

平成 28 年 3 月 10 日
(公社) 日本作業環境測定協会

新たな作業環境測定方法の開発

1 弗化水素

(1) 測定方法

- ① 現行 液体捕集方法—吸光光度分析方法
- ② 新規 固体捕集方法—イオンクロマトグラフ分析方法

(2) 新規の測定方法の検討 (平成 25 年度委託事業)

- ① 平成 25 年度の委託事業として弗化水素についての「固体捕集方法—イオンクロマトグラフ分析方法」の検証実験を次の手順で行った。

弗化水素ガス発生装置からの弗化水素の ORBO 53 型捕集管を用いたサンプリング (弗化水素の ORBO 53 型捕集管への吸着)

→ ORBO 53 型捕集管の前処理 (炭酸水素ナトリウムへの脱着)

→ 分析 (イオンクロマトグラフ分析)

- ② 固体捕集方法の次の事項について十分な結果が得られなかった。
 - ・ 固体捕集管からの弗化水素の回収率
 - ・ 破過試験
 - ・ 弗化水素の脱着溶媒中の保存安定性
- ③ 分析 (イオンクロマトグラフ分析) については、管理濃度の 1 / 10 以上の感度が得られた。

(3) 再検証 (平成 27 年度実施) (別添 1)

- ① 平成 25 年度の結果について再検証するため、2 回 (平成 27 年 4 月 22 日、5 月 12 日) にわたり予備実験を行ったが、固体捕集方法で捕集された弗化水素の測定結果は、理論値から大きく外れた結果 (理論値の 4 割程度) となった。
- ② 平成 25 年度の検証事業の際と同様、クロマトグラフに弗化水素イオンのピークのすぐ後ろに妨害物質のピークが出現し、弗化物イオン濃度の定量の妨げとなった。また、一部のブランク試験で弗化水素の高い濃度が認められた。

(4) 文献情報

従来から本測定方法の開発の拠り所にしてきた NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM) の「固体捕集—イオンクロマトグラフ分析方法」について、平成 27 年 7 月 15 日付けで「この方法は推奨されない」旨の改定がなされた。

(5) 今後の対応

イオンクロマトグラフ分析方法については、平成25年度委託事業の結果等から確立された方法となっており、また、液体捕集方法については、作業環境測定基準において「液体捕集方法—吸光光度分析方法」の組合せで既に認められていることから、「液体捕集方法—イオンクロマトグラフ分析方法」については、作業環境測定基準（別表第1）への追加が可能である。

現に、多くの作業環境測定機関において、弗化水素のクロスチェック事業において「液体捕集方法—イオンクロマトグラフ分析方法」により測定を実施し、良好な成績を上げており、この方法について作業環境測定基準への追加の要望も強い（別添2）。

(6) その他

平成27年12月に「液体捕集方法—イオンクロマトグラフ分析方法」について、液体捕集の捕集液として水酸化ナトリウムを用いた場合の影響等に関し作業環境測定機関に対し聞き取り調査を行った（別添3）。

2 ホルムアルデヒド

(1) 測定方法

- ①現行 固体捕集方法—高速液体クロマトグラフ分析方法
- ②新規 固体捕集方法—ガスクロマトグラフ質量分析方法

(2) 新規の測定方法の検討

- ① 平成25年度の委託事業としてホルムアルデヒドについての「固体捕集方法—ガスクロマトグラフ質量分析方法測定」の検証実験を次の手順で行った。
 - ホルムアルデヒドガス発生装置からのホルムアルデヒドのDNPH管（捕集管）を用いたサンプリング（ホルムアルデヒドのDNPH管への吸着）
 - DNPH管の前処理（アセトニトリル溶液への脱着）
 - 分析（ガスクロマトグラフ質量分析方法分析）
- ② 上記の「DNPH管（捕集管）を用いたサンプリング」から「DNPH管の前処理（アセトニトリル溶液への脱着）」までの手順は、現行のホルムアルデヒドの測定方法（固体捕集方法—高速液体クロマトグラフ分析方法）の試料採取方法として作業環境測定基準別表第1に規定されている固体捕集方法である。
- ③ 分析（ガスクロマトグラフ質量分析方法）については、管理濃度の1/10以上の感度が得られた。
- ④ 大気汚染防止法においても、固体捕集方法—ガスクロマトグラフ質量分析方法の測定方法が認められている。

