

作業環境測定のマング分析手法の比較と導入検討

舟橋 朋

環境安全技術支援室 安全衛生技術グループ

概要

労働安全衛生法に基づき、工・環境安全管理室では工学部・工学研究科内の作業環境測定を自前で行っている。昨年度の系研修では、作業環境測定調査票にて測定依頼のあるマンガンに関して、吸光光度分析法と原子吸光分析法（電気加熱原子化法）を用いた作業環境測定の測定手法の習得を行った。厚生労働省の「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」^[1]にてマンガンの管理濃度を下げる検討が行われたように、今後は現在よりも低い濃度での分析や高い測定精度が求められると考えた。そこで、本研修では前述の2つの手法に加えて、測定精度が高く近年分析法として一般的に用いられている誘導結合プラズマ原子発光分析法（Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy:ICP-AES。以後 ICP-AES とする）を用いた手法の3つに関して測定手法の比較を行った。得た結果を基に、測定依頼のあったマンガンを使用している作業場にて模擬測定を実施し、測定手法の実効性を確かめた。以上の内容について報告する。

1 目的と計画

吸光光度分析法、原子吸光光度法（電気加熱原子化法）、ICP-AESを用いた分析法の、3つの手法について比較を行い、本学の事情に適した測定手法を明確にすることを目的とした。

本研修は、作業環境測定ガイドブック金属編^[2]（以後ガイドブックとする）に沿って実施した。操作の比較と気中濃度の計算のため、後述の模擬サンプルを用意し、それを各手法において前処理一定量操作を行い、操作内容等を比較した。次に、マンガンを使用している作業場においてサンプリングを行い、選定した測定手法に従って前処理から分析操作をすることにした。

2 前処理と測定

本研修では前述のとおり3つの測定方法の検討を行った。昨年の報告^[3]より、吸光光度分析法と原子吸光分析法（電気加熱原子化法）では感度が異なる。この2つの手法を比較すると、吸光光度分析法は感度が悪く、原子吸光分析法（電気加熱原子化法）では感度が高いため希釈操作を必要とする特徴がある。ガイドブックには、今回使用する ICP-AES を用いた手法は“感度はフレーム原子吸光法と同程度もしくはそれ以上”^[4]と記載されているため、後述の模擬サンプルについては検出感度の低い吸光光度分析法のサンプリング条件に合わせたものにする事とした。

昨年の報告^[3]の検量線データを用いると、定量下限である吸光度 0.03 に対応する最終試料液濃度（測定試料液濃度）は 0.146 µg/mL であり、マンガンの管理濃度(E=0.2 mg/m³)の 1/10 である気中濃度 0.02 mg/m³の測定を担保するために必要な吸引量は 852 L となる。そこで、当室にあるローボリウムエアサンプラー（GLサイエンス製、SP208LV-30L、以下ポンプとする）を用いた場合のサンプリング条件は 30 L/min で 30 分間吸引、総吸引量 900 L とした。

作業環境測定評価基準第2条の3項より、測定を行う上で管理濃度の 1/10 の測定ができることが必要最低限の条件であると考え、前述の条件において、グラスファイバーフィルター（SIBATA 製、AP-2005500、φ

55 mm) 上に以下の式(1)を用いて、18 µg を捕集すると試算した。

$$Q \cdot 0.1E = 18 \mu\text{g} \quad \dots (1)$$

Q : 吸引量 (今回は 900 L とした)

E : 管理濃度 (今回は 0.2 mg/m³ とした)

今回は市販の標準試料 100 µg/mL を 0.18 mL とりフィルター上に含侵させ、1 時間ほど風乾したフィルターを模擬サンプルとし、各手法 5 枚ずつ用意して (表 1.) 前処理及び測定を行った。

表 1. 模擬サンプル一覧

	吸光光度分析法	原子吸光分析法 (電気加熱原子化法)	ICP-AES を用いた手法
サンプル名	吸光 1	原吸 1	ICP1
	吸光 2	原吸 2	ICP2
	吸光 3	原吸 3	ICP3
	吸光 4	原吸 4	ICP4
	吸光 5	原吸 5	ICP5
各模擬サンプルは、全て別のフィルターに市販の標準試料 (100 µg/mL) 0.18 mL をとり、1 時間風乾させた。この模擬サンプルの気中濃度は 0.02 mg/m ³ である。			

