

個人サンプラーを利用した、労働環境空気中の低濃度の 金属測定・分析に関する検討

韓 書平*1*2, 鷹屋 光俊*1*2

近年、作業環境における有害な化学物質による健康障害の新たな知見を踏まえ、発生源の封じ込め、マスクなどの保護具の着用およびリスクアセスメントの業務化などの対策に加え、より低濃度まで有害化学物質の管理が求められるようになった。そのため、労働環境において広く使用されてきた金属分析方法として、原子吸光、原子発光法からより感度の高い誘導結合プラズマ発光分析法（ICP-AES）および誘導結合プラズマ質量分析法（ICP-MS）に移りつつある。本報告では、労働衛生環境における既存の NMAM（NIOSH マニュアル）の空气中粒子の前処理法に準じて標準溶液試料を調製すること（検量線試験）とし、現行の ICP-AES/MS 装置の運転条件を変えて既存の金属粒子分析に適している高濃度の酸の干渉影響を低減するかどうか等の運転条件や前処理方法（希釈プロセス）の最適化、それを行った場合にどの程度の低濃度まで測定可能か、およびリスク評価の精密化のための短時間サンプリングの可否を検討した。

キーワード: 日本作業環境測定ガイドブック, NMAM, NIOSH マニュアル, ICP-MS, ICP-AES, 個人サンプラー。

1. はじめに

近年、労働環境における有害な化学物質による健康障害の新たな知見を踏まえ、化学物質による労働者の健康障害を予防するために、従来の規制ベースの対策に加え、事業者自らリスクアセスメントを行い、発生源の封じ込め、マスクなどの保護具の着用などの対策を行うことが求められている。リスクアセスメントのうち、ばく露リスクの検討には、個人サンプラーをもちいたばく露測定を行うことになる。リスクの定量的評価には1労働日における平均ばく露濃度（通常、8時間加重平均値、8h-TWAを用いる）と許容濃度を比較するが、リスク低減のため的高ばく露リスク作業の洗い出しを行うためには、特定の作業に着目した短時間でのばく露評価が必要となる。

法定の作業環境測定において、従来の据え置き型サンプラーを使用する A, B 測定に加え、作業者の体に個人サンプラーを装着して行う C, D 測定が新たに導入された¹⁾。従来の B 測定に対応する D 測定では、15分という短時間でのサンプリングを個人サンプラーにより行うこととなる。

一方、近年、化学物質の生体影響に関する新たな知見をもとに、許容濃度等がより低く改められる傾向にある。一例をあげれば、2018年、アメリカ合衆国産業衛生専門官団体である ACGIH は、発がん性のある六価のクロムの許容濃度として、0.05 mg/m³を0.0002 mg/m³に変更することを提案している²⁾。

作業環境中の気中金属類分析方法については、日本における法定の作業環境測定は日本作業環境測定協会が発行する作業環境測定ガイドブック³⁾、個人ばく露測定は、米国労働安全衛生局（OSHA）や労働安全衛生研究所 NIOSH の NMAM 等から提案がなされており、さらにそれをもとに制定された国際規格等、確立された分析方法がマニュアル化されている⁴⁾。しかし、捕集空気量の少ない個人サンプラーを用いた短時間捕集によって、近年改訂された低いばく露濃度水準まで分析が可能かどうかについては未知な部分があり、検証が必要である。

低濃度の気中金属を測定するには、高性能の分析装置の使用、測定前の気中金属粒子の捕集方法、酸分解・溶解方法（試薬剤の過剰な使用の有無）およびそれに伴う測定装置の感度などの全ての最適条件を検証する必要がある。現在、労働環境の気中金属粒子向けの標準的な方法としては、原子吸光法（AAS）⁴⁾、原子発光法に加え、誘導結合プラズマ発光分析法（ICP-AES）⁵⁻⁸⁾が主に使用されている。さらに最近では、より高感度な誘導結合プラズマ質量分析法（ICP-MS）⁹⁾の使用例も増えている。これらの装置はいずれも水溶液中の金属類を測定する装置であるため、空気中の金属類を測定する際の定量下限は、装置の感度だけではなく、試料空気の捕集量、捕集した試料の分解方法などにも依存する。試料空気の必要捕集量 Q(L)は、下記の式によって求められる。

$$Q=(S \times q)/0.1E \quad (1)$$

ここで、S：前処理後の最終試料溶液における定量可能な下限濃度（μg/L）。

*1 労働安全衛生総合研究所 作業環境研究グループ

*2 現所属 労働安全衛生総合研究所 化学物質情報管理研究センター

ばく露評価研究部

連絡先：〒214-8585 神奈川県川崎市多摩区長尾 6-21-1

労働安全衛生総合研究所 化学物質情報管理研究センター

韓 書平*2

E-mail: han@h.jniosh.johas.go.jp

表 1 分析手順のまとめの装置条件と分析条件

分析法	試料捕集 (フィルター)	前処理方法		メスアップ	最終試料溶液	分析装置
		酸分解用の試薬剤	酸分解装置			
NMAM 7301	MCE メンブレン, PVC メンブレン	HNO ₃ : HCl = 1:3 5 mL	ホットプレート	5%HNO ₃ +15%HCl で 25mL	10 mL	ICP-AES
NMAM 7302	MCE メンブレン	HNO ₃ : 脱イオン水 = 1:1 10 mL	マイクロ ウェーブ	20%HNO ₃ で 25mL	10 mL	ICP-AES

q: 前処理を行って得られる最終試料液の総量 (mL).

E: 管理濃度または許容濃度 (mg/m³).

時間当たりの捕集空気量が少ない個人サンプラーを用いて気中金属粒子ばく露リスクを正しく評価するためには、捕集量 Q を正しく見積もることが重要である。(1) 式のパラメーターのうち、E は物質により規制値あるいは勧告値が存在する。q は採用する前処理方法で決まる値である。このことから、問題となるのは S の値である。前処理の方法によっては、機器のカタログ値のような理想的な条件ではない最終溶液となる場合も多く、実験的な検証が必要である。

作業環境の気中金属粒子の捕集には、混合セルロース (MCE) メンブレンフィルターや塩化ビニル (PVC) メンブレンフィルターなどが使用される。これらのフィルターに捕集した装置の分解には、HNO₃+3HCl (ISO 15202-2, NIOSH NMAM 7301)^{3, 5)}, HNO₃ (NIOSH NMAM 7302)⁶⁾ を、金属粒子の種類に応じて使用する。従って、最終溶液中に含まれる酸の種類・濃度も異なることから、装置の感度 (S 値) が影響を受ける。例えば、マンガン酸化物 (MnO₂) 含む試料を酸分解する際、AAS や ICP-AES による測定には酸分解溶液がそのまま導入することができるが、高感度である ICP-MS による測定においては、試料に含まれる高濃度の塩類が妨害となる^{9, 10)}。一方で、従来の測定値との比較などを考えた場合、分析装置の感度を最適化するために前処理方法を変更することが難しい場合もある。

本報告では、より低濃度および短時間のサンプリングを行うための基礎的情報として、既存の規格・マニュアルに準じた前処理方法を行った際、カタログ値ではなく実験によって実際に得た値により ICP-AES/MS でどの程度の濃度の金属測定が可能かについての評価と、従来の労働環境中の金属類粒子の分析方法の手順中の高濃度の酸の影響を低減する希釈プロセスを行った結果との比較を行うこととした。特に現在の各種の規格では、ICP-AES (装置の感度は低いが高濃度の酸溶液の分析が可能) 用に開発された分析法を ICP-MS に応用しているが、それが適切かどうかについても検証することとした。