(3) 今後の対応

「固体捕集方法—ガスクロマトグラフ質量分析方法」の測定方法については、現状で作業環境測定基準（別表第1）への追加が可能である。

別添1

弗化水素の測定方法の再検証実施結果(2015/06/01 現在)

1. 目的

平成 25 年度厚生労働省委託事業で、新たな弗化水素の測定方法として、固体捕集方法 (ORBO53; シリカゲル管) とイオンクロマトグラフ分析方法の組み合わせを検討したが、一部、十分な検討結果が得られずに、再検討の余地が残った。このため、厚生労働省環境改善室の依頼に基づき、その部分の再検証を行い、当該測定方法が作業環境測定基準に採用されるための、基礎資料を得ることとした。

2. 試験項目

平成 25 年度実施した試験項目は以下で、△印が再検証を要する項目である。

なお、(1) から (3) までは試料採取にかかる項目で、(4) ～ (8) までは分析にかかる項目である。

- (1) 捕集管について △
- (2) サンプリング流量 △
- (3) 脱着溶媒 △
- (4) 分析装置について ○
- (5) 定量下限の確認 ○
- (6) 回収率 △
- (7) 破過試験 △
- (8) 保存安定性 △

3. 実施方法

平成 25 年度の検証同様に複数の濃度の標準ガスを発生させて、それぞれ試料採取した結果から回収率、破過試験、保存安定性などを確認することとしたが、その前の段階で、予備試験を実施した。

(1) 試料採取

- ① 標準ガス発生装置により、弗化水素ガスを発生させ、固体捕集管で 300mL/min × 10 分間で捕集した。
- ② 固体捕集管内のシリカゲルとグラスファイバーろ紙に脱着液(0.6 mMOL/L 炭酸ナトリウム、12.0 mMOL/L 炭酸水素ナトリウム混合水溶液)を 5mL 加えて脱着した。
- ③ その後、イオンクロマトシリンジフィルターを通じさせたものを試料液とした。

④ この試料は、次の種類を作成した。

予備試験試料(ブランク、0.1E 相当、1E 相当試料等)

(2) 分析

上記(1)で調製した試料液は、分析委託先へ持込み後、分析を実施した。

(3) その他

試験ガス発生装置からの試料採取時は、作業環境測定基準に定められている従来法である検知管法および「液体捕集方法と吸光光度法」により併行測定を行い、その測定値を確認することとした。

なお、併行測定は試料採取開始後すぐと試料採取終了前の2回実施した。

4. 結果

(1) 予備試験 1(4/22 試料採取、4/23 分析持込み)

		試料ガス設定濃度	
		0.05ppm(0.1E相当)※	0.5ppm(1E相当)
濃度確認のための測定方法			
検知管測定結果(固体捕集前後で測定した平均値)		0.073ppm	0.52ppm
液体捕集-吸光光度分析結果		0.080ppm	0.56ppm
固体捕集(ORBO53)-IC分析結果	捕集管①1層目(2層目)	0.030ppm(0.03ppm)	0.209ppm(0.052ppm)
	捕集管②1層目(2層目)	0.026ppm(0.002ppm)	0.164ppm(1.39ppm)

※0.05ppm は検知管測定範囲下限のため、変色層が確認できることを考慮し、理論上 0.07 ~0.08 p p m相当のガスを発生させた。

結果概要

①現行の作業環境測定基準に定められた方法である、「検知管法」と「液体捕集方法-吸光光度分析方法」による試験ガス中の弗化水素濃度測定結果は、0.1Eおよび1E相当濃度共に試料ガス発生装置による理論濃度値に近い値が得られた。

②この度再検証中の「固体捕集方法-イオンクロマトグラフ分析方法」による試験ガス中の弗化水素濃度測定結果は、0.1Eおよび1E相当濃度共に試料ガス発生装置による理論濃度値に対しておよそ4割程度の値に留まった。捕集に使用した捕集管は4本で、全てシグマアルドリッチ社のORB053型とした。

このため本試験に進めることはできないと判断し、再度、予備試験を実施することとした。

(2) 予備試験 2 (5/12 試料採取、5/13 分析持込み)