2.1 吸光光度分析法^[3]

本分析法では、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。フィルターを酸で溶かし高温で熱し、緩衝液を加えた後煮沸させ、ろ過を行い、ろ液の pH を調整し、精製水で 100 mL に定容した。定容した試料から 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、紫外可視分光光度計で、波長 450 nm の吸光度を測定した。

2.2 原子吸光分析法 (電気加熱原子化法)

本分析法では、本学物質科学国際研究センター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。フィルターを酸で溶かし、高温で熱し煮沸させた後過酸化水素水を加え、吸引ろ過し、1.2 %硝酸で 100 mL に定容した。今回は更に、50 倍希釈したものを測定試料とし、原子吸光光度計 (電気加熱原子化法) で、波長 279.6 nm の吸光度を測定した。測定試料はそれぞれ繰り返し 5 回測定を行った。

2.3 ICP-AES を用いた手法

本分析法では、本学の未来材料・システム研究所の共通機器室にある ICP-AES (HITACHI 製、SPS7800) を使用した。酸と過酸化水素水を入れたビーカーにフィルターを入れ一晩浸して溶かし、水浴で加熱した後に吸引ろ過し 1.2 %硝酸で 50 mL に定容したものを測定試料とし、ICP-AES で波長 259.373 nm の発光強度を測定した。

3 各手法の比較結果と考察

3.1 吸光光度分析法

3.1.1 吸光光度分析法の検量線

表 2.にあるデータの検量線を得た。その測定値をもとに、表 2.の下に記載の検量線を得た。

表 2. 吸光光度分析法の検量線作成用測定値

測定試料液濃度 ($\mu\text{g/mL}$)	吸光度
0.00	0.00
0.286	0.0545
0.573	0.109
0.859	0.163

検量線 $y = 0.190x + 0.000110$ $R^2 = 0.999$

3.1.2 吸光光度分析法の定量下限値

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^[5]。得られた検量線から吸光度 0.03 に相当する試料液濃度は 0.157 $\mu\text{g/mL}$ であった。昨年の報告^[3]に記載の式を利用し、気中濃度を求めたところ、今回の吸光光度分析法で得られた検量線の定量下限値に対応する気中濃度は 0.0204 mg/m^3 となった。管理濃度の 1/10 のマンガンを測定するために必要な総吸引量は 918 L であり、吸引流速 30 L/min におけるサンプリング時間は 30.6 分間となった。

3.1.3 吸光光度分析法による模擬サンプルの測定結果

模擬サンプルの測定を行い、得た吸光度からブランク試験の吸光度の値を引き、表 3.の結果を得た。

表 3. 吸光光度分析法の模擬サンプルの測定値

測定試料名	吸光度
吸光 1	0.0363
吸光 2	0.0305
吸光 3	0.0325
吸光 4	0.0313
吸光 5	0.0319

3.2 原子吸光分析法（電気加熱原子化法）

3.2.1 原子吸光分析法（電気加熱原子化法）の検量線

標準試料液をそれぞれ 5 回測定して得られた平均吸光度は表 4.のとおりである。その測定値をもとに、表 4.の下に記載の検量線を得た。

表 4. 原子吸光分析法（電気加熱原子化法）の検量線作成用測定値

測定試料液濃度 ($\mu\text{g/L}$)	平均吸光度	標準偏差
0.00	0.0051	4.65×10^{-4}
2.00	0.104	2.13×10^{-3}
3.01	0.151	3.40×10^{-3}
5.01	0.248	2.22×10^{-3}

検量線 $y = 0.0485x + 0.00571$ $R^2 = 0.999$

3.2.2 原子吸光分析法（電気加熱原子化法）の定量下限値

原子吸光分析法（電気加熱原子化法）の定量下限値は、ガイドブック^[6]より、図 1.のように求めることと記載されている。ブランク試験の結果と、検量線作成時の最低濃度の標準液である 2.00 $\mu\text{g/L}$ の濃度の標準液の測定結果から求めた標準偏差(σ)の 10 倍(10σ)の値は表 5.のとおりである。

表 5. 原子吸光分析法（電気加熱原子化法）の標準液 2.00 μg/L とブランク試験の測定結果

測定試料名	吸光度	測定試料名	吸光度
2.00 μg/L	0.107	ブランク	0.0145
	0.102		0.0132
	0.102		0.0142
	0.104		0.0111
	0.106		0.0129
10σ = 0.439		10σ = 0.247	