2. 方法

まず、労働環境中の金属類の個人ばく露分析 (米国 NIOSH の NMAM, ISO, 日本の作業環境ガイドブック) などの分析前処理方法を整理した。個人サンプラーによる労働環境中の金属類の分析方法 ISO30011 (ICP-MS)⁹⁾ および ISO15202 (ICP-AES)³⁾ は NIOSH の NMAM を引用している。一方、現在日本で標準的に採用されている作業環境ガイドブックの方法は、ロウボリウムエアサンプラーを用い、石英あるいはガラス繊維ろ紙による捕集を前提としており、NMAM の方法とは異なる前処理方法を用いている場合も多くみられる。

本研究では、個人サンプラーを用いた分析方法の検証を行うことから、検討対象とする分析方法の基本として NIOSH の NMAM 第 5 版に記載されている NMAM 7301 および 7302 を選択した (表 1)。NMAM7301 および 7302 はいずれも ICP-AES を対象とした分析方法である。そこで、NMAM の方法をそのまま用いた場合と、酸の影響を軽減するために希釈した場合についての各酸濃度の標準系列試料を調製し、検量線を作成することにより各試料溶液での分析方法の定量下限を求めた。実験全体の流れを図 1 に示す。このうち点線で囲った部分についての模擬的な実験を行って検証した。

1) 検量線試験用の標準溶液の調製

検量線調製用の金属標準液として、次の 8 元素 (Be, Mn, Cd, Cr, V, Co, Ni, Pb) の市販の原子発光分析用の標準溶液 Mn (1000 mg/mL), Be (1000 mg/L), Cd (100 mg/mL), Cr (100 mg/mL), V (1000 mg/mL), Co (100 mg/mL), Ni (100 mg/mL), Pb (10 mg/mL) を用いた。検量線作成には内標準法を用い、内標準として、ICP-MS 分析においては、標準溶液 Li (1000 mg/mL), Ga (1000 mg/mL), In (1000 mg/mL), Bi (10 mg/mL) を、ICP-AES 分析においては、Y (1000 mg/mL) を用いた (以上すべて富士フィルム和光純薬)。標準溶液試料の調製には、硝酸 (HNO₃, 1.38, Ultrapur, 関東化学), 塩酸 (HCl, Ultrapur, 関東化学) を用いた。分析装置検証対象は ICP-AES ならびに ICP-MS であるため、検量線濃度と試料溶液のマトリックスは分析装置の運転条

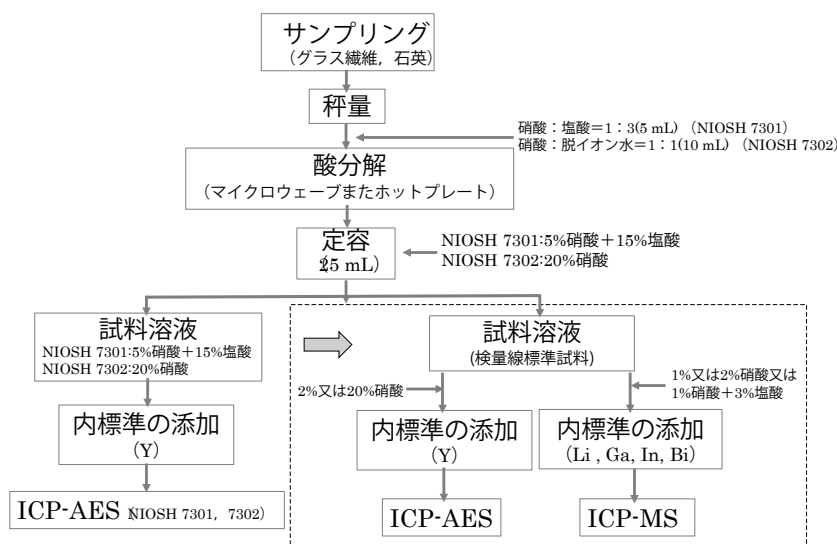


図1 気中金属元素の分析スキームと本研究での実験内容 (点線部分)

件ごとに異なる。このことから、検量線溶液のマトリックスとしては、ICP-AES においては 2%または 20% HNO_3 、ICP-MS においては 1%または 2% HNO_3 または 1% HNO_3 +3% HCl とした。

2) 分析装置での測定

本研究では、ICP-AES 法と、ICP-MS 法について感度の検討を行うこととした。

a) ICP-AES

PerkinElmer 社製の Optima 7300DV を用いた。酸濃度の影響をみるために 2%および 20% HNO_3 濃度の標準試料について検討を行った。

濃度の範囲としては、(0, 100, 300, 1000, 3000, 10000 $\mu\text{g/L}$) とし、標準溶液を調製し、内部標準の Y 溶液 (1000 $\mu\text{g/L}$) を 1000 $\mu\text{g/L}$ となるように加えた。装置条件および分析条件は表 2 の通りである。今回用いた装置は、より高感度が期待できる軸方法の観測と、高濃度の酸の影響を受けにくい直交方向の測定が可能であるため両方の測定を行った。測定波長は、313.107 (Be), 228.802 (Cd), 267.716 (Cr), 290.880 (V), 228.616 (Co), 257.610 (Mn), 231.604 (Ni), 220.353 (Pb) (以上、単位 nm) を選択した。

b) ICP-MS の測定条件

PerkinElmer 社製 NexION 350XX を使用した。NMAM 7301 では王水を使用しているため、塩酸を用いない試料も含め、塩化物などに由来する多原子イオン干渉を除去するためのヘリウム衝突方式 (KED) 分子イオン干渉低減モードと特に分子イオン干渉低減を行わないノーマルモードの 2 つの方法で測定した。NexION 350XX の装置条件を表 3 に示す。

検量線溶液として、1 および 2% HNO_3 溶液で 6 点 (0, 1, 3, 10, 30, 100 $\mu\text{g/L}$) の標準溶液を調製した。

表 2 ICP-AES (Perkin-Elmer Optima 7300DV) の装置条件

補助ガス	Ar 0.20 L/min
プラズマガス流量	Ar 18.00 L/min
光学系	エシエル
プラズマ出力	1500 W
内標準溶液	Y 1000 (オフライン添加, 1000 $\mu\text{g/L}$)
読み取り時間	5~20 s

また、NMAM7301 で分析することを想定し、王水で分解した試料における塩酸の干渉の影響を見るため、1% HNO_3 +3% HCl の酸濃度で 6 濃度 (0, 1, 3, 10, 30, 100 $\mu\text{g/L}$) の標準溶液を調製した。内部標準元素 Li (質量 7) を (Be (質量 9) の測定強度, Ga (質量 69) を Cr (質量 52), V (質量 51), Ni (質量 58) および Co (質量 59) の測定強度, In (質量 115) を Cd (質量 114) の測定強度, Bi (質量 209) を Pb (質量 208) の測定強度を補正するためにそれぞれ 100 $\mu\text{g/L}$ になるように加えた。

3) 吸引試料空気量の計算

これらの標準溶液試料を ICP-MS および ICP-AES により分析を行った後、それぞれの標準溶液試料中のマトリックスにおける各分析方法の検出下限および定量下限を求めた。そして、以上に述べられているそれぞれの標準溶液における分析方法の定量下限および管理濃度を用いて式 (1) によって管理濃度の 10 分の 1 を定量するための必要な吸引空気量 Q (L) およびサンプリング時間を求めて計算した。そこで、 Q の計算に用いる 8 金属

