

誘導結合プラズマ質量分析計及びその他の機器による

労働環境空気中有害金属元素測定方法の規格制定に関わる研究

Study on applying Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) to measurement of toxic metals in workplace air for international and/or domestic standards

鷹屋 光俊 環境計測管理研究グループ

■ TAKAYA Mitsutoshi

労働者を有害物ばく露から守るためにまず、労働者周辺の有害物濃度を知ることが大変重要である。

我が国では、作業環境測定により、労働環境中の有害物濃度測定を行っている。今後、企業が売り出す製品が、製品そのものの安全性のみならず、製造過程での公正さについても求められる時代になりつつある。生産に係わる労働者の労働衛生対策が十分に取られていることを世界に訴えるためには、日本における労働環境の環境管理に用いる分析方法が、日本の法規に従っていると同時に、国際規格に適合していることが望ましい。このような背景を元に、現在規格の作成が進められている ISO30011 (案) の性能試験に参加すると共に、既に ISO 規格となっている六価クロム分析 (ISO16740) を日本の規格に導入する際に必要な問題点の洗い出し、代替分析法の開発研究を行い、日本の規格をもとに ISO となった金捕集剤を用いた水銀分析法 (ISO20552) について、現場の実務者から出された要望を元に改良分析法の評価などの研究をおこなった。

1 作業環境測定への新機器導入と各種規格との整合

本研究は、研究代表者をつとめる著者が、労働環境中の空気中無機有害物質の測定方法に関する国際標準化機構 (ISO) の国際規格技術委員会 (TC146/SC2/WG2) の委員として行った活動に由来する。活動内容は ISO 規格と日本国内規格と整合させる、ISO 規格ならびに ISO 予定規格となる欧米各国の手法を日本へ導入する、日本の有用な分析法の ISO 規格化への提案である。ISO 規格の多くは、欧米の規格を基にしているが、法体系の違いにより、ISO の方法をそのまま導入しても日本ではうまくゆかない可能性があり、日本の法体系に合わせた条件においても、実際に規格が機能するかどうかの実験的研究を必要とする。具体的には、我が国では、労働環境空間中の有害物濃度を把握する作業環境測定 (固定点サンプリングあるいは場の測定) を行っている。一方、欧米諸国では、労働者の呼吸域の有害物濃度を把握する個人ばく露に基づく測定を行っている。これらの方法はそれぞれに優れている点があり、単純に優劣を論じることが困難である。ただ、国際化の時代にあっては、生産国のルールに加え、輸出相手先のルールも守る必要がある。今後の趨勢として、企業が売り出す製品が、製品そのものの安全性のみならず、製造過程での公正さ、つまり生産過程での有害物発生が無く、生産に関わる労働者の衛生対策まで十分に配慮されていることが求められる時代になりつつある。この点が考慮されていることを世界に訴えるためには、日本における労働環境の管理

に用いる分析方法が、日本の法規に従っていると同時に、ISO 規格に適合していることが望ましい。このような観点から、環境計測管理研究グループでは、旧組織の産業医学総合研究所作業環境計測部の時代から引き続いて 10 年余、労働環境中の有害物質測定法の規格を策定する ISO/TC146/SC2/WG2 に継続的に委員を派遣して、各 ISO 規格の決定の際に個人ばく露に加え、作業環境測定に対応できるように固定点サンプリング (場の測定) をオプションで追加することを主張するとともに、日本で用いられている分析法の ISO 規格化などを提案している。提案が実現した一例として水銀分析法の ISO 規格 (ISO20552) がある。

この ISO20552 は、日本の一般環境における分析法を労働環境で行えるように一部条件を調整し、実際の工場での測定データなど検証結果も含め提案しており、最初の文案全体も筆者ら旧産業医学総合研究所作業環境測定研究部で作成し ISO 規格として完成したものである。

2 本研究の全体像

ISO/TC146/SC2/WG2 では、著者が関与した 2000 年より現在までに、労働環境中の水銀の分析法 (ISO17733, ISO20552)、誘導結合プラズマ発光分光法 (ISO15202-1 ~ 3)、六価クロム分析 (ISO16740) などの ISO 規格を生み出し、現在はイオンクロマトグラフによる酸の分析 (ISO/CD 21438-1 ~ 3)、誘導結合プラズマ質量分析による金属・金属類分析 (ISO/CD 30011)、ポータブル蛍

3 ICP-MS

光 X 線による鉛分析 (ISO/NWIP13828) の規格化を目指している。なおここで、ISO の後につく CD, NWIP 等は、規格制定のプロセスの進行状況を示している。

