

以上のことから、B⁺測定とC測定はどちらも一長一短であり、現場測定の結果からは、一概にどちらが最適な測定方法かということは断定できなかった。C測定は、測定点が作業者の肩の位置に固定されているため、作為が入らず測定した結果を過去に実施した測定結果と照らし合わせる際に、測定場所の状況により測定者の違いにより測定結果に違いが生じる恐れのあるB⁺測定よりも比較がし易いということがわかった。今後、溶接現場において更に検証する必要があると考える。

以上の結果から、溶接作業現場での測定に関しては、当該作業場において作業者に測定器を取り付けることが可能であるならばC測定を実施し、それが不可能な場合に限りB⁺測定によって補完するという形を採ることが望ましいという結論に至った。

2.2.3 改良型PDS-2による防じんマスクの有効性の検証

トンネルの電動ファン付き呼吸用保護具と同様に、改良型PDS-2粉じん計を用いて溶接時に使用する防じんマスクの有効性を検証した結果の一例について報告する。

検証に用いた防じんマスクは、(株)重松製作所製フェイスシールドを付けた電動ファン付き呼吸用保護具（AP-07）である。溶接作業者に呼吸用保護具を装着させた状況を図35に示す。



図35 呼吸用保護具の装着状況図

粉じん濃度測定は、呼吸用保護具の面体内外の2点と面体内に空気を供給するファンユニットの空気取り入れ口の1点に、改良型PDS-2から延ばしたビニール管を固定し、そこから粉じんを吸引した。各測定点での粉じん濃度変動状況を図36に示す。図36から、溶接作業時（図中の一の部分）の面体の外の濃度は、著しく高濃度であるが、面体内に粉じん濃度の存在を示すピークは、認められなかった。また、ファンユニットの空気取り入れ口の粉じん濃度も面体外ほど高濃度ではなかったが、粉じん濃度存在が確認された。面体内で粉じん濃度が確認されないことから、ファンユニットに装着されているフィルターの有効性が検証された。

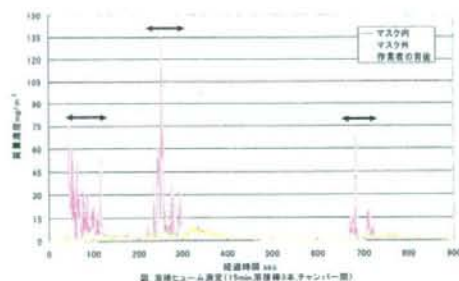


図36 各測定点に於ける粉じん濃度の比較

2.2.4 CO濃度測定について

溶接作業場においては、粉じんが問題となっているが、ガス溶接時に発生するCO濃度について、通達が出されているが、通達による測定は、現実にCO濃度に作業者が曝露する実態を反映していない様に思われる。そこで、ガス溶接作業を行っている作業環境で作業時に発生するCO濃度を通達による測定とC測定を行い比較検討した。また、溶接作業時に装着する防じんマスクのCOに対する有効性についても検証を行った。

1) CO濃度測定に使用した測定器

測定には、定電位電解式センサを搭載した拡散式CO測定器を使用した。作業環境用に使用した測定器を図37に、C測定用に使用した測定器を図38に示す。



図37 定点測定用の測定器



図38 C測定に使用した測定器

2) 作業環境測定とC測定の比較

ガス溶接作業エリア (20m×25m) に6台のCO測定器を設置し24時間の環境測定を行なった。その時の測定結果を図39に示す。作業エリアには、溶接作業者が2～3名で溶接を行っていた。図39から、作業中の環境濃度は最大濃度においても6ppmであった。変動としては0～3ppm程度であった。また、夜間の作業を行っていない時間帯ではゼロ近くを示していた。

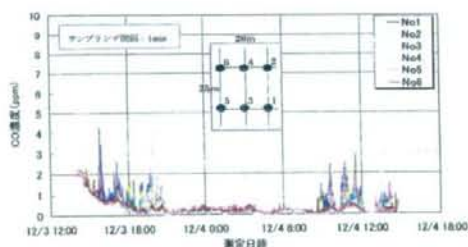


図39 作業環境中のCO濃度測定

同じエリアで作業を行っている作業者に、図38に示すCO測定器を装着し、C測定を行った。その結果を図40に示す。図40より、最高でピーク濃度500ppmであった。また、平均的な濃度推移では、100ppm前後である。このことから、通達で示している作

業環境濃度は、作業者の曝露実態を過小評価している可能性が考えられる。

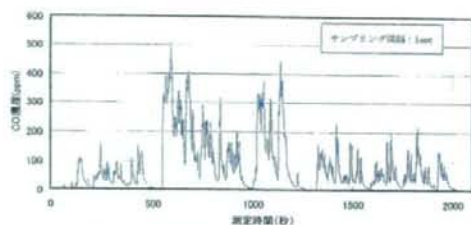


図 40 同じ作業時のC測定

3) 防じんマスクのCOに対する有効性の検証

溶接作業者に重松製作所製フェイスシールド防じんマスクを装着させ、面体内外及び面体内への空気を供給するファンユニットの空気取り入れ口でCO濃度測定を行い、防じんマスクのCOに対する有効性を検証した。防じんマスクの面体内外へのCO濃度センサー取り付け状況を図41に示す。また、ファンユニットの空気取り入れ口へのCO濃度センサー取り付け状況を図42に示す。