得られた 10σ を比較し、値の大きい方を用いて、前処理後の希釈やサンプリングの条件を考慮するために
 昨年の報告^[3]に記載されている式を利用し、30 L/min の流速で 30 分間のサンプリングを行う場合の気中濃度
 を求めたところ、原子吸光分析法（電気加熱原子化法）の定量下限値に対応する気中濃度は 0.00244 mg/m³
 となった。また、30 L/min の流速で 10 分間のサンプリングを行う場合の気中濃度についても同様に求めたと
 ころ、原子吸光分析法（電気加熱原子化法）の定量下限値に対応する気中濃度は 0.00731 mg/m³ となった。

“ 管理濃度の 1/10 に相当する測定対象物質を含む空気を標準的な吸引流量で、10 分間捕集
 して得られる最終試料液濃度になるよう調製した標準試料について、繰り返し 5 回分析し、
 その標準偏差 (σ) の 10 倍 (10σ) を定量下限とする。なお、管理濃度の 1/10 の濃度で得ら
 れる最終試料液濃度が分析機器の標準的な定量下限よりかなり高い場合には、検量線作成時
 の最低濃度の標準液を用いて、定量下限を求めることが望ましい。また、ブランク値がある
 場合にはブランク試験用の溶液について同様の操作を行い、標準溶液から求めた標準偏差と
 ブランク試験用の溶液から求めた標準偏差のいずれか大きいほうを定量下限の算出の計算
 に用いる。”

図 1. 原子吸光分析法、ICP-AES を用いた手法の定量下限値の求め方^[6]

3.2.3 原子吸光分析法（電気加熱原子化法）による模擬サンプルの測定結果

用意した模擬サンプルについてもそれぞれ 5 回測定を行い、得られた測定結果の平均吸光度からブランク
 試験の平均吸光度を引いた結果は表 6. のとおりである。

表 6. 原子吸光分析法（電気加熱原子化法）における模擬サンプルの測定値

測定試料名	平均吸光度
原吸 1	0.188
原吸 2	0.190
原吸 3	0.186
原吸 4	0.183
原吸 5	0.191

3.3 ICP-AES を用いた手法

3.3.1 ICP-AES を用いた手法の検量線

表 7. にあるデータの検量線を得た。その測定値をもとに、表 7. の下に記載の検量線を得た。

表 7. ICP-AES を用いた手法の検量線作成用測定値

測定試料液濃度 (μg/L)	発光強度
0.00	-19
120	119×10 ³
200	195×10 ³
401	394×10 ³

検量線 $y = 981x + 203 \quad R^2 = 0.999$

3.3.2 ICP-AES を用いた手法の定量下限値

ICP-AES を用いた手法の定量下限値は原子吸光分析法と同様に図 1.の記載内容にて算出する。ブランク試験の結果と、管理濃度の 1/10 のマンガンを含む相当する空気を 30 L/min の吸引流量で、10 分間捕集して得られる最終試料液濃度である標準液 120 µg/L の測定結果から求めた標準偏差(σ)の 10 倍(10σ)の値は表 8.のとおりである。

表 8. ICP-AES を用いた手法の 120 µg/L とブランク試験の測定結果

測定試料名	発光強度	測定試料名	発光強度
120 µg/L	119×10 ³	ブランク	204×10 ²
	117×10 ³		211×10 ²
	119×10 ³		211×10 ²
	116×10 ³		209×10 ²
	117×10 ³		210×10 ²
10σ = 13.3		10σ = 3.00	

得られた 10σ を比較し、値の大きい方を用いて、サンプリングの条件を考慮するために以下の式(2)を利用し、30 L/min の流速で 30 分間のサンプリングを行う場合の気中濃度を求めたところ、定量下限値に対応する気中濃度は 0.000740 mg/m³ となった。また、30 L/min の流速で 10 分間のサンプリングを行う場合の気中濃度についても求めたところ、定量下限値に対応する気中濃度は 0.00222 mg/m³ となった。

$$C = a c / Q \cdots (2)$$

a : 最終試料液量 (今回は 0.05 L とした)