本研究中の 3 年間では、上記の規格に関連して以下のような研究を行った。

- ① ISO/CD30011 (誘導結合プラズマ質量分析 (ICP-MS)) 関連: ICP-MS による金属・金属類分析の分析精度・確度検証のための国際共同実験への参加をおこなった。また本規格とは直接関係しないが、将来的な規格の提案に向け、レーザー気化試料導入装置 (LA) を用いた労働環境中有害金属分析法に関わる基礎的研究を行った。
- ② ISO20552 (アマルガム法による水銀分析): 本規格は、ISO 規格化にともない、採用が拡大する傾向にあるが、現場サイドの測定実務者より指摘された問題点を解決するフォローアップの実験研究を行った。
- ③ ISO16740 (イオンクロマトによる六価クロム分析): 本規格は、米国の研究者らが開発し、ISO の他 ASTM などに類似の規格が存在する。この方法では、イオンクロマトグラフを用いるが使用する分離カラムが事実上 1 社の 1 製品に限定されているため、他社のカラムで、この ISO 規格の分析手順を実行できるかどうかの検証実験を行った。また、この方法は国際的に六価クロムの有害性が再評価され、より低濃度まで管理する必要性に迫られ開発された方法であるが、比較的高価で特殊な装置を使用するため、別の装置を用いて同等の分析性能を得ることを目指した開発的研究を行った。

ICP-MS を労働環境中の有害金属元素分析に適用する方法 (ISO30011 (案)) のうち、空気中の粒子状物質を装置で分析可能な水溶液にするための前処理方法として ISO TC146/SC2/WG2 では、ICP-AES を用いた分析方法 (ISO15202) の前処理部分 (ISO15202-2) をそのまま適用できないかどうか検証することとした。この検証作業として米国労働安全衛生研究所 (NIOSH) の Ashley 博士と、英国衛生安全研究所 (HSL) の Howe 氏が中心となり、国際ラボ間テスト (ISL) が実行された。これは、NIOSH が作成した試料 (濃度は知らされず) を 20 (米 11, 仏 4, 英 2, ハンガリー, カナダ, 日本各 1) の研究機関に配布し、ISO15202-2 の手順に従って分析を行い、その結果ならびに、分析時に観測された問題点を NIOSH に返答し、その結果を NIOSH と HSL で解析するという方法で行われた。労働安全衛生総合研究所は欧米以外からの唯一の機関としてこの ISL に参加した。その結果は、Ashley らにより学術論文として公開されているが¹⁾、ISO15202-2 の手順を ICP-MS の試料前処理に用いることについて特段の問題がないということで、現在 ISO30011 (案) の作成作業が進んでいる。

このほか、ICP-MS 関連では、研究所独自の研究として、レーザー気化 ICP-MS (LA-ICP-MS) を労働環境空気中の有害金属分析に適用する方法を研究した。LA-ICP-MS は試料にレーザー光を照射して試料を気化させ、ICP-MS に導入し、分析する方法で、試料を水溶液とする前処理が不要になるため、より多数の試料を分析して、より精密な環境管理を実現する可能性を有する機器である。ただし、空気中粉じんをフィルター上に捕集した試