の管理濃度を表 4 に示す。S 値については、表 5 と表 8 に示す本実験で求めた値を用いた。

表 3 ICP-MS NexION 350XX の装置条件
(下線は KED モード時)

ノーマル/KED モード ネブライザ ガス	Ar 1.03 L/min
補助ガス	Ar 1.20 L/min
プラズマガス流量	Ar 18.00 L/min
ディフレクタ電圧	-8.50 V
プラズマ出力	1600 W
検出器アナログステージ電圧	-1784 V
検出器 パルスステージ 電圧	1000 V
ディスクリミネータ	12.00 mV
スレッシュホールド	
<u>KED モード 四重極ロッドオフセッ ト電圧</u>	<u>-13.50 V</u>
<u>KED モード セルロッドオフセッ ト電圧</u>	<u>-12.00 V</u>
<u>KED モード セルエントランス電圧</u>	<u>-4.00 V</u>
<u>KED モード セルエグジット電圧</u>	<u>-32.00 V</u>
<u>KED モード セルガス</u>	<u>He 4.50 mL/min</u>
KED モード RPa	0
KED モード RPq	0.25
<u>KED モード アクシシャルフィー ド電圧</u>	<u>475.00</u>
RF 電圧	200.00 V
スキャンモード	Peak hopping

表 4 Q の計算に用いるそれぞれ管理濃度¹⁾ (mg/m³)

Be	Cd	Co	Cr	Mn	Ni	Pb	V
0.001	0.05	0.02	0.05	0.2	0.1	0.05	0.05

3. 結果と考察

1) ICP-AES による分析方法の検出下限および定量下限

それぞれの金属について、0, 100, 300, 1000, 3000, 10000 µg/L (2%または 20% HNO_3 溶液) の標準系列の溶液についての測定を行った。

まず、検量線の直線性についての確認を行った結果、2% HNO_3 溶液と 20% HNO_3 溶液はどちらも 8 元素において良好な直線性が得られた。

本研究に用いる分析装置 ICP-AES と ICP-MS の測定条件で行った実測値は正規分布であったため、最もよく用いるブランク標準液を 10 回繰り返して測定した標準偏差 (SD) の 3 倍を分析方法の検出下限、標準偏差値の

10 倍 (すなわち検出限界値の 3.3 倍) を分析方法の定量下限として算出した。その結果を表 5 に示す。20% HNO_3 溶液を用いた ICP-AES の軸観測方向による 8 元素の分析方法の定量下限は 16.1~68.1 µg/L、直交観測方向による 8 元素の分析方法の定量下限は 17.8~110 µg/L の範囲であった。2% HNO_3 溶液を用いて ICP-AES の軸観測方向観察によりそれぞれの分析方法の定量下限についての測定を試みたが、分析方法の定量下限は希釈前と同等かむしろ高くなる傾向にあり、希釈は有効とはいえなかった。直交観測方向については、分析方法の定量下限が 1/2 程度まで低くなる傾向が見られたものの、10 倍の希釈に見合う定量性の向上は得られなかった。直交方向観察で分析方法の定量下限が低くなった理由として、溶液の粘度による物理干渉の低減などが考えられるが、軸方向観察でさほど差が無かったことから、プラズマへの試料溶液の導入効率が顕著に高くなったわけではないと考えられる。実際の分析では、 HNO_3 溶液による物理干渉のほか、ICP-AES 分析でよく用いられる代表的な分析線における大量に存在すると妨害を引き起こす恐れのある元素 (分光干渉) にも注意する必要がある。例えば、Ni を分析する場合、231.604 nm を分析線として用いるのがよいが、Fe が存在していると大きな干渉を引き起こすので、代替として 221.647 nm を用いることで正確な分析が可能となる。Cr については、V による妨害があるので、実際の試料分析を行う際に共存元素 V が共存するかを確認する必要がある。さらに、表 6 より、8 金属の添加回収率については、20% HNO_3 を用いた場合で 65.1~140%、2% HNO_3 を用いた場合で 98.1~111% の範囲であった。2% HNO_3 を用いた場合の添加回収率のばらつきは 20% HNO_3 を用いた場合と比べて小さく、より良好な回収率が得られた。以上の HNO_3 溶液のマトリックスおよび観測方向影響についての議論を踏まえると ICP-AES 法では NIOSH マニュアル法の手順に従い、特に希釈を行わない方法が適切であるといえる。また、多くが原子吸光分析用に開発され、最終試料溶液の酸濃度が高い場合が多い作業環境ガイドブック法については、高い酸濃度による試料の粘性などに起因する問題は少ないと考えられる。一方で、ICP-AES では分光干渉など留意する点があるため、実際の分析の前に問題がないか検証をしておくことが重要であると考えられる。

最後に 8 元素の管理濃度の 10 分の 1 を満たすための ICP-AES による必要採気量・捕集時間を表 7 に示す。その結果、20% HNO_3 における定量下限から求めた必要採気量は、ICP-AES の軸方向では 31.9 (Mn) ~4149 (Be) L で、それに対する捕集時間が 16~2075 分であった。また、20% HNO_3 においては、ICP-AES の直交方向による必要採気量は 13.4 (Mn) ~5435 (Be) L で、それに対する捕集時間が 6.67~2717 分であった。2% HNO_3 では、感度の向上があまりなかった上、10 倍希釈を必要とするため、必要捕集時間がほぼ 10 倍になる現実的な捕集時間とはならない。今回の実験結果に関する評価については、NIOSH が NMAM 7301 および