図 41 COセンサーを面体の内外に取り付けた状況図



図 42 ファンユニットの空気取り入れ口にCOセンサーを取り付けた状況図

面体内外及びファンユニットの空気取り入れ口におけるCO濃度測定結果を図43に示す。図43より、面体の外のCO濃度が最も高い濃度を示した。面体内のCO濃度とファンユニットの空気取り入れ口におけるCO濃度が、殆ど同じCO濃度を示した。このことは、ファンユニット内に装着されているフィルターが、粉じんに対しては有効に働くが、COに対してはその防御効果がないことが明らかとなった。

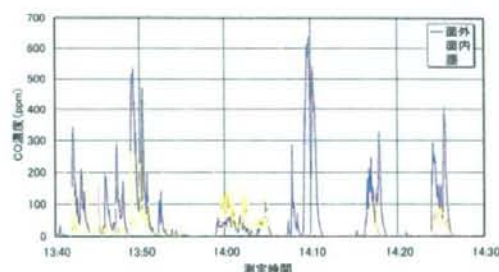


図15. D測定(フェイスシールド)：面外・面内・種のCO濃度 12/04

図 43 各測定点に於けるCO濃度の比較

4) 作業姿勢及び気流の影響が作業者のCO曝露濃度に与える事例

次に、溶接作業時の防じん対策として、作業者に向かって送風機による気流を当てることで、溶接時に発生する粉じん対策を

行っている事例を図 44 に示す。また、その時、面内外及びファンユニットの空気取り入れ口における CO 濃度測定も同時に実施した。その結果を図 45 に示す。図 45 より、面内と腰の吸引ファンの位置に於ける CO 濃度は一致している。特に、時間帯によっては、面外の濃度より腰の吸引ファンの位置における CO 濃度の方が高い濃度を示している。これは、図 44 の作業姿勢において発生したガスが股下を流れ吸引されたためである。作業姿勢によっては、面外より高濃度の CO に曝露されることがあることを示した事例である。



図 44 CO 濃度測定時の作業者の作業姿勢

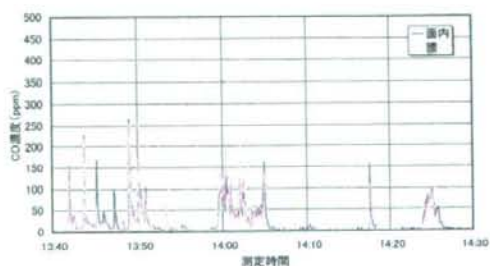


図 16. O測定(フェイスシールド)・面内・腰のCO濃度 12/04

図 45 作業時の各測定点における CO 濃度の比較

以上のことから、溶接作業に於いては、粉じんと同様、作業環境測定は、作業者の曝露実態を正確に把握できる測定法では無いと考える。また、粉じんと異なり CO は、命に直結するので、測定法及び評価法の早急な確立が必要と考える。これに関しては、次年度リアルモニター式 CO 濃度計の開発と現場測定を実施し、実態並びに測定法及び評価法を提案する。

3 粒状活性炭—加熱脱着—GC/FID法による有機溶剤の定量法

管理濃度の改正により従来に比べて低濃度域における測定が求められ、固体捕集—溶媒脱着—GC/FID 法が用いられ事が多くなる状況にある。その際、個体捕集に用いる活性炭からの脱着溶媒に有害要因を多く含んでいる二硫化炭素が広く用いられているため、それに代わる分析法の確立が緊急の課題である。近年、吸着剤を加熱することで、捕集した物質を脱着するという加熱脱着装置が開発された。これを用いることにより、有害な二硫化炭素等を用いずに有機溶剤等の分析を行うことができると期待される。

そこで、昨年、作業環境測定に広く用いられてきた椰子殻活性炭を加熱脱着法に適應させることの可能性について検証を試みた。その有効性を確認するために、作業環境測定で義務付けられている物質の中から 10 物質を選定し、検討を行ったが、再現性により結果が得られなかった。次に、石油ピッチ系由来の球状活性炭の加熱脱着特性の検討を行い、良い成果を得ることが出来

「粒状活性炭—加熱脱着—GC/FID法」を確立することが出来た。さらに、管理濃度検討委員会で管理濃度を検討中の二硫化炭素について、現行の定量法では管理濃度が設定できないので、粒状活性炭—加熱脱着—GC/FID法での検討を行った結果、新しく決定される二硫化炭素の管理濃度を十分に定量出来ることが分か、管理濃度を改正することが出来た。本年も引き続き粒状活性炭—加熱脱着—GC/FID法を残りの有機溶剤に適応させて、その使用の可能性について検討した結果について報告する。

3.2 粒状活性炭—加熱脱着—GC/FID法による有機溶剤測定への適用性の検討

3.2.1 分析法

1) 粒状活性炭について

使用した粒状活性炭は、市販の粒状活性炭で、石油系ピッチを原料として真球性の高い活性炭で、充填密度 0.44 (g/ml)、中心粒径 0.75(mm) 細孔容積 0.47 (ml/g)、比表面積 1048 (m²/g) である。