		試料ガス設定濃度	
		0.05ppm(0.1E相当)※	0.5ppm(1E相当)
濃度確認のための測定方法			
検知管測定結果(固体捕集前後で測定した平均値)		0.076ppm	0.57ppm
液体捕集-吸光光度分析結果		0.075ppm	0.56ppm
固体捕集(捕集管①SKG社製、捕集管②ORBO53)-IC分析結果	捕集管①1層目(2層目)	0.187ppm(0.064ppm)	0.141ppm(0.059ppm)
	捕集管②1層目(2層目)	0.019ppm(ND)	0.218ppm(0.006ppm)

※0.05ppm は検知管測定範囲下限のため、変色層が確認できることを考慮し、理論上 0.07～0.08ppm相当のガスを発生させた。

結果概要

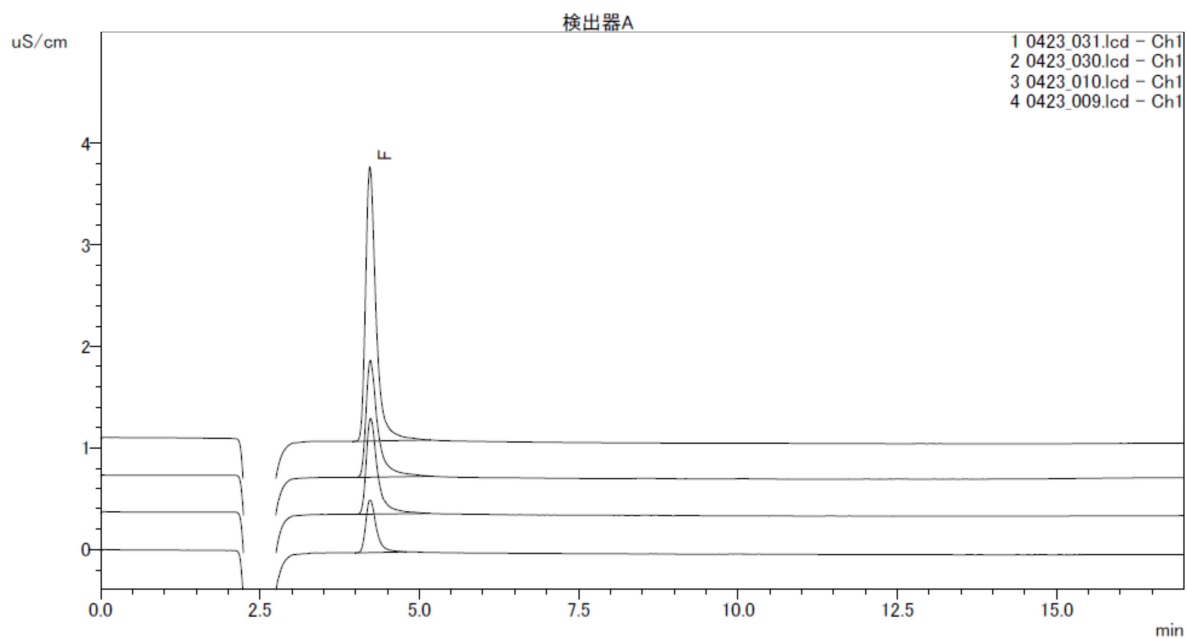
①現行の作業環境測定基準に定められた方法である、「検知管法」と「液体捕集方法-吸光光度分析方法」による試験ガス中の弗化水素濃度測定結果は、0.1Eおよび1E相当濃度共に試料ガス発生装置による理論濃度値に近い値が得られた。

②前回、測定結果が芳しくなかったことに対して、原因特定を試みた中で、捕集管のブランク値が弗化水素濃度の測定に影響を与えていることが懸念されたため、新たなメーカーの捕集管を購入し、前回の捕集管と併行測定を試みた。

その結果は、いずれの捕集管を用いた結果共に試験ガス発生装置の理論濃度および併行している上記①の両方の測定結果と比較した時、リニアな関係と言える結果が得られなかった。

