

# 誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) による 労働環境空気中有害物質分析のラボ間テストへの参加

鷹屋 光俊<sup>\*1</sup>

種々の新材料の出現および毒性の再評価などで、労働環境中の有害金属元素の濃度をより低濃度まで管理する必要が叫ばれている。その結果、いままで広く使用されてきた原子吸光、誘導結合プラズマ発光分光法 (ICP-AES) 誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) を労働環境中の有害金属元素分析に導入する必要がある。労働環境中の無機粒子状物質の分析法の規格化を図る ISO の技術委員会 ISO TC146/SC2/WG2 では、同様の目的の ASTM の D22.02 委員会と共同で ICP-MS を用いた労働環境中の金属物質の分析法の ISO30011 (案) を作成した。この ISO 案に沿って実際に分析をおこなった場合の精度・確度を検証するために米国 NIOSH と英国 HSL が中心となって、20 の測定機関に標準試料を配布して分析結果の比較を行う、国際ラボ間テスト (ILS) が実行された。安衛研は、欧米以外からの唯一の参加機関として 20 機関のうちの一つに選ばれ、実際に分析を行った。この結果は、2009 年に Journal of Occupational and Environmental Hygiene 誌に掲載され、この結果をうけた規格案の修正など ISO 化に向けて作業が進められている。

キーワード: ILS, ASTM, ISO, ICP-MS.

## 1 労働環境管理における ICP-MS の利用

労働環境中に限らず、環境中の金属元素の分析は古くは、吸光度法によりおこなわれ、その後フレーム式原子吸光法に取って代わられた。吸光度法が原子吸光法に置き換わった理由は、分析手順が単純になり、共存物質や分析者の技量などに依存しない安定な結果が得られることと、分析に要する時間が短縮されることによるコスト的な面が多く、検出感度については同等か、吸光度法の方が高感度である場合も少なくない。実際に高感度が必要な場合は、電気加熱式原子吸光法が用いられる。その後、原子吸光法に加え誘導結合プラズマ発光分析法 (ICP-AES) が多くの分野で用いられるようになった。原子吸光に対する ICP-AES の最大の利点は、多くの元素の濃度を測定することが原子吸光に比べ容易であることであり、測定感度そのものは劇的に向上したわけではない。したがって、特定の一元素だけの濃度管理には原子吸光法のほうが適している場合も多く、労働環境管理においても原子吸光法が広く用いられている。近年、物質の有害性の見直しや様々な新材料の開発などにもない、より低濃度まで労働環境空気中の濃度を測定し管理する必要が指摘されている金属元素が増えつつある。そこで、労働環境空気中有害金属濃度測定においても、他の超微量分析を必要とする分野と同様に、フレーム式原子吸光法や ICP-AES よりも数千～数万倍高感度で、電気加熱式原子吸光よりも多元素の測定が易な誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) による分析を行う必要性が主張され、労働環境空気中の無機労働環境空気中の無機粒子状物質の濃度測定に関する国際規格を作成している技術委員会 (ISO TC146/SC2) においても、ISO30011 (案) として、現在 ICP-MS を用いた労働環境中の有害貴族物質濃度の国際規格の作成作業が行われている。

## 2 ISO30011 (案) の概要と ILS

ICP-AES と ICP-MS このよく似た名称の 2 つの分析法で用いられる装置も半分はよく似た構造をもっている。アルゴンガスに 27 あるいは 40MHz の高周波を照射してできる誘導結合プラズマ (ICP) のおよそ 1 万度という高温を利用して試料中の金属元素を原子化、さらにイオン化させる部分の構造はほぼ共通であり、従って、装置に注入する分析の最終試料溶液を調製する試料前処理方法も共通のものが利用できると考えられる。ISO30011 (案) もこの考え方に寄って立っており、ISO30011 の試料前処理部分は ICP-AES を用いた労働環境空気中の有害金属元素濃度測定国際規格 ISO15202<sup>1)</sup> の試料前処理部分 (ISO15202-2) に従って試料を処理することになっている。しかし、機械の原理は同じでも対象とする試料の濃度は大きく異なることが予想されるため、本当に ISO15202-2 のままで分析が行えるかを検証するためにラボ間テスト (ILS) が米国労働安全衛生研究所 (NIOSH) と英国衛生安全研究所 (HSL) が中心となって行われた。労働安全衛生総合研究所 (JNIOH) も全世界で 20 の研究機関の一つとして参加した。