2) 測定対象物質

有機溶剤の作業環境測定への加熱脱着分析の可能性を検討する際、作業環境測定が義務付けられている物質 47 種類 (異性体はカウントしていない) 全てに関しても行う必要がある。昨年度までの研究において球状活性炭についてはそのうち 10 物質 (ジクロロメタン、アセトン、クロロホルム、メタノール、ノルマルヘキサン、酢酸エチル、イソプロピルアルコール、トルエン、0-キシレン及びスチレン) の検討を終えており、加熱脱着分析法が作業環境測定に適用可能であることが示唆された。そこで、本年度は、昨年度に引き続き早急に検討する必要

性が高いと考えられる物質を、その物性や現場での測定状況などから選定し、下記の表 6 に示す 11 種類を検討対象物質とした。今回選定した物質の中には、高い脱着率を得るために他の溶媒を用いることが推奨されているものもある。これら他の脱着溶媒を用いる物質に関しては、脱着性能を確認するうえで有効な情報を得ることを期待し、また溶媒脱着法より簡便な操作で分析可能である方法の確立を目指し検討を行った。また N,N-ジメチルホルムアミドに関しては現在直接捕集—ガスクロマトグラフ分析法が用いられており、固体捕集法は適用されていないが、そのような物質に対しても加熱脱着法により分析が可能であるかどうかの検討を行った。

表 6 定量対象物質

物質名
エチルエーテル
テトラヒドロフラン
メチルエチルケトン
トリクロロエチレン
1-ブタノール
メチルイソブチルケトン
テトラクロロエチレン
酢酸ノルマルブチル
N,N-ジメチルホルムアミド
シクロヘキサノン
エチレングリコールモノノルマルブチルエーテル

3) 分析条件

定量分析に用いた機器は、下記の通りで

ある。

*加熱脱着装置：TDS-2010（島津製作所）

*ガスクロマトグラフ：GC-2010（島津製作所）

*検出器：FID（島津製作所）

*カラム：DB-1（J&W社）

加熱脱着装置及びGC/FIDの分析条件を表7に示す。

表7 各種機器の分析条件

加熱脱着	脱着温度[°C]	280
	脱着流量 [ml/min]	60
	脱着時間[min]	5
	トラップ冷却 [°C]	-20
	トラップ加熱 [°C]	280
GC/FID	ライン温度 [°C]	250
	導入量[μl]	1
	スプリット比	1:20
	オープン[°C]	40(2min)→ 10(°C/min) → 150(2min)
	検出器[°C]	250

4) 実験方法

T字管に活性炭管を連結させ、調製した薬品1[μL]を活性炭管に導入する。その後、高純度の窒素ガスを約50[ml/min]で3[min]通気させる事により薬品を気化させて、目的

成分を活性炭に捕集する。実験の様子を図46に示す。各物質に関してサンプル数は3本とした。その後、加熱脱着装置にセットし、各活性炭管に関して連続2回分析を行う

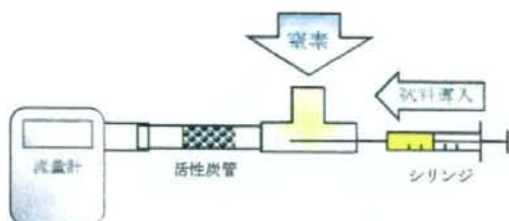


図46 実験の概略図

5) 実験結果

結果は再現性と脱着率という観点から表8にまとめて示す。再現性はGC/FIDで検出されたピーク面積の相対標準偏差（以降R.S.D. [%]）で算出する。R.S.D. が10.0[%]以内であるとき、良好な値であると評価する。脱着率は次式に従い算出する。99.0[%]以上のとき、脱着率が高いと評価する。物質は沸点の低いものから順に表記する。

脱着率[%] = (1回の分析で得られたピーク面積) · 100 / (1回目と2回目の分析で得られたピーク面積)

表8 R.S.D及び脱着率の結果

物質名	R.S.D. [%]	脱着率 [%]
エチルエーテル	1.43	99.92
テトラヒドロフラン	3.74	99.98
メチルエチルケトン	2.66	99.94
トリクロルエチレン	2.94	99.97
1-ブタノール	3.98	99.89
メチルイソブチルケトン	1.79	99.71
テトラクロルエチレン	3.01	98.67
酢酸ノルマルブチル	2.16	98.71
N,N-ジメチルホルムアミド	10.60	99.95
シクロヘキサノン	4.67	99.62
エチレンジグリコールモノノルマルブチルエーテル	6.55	97.44

6) 考察

表8より、多くの物質でR.S.D.が10.0[%]以内に収まっており、脱着率も99.0[%]を上回る傾向が見られたので、良好な脱着性能が得られたと言える。一方で、N,N-ジメチルホルムアミドに関しては、脱着率は比較的高いが、R.S.Dが10.0[%]以上になっている。しかしながら、全体としては今回の条件下において脱着率は良好であり、十分な定量分析が可能であると考えられる。

上記のような結果になった理由として考えられることは、昨年度までの検討で沸点がトルエン(沸点110°C, 脱着率92%)以上の物質の場合、脱着率が悪化するという傾向がみられた。しかしながら本年度トルエン以上の沸点をもつ7物質に関しては、脱着率が97%以上と良好な結果を示している。例えばトルエンより沸点が高く、分子量の大きいテトラクロロエチレンのような物質でも、脱着率は98%以上となっている。今回検討した物質は沸点がトルエンより高いものの、分子構造が単純な物質が多く、また構造の中にベンゼン環をいずれも含まない。これは脱着率に分子構造が影響していることが示唆される。ベンゼン環上において π 電子は非局在化しており、単なる二重結合・単結合の並びに比べて安定性が高くなる。したがってベンゼン環を有する有機溶剤は、無極性物質に適した吸着剤である活性炭に強く保持され、脱着率が悪化するものと考えられる。同じように環状構造をもつが、様々な立体配座になり得るシクロヘキサノンのような物質は自由度が高いため脱着率が悪化しづらい。また直鎖構造の