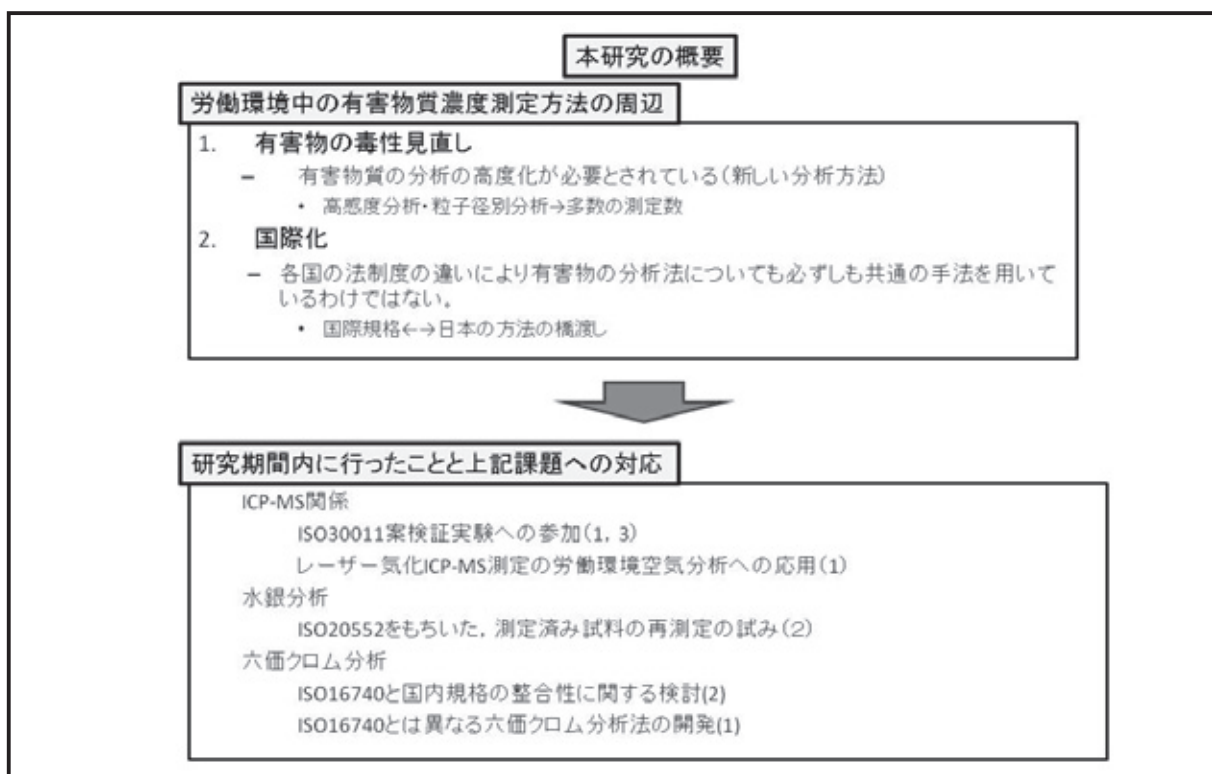


図1 本研究の概要

料を対象とした場合、レーザー照射の衝撃で、捕集した粉じん粒子が吹き飛んでしまうという問題があった。この解決法としてフィルターに接着剤あるいは光硬化樹脂をしみこませて、試料を樹脂中に固める方法を開発した。この方法は、本研究と同時期に行っていたナノ材料関連の研究において、ナノ材料取り扱い職場で捕集した粒子の金属成分の分析に実際に応用した。

4 水銀分析

ISO20552 の元となった“ダブルアマルガム法”は、空気中の水銀を金捕集剤に合金（アマルガム）として捕集し、熱脱着して発生させた水銀蒸気を原子吸光法で測定する方法である。空気中水銀測定に用いられる他の方法（過マンガン酸カリウム-硫酸溶液による液体捕集、マンガン系触媒による空気酸化捕集）にくらべ、分析操作が単純・簡単であることと、使用する試薬の量・種類が少ないため、試薬に微量不純物として含まれる水銀の影響が殆どなく、より高感度の測定が行え、より低濃度の環境まで管理できるという利点がある。反面、熱脱着法一般の問題として、分析時に試料を全量消費してしまうため、後から測定値の検証が必要となった際に再測定できないという問題が実務家より指摘されていた。

本研究では、ダブルアマルガム法で用いる水銀濃度測定検出器（冷蒸気原子吸光計）の特徴に着目し、測定後の水銀蒸気を、金捕集剤に再度吸着させ、再検証用の試料とすることが可能かどうかを実験的に検証した。

その結果、測定器の排気から水銀蒸気をほぼ定量的に回収可能であること、測定器の排気口に再回収用の捕集剤を取り付けても本来の測定値に誤差をもたらすことはないこと、の2点を確認し、必要であれば、回収用捕集剤を取り付けることにより、ISO20552（ダブルアマルガム法）においても、後で再検証が必要な場合の試料が用意できることを確認した。

5 六価クロム分析

古くから、有害だと知られ労働環境中で管理されている物質についても毒性研究による再評価で、より低濃度で管理することが必要となる場合がある。六価クロムもそういった物質の一つであり、2006年に米国労働安全衛生庁（OSHA）では許容濃度を $0.1\text{mg}/\text{m}^3$ から $0.005\text{mg}/\text{m}^3$ へと一気に20分の1に下げた。このため、既存法よりより高感度で、また共存物質の妨害の影響が少ない方法として、イオンクロマトグラフ-ポストカラム発色法