表 5 ICP-AES によるブランク・検出下限・定量下限・検量線

a) 20% HNO_3 溶液における各測定対象元素のブランク・検出下限・定量下限($\mu\text{g/L}$)・検量線						
測定 元素	観測波長 (nm)	ブランク \pm S.D. ($\mu\text{g/L}$)	検出下限 ($\mu\text{g/L}$)	定量下限 ($\mu\text{g/L}$)	検量線	
ICP-AES (Perkin-Elmer Optima7300DV) 軸方向	Be	313.107	9.24 \pm 1.66	4.98	16.6	$y = 7294.3x - 76684, R^2 = 1$
	Cd	228.802	43.9 \pm 1.66	4.97	16.6	$y = 71.977x - 2901.8, R^2 = 0.9997$
	Co	228.616	-5.03 \pm 1.61	4.82	16.1	$y = 65.04x + 270.45, R^2 = 1$
	Cr	267.716	-16.6 \pm 6.26	18.8	62.6	$y = 114.45x + 2239.8, R^2 = 1$
	Mn	257.61	-41.9 \pm 2.55	7.65	25.5	$y = 16.548x + 225.54, R^2 = 1$
	Ni	231.604	3.69 \pm 6.81	20.4	68.1	$y = 13.516x - 27.359, R^2 = 1$
	Pb	220.353	30.0 \pm 1.79	5.36	17.9	$y = 17.972x - 587.58, R^2 = 0.9999$
V	290.88	-15.5 \pm 3.00	9.01	30.0	$y = 241.01x + 10013, R^2 = 1$	
ICP-AES (Perkin-Elmer Optima7300DV) 直交方向	Be	313.107	64.5 \pm 7.25	21.7	72.5	$y = 1242.7x - 77022, R^2 = 0.9995$
	Cd	228.802	35.1 \pm 5.98	17.9	59.8	$y = 10.157x - 343.8, R^2 = 0.9998$
	Co	228.616	-10.9 \pm 6.90	20.7	69.0	$y = 8.6008x + 95.931, R^2 = 1$
	Cr	267.716	-8.55 \pm 11.0	33.1	110	$y = 16.548x + 225.54, R^2 = 1$
	Mn	257.61	-6.14 \pm 8.20	24.6	82.0	$y = 160.15x + 1779.1, R^2 = 1$
	Ni	231.604	20.3 \pm 1.78	5.35	17.8	$y = 95.585x - 2172.7, R^2 = 0.9999$
	Pb	220.353	3.69 \pm 6.07	18.2	60.7	$y = 2.3458x - 14.955, R^2 = 1$
V	290.88	5.52 \pm 7.20	21.6	72.0	$y = 30.513x + 101.48, R^2 = 1$	
b) 2% HNO_3 における各測定対象元素のブランク・検出下限・定量下限($\mu\text{g/L}$)・検量線						
測定 元素	観測波長 (nm)	ブランク \pm S.D. ($\mu\text{g/L}$)	検出下限 ($\mu\text{g/L}$)	定量下限 ($\mu\text{g/L}$)	検量線	
ICP-AES (Perkin-Elmer Optima7300DV) 軸方向	Be	313.107	-40.4 \pm 2.56	7.67	25.6	$y = 7352x + 297498, R^2 = 0.9977$
	Cd	228.802	-17.4 \pm 2.76	8.27	27.6	$y = 73.9x + 1517.2, R^2 = 1$
	Co	228.616	-9.12 \pm 2.45	7.36	24.5	$y = 69.286x + 625.26, R^2 = 1$
	Cr	267.716	-8.1 \pm 3.31	9.9	33.1	$y = 124.94x + 1109.9, R^2 = 1$
	Mn	257.61	-28.6 \pm 2.65	7.94	26.5	$y = 1276.3x + 38960, R^2 = 0.9999$
	Ni	231.604	-12.48 \pm 2.65	7.9	26.5	$y = 102.41x + 1181.9, R^2 = 0.9999$
	Pb	220.353	-5.16 \pm 3.03	9.08	30.3	$y = 19.666x + 85.245, R^2 = 1$
V	290.88	-10.4 \pm 5.19	15.6	51.9	$y = 249.33x + 7836.5, R^2 = 0.9999$	
ICP-AES (Perkin-Elmer Optima7300DV) 直交方向	Be	313.107	-21.9 \pm 4.51	13.5	45.1	$y = 1170.7x + 27655, R^2 = 0.9998$
	Cd	228.802	-10.6 \pm 4.84	14.5	48.4	$y = 10.555x + 117.08, R^2 = 1$
	Co	228.616	-19.9 \pm 4.44	13.3	44.4	$y = 9.2938x + 181.71, R^2 = 1$
	Cr	267.716	-4.08 \pm 5.3	16.0	53.2	$y = 17.43x + 100.68, R^2 = 1$
	Mn	257.61	-9.17 \pm 4.36	13.1	43.6	$y = 172.86x + 1943.3, R^2 = 1$
	Ni	231.604	-22.0 \pm 4.58	13.8	45.8	$y = 14.331x + 327.84, R^2 = 1$
	Pb	220.353	-5.18 \pm 5.33	16.0	53.3	$y = 2.5804x + 8.8202, R^2 = 1$
V	290.88	-7.42 \pm 4.73	14.2	47.3	$y = 31.48x + 491.73, R^2 = 0.9999$	

検出下限：ブランクの標準偏差の3倍。定量下限：ブランクの標準偏差10倍。

下線付きボールド体：結果の変化量が50%以上を超えている。

7302 で行った性能評価の結果から必要採気量と必要捕集時間を計算したものを表 11 に示す。表 7 と表 11 の結果を比較すると、NMAM 7302 における Be の結果のみ今回の結果での必要捕集時間が NIOSH の評価に比べて長くなっているものの、概ね装置や評価方法の細かい違

いによるものだと考えられ、今回の実験結果そのものは概ね妥当なものだと考えられる。

個別の金属についてみれば、管理濃度が極めて低い Be 以外では個人ばく露測定および作業環境測定 of C 測定を個人サンプラーで実施することは可能である。一方短時間の D 測定については、Mn を除き ICP-AES で実施す

るのは難しい。個人ばく露測定では許容濃度の 1/2 をもって対策を行うかどうかを判断するためのアクションレベルと設定する場合が多い。従って、8 時間 (480 分) の捕集で許容濃度の 1/2 まで測定できればよい。一方、作業環境測定では得られた数値を統計処理して評価値を求める関係で、通常は管理濃度の 1/10 の濃度まで測定することが要求され、より分析方法に高い性能が求められることになる。

ることになる。ただし、統計処理によって評価値を求める C 測定と異なり、D 測定では測定値と管理濃度を直接比較するため、もう少し高めの定量下限であっても適用可能なのではないかと考える。仮に管理濃度の 1/2 まで定量可能であればよいのであれば Pb や Cd など個人サンプラーと ICP-AES の組み合わせで D 測定が可能になる。

表 6 ICP-AES による 2%および 20% HNO_3 溶液における添加回収率 (%)

a) 20% HNO_3 溶液における各測定対象元素の添加回収率 (%)						
測定元素	観測波長 (nm)	添加濃度 (100 $\mu\text{g/L}$)	添加濃度 (300 $\mu\text{g/L}$)	添加濃度 (1000 $\mu\text{g/L}$)	添加濃度 (3000 $\mu\text{g/L}$)	
ICP-AES (Perkin-Elmer Optima7300DV) 軸方向	Be	313.107	102	99.2	100	101
	Cd	228.802	128	106	100	96.2
	Co	228.616	94.6	99.8	103	101
	Cr	267.716	83.6	95.9	101	99.0
	Mn	257.61	65.1	93.9	104	104
	Ni	231.604	99.4	100	103	101
	Pb	220.353	119	105	102	98.1
	V	290.88	90.3	99.8	104	103
ICP-AES (Perkin-Elmer Optima7300DV) 直交方向	Be	313.107	140	108	99.4	95.8
	Cd	228.802	126	106	101	97.0
	Co	228.616	90.3	98.5	104	102
	Cr	267.716	88.1	96.3	100	98.8
	Mn	257.61	90.6	98.9	103	102
	Ni	231.604	115	104	102	99.1
	Pb	220.353	103	101	103	101
	V	290.88	103	102	103	101
b) 2% HNO_3 溶液における各測定対象元素の添加回収率 (%)						
測定元素	観測波長 (nm)	添加濃度 (100 $\mu\text{g/L}$)	添加濃度 (300 $\mu\text{g/L}$)	添加濃度 (1000 $\mu\text{g/L}$)	添加濃度 (3000 $\mu\text{g/L}$)	
ICP-AES (Perkin-Elmer Optima7300DV) 軸方向	Be	313.107	99.8	111	99.3	101
	Cd	228.802	102	105	99.9	99.3
	Co	228.616	103	104	99.4	99.3
	Cr	267.716	102	102	99.2	98.5
	Mn	257.61	98.9	104	101	99.2
	Ni	231.604	103	105	99.3	99.4
	Pb	220.353	101	103	100	100
	V	290.88	104	105	99.1	99.5
ICP-AES (Perkin-Elmer Optima7300DV) 直交方向	Be	313.107	105	110	98.4	99.6
	Cd	228.802	102	105	98.8	100
	Co	228.616	101	105	99.7	101
	Cr	267.716	103	102	98.4	100
	Mn	257.61	102	103	99.9	101
	Ni	231.604	101	106	100	101
	Pb	220.353	103	103	99.9	101
	V	290.88	106	106	98.1	101