物質に関しては、1-ブタノール、酢酸ノルマルブチル、エチレングリコールモノノルマルブチルエーテルと順に見ていくと鎖の長さが長くなるにつれて脱着率の悪化が見られた。したがって直鎖の物質に関しては、鎖の長さ(これは沸点にも関係する)が脱着率に影響していると考えられる。N,N-ジメチルホルムアミドに関しては、今回検討した物質の中で唯一R.S.D.値が10%を超えている。これはN,N-ジメチルホルムアミドが不安定な物質であり、今回希釈に用いたメタノールが希釈溶媒として適さなかったためである。しかし、構造は比較的単純であるため、良好な脱着率を示しており、希釈溶媒を変更することでより安定した結果が得られるものとする。この結果を踏まえ、N,N-ジメチルホルムアミドに関しては、検量線の作成にあたり、アセトンを希釈溶媒とし、調製した溶液は遮光するという措置をとった。またアセトンを希釈溶媒とした結果高濃度域では安定した結果が得られた。

今回確認した物質の傾向から、未検討の物質に関して、ベンゼン環を有する物質はR.S.D.及び脱着率が悪くなると予想される。また沸点がある程度高い物質でも分子構造が単純な物質に関しては、良好な結果が得られる可能性が高い。

吸着している物質は与えるエネルギーが大きくなれば、脱離することが分かっていることから、精度良く分析するためには加熱温度及び加熱時間を変更することで改善が期待できる。実際分析を行う際は、加熱時間の延長は望ましくないため、加熱温度を高く設定することが考えられる。加熱脱着

装置は捕集管の加熱脱着温度を 400℃まで設定することができるが、加熱脱着温度の設定に関しては、吸着剤の最高使用温度、また試料の熱分解に関して考慮しておく必要がある。

3.2.2 検量線の検討

加熱脱着分析においては、吸着剤に捕集されたガスが全量装置に導入される。物質により、導入する濃度が高く検出器の上限に至る可能性がある。そこで、作業環境測定で求められる管理濃度の 1/10 倍の濃度から管理濃度以上の範囲で検量線を作成することができるか確認した。

1) 実験方法

測定対象の薬品を所定の濃度にそれぞれ調製する。次に、先の試験と同様に 1[μL]をシリンジで採取し、活性炭に捕集する。その後、

活性炭管を装置にセットし、所定の分析条件で分析を行う。

2) 実験結果

各物質の検量線をまとめて表 9 に示す。ただし、濃度 [ppm] はサンプル捕集量を 0.5 [L] として換算した結果である。

表 9 各種物質の検量線

物質	検量線
エチルエーテル	$Y=168001X$
テトラヒドロフラン	$Y=428787X$
メチルエチルケトン	$Y=166635X$
トリクロロエチレン	$Y=452609X$
1-ブタノール	$Y=775845X$
メチルイソブチルケトン	$Y=873886X$
テトラクロロエチレン	$Y=490490X$
酢酸ノルマルブチル	$Y=864346X$
N,N-ジメチルホルムアミド	$Y=306321X$
シクロヘキサン	$Y=864168X$
エチレングリコール	$Y=659148X$
モノノルマルブチルエーテル	

これは、1[L]で換算したところ、物質によっては目標とする濃度範囲の直線性が得られないことが背景にある。今回は流量 50 [mL/min]で、10 [min]でサンプル捕集量を 0.5 [L]とした。

a) エチルエーテルの検量線

希釈溶媒であるメタノールをブランクとした際、ピークは検出されなかった。検量線は、70.8[μg]まで良好な直線性が得られたが、106.2[μg]以上では良好な直線性は得られなかった。

b) テトラヒドロフランの検量線

希釈溶媒であるメタノールをブランクとした際、813[μV·s]のピークが検出されたので、その値を差し引いて検量線を作成した。検量線は、88.1[μg]までは良好な直線性が得られた。

c) メチルエチルケトンの検量線

希釈溶媒であるメタノールをブランクとした際、793[μV·s]のピークが検出されたので、その値を差し引いて検量線を作成した。検量線は、159.6[μg]まで良好な直線性が得られたが、199.5[μg]以上では良好な直線性は得られなかった。

d) トリクロロエチレンの検量線

ここではメタノールを希釈溶媒として用いた。希釈溶媒であるメタノールをブランクとした際、ピークは検出されなかった。検量線は、147.6[μg]まで良好な直線性が得られたが、221.4[μg]以上では良好な直線性は得られなかった。

e) 1-ブタノール

ここではメタノールを希釈溶媒として用いた。希釈溶媒であるメタノールをブランクとした際、ピークは検出されな

った。検量線は、80.8 [μg]まで良好な直線性が得られた。

f) メチルイソブチルケトンの検量線

ここではメタノールを希釈溶媒として用いた。希釈溶媒であるメタノールをブランクとした際、210 [$\mu\text{V}\cdot\text{s}$]のピークが検出されたので、その値を差し引いて検量線を作成した。検量線は、79.8 [μg]まで良好な直線性が得られた。