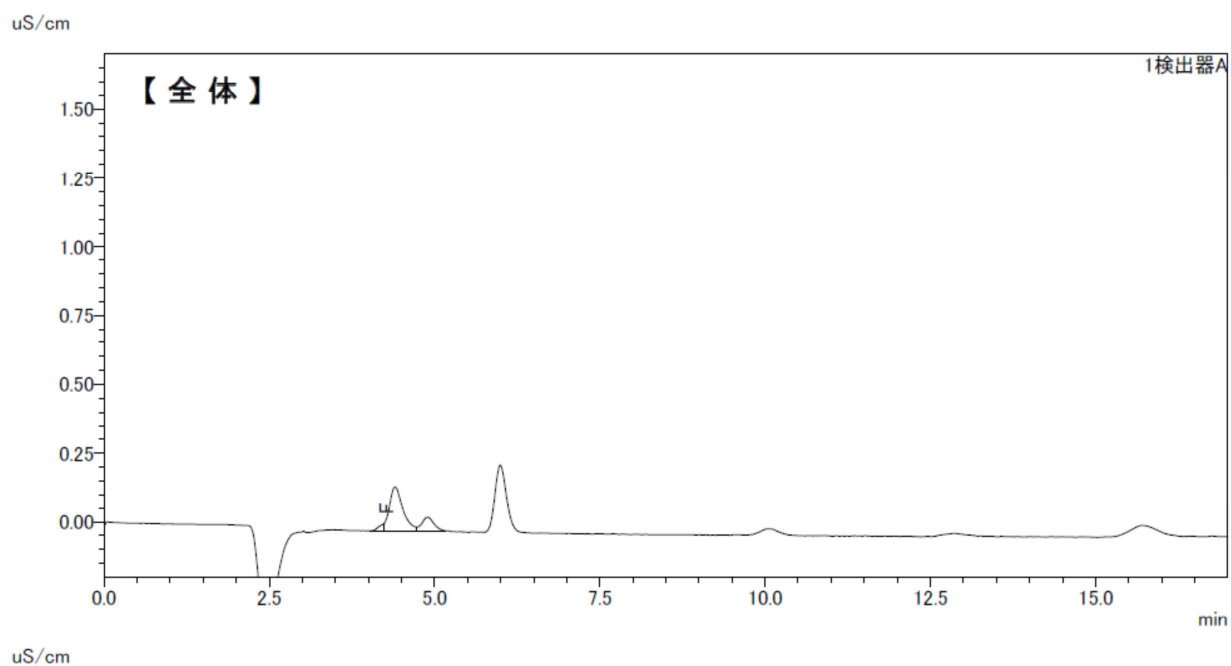
別添1 参考

①標準クロマト



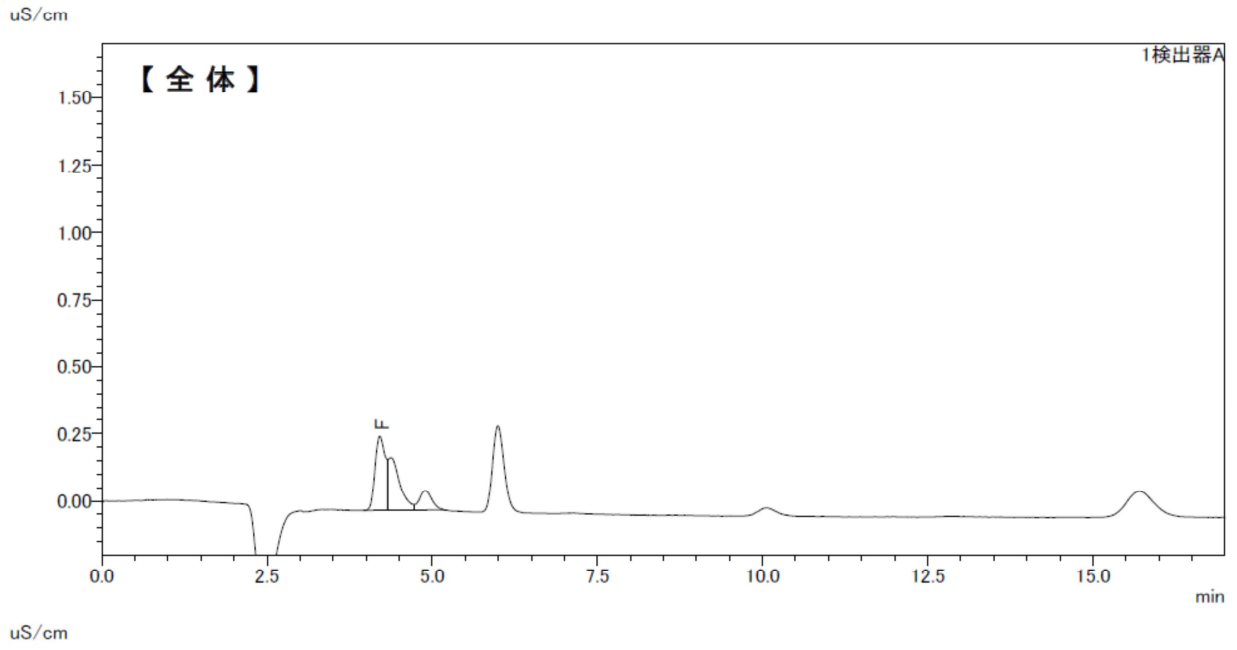
②検証ブランク

サンプル名 : Sample 255
バイアル番号 : 12
注入量 : 50 uL
データファイル : 0423_015.lcd
メソッドファイル : IC-SA2.lcm



③ 検証試料

サンプル名 : Sample 247
バイアル番号 : 20
注入量 : 50 uL
データファイル : 0423_023.lcd
メソッドファイル : IC-SA2.lcm



以上

別添 2

総合精度管理事業実施結果等

1. 概要

弗化水素を水酸化ナトリウム溶液で液体捕集を行った後の試料という設定で、既知濃度のフッ化ナトリウム溶液を配布し、その濃度を測定して回答を回収するもの。

2. 実施結果概要(日測協 WEB サイト公開第 7 回総合精度管理事業実施結果より抜粋；日測協 WEB サイトにて公開している情報)

以下抜粋

(4) 特定化学物質(弗化水素)

①合否(適否)判定基準：報告値が標準値※1 の±10%以内を合格範囲※2 とし、以下の i) と ii) の両方が判定基準を満たしていること。(第 8 回定期クロスチェックおよび再クロスチェック共に同じ判定基準)なお、環境空气中濃度の標準値は、弗化水素濃度の中央値を用いて、指定した条件に基づいた計算値とした。

i) 弗化水素濃度

標準値(μg/ml)	合格範囲(μg/ml)	不合格(μg/ml)
0.19	$0.17 \leq X \leq 0.21$	$X < 0.17$ $X > 0.21$

