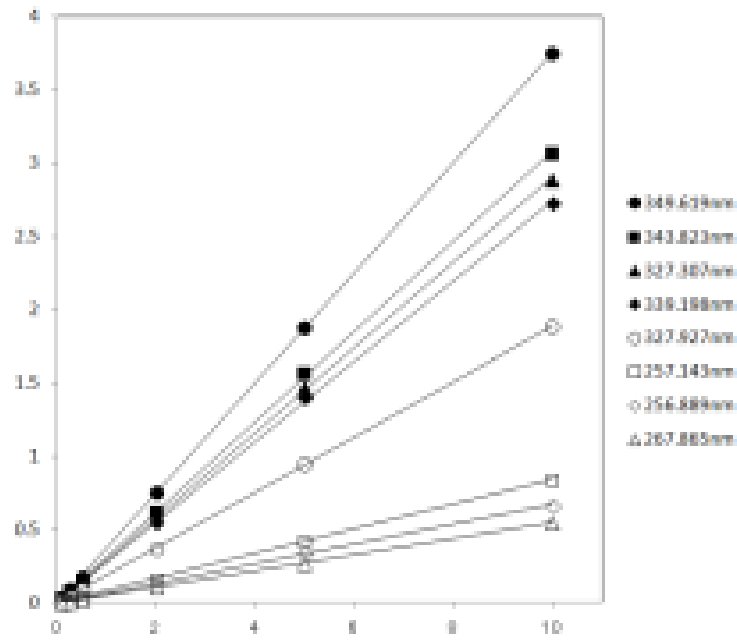


図 1 a) 高濃度試料用検量線

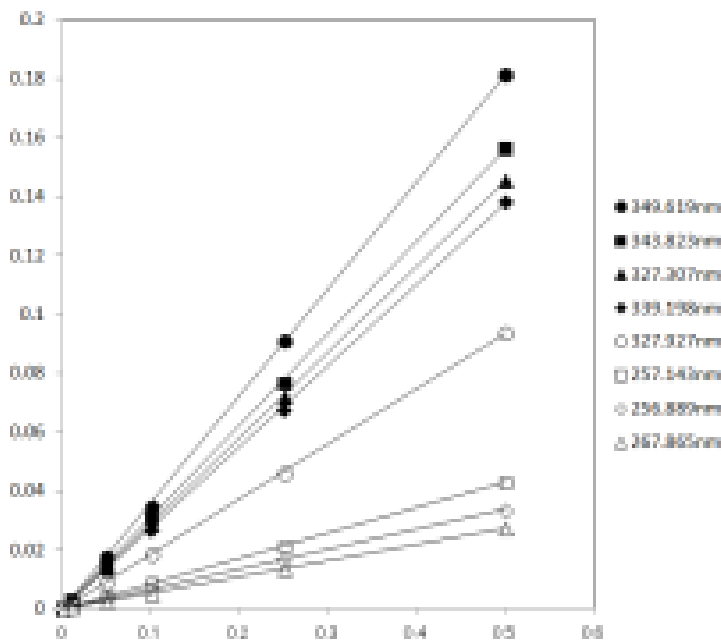


図 1 b) 低濃度試料用検量線

7. 検出下限および定量下限

Zr 濃度 0.01 mg/L の標準溶液を 10 回繰り返して測定し、その標準偏差 (SD) の 3 倍を検出下限値、10 倍を定量下限値として得られた結果を表 6 に示す。

表6 装置の検出下限値および定量下限値 (Zr 濃度)

波長(nm)	検出下限値 (3SD) ($\mu\text{g/L}$)	定量下限値(10SD) ($\mu\text{g/L}$)	備考
256.889	0.94	3.1	Fe の干渉：同波長のため鉄の汚染に注意
257.143	1.7	5.7	Yb の干渉：微、低濃度 (0.01 mg/L) 時に注意
267.865	1.0	3.3	
327.307	0.8	2.7	
327.927	0.7	2.4	
339.198	0.72	2.4	ピーク形状：(相関あり、干渉ではない?)
343.823	0.55	1.8	Yb の干渉：分離しているため影響はなし
349.619	0.86	2.9	Y の干渉：大、内部標準に Y 使用不可