下線付きボールド体：回収率が低かった試料を示す。

表 7 管理濃度の 10 分の 1 を定量するための必要採気量 (ICP-AES による結果)

a) 20% HNO_3 溶液における必要採集量および採集時間 (実験値)

	測定元素	メスアップ量 (mL)	必要採気量 (L)	捕集時間 (分)
ICP-AES (Perkin-Elmer Optima7300DV) 軸方向	Be	25	4149	2075
	Cd	25	82.9	41
	Co	25	201	100
	Cr	25	313	157
	Mn	25	31.9	16
	Ni	25	170	85
	Pb	25	89.3	45
	V	25	150	75
ICP-AES (Perkin-Elmer Optima7300DV) 直交方向	Be	25	5435	2717
	Cd	25	89.7	45
	Co	25	259	129
	Cr	25	165	83
	Mn	25	30.8	15
	Ni	25	13.4	6.69
	Pb	25	91.1	46
	V	25	108	54

b) 2% HNO_3 における必要採集量および採集時間 (実験値)

	測定元素	メスアップ量 (mL)	必要採気量 (L)	捕集時間 (分)
ICP-AES (Perkin-Elmer Optima7300DV) 軸方向	Be	250	63913	31956
	Cd	250	1378	689
	Co	250	3065	1533
	Cr	250	1654	827
	Mn	250	331	165
	Ni	250	662	331
	Pb	250	1514	757
	V	250	2594	1297
ICP-AES (Perkin-Elmer Optima7300DV) 直交方向	Be	250	33810	16905
	Cd	250	725	363
	Co	250	1665	833
	Cr	250	798	399
	Mn	250	164	81.8
	Ni	250	344	172
	Pb	250	799	400
	V	250	709	354

捕集時間の計算条件：個人サンプラーの採集流量を 2 L/分と仮定する。

2) ICP-MSによる分析方法の検出下限および定量下限

各金属元素の 1%, 2% HNO_3 , および 1% HNO_3 +3% HCl 溶液を調製して測定を行った。それぞれの溶液における分析方法の検出下限・定量下限・検量線を評価した結果を表 8 に示す。

検量線については、1% HNO_3 +3% HCl 溶液を除き、他の溶液で調製した 0, 100, 300, 1000, 3000, 10000 $\mu\text{g/L}$ の 6 段階の溶液において良好な直線性が得られた。

分析方法の検出下限、定量下限の結果については、2% HNO_3 > 1% HNO_3 +3% HCl > 1% HNO_3 の順であった。Ar と酸に含まれる N や Cl の分子イオン干渉を受けやすい V~Co については、KED モードにおいてはノーマルモードより定量下限が低い結果が得られた。1% HNO_3 における分析方法の定量下限は、ノーマルモードが 0.00115~0.561 $\mu\text{g/L}$, KED モードが 0.00793~0.133 $\mu\text{g/L}$ の範囲であった。2% HNO_3 における定量下限は、ノーマルモードが 0.148~1.256 $\mu\text{g/L}$, KED モードが 0.124~0.515 $\mu\text{g/L}$ の範囲であった。1% HNO_3 +3% HCl における定量下限は、ノーマルモードによる結果が 0.0059~61.3 $\mu\text{g/L}$, KED モードによる定量下限は、0.0136~0.388 $\mu\text{g/L}$ であった。

8 種類の金属濃度が 1, 3, 10, 30, 100 $\mu\text{g/L}$ に相当する標準溶液における添加回収率実験については、いずれの溶液でも KED モードの方がノーマルモードより比較的よい回収率が得られた (表 9)。

2% HNO_3 溶液では、金属濃度 1 $\mu\text{g/L}$ 以上のすべての溶液で、Cr を除き KED モードによる回収率は 76.7 (Mn) ~126 (Pb) % の範囲にあり、1 $\mu\text{g/L}$ の定量が可能であった。1% HNO_3 溶液では、Mn を除いて KED モードによる回収率が 97.1 (Cd) ~150 (Mn) % の範囲にあり、1 $\mu\text{g/L}$ までの分析が可能であった。1% HNO_3 +3% HCl 溶液においては、1 $\mu\text{g/L}$ の濃度では回収率がマイナスになり、分析不可能であったが、3 $\mu\text{g/L}$ では、KED モードによる回収率が 62.2 (Be) ~121% (Be) の範囲であり、10 $\mu\text{g/L}$ では非常に良好な回収率を示した。以上のとおり、1% HNO_3 溶液における回収率は、2% HNO_3 および 1% HNO_3 +3% HCl に比べると比較的高めに出る結果が見られた。これは、塩酸由来の多原子干渉の影響が KED モードでも十分に除去できていない可能性が考えられた。今回の結果から、ICP-MS を使用する場合においても適切な希釈を行えば、NMAM 7301, 7302 のいずれの方法を用いて分析が可能である。ただし、 HNO_3 のみの条件で溶解が十分に行えるのであれば、 HCl を使用しない方法を選択する方が望ましい。分子イオン干渉が問題となる金属では、装置が持つ分子イオン干渉低減機能を積極的に活用すべきである。

各元素において、気中濃度が管理濃度の 10 分の 1 である試料を ICP-MS で定量するための必要採気量・採集時間の計算結果を表 10 に示す。NIOSH が ICP-AES で評価した必要採気量・採集時間 (表 11) と比べて、ICP-MS で評価した場合では希釈プロセスを加えたにもかかわらず、いずれの溶液でも定量下限から求めた必要

採気量は少なく、捕集時間は短かった。ICP-MS は ICP-AES より干渉の問題は大きいものの、労働環境中で採取した気中金属粒子のフィルター分解試料において、測定の干渉として考えられるものとして最大のものは分解時に使用する HNO_3 および HCl であり、その他の無機塩や有機物が少ないと予想される、高感度分析法である ICP-MS の使用があると考えられる。

2% HNO_3 溶液における定量下限から求めた必要採気量については、KED モードが 0.56 (Mn) ~162 (Be) L で、相当する必要捕集時間は 0.28~81 分であった。1% HNO_3 では、KED モードによる必要採気量は 0.14 (Mn) ~15.1 (Be) L で、それに対する捕集時間が 0.07~7.53 分であった。1% HNO_3 +3% HCl については、KED モードによる必要採気量は 0.05 (Mn) ~17.1 (Be) L で、それに対する必要捕集時間が 0.03~8.57 分であった。

以上の結果より、ICP-MS は十分測定可能な感度を有しており、個人ばく露測定、個人サンプラーを用いた作業環境測定 (C 測定, D 測定) について、NIOSH の NMAM7301/7302 に希釈プロセスを加えた分析方法で各金属類の測定が可能であるという結果が得られた。

また、1% HNO_3 に希釈した後の溶液において、1 $\mu\text{g/L}$ の添加回収率が良好であることから、労働環境における気中金属粒子また個人ばく露を評価する際には捕集量を下げるために NMAM の方法のうち、王水を用いる 7301 を基本とするのではなく、硝酸—マイクロウェーブ分解での NMAM 7302 をベースとし、酸濃度を 1% HNO_3 に希釈する方法が望ましい。ただし、硝酸だけでは分解が不十分となる金属も存在する。一例をあげれば、Mn はガイドブック法では硝酸—塩酸に加え過酸化水素の併用を行っていることから、十分な酸化力をもつ分解系を採用する必要があることが示唆される。また、フィルターの分解も考慮した高濃度の酸分解試薬が必要となる場合もある点についても注意を要する。