ii) 環境空气中濃度

標準値(ppm)	合格範囲(ppm)	不合格(ppm)
0.23	$0.20 \leq X \leq 0.26$	$X < 0.20$ $X > 0.26$

※1 クロスチェック参加機関の報告値の中央値

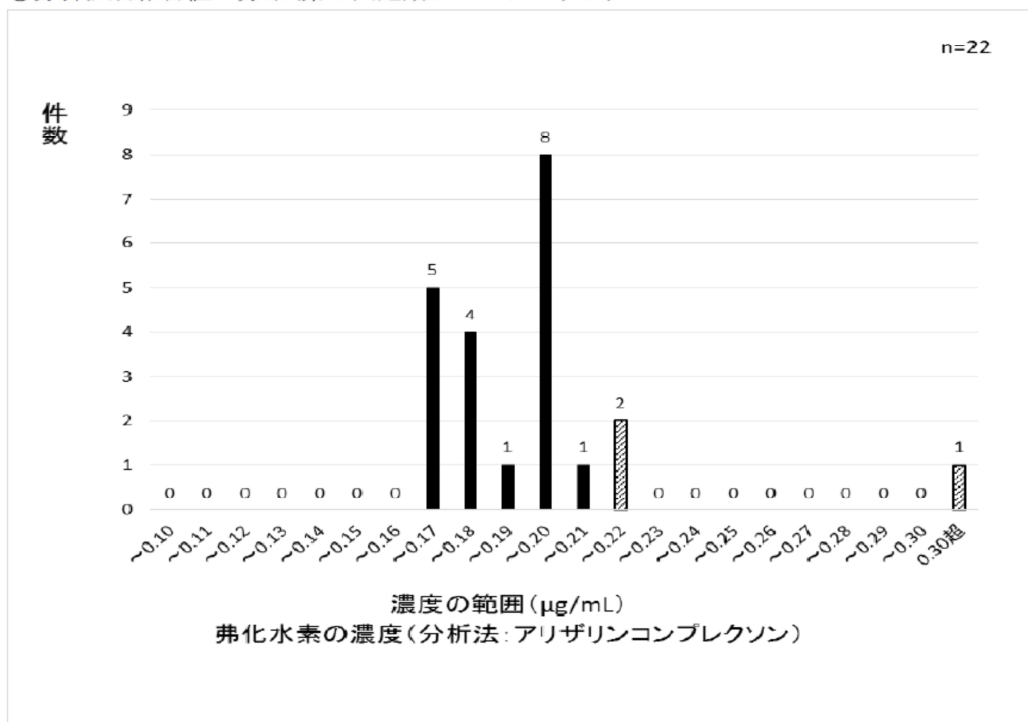
※2 配布試料の均質性の試験結果および報告値の集計結果を考慮して設定した。

②弗化水素濃度報告値(第 8 回定期クロスチェック)

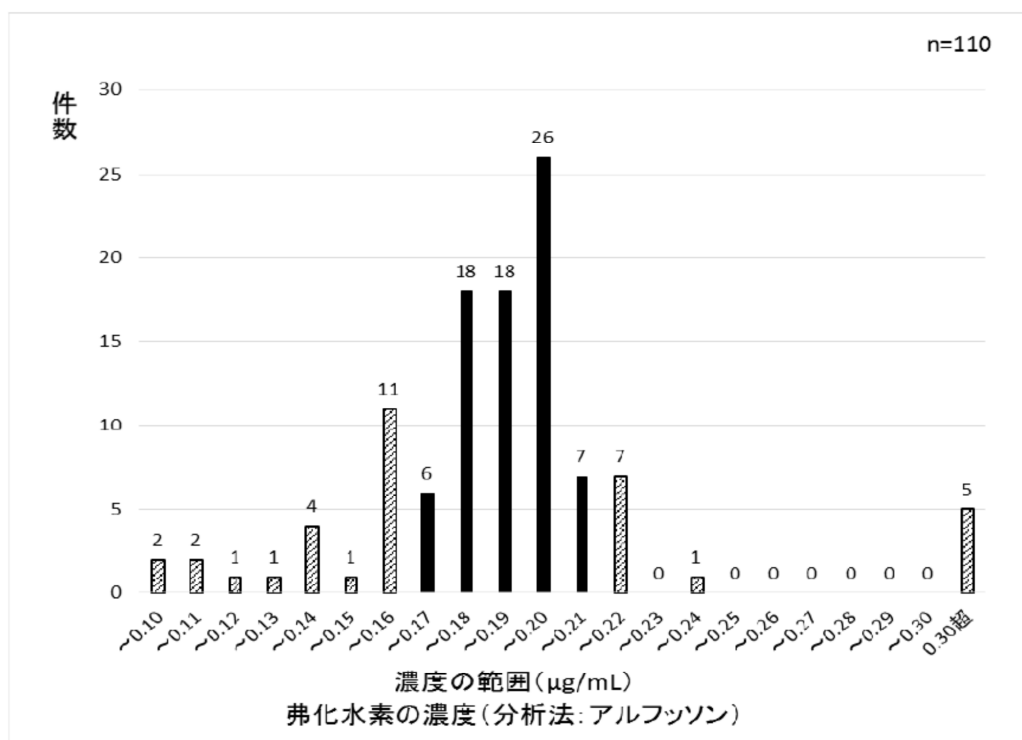
	件数	平均値(μg/mL)	中央値(μg/mL)	標準偏差(μg/mL)	変動係数(%)	最大値(μg/mL)	最小値(μg/mL)
全体(①+②+③+④+⑤)	154	0.20	0.19	0.09	44.62	0.82	0.05
①アリザリンコンプレクソン	22	0.21	0.20	0.08	38.65	0.56	0.17
②アルフツソン	110	0.20	0.19	0.10	49.26	0.82	0.05
③イオンクロマト	18	0.20	0.19	0.04	18.33	0.31	0.17
④オートアナライザー	2	0.22	0.22	0.07	32.14	0.27	0.17
⑤記入なし	2	0.19	0.19	0.04	19.11	0.21	0.16

ア) 吸光度法(アリザリンコンプレクソン法)による分析結果回収データの分布図
 合格率 19/22≒0.86

⑤分析法別報告値の分布(第8回定期クロスチェック)