その結果、定量波長 349.619nm においてジルコニウムの検出下限値は 0.86 $\mu\text{g/L}$ 、定量下限値は 2.9 $\mu\text{g/L}$ となり、これらの値に換算係数 1.952 を乗じて抽出液量および採気量から計算される二塩化酸化ジルコニウムの気中濃度を表 7 に示す。

フィルター径 25 mm を 1 L/min で採取した場合に、10 L 採気時の定量下限値は 0.014 mg/m^3 、480 L 採気時では 0.00029 mg/m^3 となった。この結果より、15 L 以上の採気により、TLV の 1/1000 を分析することが可能である。

表7 二塩化酸化ジルコニウムの検出下限値および定量下限値

	検出下限値 (3SD)	定量下限値 (10SD)
溶液濃度(mg/m^3)	0.86	2.9
採気量 10 L における気中濃度(mg/m^3)	0.0042 (0.0022)	0.014 (0.073)
採気量 480 L における気中濃度(mg/m^3)	0.000088 (0.000045)	0.00029 (0.00015)

() 内はジルコニウムの値

8 . 保存性

8 - 1 . フィルターを保存した場合

保存日数の経過による回収率低下を調べるために、フィルターへの各濃度の標準添加操作を 3 回繰り返し、1、3、5、7 日間保存して抽出、測定して得られた回収率より保存安定性を調べた。

標準添加したフィルターの保存安定性を調べた結果を表 8 及び図 2 に示す。添加量 2.4 μg 、50 μg および 4800 μg の 3 濃度をフィルターに添加し、ポリプロピレン製保存容器 (GL サイエンス製 DigiTUBEs 65 mL) に入れ、室温で 1、3、5 及び 7 日間保存後、抽出操作により得られた試料液のジルコニウム濃度を測定した。その結果、いずれの濃度についても良好な結果であった。

表8 フィルター保存安定性

ジルコニウム 添加量	保存率 (%)			RSD (%)
	保存日数	MEAN	SD	
2.4 µg	1	100.4	± 0.8	1.0
	3	100.3	± 1.4	1.7
	5	97.8	± 0.6	0.7
	7	105.4	± 0.5	0.6
50 µg	1	100.5	± 0.7	0.8
	3	100.4	± 0.3	0.4
	5	99.4	± 0.3	0.4
	7	100.9	± 0.5	0.6
4800 µg	1	101.6	± 0.2	0.2
	3	100.9	± 0.2	0.3
	5	100.0	± 1.5	1.8
	7	101.2	± 0.4	0.4