C : 気中濃度 mg/m³

c : 最終液濃度 µg/L

Q : 総吸引量 L

3.3.3 ICP-AES を用いた手法による模擬サンプルの測定結果

用意した模擬サンプルを測定し、ブランク試験の平均発光強度の値を引いた結果は表 9.のとおりである。

表 9. ICP-AES を用いた手法における模擬サンプルの測定値

測定試料名	発光強度
ICP1	313×10 ³
ICP2	296×10 ³
ICP3	293×10 ³
ICP4	296×10 ³
ICP5	289×10 ³

3.4 各手法における操作の比較

各手法で得た模擬サンプルの結果から、それぞれの検量線を用いて測定試料液濃度の値を求め、模擬サンプルの設定条件である総吸引量 900 L の時の気中濃度を 3-1-2、3-2-2、3-3-2 で述べた式を用いて算出した。模擬サンプルの前処理から測定までの過程において、フィルター上に含侵させたマンガンを全て測定試料液に回収できたとした場合の収率を 100 % とし、得られた模擬サンプルの気中濃度から収率を求めた結果は表 10.のとおりであった。

表 10. 模擬サンプルの結果一覧

	サンプル名	気中濃度 mg/m ³	収率 %
吸光光度分析法	吸光 1	0.0247	123
	吸光 2	0.0207	104
	吸光 3	0.0221	110
	吸光 4	0.0213	106
	吸光 5	0.0217	108
原子吸光分析法 (電気加熱原子化法)	原吸 1	0.0209	104
	原吸 2	0.0211	105
	原吸 3	0.0206	103
	原吸 4	0.0203	101
	原吸 5	0.0212	106
ICP-AES を用いた手法	ICP1	0.0177	88.4
	ICP2	0.0168	83.7
	ICP3	0.0166	82.6
	ICP4	0.0168	83.7
	ICP5	0.0164	81.7

吸光光度分析法においては、30 L/min の流速での 30 分間サンプリングを行ったと仮定した吸光光度分析法の定量下限値に対応する気中濃度は 0.0204 mg/m³ となり、管理濃度の 1/10 を上回ったため、管理濃度の 1/10 を担保するためにサンプリング時間を 31 分以上にする必要があることが分かった。模擬サンプルの収率が 100 % を超えた (表 10.) 理由として、ホルムアルドキシム法は鉄イオンの妨害があり、本研修では使用した精製水や試薬等に含まれる鉄成分が反応したこと、鉄イオン錯体の分解が不十分ではなかったこと、などの可能性がある。また、値にばらつきが生じた理由として、突沸が起きてしまったことが要因であると考えられる。この手法のデメリットとして、他 2 つの手法をくらべて吸引量が多く必要であること、ホルムアルデヒドやアンモニアといった揮発性があり、かつ特化物にも指定されている劇物を扱うこと、などがあることが分かった。

原子吸光分析法 (電気加熱原子化法) では、定量下限値に対する 30 L/min の流速での 10 分間サンプリングにおける気中濃度は 0.00731 mg/m³ となったため、管理濃度 1/10 の 0.02 mg/m³ を下回る結果となり、管理濃度の 1/10 を測定できることが分かった。模擬サンプルの収率においてばらつきが少ない結果であった (表 10.) のは、これは煮沸時に酸濃度が一定になっていなくても、50 倍希釈をしたことにより、測定時の最終試料液の酸濃度がほぼ一定になったからと考える。この手法のデメリットは、検量線の幅が狭いこと、検量線の幅に合わせて未知濃度を測定する際には何度も希釈操作を繰り返す必要があること等である。

ICP-AES を用いた手法では、原子吸光分析法 (電気加熱原子化法) と同様に、定量下限値に対する 30 L/min の流速での 10 分間サンプリングにおける気中濃度が 0.00222 mg/m³ となったので、管理濃度 1/10 の 0.02 mg/m³ を下回る結果となり、管理濃度の 1/10 を測定できることが分かった。模擬サンプルの収率は上述のとおりであり (表 10.)、「マンガン及びマンガン化合物の新たな測定法の検討結果報告書」^[7]には回収率が 87-99 % であったと記載されており、この値に近い値を得ることができた。この手法は、希釈等の特別な操作なしで良好な結果が得られた。

これらの結果より、前処理において煮沸させる必要がなく、特別な操作なしで分析できる ICP-AES を用いた手法が本学の作業環境測定に適していると考えた。

4 導入検討と所感

前述の通り、工学研究科における測定方法には ICP-AES を用いた手法が適していると判断した。次に、実際の作業環境測定を実施するにあたり、測定依頼のあった研究室で模擬測定を実施し、実効性と導入にあたっての問題点を検討した。

当該作業場においては、マンガンを含む粉体試料を乳鉢によって攪拌する作業が行われており、模擬測定
 のサンプリングは作業場直近の場所において実施した。サンプリングは、吸引流速 30 L/min で総吸引量 300 L
 の条件を設定したポンプを用いて、10 分間の吸引を行った。測定した発光強度からブランク試験の平均発光
 強度を引き、気中濃度を算出した。(表 11.)