g) テトラクロロエチレン

希釈溶媒であるメタノールをブランクとした際、184 [$\mu\text{V}\cdot\text{s}$]のピークが検出されたので、その値を差し引いて検量線を作成した。検量線は、163.1 [μg]までは良好な直線性が得られたが、244.7 [μg]以上では良好な直線性は得られなかった。

h) 酢酸ノルマルブチルの検量線

希釈溶媒であるメタノールをブランクとした際、ピークは検出されなかった。検量線を作成した。検量線は、87.6 [μg]までは良好な直線性が得られた。

i) N,N-ジメチルホルムアミド

希釈溶媒であるアセトンブランクとした際、ピークは検出されなかった。検量線を作成は、94.5 [μg]までは良好な直線性が得られた。

j) シクロヘキサノン

希釈溶媒である、メタノールをブランクとした際、531 [$\mu\text{V}\cdot\text{s}$]のピークが検出されたので、その値を差し引いて検量線を作成した。検量線は、93.8 [μg]までは良好な直線性が得られた。

k) エチレングリコールモノノルマルブチルエーテル

希釈溶媒であるメタノールをブランクとした際、ピークが検出されなかった。検量線は、89.5 [μg]までは良好な直線性が得られた。

3) 考察

加熱脱着分析は、捕集した物質全量を装置に導入することから、作業環境測定のように高濃度を対象とした現場の気中ガス濃度を定量するには、定量可能な上限が重要となる。

トリクロロエチレン、1-ブタノール、シクロヘキサノン、エチレングリコールモノノルマルブチルエーテルに関しては今回の条件で管理濃度より高い濃度まで分析可能であることが確認された。しかしながら、現行の管理濃度が比較的高い物質(エチルエーテル、テトラヒドロフラン等)に関しては、今回の検討条件では上限としては厳しい。しかしながら、検討において大気中濃度は理論的に計算されているものである。今回、ポンプの流量 50ml/min、捕集時間 10min として計算しているが、ポンプの流量を 50ml/min 以下にすることにより検量線範囲を大幅に伸ばすことが可能であり、高濃度の分析にもポンプの流量を変更することで対応できると考えられる。市販されているポンプでは 10ml/min が安定して得られる最低流量であり、検量線の定量範囲は 5 倍となる。しかしながらこの場合でもエチルエーテルの管理濃度付近までは厳しい。

絶対量の検量線を作成する際に、目標とする範囲の直線性が得られない理由は大きく分けて 2 点考えられる。1 つは検出器の上限値に至っている可能性である。メチルエチルケトンを用いて、スプリット比を 1:100

の条件に変更し、装置に導入する量を減らしたが、大きな改善は見られなかった。これは加熱脱着装置の冷却トラップの捕集容量を超えている可能性があるためである。もう1つの理由は吸着剤が破過（吸着剤の捕集容量の限界に至って、捕集しきれずに通過する事）を起こしている可能性があることである。しかし、今回調製した薬品の濃度で活性炭が破過することは活性炭の捕集容量から考えにくい。また高沸点化合物に関しては、装置内部への吸着の可能性はある。

3.2.3 検出限界・定量限界の確認

1) 目的

機器分析において、その下限値を確認することは定量値の信頼性を提示するために重要であると言える。作業環境測定ガイドブックの定義に則り、各物質の定量下限を確認し、作業環境測定で求められる管理濃度の1/10倍の濃度の定量が可能か検討した。

2) 検出下限及び定量下限の算出方法

管理濃度の1/10に相当する標準試料ガスについて、もしくは管理濃度の1/10に相当する標準試料ガス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3倍(3σ)を検出下限、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溶液を用いて定量下限を求める事が望ましい。

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方を定量下限算出の計算に用いる。今回は、ブランクと検討した最低濃度の差が非常に大きいため、ブランクの標準偏差は省略した。

3) 実験方法

加熱装置、器具、薬品及びガスは、さきの実験と同様である。

実験操作は、下記のようなものである。

検討には管理濃度の1/10倍に近い値を選定する。その濃度に見合った濃度を調製する。調整後、1[μ L]をシリンジで採取し、活性炭に捕集する。捕集した活性炭を加熱装置にセットし、所定の分析条件で分析する。なお、N,N-ジメチルホルムアミドに関しては希釈溶媒をアセトンとし、調製溶液は遮光する措置を施した。

4) 実験結果

検出下限及び定量下限の結果を表10に示す。

表10 検出下限及び定量下限

物質名	検出下限 [ppm]	定量下限 [ppm]	R.S.D. [%]
エチルエーテル	2.27	7.55	1.92
テトラヒドロフラン	2.45	8.18	3.27
メチルエチルケトン	1.80	5.99	2.02
トリクロロエチレン	0.44	1.46	2.42
1-ブタノール	0.47	1.56	3.65
メチルイソブチルケトン	0.72	2.41	3.65
テトラクロロエチレン	0.66	2.20	4.28
酢酸ノルマルブチル	4.07	13.55	9.24
N,N-ジメチルホルムアミド	0.30	0.99	10.22
シクロヘキサノン	0.48	1.59	7.28
エチレンジクロロモノ	0.65	2.17	8.58