測定数 n=3、4800 µg のみ測定時 20 倍希釈

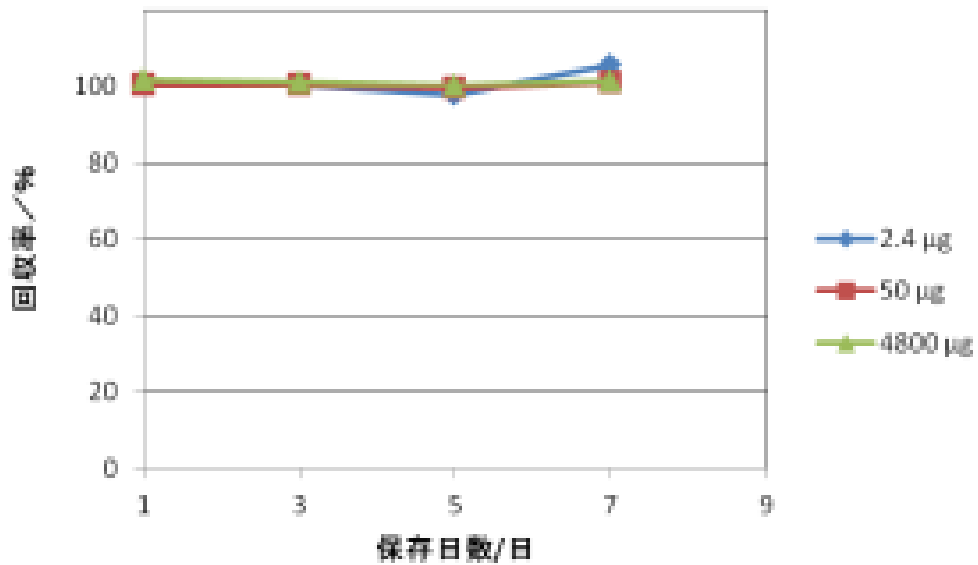


図2 フィルター保存安定性

8 - 2 . 抽出液を保存した場合

超音波抽出後の抽出液の安定性を調べるために、フィルターを含む抽出液を 1、3、5、7 日間保存後に再度測定して得られた回収率より抽出液の安定性を調べた。

抽出後の溶液の保存安定性を調べた結果を表9及び図3に示す。2.4 µg、50 µg および 4800 µg の3濃度について抽出液を抽出日より1、3、5及び7日間保存後、再度測定を行った。その結果、いずれの濃度についても良好な結果であった。

表9 抽出液保存安定性

ジルコニウム 添加量	保存率 (%)			RSD (%)
	保存日数	MEAN	SD	
2.4 µg	1	100.4	± 0.8	1.0
	3	101.2	± 1.1	1.3
	5	105.2	± 0.1	0.1
	7	112.7	± 0.1	0.1
50 µg	1	100.5	± 0.7	0.8
	3	100.0	± 0.8	1.0
	5	102.1	± 0.6	0.7
	7	99.2	± 0.6	0.8
4800 µg	1	101.6	± 0.2	0.2
	3	100.6	± 0.3	0.4
	5	102.0	± 0.3	0.4
	7	100.3	± 0.2	0.2

測定数 n=3、4800 µg のみ測定時 20 倍希釈

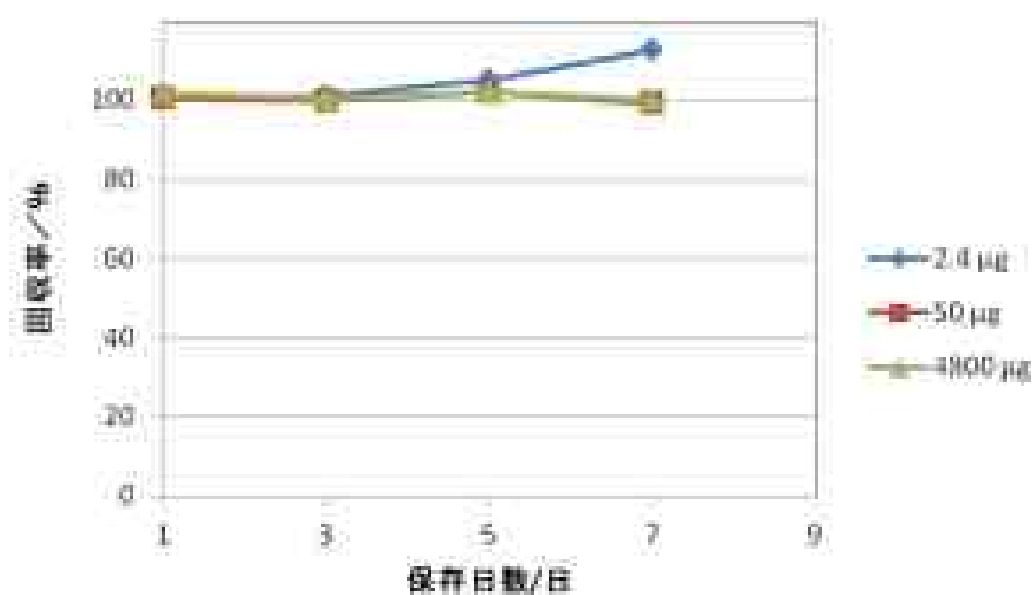


図3 抽出液保存安定性

9. まとめ

- ・ 定量波長 349.619nm においてジルコニウムの検出下限値は 0.86 µg/L、定量下限値は 2.9 µg/L となり、15 L 以上の採気量で TLV の 1/1000 の目標定量下限値を達成できる。
- ・ 抽出に用いる溶液は 1M 硝酸が良好であった。
- ・ 標準液をフィルターに添加した状態での保存安定性試験では、7 日間安定であった。
(但し、未抽出での保存のほうが、抽出後の保存よりも安定)
- ・ 抽出液の保存安定性試験では、7 日間安定であった。
- ・ 溶解性のジルコニウムを定量する手法のため、その他の溶解性ジルコニウム化合物などの汚染について考慮する必要がある。その他のジルコニウム化合物との濃度の分別については、作業場における化学物質の使用状況を考慮して決定する。