以上の ICP-AES と ICP-MS による実験結果から、同じ水溶液試料を対象としていても、ICP-AES と ICP-MS では最適な試料酸濃度が異なることから、分析方法に合わせた前処理手順の小変更が必要になることが確認された。より低濃度の定量、あるいは短時間サンプリングが要求される際にはこれらの検討が必要である。原子吸光分析に開発された前処理をそのまま ICP-AES や ICP-MS に適用している例も多いと考えられるが、特に ICP-MS に適用可能かどうかについては、再検証が必要であると考えられる。

表 8 ICP-MS によるブランク・分析方法の検出下限・定量下限・検量線

a) 2% HNO_3 溶液における各測定対象元素のブランク・分析方法の検出下限・定量下限 ($\mu\text{g/L}$)・検量線

測定元素	ブランク \pm S.D. ($\mu\text{g/L}$)	検出下限 ($\mu\text{g/L}$)	定量下限 ($\mu\text{g/L}$)	検量線	
Perkin-Elmer Nexion350XX (ノーマルモード)	Be	-3.30 ± 0.0167	0.0500	0.167	$y = 3855.8x + 12774, R^2 = 0.9852$
	Cd	-1.58 ± 0.0375	0.112	0.375	$y = 29796x + 49542, R^2 = 0.9971$
	Co	-1.04 ± 0.126	0.377	1.256	$y = 18877x + 60862, R^2 = 0.996$
	Cr	-2.25 ± 0.0265	0.0796	0.265	$y = 28594x + 73116, R^2 = 0.993$
	Mn	-4.05 ± 0.0271	0.0813	0.271	$y = 10489x + 28476, R^2 = 0.983$
	Ni	-3.52 ± 0.0284	0.085	0.284	$y = 19221x + 68127, R^2 = 0.9843$
	Pb	-4.13 ± 0.0148	0.0444	0.148	$y = 12731x + 52627, R^2 = 0.9785$
	V	-2.32 ± 0.0170	0.0511	0.170	$y = 34091x + 79979, R^2 = 0.9939$
Perkin-Elmer Nexion350XX (KED モード)	Be	-1.41 ± 0.0216	0.0648	0.216	$y = 100.19x + 142.86, R^2 = 0.998$
	Cd	-1.38 ± 0.0135	0.0406	0.135	$y = 1709.6x + 2384.3, R^2 = 0.9981$
	Co	-0.50 ± 0.0515	0.155	0.515	$y = 2929.2x + 2116.7, R^2 = 0.999$
	Cr	-1.36 ± 0.0171	0.0513	0.171	$y = 2929.2x + 2116.7, R^2 = 0.999$
	Mn	-1.28 ± 0.0150	0.0451	0.150	$y = 3873.7x + 5573.9, R^2 = 0.9981$
	Ni	-1.41 ± 0.0152	0.0455	0.152	$y = 5879.8x + 8346, R^2 = 0.998$
	Pb	-1.99 ± 0.0124	0.0372	0.124	$y = 1863.8x + 3724.1, R^2 = 0.9962$
	V	-2.07 ± 0.0132	0.0396	0.132	$y = 14119x + 29713, R^2 = 0.9959$

b) 1% HNO_3 溶液における各測定対象元素のブランク・分析方法の検出下限・定量下限 ($\mu\text{g/L}$)・検量線

測定元素	ブランク \pm S.D. ($\mu\text{g/L}$)	検出下限 ($\mu\text{g/L}$)	定量下限 ($\mu\text{g/L}$)	検量線	
Perkin-Elmer Nexion350XX (ノーマルモード)	Be	-0.15 ± 0.000253	0.000758	0.00253	$y = 6102.3x + 950.2, R^2 = 0.9997$
	V	0.11 ± 0.0292	0.0877	0.292	$y = 44533x - 2691.6, R^2 = 0.9994$
	Cr	0.03 ± 0.0145	0.0434	0.145	$y = 31244x + 17644, R^2 = 0.9995$
	Mn	-0.41 ± 0.0561	0.168	0.561	$y = 41572x + 26913, R^2 = 0.9996$
	Ni	-1.09 ± 0.00808	0.0243	0.0808	$y = 15589x + 7368.3, R^2 = 0.9986$
	Co	-0.20 ± 0.000255	0.000765	0.00255	$y = 32111x + 6336.4, R^2 = 0.9996$
	Cd	-1.16 ± 0.000115	0.000344	0.00115	$y = 18032x + 20981, R^2 = 0.9985$
	Pb	1.70 ± 0.0291	0.0874	0.291	$y = 48388x + 10413, R^2 = 0.9996$
Perkin-Elmer Nexion350XX (KED モード)	Be	-0.47 ± 0.00100	0.00301	0.0100	$y = 125.56x + 58.614, R^2 = 0.9992$
	V	-0.90 ± 0.00084	0.00251	0.00835	$y = 2160x + 1944.4, R^2 = 0.9985$
	Cr	-0.67 ± 0.00873	0.0262	0.0873	$y = 2929.2x + 2116.7, R^2 = 0.999$
	Mn	-0.95 ± 0.00413	0.0124	0.0413	$y = 1396.6x + 1398, R^2 = 0.9987$
	Ni	-0.88 ± 0.00216	0.00647	0.0216	$y = 4809.5x + 4472.3, R^2 = 0.9985$
	Co	-1.04 ± 0.000964	0.00289	0.00964	$y = 7239.1x + 7517, R^2 = 0.9981$
	Cd	-1.17 ± 0.000793	0.00238	0.00793	$y = 2274.7x + 2655.2, R^2 = 0.9977$
	Pb	-1.14 ± 0.0133	0.0399	0.133	$y = 17368x + 25558, R^2 = 0.9968$

表 8 続き

c) 1% HNO_3 +3% HCl 溶液における各測定対象元素のブランク・分析方法の検出下限・定量下限 ($\mu\text{g/L}$) ・検量線

	測定 元素	ブランク \pm S.D. ($\mu\text{g/L}$)	検出下限 ($\mu\text{g/L}$)	定量下限値 ($\mu\text{g/L}$)	検量線
Perkin-Elmer Nexion350XX (ノーマルモード)	Be	-2.14 \pm 0.0010	0.00297	0.0099	$y = 4555.1x + 9786.6, R^2 = 0.9941$
	V	-0.03 \pm 6.13	18.4	61.3	$y = 17850x + 3E+06, R^2 = 0.9949$
	Cr	-1.83 \pm 0.199	0.597	1.99	$y = 14279x + 159327, R^2 = 0.9951$
	Mn	-1.19 \pm 0.00232	0.00695	0.0232	$y = 21772x + 31060, R^2 = 0.9983$
	Ni	-1.90 \pm 0.0178	0.0535	0.178	$y = 7925x + 8731.6, R^2 = 0.9948$
	Co	-1.89 \pm 0.000586	0.00176	0.0059	$y = 14428x + 27358, R^2 = 0.9953$
	Cd	-2.05 \pm 0.00115	0.00344	0.0115	$y = 10548x + 21628, R^2 = 0.9943$
	Pb	-0.69 \pm 0.00231	0.0069	0.0231	$y = 26570x + 19279, R^2 = 0.9995$
Perkin-Elmer Nexion350XX (KED モード)	Be	-2.10 \pm 0.00457	0.0137	0.0457	$y = 86.938x + 183.25, R^2 = 0.9935$
	V	-1.78 \pm 0.0388	0.116	0.388	$y = 755.98x + 2451.6, R^2 = 0.9956$
	Cr	-1.79 \pm 0.0250	0.0751	0.250	$y = 1043.2x + 2079.9, R^2 = 0.9954$
	Mn	-1.58 \pm 0.0198	0.0593	0.198	$y = 452.96x + 772.62, R^2 = 0.9965$
	Ni	-1.67 \pm 0.00857	0.0257	0.0857	$y = 1840.4x + 3326.2, R^2 = 0.996$
	Co	-1.65 \pm 0.00136	0.00407	0.0136	$y = 2709.6x + 4484.3, R^2 = 0.9963$
	Cd	-1.89 \pm 0.00178	0.00534	0.0178	$y = 1004.2x + 1903.8, R^2 = 0.9951$
	Pb	-1.92 \pm 0.00722	0.0217	0.0722	$y = 10346x + 20153, R^2 = 0.9951$