がNIOSHで開発され、この方法をもとに労働環境空気中の六価クロム分析法のISO規格（ISO16740）が制定された。イオンクロマトグラフを行う場合、クロマトグラフ用のカラムの選定が分析結果に大きな影響をもたらす。ISO16740の元となったすべての文献では、米国Dionex社製の製品（AS-7）が使用されており、他社製品での分析例は存在しない。ISO16740に沿った分析法を日本の規格にする場合、この点が障害になると予想されたため、他社の製品を用いた場合でもISO16740の分析手順に従い六価クロムの分析が可能か検証実験を行った。その結果、他社のカラムを用いた場合、分析そのものは行えるものの、不純物との分離が不十分になる可能性があることがわかった。

上記検証実験に加え、現状では1社の装置に依存するイオンクロマトグラフ法とは別の方法で六価クロムの測定を行う方法を検討し、イオンクロマトグラフの代替装置として用いられる、キャピラリー電気泳動と呼ばれる装置を用いて六価クロムを分析する方法を検討し、ISO16740とほぼ同等の感度で分析が行える方法を開発した。

6 まとめ

労働環境中の有害物質管理は、産業技術の変化にともなう新たな対象物質への対応や毒性研究の結果にともない、より低濃度まで管理する必要が出た場合への対応の必要性から、常に新しい方法の開発・検証が必要な、終わりのない研究課題である。現在もISO TC146 / SC2 / WG2では、ICP-MSによる分析の他にイオンクロマトグラフによる空気中の酸の分析や、蛍光X線による鉛のスクリーニング分析などのISO規格化が進められており、後者については筆者が国内エキスパートに指名されている。

本研究は、プロジェクト研究としては今年3月で3年間の区切りを迎えたが、基盤的研究や、競争的研究資金の取得等を図り、研究の継続を行ってゆく予定である。

参 考 文 献

- 1) 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)

研究業績リスト

課題名：誘導結合プラズマ質量分析計およびその他の機器による労働環境空気中有害金属元素測定方法の規格制定に関わる研究

平成 21 年度 (2009 年)		
1	国内外の研究集会発表	鷹屋光俊 (2009) ISO16740 による Cr (VI) 分析と代替分析手法の評価. 第 49 回日本労働衛生工学会, 抄録集, 50-51.
2	国内外の研究集会発表	鷹屋光俊 (2010). 誘導結合プラズマ質量分析計およびその他の機器による労働環境空気中有害金属元素測定方法の規格制定に関わる研究. 研究成果による最新の知見を共有・提供するためのセミナー (プロジェクト研究発表会)
平成 20 年度 (2008 年)		
1	原著論文	鷹屋光俊, 芹田富美雄 (2008) プラスティックシートによる空气中粉じんの捕集及び濃縮 - 蛍光 X 線分析およびレーザー気化誘導結合プラズマ質量分析法の試料調製法 -, 労働安全衛生研究 vol. 1, No3, pp237-42.
2	国内外の研究集会発表	Mitsutoshi Takaya, Fumio Serita, Hiroyuki Saito (2008) A Novel Cr (VI) Analytical Method and Its Application to Welding Fumes. International Occupational Hygiene Association 7th International Scientific Conference (IOHA2008) , Program & Abstract p111.
3	研究所出版物	鷹屋光俊 (2008). 誘導結合プラズマ質量分析計およびその他の機器による労働環境空気中有害金属元素測定方法の規格制定に関わる研究. 労働安全衛生総合研究所, プロジェクト研究報告, p33-43
4	国内外の研究集会発表	鷹屋光俊 (2008). 誘導結合プラズマ質量分析計およびその他の機器による労働環境空気中有害金属元素測定方法の規格制定に関わる研究. 研究成果による最新の知見を共有・提供するためのセミナー (プロジェクト研究発表会)
平成 19 年度 (2007 年)		
1	報告書	鷹屋光俊 (2007) JIS Z3920 改定案のための六価クロム分析方法の比較実験報告書. 社団法人日本溶接協会安全衛生・環境委員会 資料番号 L-1676, p1-19, 社団法人日本溶接協会.
2	国内外の研究集会発表	鷹屋光俊, 芹田富美雄, 齊藤宏之 (2007) ステンレス溶接ヒューム中の六価クロム分析: ISO16740・キャピラリー電気泳動法・吸光光度法・原子吸光法の比較, 日本分析化学会第 56 年会, 講演要旨集, p183.
3	国内外の研究集会発表	鷹屋光俊, 芹田富美雄, 齊藤宏之 (2007) 溶接ヒューム中金属酸化物のキャラクタリゼーション (II): 新しい Cr (VI) 分析法, 第 47 回日本労働衛生工学会, 抄録集, p158-159.