

作業環境測定-金属系物質の測定手法の習得

○河内哲史^{A)}、松浪有高^{A)}、後藤光裕^{A)}、木村麻衣^{A)}、舟橋 朋^{A)}、
都築賢太郎^{B)}、神野貴昭^{B)}

^{A)} 環境安全技術支援室 安全衛生技術グループ

^{B)} 分析・物質技術支援室 表面分析・形態観察技術グループ

1 はじめに

近年、印刷業界で当時未規制であった化学物質が原因と推定される胆管がんの患者が発生したため、特定化学物質障害予防規則（以下、特化則とする）の規制対象物質が新たに追加された^[1]。日本の法改正の動きを見てみると、未規制であった化学物質により健康障害が発生した事例を受けて、後追いで該当物質が規制対象となっている。そして、平成 28 年度より化学物質におけるリスクアセスメントが義務化され^[2]、使用前に健康障害から身を守るための、より一層の化学物質の適正管理が求められるようになった。名古屋大学では、国立大学法人化した平成 16 年以降、有機溶剤・特定化学物質を使用している実験室で有機溶剤中毒予防規則・特化則に沿った作業環境測定を行うこととしており、工学研究科・工学部環境安全管理室では、学部内で有機溶剤・特定化学物質を使用している実験室を対象に自前測定を実施している。しかしながら、試薬の使用頻度の低さなどから、金属系の作業環境測定については測定できる環境が整っていなかった。今回、金属系の作業環境測定についての研修を行ったので報告する。金属系の作業環境測定の取り掛かりとして、マンガンおよびその化合物について、作業環境測定法等で指定されている方法である吸光光度分析法および原子吸光分析法での測定手法の習得を行った。標準試料の調製、検量線の作成、サンプルの前処理および測定を行い、吸光光度分析法、原子吸光分析法の両方法ともに管理濃度 1/10 以下まで測定できることを確認することを目的とした。

2 測定方法

2.1 測定金属の選定

作業環境測定の調査票を精査し、本学にある分析装置を用いて測定できることを考慮し、測定依頼の可能性が高いマンガン測定をすることとした。労働安全衛生法等の法令に基づき、マンガンは特定化学物質 管理第 2 類物質に分類されており、2018 年 12 月 20 日時点でのマンガンおよびその化合物（塩基性酸化マンガンを除く）の管理濃度は 0.2 mg/m^3 である。マンガンを取り扱う屋内作業場は、法令で定められた作業環境測定を行うべき作業場に該当するため、6 か月に 1 度の有資格者による作業環境測定を行うことが義務付けられている。

2.2 測定装置

マンガンの測定においては、作業環境測定ガイドブック 4 金属類^[3]に沿って、吸光光度分析法と原子吸光分析法の 2 つの方法で分析を試みた。吸光光度分析法では、当室にある紫外可視分光光度計（日本分光製、V-550）を使用した（図 1）。この機器はダブルビーム方式の測定方法を採用しており、対照試料とブランク



図 1. 紫外可視分光光度計（左）と原子吸光光度計（右）

による測定値の揺らぎを少なくすることができる。今回の測定では検量線の濃度 0 の試料を対照試料とした。原子吸光分析法では、本学の化学測定機器室にある偏光ゼーマン方式の原子吸光光度計 (HITACHI 製、Z-5710) を使用した (図 1)。ゼーマン効果を用いた補正方法を採用しており、磁場に平行な偏光特性を有する輝線の線分が吸収を示し、磁場に直角に偏光した輝線の成分は吸収を示さない、といった特性を利用している^[3]。

2.3 試料の採取

本研修で測定する試料として、過マンガン酸カリウムを少量量り取り、メノウ乳鉢に移し替えてすり潰すという作業の近くでサンプリングを行った試料を用意した。ローボリウムエアサンプラー (GLサイエンス製、SP208LV-30L)、グラスファイバーフィルター (SIBATA 製、AP-2005500、 ϕ 55 mm) を用いて、30 L/min の流量、総吸引量 1050 L の条件でろ過捕集を行った (図 2)。なお、それぞれ同ロットの別のフィルターを使用したため、サンプル名を、吸光光度分析法では 1、原子吸光分析法では 1' とした。