検出下限：ブランクの標準偏差の 3 倍. 定量下限：ブランクの標準偏差 10 倍.

表9 ICP-MSによる1, 2% HNO_3 , 1% HNO_3 +3% HCl における添加回収率 (%)

a) 2% HNO_3 溶液における添加回収率 (%)						
	測定元素	添加濃度 (1 $\mu\text{g/L}$)	添加濃度 (3 $\mu\text{g/L}$)	添加濃度 (10 $\mu\text{g/L}$)	添加濃度 (30 $\mu\text{g/L}$)	添加濃度 (100 $\mu\text{g/L}$)
Perkin-Elmer Nexion350XX (ノーマルモード)	Be	113	113	114	102	102
	V	107	94.7	92.2	82.7	103
	Cr	<u>171</u>	125	106	91.8	102
	Mn	101	100	101	89.1	102
	Ni	<u>39.6</u>	86.8	104	97.5	101
	Co	106	108	109	98.4	102
	Cd	108	109	110	100	100
	Pb	96.1	93.7	95.7	85.4	101
Perkin-Elmer Nexion350XX (KEDモード)	Be	115	78.4	86.1	82.1	96.1
	V	116	82.0	88.1	80.6	98.3
	Cr	120	64.7	69.3	65.5	78.7
	Mn	113	79.8	84.1	76.7	93.0
	Ni	113	80.9	89.5	82.7	98.3
	Co	112	85.4	89.6	82.4	99.2
	Cd	111	103	108	96.7	107
	Pb	110	120	126	112	125
b) 1% HNO_3 溶液における添加回収率 (%)						
	測定元素	添加濃度 (1 $\mu\text{g/L}$)	添加濃度 (3 $\mu\text{g/L}$)	添加濃度 (10 $\mu\text{g/L}$)	添加濃度 (30 $\mu\text{g/L}$)	添加濃度 (100 $\mu\text{g/L}$)
Perkin-Elmer Nexion350XX (ノーマルモード)	Be	133	126	121	121	97.9
	V	<u>153</u>	118	108	110	98.5
	Cr	<u>2.3</u>	<u>4.29</u>	<u>11.3</u>	<u>34.5</u>	98.3
	Mn	<u>1.73</u>	<u>4.01</u>	<u>11.8</u>	<u>35.7</u>	99.2
	Ni	<u>0.34</u>	<u>3.10</u>	<u>11.9</u>	<u>37.3</u>	97.7
	Co	<u>1.28</u>	<u>3.62</u>	<u>11.2</u>	<u>34.3</u>	98.8
	Cd	<u>1.38</u>	<u>3.92</u>	<u>12.2</u>	<u>37.1</u>	97.5
	Pb	<u>1.27</u>	<u>3.61</u>	<u>11.1</u>	<u>33.9</u>	100
Perkin-Elmer Nexion350XX (KEDモード)	Be	124	118	130	135	97.6
	V	135	129	118	121	97.2
	Cr	150	135	116	118	97.2
	Mn	<u>179</u>	145	121	122	97.6
	Ni	144	134	118	122	98.2
	Co	143	133	120	123	100
	Cd	137	132	121	123	97.1
	Pb	142	133	121	121	97.6

下線付きボールド体：回収率が悪かった試料を示す。

表 9 続き

c) 1% HNO_3 +3%HCl 溶液における添加回収率 (%)

測定元素	添加濃度 (1 $\mu\text{g/L}$)	添加濃度 (3 $\mu\text{g/L}$)	添加濃度 (10 $\mu\text{g/L}$)	添加濃度 (30 $\mu\text{g/L}$)	添加濃度 (100 $\mu\text{g/L}$)	
Perkin-Elmer Nexion350XX (ノーマルモード)	Be	-74.3	61.1	108	120	99.3
	V	-57.1	-99.5	-99.5	130	103
	Cr	-60.2	61.9	104	119	98.4
	Mn	3.37	81.6	105	113	103
	Ni	-62.9	66.6	108	121	98.8
	Co	-52.0	69.4	107	120	97.7
	Cd	-66.3	65.3	108	120	97.5
	Pb	48.1	91.9	103	107	99.4
	Perkin-Elmer Nexion350XX (KED モード)	Be	-62.1	62.2	109	121
V		-59.2	65.1	106	119	99.0
Cr		-38.6	69.4	106	118	99.7
Mn		-24.6	73.5	106	119	99.7
Ni		-38.9	70.6	109	118	98.9
Co		-28.3	73.9	109	120	99.8
Cd		-48.1	69.5	109	121	99.7
Pb		-54.7	66.9	107	119	97.9

下線付きボールド体：回収率が悪かった試料を示す。

表 10 管理濃度の 10 分の 1 を満たすための必要採気量・捕集時間 (ICP-MS による結果)

a) 2% HNO_3 溶液における必要採集量・捕集時間				
本研究	測定元素	メスアップ量 (mL)	必要採気量 (L)	捕集時間 (分)
Perkin-Elmer Nexion350XX (ノーマルモード)	Be	250	208	104
	Cd	250	18.7	9.37
	Co	250	157	78.5
	Cr	250	13.3	6.63
	Mn	250	3.39	1.69
	Ni	250	7.11	3.55
	Pb	250	7.40	3.70
	V	250	8.51	4.25
Perkin-Elmer Nexion350XX (KED モード)	Be	250	162	81.0
	Cd	250	2.03	1.01
	Co	250	19.3	9.70
	Cr	250	2.57	1.28
	Mn	250	0.56	0.28
	Ni	250	1.14	0.57
	Pb	250	1.86	0.93
	V	250	1.98	0.99
b) 1% HNO_3 溶液における必要採集量・捕集時間				
本研究	測定元素	メスアップ量 (mL)	必要採気量 (L)	捕集時間 (分)
Perkin-Elmer Nexion350XX (ノーマルモード)	Be	500	6.32	3.16
	Cd	500	29.2	14.6
	Co	500	36.1	18.1
	Cr	500	56.1	28.0
	Mn	500	2.02	1.01
	Ni	500	0.13	0.06
	Pb	500	0.11	0.06
	V	500	29.1	14.6
Perkin-Elmer Nexion350XX (KED モード)	Be	500	7.53	3.77
	Cd	500	0.25	0.13
	Co	500	6.55	3.27
	Cr	500	1.24	0.62
	Mn	500	0.16	0.08
	Ni	500	0.14	0.07
	Pb	500	0.24	0.12
	V	500	3.99	2.00
c) 1% HNO_3 +3% HCl 溶液における必要採集量・捕集時間				
本研究	測定元素	メスアップ量 (mL)	必要採気量 (L)	捕集時間 (分)
Perkin-Elmer Nexion350XX (ノーマルモード)	Be	125	6.19	3.09
	Cd	125	1532	766
	Co	125	124	62.2
	Cr	125	0.58	0.29
	Mn	125	1.12	0.56
	Ni	125	0.07	0.04
	Pb	125	0.29	0.14
	V	125	0.58	0.29
Perkin-Elmer Nexion350XX (KED モード)	Be	125	8.57	4.29
	Cd	125	2.91	1.45
	Co	125	4.69	2.35
	Cr	125	1.48	0.74
	Mn	125	0.16	0.08
	Ni	125	0.05	0.03
	Pb	125	0.13	0.07
	V	125	0.54	0.27