本検討の結果、二塩化酸化ジルコニウムを低濃度まで良好に測定・分析できることが確認できた。

以上の検討結果を標準測定分析法として別紙にまとめた。

10 . 参考文献

1. 製品安全データシート (GHS モデル), 職場のあんぜんサイト : 厚生労働省
2. National Institute of Occupational Safety and Health (NIOSH) : NIOSH Manual of Analytical Methods No.7300-7304, (2003-2014)
3. Occupational Safety & Health Administration (OSHA) : Sampling and Analytical Method ID-121(2002)

(別紙)		二塩化酸化ジルコニウムの標準測定分析法	
化学式：ZrCl ₂ O	分子量：178.09	CAS No.：7699-43-6(無水物),13520-92-8(八水和物)	
許容濃度等： 産業衛生学会 未設定 ACGIH TLV-TWA (ジルコニウム化合物) 5 mg/m ³ (as Zr) 10 mg/m ³ (STEL, as Zr)	物性等 密度：1.910g/cm ³ 融点：分解(150) 沸点：分解 蒸気圧：データなし 通常は安定 強酸により発熱、煙霧を発生		
別名 オキシ塩化ジルコニウム、ジルコニウム(IV)オキシジクロリド、ジクロロオキシジルコニウム			
サンプリング		分析	
サンプラー：孔径 0.8μm セルロースエステル混合メンブレンフィルタ - (ADVANTEC) φ25 または φ47mm サンプリング流量：1～2 L/min (φ25mm) 2～5 L/min (φ47mm) サンプリング時間：8 時間(480 L, 1 L/min, φ25mm 使用時) 保存性：室温で7日間安定(未抽出での保存を推奨) ブランク：検出せず	分析方法：ICP 発光分光分析法 (ICP-OES) 抽出：1M 硝酸 25 mL を加え、超音波 30min、孔径 0.45μm ディスポーザブルフィルタ (DISMIC 25AS) でろ過 機 器：Agilent Technologies 720 ICP 分析条件： 測定波長：349.619nm 標準物質：ジルコニウム標準液 内部標準物質：イッテルビウム標準液		
精 度		検量線：内部標準法	
抽出率：添加量 2.4 μg の場合 100% 50 μg 101% 4800 μg 102%	0.01 mg/L 0.05 mg/L 0.1 mg/L 0.25 mg/L 0.5 mg/L 2 mg/L 5 mg/L 10 mg/L (以上、ジルコニウムとして)		
回収率：添加量 2.4 μg の場合 105% (7日後) 50 μg 101% 4800 μg 101%	換算式 [二塩化酸化ジルコニウム濃度] = [ジルコニウム濃 度]×1.952		
定量下限(10σ) 2.9 μg/L(ジルコニウムとして) 0.00015 mg/m ³ (採気量 480 L,ジルコニウムとして) 0.00029 mg/m ³ (採気量 480 L,二塩化酸化ジルコニウム として)			
検出下限(3σ) 0.86 μg/L(ジルコニウムとして) 0.86 μg/L (ジルコニウムとして) 0.000045 mg/m ³ (採気量 480 L,ジルコニウムとして) 0.000088 mg/m ³ (採気量 480 L,二塩化酸化ジルコニウ ムとして)			
適用：溶解性のジルコニウムを定量する手法のため、その他の溶解性ジルコニウム化合物などの汚染につ いて考慮する必要がある。その他のジルコニウム化合物との濃度の分別については、作業場におけ る化学物質の使用状況を考慮して決定する。			
妨害：測定波長が共存元素による干渉を受ける場合は 343.823nm, 339.198nm, 327.307nm などのうち干渉の ない波長を用いる			
1. 製品安全データシート (GHS モデル), 職場のあんぜんサイト：厚生労働省 2. National Institute of Occupational Safety and Health (NIOSH) : NIOSH Manual of Analytical Methods No.7300-7304, (2003-2014) 3. Occupational Safety & Health Administration (OSHA) : Sampling and Analytical Method ID-121(2002)			

作成日 平成 27 年 2 月 28 日