ISO15202 では、試料空気中の粒子状物質をまず混合セルロース (MCE) メンブランフィルターで捕集する。その後フィルターから粒子状物質を取り出すが、測定対象物質が水に対して可溶性か、不溶性かで異なる前処理をおこなう。可溶性と不溶性をわけるのは、同じ金属の化合物であっても、金属化合物粒子を呼吸とともに肺にとりこんだあと、水溶性の粒子は、速やかに血液中にとりこまれ、急性の影響をもたらしたり、肺以外の臓器への健康影響をもたらすのに対し、不溶性の粒子の場合は、長く肺内にとどまり肺に種々の健康影響をもたらす。つまり、水への可溶性によって、同じ濃度の金属元素であっても異なる健康影響を招くからである。

水溶性の粒子を測定する場合は、体内を想定した 37℃ の水あるいは、緩衝液で抽出する。それに対し、不

\*1 環境計測管理研究グループ

溶性の粒子を測定する場合は、硝酸-過塩素酸を用いてさらに、サンドバス・ホットプレートあるいはマイクロウェーブを用いて加熱して、空气中粒子を完全に分解する。

今回の ILS では、この不溶性の粒子前処理を行った場合の測定値について評価を行った。試料は NIOSH が作成したブランクも含む 4 段階の濃度の試料フィルターが、協力測定機関に送られ、これを処理し、分析してフィルター上に存在した金属量の測定値を NIOSH に送り返すという方法がとられた。分析の対象は ISO30011 の対象である以下の 21 元素である。

アルミニウム、銀、ヒ素、バリウム、ベリリウム、カドミウム、クロム、コバルト、鉄、マグネシウム、マンガン、モリブデン、ニッケル、鉛、アンチモン、セレン、スズ、ウラン、バナジウム、亜鉛（元素記号のアルファベット順）

参加した研究機関は米国 11、カナダ 1、英国 2、フランス 4、ハンガリー 1、日本（当研究所）1 の合計 20 研究機関である。当研究所では、分解にマイクロウェーブオープンを用いた。マイクロウェーブオープンを用いた分解方法では、テフロン製の密閉容器に試料を分解試薬を入れ、さらに破裂しないように外部をより機械的に強固なポリエタノールエーテルケトン（PEEK）樹脂でできたジャケットで覆い、マイクロウェーブで加熱する。マイクロウェーブオープンは基本的な原理は家庭用電子レンジと同じだが、赤外線による反応容器内部の温度監視や、内部で反応容器が破裂した場合の対策などがとられた。試料分解専用の装置を用いている。

今回の ILS テストでは、通常研究所で分析している試料とはフィルターのサイズや形状が異なるため、加熱条件などの予備調整を行った後に実際の試料の分析を行った。

### 3 結果と今後の課題

この ILS の結果のうち、労働環境空気の分析で ICP-MS を導入する必要性が大きいベリリウムのデータを中心として結果を詳しく解析したものが NIOSH の Ashley らにより、Journal of Occupational and Environmental

Hygiene 誌に論文<sup>2)</sup>として掲載されている。ベリリウムに関しては全参加機関の測定値も掲載されている。筆者が提出した結果も掲載されている（ID 20 番）。全体的には、大きく外れた結果ではなかったが、他の研究機関にくらべ、一部ブランクで高い値がでていた。実験室がクリーンルーム化されておらず、建物も建設後 30 年あまり経過している等、分析実験を行う環境としては、決して恵まれていない状況にあるという制約下では限界はあるが、今後より低濃度まで労働環境空気を管理する方法を研究する必要性が出てくることが予想され、様々な妨害物質による汚染防止対策が必要であることが示唆された。

当研究所の結果も含め、20 研究機関が提出した測定結果をうけて、ISO30011（案）を正式な ISO 規格とする作業がさらに進んでいる。正式な ISO になれば、ICP-MS の労働環境空気中の有害金属元素濃度測定への利用は増えてゆくと考えられる。日本でも、作業環境測定において、原子吸光法で測定する元素について、労働基準局長が作業環境測定基準に定める方法と同等以上の性能を有すると認めた方法として、ICP-AES、ICP-MS の利用は可能であるため、ICP-MS の普及は進んでいくと考えられる。今後は作業環境測定のデザイン、サンプリングに合致した試料捕集を行った試料を ISO30011 に沿った形で分析を行う場合に問題点があるのかどうかについて、研究を行う必要がある。

### 参 考 文 献

- 1) ISO, Workplace air -- Determination of metals and metalloids in airborne particulate matter by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry -- Part 2 Sample preparation. 2001, International Standards Organization.
- 2) Ashley K., Brisson M. J., Howe A., Bartley D. L., Interlaboratory Evaluation of a Standardized Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Method for the Determination of Trace Beryllium in Air Filter Samples. J. Occup. Environ. Hyg. 2009, 6 (12), 745-50.

（平成 22 年 9 月 16 日受理）