捕集時間(分)の計算条件：個人サンプラーの採集流量を 2 L/分と仮定する。

表 11 NIOSH マニュアルに標記されている分析方法の定量下限・管理濃度の 10 分の 1 を満たすための必要採気量・捕集時間
(NIOSH マニュアルに標記されている定量化権からの計算結果)

NMAM No.	測定 元素	メスアップ量 (mL)	Lower level ($\mu\text{g}/25\text{ mL}$) *	定量下限	必要採気量 (L)	捕集時間 (分)
				($\mu\text{g}/\text{L}$) ($=40*\text{Lower level}$)		
NIOSH NMAM 7302	Be	25	0.076	3.04	760	380
	Cd	25	1.50	60.0	300	150
	Co	25	3.75	150	1875	938
	Cr	25	3.75	150	750	375
	Mn	25	0.752	30.1	37.6	19
	Ni	25	2.25	90.0	225	113
	Pb	25	7.50	300	1500	750
	V	25	0.752	30.1	150	75
NIOSH NMAM 7301	Be	25	1.29	51.6	12900	6450
	Cd	25	3.21	128	642	321
	Co	25	1.29	51.6	645	323
	Cr	25	1.29	51.6	258	129
	Mn	25	1.29	51.6	64.5	32
	Ni	25	1.29	51.6	129	65
	Pb	25	1.29	51.6	258	129
	V	25	6.40	256	1280	640

捕集時間の計算条件：個人サンプラーの採集流量を 2 L/分と仮定する。

* : NMAM NIOSH7301 と 7302 マニュアルの table 3 のデータを示す。

4. まとめ

本研究では、労働環境における低濃度金属粒子を測定するため、ICP-AES法およびICP-MS法についての最適な運転条件、それに伴う気中金属粒子の捕集方法（捕集量と捕集時間）を検量線方法で検討した。

NMAM7302に準じた前処理方法で調製した試料溶液は、ICP-AESでは希釈を行っても分析方法の定量下限の改善は顕著には見られず、NMAMの方法そのままを実施する方が低濃度まで測定可能である。個人用サンプラーではICP-AESによる作業環境測定が難しい金属元素が多くある事が確認できた。ただし、管理濃度が極めて低いBe以外では個人ばく露測定および作業環境測定のC測定を個人サンプラーで実施することは可能である。一方短時間のD測定については、Mnを除きICP-AESで実施するのは難しいが、仮に管理濃度の1/2まで定量可能であればPbやCdなどについても個人サンプラーとICP-AESの組み合わせでD測定が可能になる。

一方、ICP-MSにおいて、分子イオン干渉を取り除くHe衝突モードで検討した結果、ICP-AESに比べ、感度は100倍程度高く、酸マトリックスの影響を除くために1% HNO_3 となるように希釈した溶液においても、管理濃度の10分の1に相当する、低濃度の測定が可能であった。ICP-MSのHe衝突モードを用いた必要採気量・採集時間は、1% HNO_3 +3% HCl \approx 1% HNO_3 < 2% HNO_3 という順であった。ICP-MSでは、装置の性能を引き出すために試料溶液を希釈した場合においても、NIOSHが示すICP-AESにおける測定結果より必要採気量が少なくすむという結果が得られた。今後許容濃度や管理濃度がさらに低くなることも予想され、そのような場合においてはICP-AESでは対応不可能となることから、積極的にICP-MSの使用を検討する必要がある。今回の実験において参考としたNIOSHのNMAM7301/7302はいずれもICP-AES分析の前処理法として開発された方法であるが、その方法をICP-MS用の前処理としてそのまま適用するよりも、適切な希釈を行う方が結果的に低濃度まで測定できる可能性が高いことから、各種の干渉も考慮し、十分に希釈した溶液での分析が適切だと考えられる。

参考文献

- 1) 厚生労働省、作業環境測定基準等の一部を改正する告示（令和2年1月27日厚生労働省告示第18号）
- 2) ACGIH TLV（会員以外は有償で購入する必要がある）2018版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（第5版）2010
- 3) ISO (International Organization for Standardization): ISO 15202-2. Workplace air -- Determination of metals and metalloids in airborne particulate matter by inductively coupled plasma atomic emission

- spectrometry -- Part 2: Sample preparation, 2th edition 2012-02. <https://www.iso.org/standard/51316.html>
- 4) OSHA (Occupational Safety and Health Administration): Method ID-121. Metal & Metalloid Particulates in Workplace Atmospheres (Atomic Absorption), Revised February 2002. <https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/inorganic/id121/id121.pdf>
- 5) National Institute for Occupational Safety and Health(NIOSH): MNAM 7301. Elements by ICP (aqua regia ashing) 4th edition. Issue 1, dated 15 March 2003, 2-8. <https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003154/pdfs/7301.pdf>
- 6) National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH): NMAM 7302. Elements by ICP (Microwave Digestion), 4th edition 2014. <https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/7302.pdf>
- 7) National Institute for Occupational Safety and Health(NIOSH): NMAM 7304. Elements by ICP (Microwave Digestion), 4th edition 2014. <https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/7304.pdf>
- 8) National Institute for Occupational Safety and Health(NIOSH): NMAM 7303. Elements by ICP (Microwave Digestion), 4th edition 2003. https://www.researchgate.net/publication/283124787_Neopterin_A_candidate_biomarker_for_the_early_assessment_of_toxicity_of_aluminum_among_bauxite_dust_exposed_mine_workers/fulltext/59829760458515a60df80745/Neopterin-A-candidate-biomarker-for-the-early-assessment-of-toxicity-of-aluminum-among-bauxite-dust-exposed-mine-workers.pdf
- 9) ISO (International Organization for Standardization): ISO 30011:2010. Workplace air Determination of metals and metalloids in airborne particulate matter by inductively coupled plasma mass spectrometry. Published 2010. <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:30011:ed-1:v1:en>
- 10) 韓書平, 鷹屋光俊. 模擬汗へのマンガン化合物溶解評価—誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS) および誘導結合プラズマ発光分析法(ICP-AES) による模擬汗中のマンガンの定量—(2020), 労働安全衛生研究(投稿受理済)
- 11) 日本産業衛生学会. 許容濃度などの勧告 (2019年度). 2019 ; 61 : 170-202. [doi. sanei.or.jp/images/contents/309/kyoyou.pdf](https://doi.org/10.2486/oshima.61.170)