サンプリングの仕方

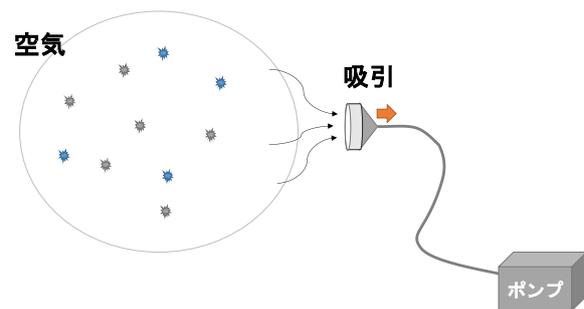


図 2. サンプリングの模擬図

2.4 吸光光度分析法の前処理と測定操作

サンプル 1 を酸で溶かし、緩衝液を加えた後ろ過を行い、ろ液の pH を調整し、精製水で 100 mL に定容した。15 mL を分取し、ホルムアルドキシム法で発色するために発色試薬等を計 2.5 mL 加え測定試料とした。調製した試料を紫外可視分光光度計で、波長 450 nm の吸光度を測定した。

2.5 原子吸光分析法の前処理と測定操作

サンプル 1' を酸で溶かし、過酸化水素水を加え、吸引ろ過し、1% 硝酸で 100 mL に定容した。更に、100 倍希釈したものを測定試料とした。調製した試料を原子吸光光度計で、波長 279.6 nm の吸光度を測定した。各濃度において繰り返し 5 回測定を行った。

3 測定結果と考察

吸光光度分析法、原子吸光分析法から、それぞれ得られた検量線を示す（図 3、図 4）。吸光光度分析法の定量下限値は、吸光度 0.03 に相当する最終液濃度である^[3]。検量線（図 3）から吸光度 0.03 に相当する試料液濃度を算出し、以下の（1）式を利用し、気中濃度を求めたところ、吸光光度分析法の定量下限値に対応する気中濃度は 0.0162 mg/m³であった。

$$C_{吸} = a \times c_{吸} \times 100/15 \div Q \quad (\text{式 1})$$

a : 最終試料液量 (mL)

$C_{吸}$: 気中濃度 (mg/m³)

$c_{吸}$: 最終液濃度 (μg/mL)

Q : 総吸引量 (L)

原子吸光分析法の定量下限値には、ブランク試験用の溶液から求めた標準偏差 (σ) の 10 倍 (10σ) を算出の際に用いた。得られた標準偏差の 10 倍 (10σ) を用いて、以下の式 (2) を利用し、気中濃度を求めたところ、原子吸光分析法の定量下限値に対応する気中濃度は 0.00532 mg/m³であった。

$$C_{原} = a_{原} \times c_{原} \times \alpha \div Q \quad (\text{式 2})$$

$a_{原}$: 最終試料液量 (L)

$C_{原}$: 気中濃度 (mg/m³)

$c_{原}$: 最終液濃度 (μg/L)

α : 希釈倍率

Q : 総吸引量 (L)

今回、定量下限値に対応する気中濃度は、両分析方法ともに管理濃度の 1/10 を下回る結果となった。原子吸光分析法については、装置の検出範囲に合わせて試料溶液を 100 倍希釈したことを考慮した定量下限値であるため、希釈率を低めた場合は、気中濃度が低い場合でも検出、定量が可能であると考え。また、サンプリングの条件、各種前処理等の条件を考慮し、算出されたサンプル 1 及び 1' の平均吸光度と気中濃度は、表のとおりであった（表 1）。