5) 考察

どの物質とも目標とする定量下限を得られる事が確認された。また、多くの物質においても管理濃度の1/10倍に相当する絶対

量で良好な再現性を得ることができた。酢酸ノルマルブチルより沸点が高い物質に関しては、R. S. D. 値が7~10[%]前後となり、定量下限があがる傾向となった。低濃度域においてこれらの有機溶剤に関しては、活性炭からの脱着のばらつきに沸点の影響が出てくるものと考えられる。

3.2.4 目的物質の保持安定性

1) 目的

現場で採取したサンプルは素早く分析されることが必要だが、測定場所が遠方である場合は保存する必要がある。捕集後4日目までの対象物質の保持安定性を確認する。

2) 実験方法

先の実験において、脱着率が良好であったトリクロロエチレンを対象物質として選定した。加熱装置、器具、薬品及びガスは、さきの実験と同様である。

実験操作は、下記のようなものである。

*トリクロロエチレンを20倍希釈した溶液を調製し、4.2.3と同様に活性炭に捕集する。

*分析は捕集直後及び保存2日、4日後に行った。(捕集した管は専用の輸送管に保存した後、冷凍(約-10℃)保存した。)

*捕集直後の分析値を100[%]とし、2日、4日後の保持率を算出する。サンプル数はn=5とし、その平均を保持率とした。その際のR. S. D.[%]をカッコ内に示す。

3) 実験結果

実験結果を表10に示す。

表10 トリクロロエチレンの保持安定性

捕集量 [μ g]	0日目	2日目	4日目
73.8	100.00 (7.60)	95.98 (7.78)	84.81 (3.42)

4) 考察

トリクロロエチレンに関しては、2日目においては95[%]保持しているが、4日目においては90[%]以下を下回る結果になっている。したがって保持率の低下より捕集後は早急に分析する必要があると言える。

R. S. D.に関しては、0日より4日目の方が小さく、保持期間による影響は今回少ない結果となった。

5) まとめ

球状活性炭-加熱脱着-GC/FID法を作業環境測定に適用するための基礎的事項の検討を行った。球状活性炭を用いて、選定した有機溶剤11物質の加熱脱着特性を検討した結果、今回検討した物質すべてに関して良好な脱着率が得られた。またN,N-ジメチルホルムアミドを除く全ての物質で良好な再現性を得た。N,N-ジメチルホルムアミドに関しては、希釈溶媒をアセトンに変更したところ、高濃度域では安定した結果が得られた。また昨年度の検討結果とも合わせ、球状活性炭からの脱着に関しては有機溶剤の分子構造による影響があるという傾向が認められ、特にベンゼン環を有する物質に関しては、脱着率が悪化するという結果となった。この傾向については未だ検討されていない物質に関してもみられるかどうかを今後検証していく必要がある。

作業環境測定においては、管理濃度の1/10倍から管理濃度以上の範囲で定量を行う必要があり、作業環境測定では10[min]以上の測定が必要条件である。加熱脱着分析は吸着剤に捕集したガスを全量、装置に導入することが特徴であり、必要な検量線の範囲が定量上限を超えてしまう可能性がある。今回サンプル捕集量は0.5[L]とし、4物質に関して今回の条件で管理濃度以上の検量線を引くことができた。他の7物質に関しては管理濃度付近まで検量線の直線性を得ることができなかったが、ポンプの流量をこれより低く設定することで、高濃度域での測定にも十分対応できると考える。また定量下限に関してはすべての物質で、必要となる管理濃度の1/10倍の濃度を確保することができた。しかしながら高沸点の有機溶剤に関して、低濃度域ではR. S. D. が大きくなる傾向にあり、定量下限が上がるという傾向も確認された。したがって実際に作業場でこの測定法を使用する場合、作業場の濃度に合わせ、適切な流量・総捕集量を設定する必要がある。また本年度の検討の結果、球状活性炭-加熱脱着-GC/FID法によっていまままで固体捕集法が用いられてこなかった、N,N-ジメチルホルムアミドの分析が可能であることがわかった。

球状活性炭-加熱脱着-GC/FID法を用いるにあたって考慮すべき点のひとつに、球状活性炭といえども均一な製品ではなく、個体差があるということが挙げられる。そのため、異常な値が検出された場合等は、現場の濃度が本当にその濃度なのか、あるいは球状活性炭に問題があるのか、有機溶剤の脱着が安定していないのかの確認を行

う必要があると考える。そうした対策として、作業環境における有機溶剤の測定に関して、事前に定性分析が必要である。事前に作業場で定性分析のための測定を行うことで、測定対象有機溶剤の管理濃度との関係から適正な吸引流量も決定でき、かつ異常な値かどうか判断もでき、より精度の良い作業環境測定が可能となる。

本年度までに、「球状活性炭-加熱脱着-GC/FID法」により、有機溶剤47物質の内、ジクロロメタン、アセトン、クロロホルム、メタノール、ノルマルヘキサン、酢酸エチル、イソプロピルアルコール、トルエン、0-キシレン、スチレン、1-ブタノール、酢酸ノルマルブチル、エチレングリコールモノノルマルブチルエーテル、エチルエーテル、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、トリクロロエチレン、メチルイソブチルケトン、テトラクロロエチレン、N,N-ジメチルホルムアミド及びシクロヘキサンの21種類の有機溶剤の定量が可能となった。