表 11. 作業場での模擬測定の結果

	発光強度	気中濃度
作業場	718×10^2	0.00643 mg/m^3
定量下限値 0.00156 mg/m^3 検量線 $y = 152 \times 10x + 130 \times 10^2$		

表 11.の気中濃度のマンガンの値を得たことから、仮定した条件において本手法で測定することができるこ
 とを確認できた。今回模擬測定を実施した作業場におけるマンガンを使用した作業は、作業場周辺にマンガ
 ン粉塵が偏在している可能性が高いと考えられるため、今後作業環境測定を実施するにあたり、A 測定のみ
 ならず、局所的な高濃度を把握することができる B 測定を検討する必要性を感じた。

実際の作業場においてサンプリングを実施したところ、フィルターの向きを垂直などの向きにするため三
 脚の使用が必須であること、ポンプが重く移動時に注意が必要であること、作業場にあるコンセントを使用
 する必要があり、延長コードの持ち込みやコンセントの空き状況をその都度確認すること、一時的に床上配
 線となるため、作業場へ立ち入る人へ床上配線について説明が必要であること、ポンプ移動時に電源を落と
 して電源ケーブルを 1 回抜き差しする操作を行うと装置の立ち上げに数分かかること等の課題が見つかった。
 ポンプの電源、再起動の問題には、バッテリーユニットの導入が有効であると考えられる。また、サンプリング
 にはポンプの立ち上げやフィルターの交換にかかる時間が加算されるため、サンプリング時間は余裕をもつ
 て予定を立てる等、運用面について検討する必要がある。

5 結論

吸光光度分析法、原子吸光光度法（電気加熱原子化法）、ICP-AES を用いた分析法の、3 つの測定手法につ
 いて、定量下限値が管理濃度の 1/10 を下回るために必要な条件を確認・比較し、ICP-AES を用いた手法が本
 学の作業環境測定に適していると判断した。

模擬測定において仮定したサンプリング条件にて測定値を得ることができ、実務に取り組める環境を整え
 ることができた。今後は本研修を基に実務に導入する予定である。

6 謝辞

本稿は 2019 年度名古屋大学工学研究科・工学部技術部個別研修の成果等を基にまとめたものである。第
 15 回名古屋大学技術研修会への機会を与えて頂いた、全学技術センター 環境安全技術支援室の皆様
 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、ご尽力賜った名古屋大学物質科学国
 際研究センター 尾山公一技術職員、未来材料・システム研究所共通機器室 鈴木綾子氏、全学技術センタ
 ー 分析・物質技術支援室 都築賢太郎技術職員、神野貴昭技術職員にも深く感謝申し上げます。

7 参考文献

- [1] 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 “「マンガン及びその化合物」の管理濃度等の見直しについて”.厚生労働省. 2018-08-03.
<https://www.mhlw.go.jp/content/11201000/000358557.pdf>, (参照 2020 年 1 月 20 日) .
- [2] 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, 公益社団法人 日本作業環境測定協会, 2016, p147-153.
- [3] 舟橋朋, 松浪有高, 河内哲史, 後藤光裕, 木村麻衣, 都築賢太郎, 神野貴昭. 作業環境測定—金属系物質の測定手法の習得. 名古屋大学工学研究科・工学部技術部 技報. 2019, Vol.21, p.11-16.
- [4] 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. 前掲. p63.
- [5] 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. 前掲. p87.
- [6] 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. 前掲. p87-88.
- [7] 厚生労働省 平成 29 年度第 1 回管理濃度等検討会参考資料 “マンガン及びマンガン化合物の新たな測定法の検討結果報告書”.厚生労働省. 2018-05-23.
<https://www.mhlw.go.jp/file/05-Shingikai-11201000-Roudoukijunkyo-Soumuka/0000165747.pdf> , (参照 2020 年 1 月 20 日) .