4 まとめ

本学の事情を勘案し、今回はマンガンの測定を行うこととし、吸光光度分析法、原子吸光分析法の両方法でマンガンの測定方法を習得できた。また、両方法とも定量下限値が管理濃度の 1/10 を下回り、管理濃度の 1/10 が測定できることを確認できた。厚労省の平成 30 年度化学物質による労働者の健康障害防止措置に係る検討会でマンガンの管理濃度を下げる検討が行われている^[4]ことから、今後、管理濃度が下がった場合にも測定に対応できる原子吸光分析法の方がより望ましい測定方法であると考えている。今後は精度を上げる訓練を行い、実測に備える所存である。

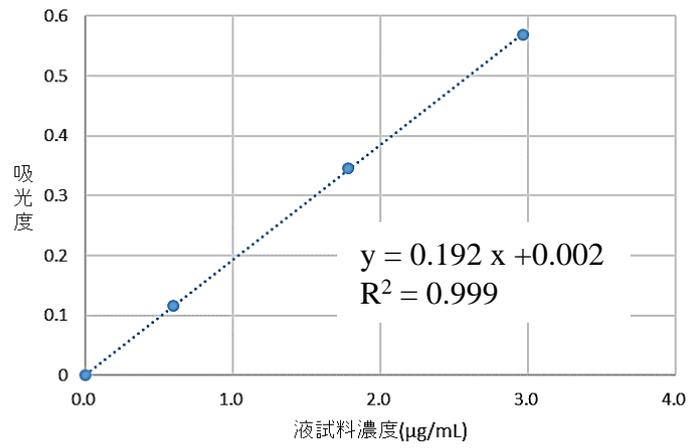


図 3. 吸光光度分析法から得られた検量線

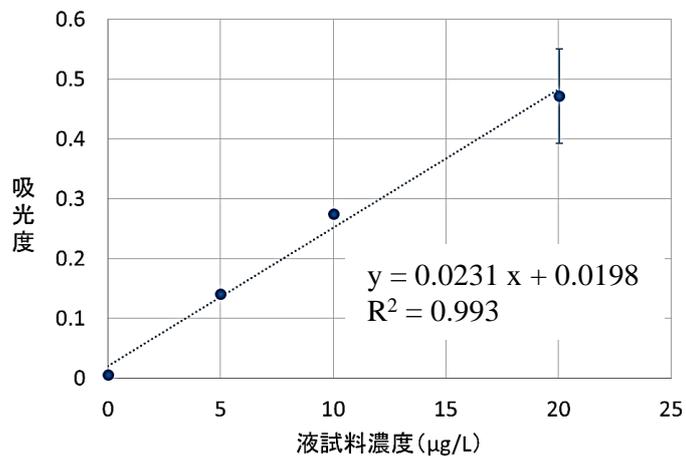


図 4. 原子吸光分析法から得られた検量線

表 1. 各サンプルの吸光度と対応する気中濃度

サンプル名	(平均) 吸光度	mg/m ³
1	0.294	0.169
1'	0.479	0.189

5 謝辞

本稿は、平成 30 年度名古屋大学工学研究科・工学部技術部技術研修の成果をまとめたものです。本研修の機会を与えて頂きました、工学研究科・工学部技術部の皆様に深く感謝申し上げます。また、研修実施において機器の操作や技術指導等、ご尽力賜りました名古屋大学物質科学国際研究センター 尾山技術職員、工学研究科・工学部技術部の日影技術職員にも深く感謝申し上げます。

参考文献

- [1] 厚生労働省, “「印刷事業場で発生した胆管がんの業務上外に関する検討会」の報告書及び今後の対応について”, 厚生労働省ホームページ (<https://www.mhlw.go.jp/stf/houdou/2r9852000002x6at.html>)
- [2] 厚生労働省, “労働安全衛生法の改正について（ラベル・リスクアセスメント関係）”, 厚生労働省ホームページ (<https://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/0000094015.html>)
- [3] 公益社団法人 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 版第 5 刷, 2016
- [4] 厚生労働省, “平成 30 年度化学物質による労働者の健康障害防止措置に係る検討会”, 厚生労働省ホームページ (https://www.mhlw.go.jp/stf/newpage_01494.html)