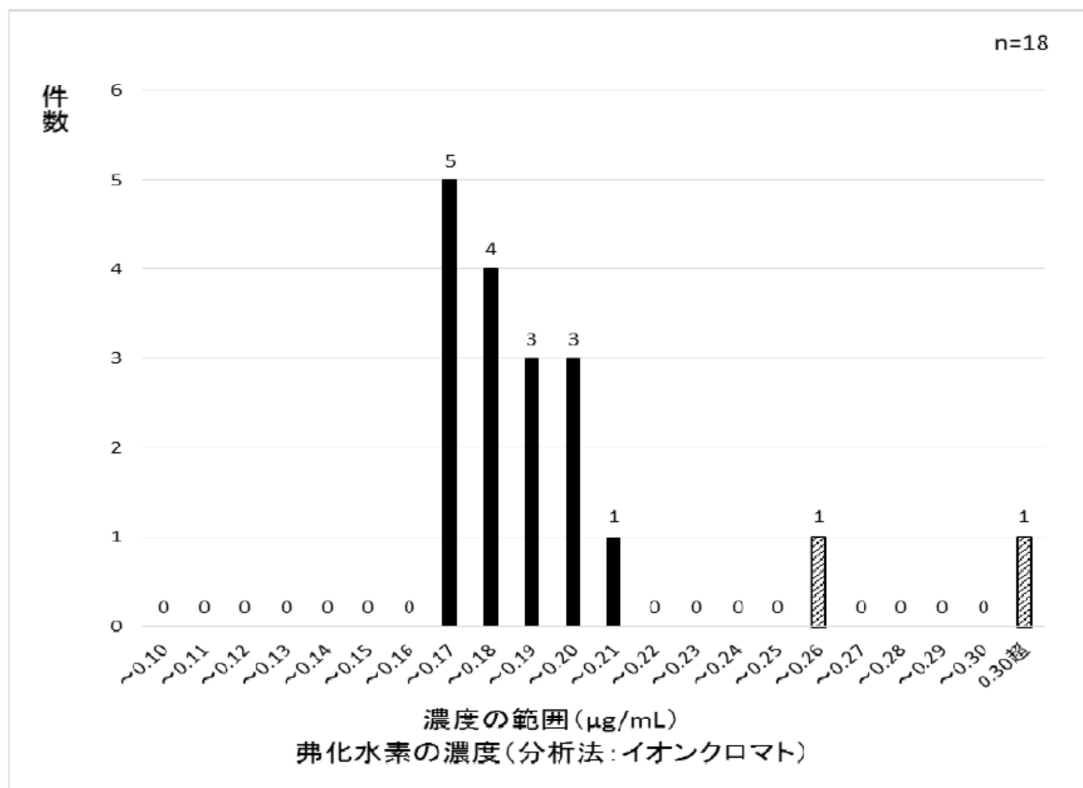


イ) 吸光度法(アルフッソン法)による分析結果回収データの分布図
 合格率 75/110≒0.68



ウ) イオンクロマトグラフ法による分析結果回収データの分布図

合格率 16/18 ≒ 0.89



方法 \ 合格率	第8回	第7回	第6回	第5回	平均	備考
ア)	0.86	0.75	0.87	0.92	0.85	
イ)	0.68	0.74	0.61	0.71	0.69	
ウ)	0.89	0.82	0.80	0.89	0.85	

以上

別添3

日本作業環境測定協会が実施している特定化学物質クロスチェック(測定対象物質；弗化水素【フッ化ナトリウム溶液配付】)において、分析にイオンクロマトグラフ分析装置を使用している機関への聞き取り結果

1. 聞き取りについて

(1)聞き取り対象

過去に実施した結果記録より、イオンクロマトグラフ分析装置を使用して結果を提出してきた作業環境測定機関 59 機関のうち 8 機関へ照会した。

(2)聞き取り内容

配布されている試料は、0.01M/L 水酸化ナトリウム溶液 10mL に作業環境中のフッ化水素を捕集したもの(凡そ pH8 前後)という仮定である。この試料液をイオンクロマトグラフ分析装置に分析のため導入する際、