4 ニッケル化合物の測定法について

ニッケル化合物は、特化則の改正により特定化学物質の管理第2類物質になった。管理濃度の設定の折、分析法として要求される現行の測定方法（測定基準、ガイドブック）で新しい管理濃度の1/10まで測定が可能かについては、現行のろ過捕集方法、原子吸光分析方法では、定量分析が出来ないが、ろ過捕集法（石英繊維製フッ素樹脂繊維製、ニトロセルローズ製）、フレイム原子吸光分析方法、電気加熱原子吸光分析方法及びろ過捕集法（セルローズ-スエステル系メンブランフィルター）、

ICP-MS法で測定が可能となることから、管理濃度が決定された。定量分析法は、解決したが、ニッケル化合物の測定対象粒径については、従来の日本に粒径の明確な決まりが無く、現場の濃度と管理濃度から、測定時の吸引流量を決めていた。しかし、ニッケル化合物に関して、対象粒径を諸外国では、IOM サンプラーで測定するインハラブル粉じんが測定対象となっている。

具体的な規制対象については、ニッケル化合物（ニッケルカーボンを除く）のうち、一般作業環境において吸引可能な粒子サイズのものとして、おおむね流体力学粒子径 0.1mm 以下のものとしていることが多い。例えば、

1) 米国産業衛生専門家会議 (ACGIH)
ACGIHはニッケルの許容濃度(TLV)として、気道のどの部分に沈着しても有害作用を発揮する粒子の質量濃度(Inhalable Particulate Mass)を採用。粒子は、固体、

液体のものを含み、流体力学的粒子径 100 μm 以下のものとしている。

2) EU
EUは、欧州議会指令において、Safety Reportの作成を義務付ける対象として、ニッケル化合物については、インハラブル・パウダー状のものとし、当該粒子については、口又は鼻から吸入可能な物質の粒子で、流体力学的粒子径 100 μm 以下としている。

3) ISO (国際基準機関)
ISOは国際基準 ISO7708において、インハラブル粒子(空気で運ばれる口又は鼻から吸入される全すべての物質粒子)で、風速 4m/s 未満の場合における流体力学的粒子径 100 μm 以下のものとしている。

以上のことから、我が国に於いても測定対象粒子について明確な見解を出す必要がある。

現状では、総粉じんについて、捕集器の入口における流速を 50~80 (cm/sec) として捕集した粉じんを総粉じんとすると決められている以外は、面速に関する規定の無いのが現状である。金属類に関しては、カドミウム、三酸化砒素及びマンガンは、10~30 (l/min) の一定流量で試料空気を吸引すること。五酸化バナジウム及びベリリウムは、10~20 (l/min) で、クロム及び鉛は、30 (l/min) で吸引することとなっている。

そこで、ニッケル化合物について、測定対象粒径をインハラブル粒子とした場合、どのような測定をしたらよいか検討した。

4. 1 実験方法

4.1.1 吸引流量と面速について

今回ニッケル化合物のインハラブル粒子の測定に用いられた IOM サンプラーの外観図を図 47 に示す。IOM サンプラーは、吸引口が $\phi 15\text{mm}$ で、吸引流量 2.0L/min (面速は約 19cm/s) で空気を吸引することで、100 μm 、50%cut が出来る構造になっている。

我が国に於ける金属類測定用のサンプラーは、オープンフェイス型サンプラーの外観を図 48 に示す。吸引口の直径は 44mm である。

本測定で使用した IOM サンプラーのフィルターは、T60A20、 $\phi 25\text{mm}$ であり、オープンフェイス型サンプラーのフィルターは、T60A20、 $\phi 55\text{mm}$ である。



図 47 IOM サンプラーの外観図



図 48 オープンフェイス型サンプラー

そこで、IOM サンプラーによる測定と我が国で通常行われている吸引流量 10、20 及び 30 (l/min) の 3 種の吸引流量で測定することで、IOM サンプラーとの比較を行う事とした。その時の各吸引量に対応した面速は、下記の通りである。ただし、面速は、オープンフェイス型サンプラーの口径 44mm より計算して求めた。

IOM サンプラー : 19cm/s

オープンフェイス型サンプラー

10L/min の場合 11.0cm/s

20L/min の場合 21.9cm/s

30L/min の場合 32.9cm/s

4.1.2 均一拡散実験

1) 実験方法

チャンバー内でニッケル粉末を拡散させ 4 カ所の測定点で同時測定を行い、チャンパー内にニッケル粉末が均一拡散しているかを確認するための測定を行った。

使用した粉末ニッケルの外観図を図 49 に示す。



図 49 粉末ニッケルの外観図

粉末ニッケルのきにつ拡散を確認するために、発生源から 40cm の 4 カ所にデジタル粉じん計 LD-5 を設置して、粉じん濃度の確認を行った。発生方法を図 50 に示す。また、チャンパー内に設置されたデジタル粉じん計の測定状況を図 51 に示す。