- ①試料液をそのまま導入しているのか、あるいは何らかの前処理をしているか
- ②イオンクロマトグラフ分析装置の設定等をどのようにしているか

2. 聞き取り結果

機関	聞き取り項目①	聞き取り項目②	備考
A	そのまま導入	通常は炭酸系の溶離液を用いるが、この場合、弗素のピーク位置の前に大きなマイナスピークが生じ、上手く定量出来ないケースが有る。このため、溶離液を水酸化ナトリウム系のものとし、かつマイナスピークを生じない処理(対応)できるセットアップの装置を用いている。	用いている装置のセットアップは特別に特殊なものではない。当該機関は、D I O N E X 社の装置を使用中とのことで、他所製品でも同等以上の装置は存在し、一般的であるとのこと。
B	そのまま導入	溶離液は炭酸ナトリウム系を使用している。 ただ、塩素が多い試料の場合は濃度を落として分離をよくする等の調整を	

		実施している場合がある。	
C	中和してから装置へ導入	ただし、(サンプリング後、)前処理として東ソー TOYOPAK IC-SP を使用する。H+型の陽イオン交換樹脂に通液することで 試料中の余剰の陽イオン(カチオン)の除去を行う。試料中のナトリウムと交換され、 試料液中に H+が出てくるため、中和作用があり、強アルカリの試料液を中和することで、IC に導入できるようにしている。	
D	そのまま導入	溶離液は、炭酸ナトリウム+炭酸水素ナトリウムとし、一応、不純物除去のため、GL サイエンスのイオンクロ用クロマトディスクで濾過してから分析用試料としている。	使用機器は TOSOH IC-2001
E	中和(塩酸を用いて)して導入	分析装置はサプレッサ付のものとし、ウォーターディップを無くしている。 ただし、現状の管理濃度の 1/10 程度の濃度であれば、サプレッサなしでも充分測定できると思われる。	
F	そのまま導入	一般的な陰イオンの分析カラムを使用している。 メーカーに溶液の pH は	使用カラム DIONEX 社製 IonPac AS9-HC 4×250mm

		どこまで大丈夫か確認したところ、0.01M/Lの水酸化ナトリウム溶液はカラムに支障はないとの回答を得た。	
G	そのまま導入	フッ素の検体数は年間20~30検体なので、直接注入でも問題は生じていないが、連続使用が可能かは不明である。定量下限値は0.03~0.05 $\mu\text{g/ml}$ と管理濃度の10分の1程度を確保できている。	条件 ①採取方法 液体捕集方法 (NaOH 0.01M 10ml) ②イオンクロマト分析 ・サンプル 100 μL 抽入 pH調整なし ・カラム IonPac AS22 4 \times 250 mm ・カラム温度 30度
H	そのまま導入	測定結果及び導入前後の装置状況について特に問題は無い。	

3. 分析装置メーカー(島津製作所)への聞き取り結果

- ・液体クロマトグラフ法は、分配、吸着、イオン交換等といった相互作用を利用したもので、イオンクロマトグラフ法は、このうち、イオン交換を利用したものであり、液体クロマトグラフ法の一つである。
- ・検出器として用いる電気伝導度検出器のほかに、溶離液のバックグラウンドを低減することを目的としてサプレッサを備える場合もある。
- ・一般的に、サプレッサ付装置は弱アルカリ性の溶離液を用いるので、水酸化ナトリウム溶液である弗化水素捕集液(フッ化ナトリウム溶液)を導入することに問題はない。サプレッサを用いない装置を使用する場合など、酸性の溶離液を用いることもあるので、試料を中和した後、注入することもあると思われる。
- ・サプレッサを備えない場合でも、現状の弗化水素の管理濃度の1/10程度の濃度であれば、十分定量は可能ではないかと思われる。
- ・液体クロマトグラフ分析装置のうちイオン交換以外の相互作用を利用したものを使用している分析機関が、追加で、イオンクロマトグラフ法に必要なシステム(電気伝導度検出器、サプレッサ等)を購入して、これを既存の液体クロマトグラフ分析装置のうちイオン交換以外の相互作用を利用したものに組み込み、イオン交換の機能をもった

分析装置として構成することはできる。

しかしながら、基本構成部分を共用して使用することは、例えば異なる溶離液を使用することになること等から、装置の安定性、分析精度の担保等の観点から、基本構成の共用は現実的でないため、それぞれ専用の装置として準備することが適当である。

以上