図 50 粉末ニッケルの発生方法



図 51 デジタル粉じん計の測定状況図

2) 実験結果

測定した結果を図 52 に示す。図 52 より、ニッケル粒子が重いために、拡散する前にニッケル粒子が沈降してしまうために、濃度が安定しなかった。

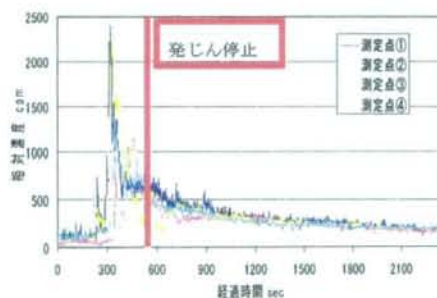


図 52 均一拡散実験結果

4.1.3 改良均一拡散実験

1) 実験方法

先の実験から、拡散速度が遅いために、沈降も早くなると考えられる。そこで、何らかの方法で拡散気流を作り、沈降を抑えることとした。つまり、発生源の上部にファンを置き、上向き気流を形成させた。その時の状況を図 53 に示す。使用したファンは、12×12mm の小型ファンである。



図 53 発生源上部にファンを設置した状況

2) 実験結果

測定結果を図 54 に示す。ただし、拡散開始 900 (秒) 後にファンを停止し、自由落下させた。また、ファン停止後、30 分間の濃度を求めて表 11 に示す。

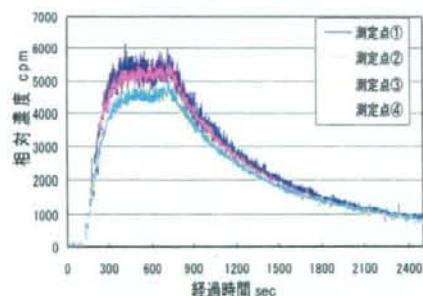


図 54 粉末ニッケルの拡散状況図

表 11 停止後 30 分の平均濃度

測定点	相対濃度 cpm
①	2179
②	2093
③	1960
④	1964
平均値	2049

表 11 から、バラツキを示す RSD は 4.49 と良好であったが、各測定点の濃度比較では、測定点①、②>③=④という傾向が認められた。そこで、ファンの風速を上げることで、均一性が確認されたので、オープンフェイス型サンプラーによる実験を行うこととした。

4.2 オープンフェイス型サンプラーによる実験

オープンフェイス型サンプラーによる粉末ニッケルの均一拡散を確認するために 4 台のオープンフェイス型サンプラーを発生源の東西南北に設置した。その時の測定状況を図 55 に示す。



図 55 測定状況を図

各測定点における質量濃度測定結果を表 12 に示す。ただし、濃度は、 (mg/m^3) である。

表 12 各測定点における質量濃度

	1回目	2回目	3回目	4回目	5回目
①	43.62	34.73	17.88	32.42	22.02
②	42.50	34.87	17.58	30.83	21.40
③	43.13	36.35	18.22	32.20	22.08
④	42.52	35.15	18.48	32.60	22.45
AVE	42.94	35.28	18.04	32.01	21.99
R.S.D.(%)	1.25	2.09	2.17	2.51	1.98

表 13 より、各測定点のばらつき (R. S. D) は、最大で 2.51 であることから、均一に拡散されていると考えられる。

そこで、IOM サンプラーと 3 台のオープンフェイス型サンプラーを図 56 に示すように配置して、測定を行った。ただし、①の箇所に IOM サンプラーを、②吸引流量 10 (L/min) のオープンフェイス型サンプラーを、③吸引流量 20 (L/min) のオープンフェイス型サンプラーを、④吸引流量 30 (L/min) のオープンフェイス型サンプラーをそれぞれ設置した。また、測定時の各サンプラーの配置及び測定状況図を図 58 に示す。



● 発じん点 ○ 測定点 ★ ファン

図 56 測定機器配置図



図 57 測定状況を図

IOM サンプラーと吸引流量の異なる3台のオープンフェイス型サンプラーによる粉末ニッケルの濃度測定結果を表13に示す。

表13 各測定手に於ける粉末ニッケル濃度

	IOM①	②	③	④
1回目	50.33	45.10	52.02	51.98
2回目	34.17	31.67	34.58	35.81
3回目	19.50	18.17	20.23	21.04
4回目	52.83	48.90	53.77	55.29
5回目	23.17	20.40	23.72	24.70
6回目	50.33	46.67	51.93	53.30
7回目	49.00	42.97	51.37	51.73
8回目	33.67	31.93	34.87	36.02
9回目	25.33	23.60	26.02	26.84
10回目	25.00	23.33	25.35	26.34

表13より、IOM サンプラーの濃度に近い値を示しているのは、③の吸引流量20(L/min)のオープンフェイス型サンプラーで測定した値である。

そこで、IOM サンプラーの濃度とオープンフェイス型サンプラーの濃度との差を縦軸に横軸に吸引流量を取り、作成した図を図58に示す。縦軸に「0」に近い値ほどIOM サンプラーに近い濃度が有られる事になる。

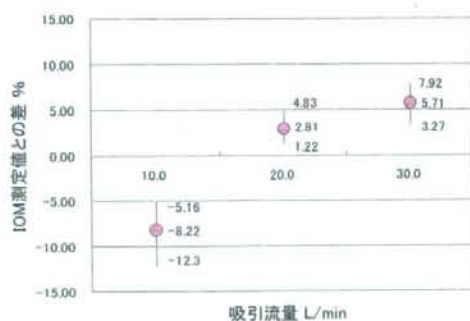


図58 オープンフェイス型サンプラーの吸引流量とIOM サンプラーの濃度との比較

図58より、吸引流量20(L/min)のオープンフェイス型サンプラーで測定が、IOM サンプラーに近いことが明らかとなった。また、図58の図の良く軸を面速(cm/s)で表した図を図59に示す。

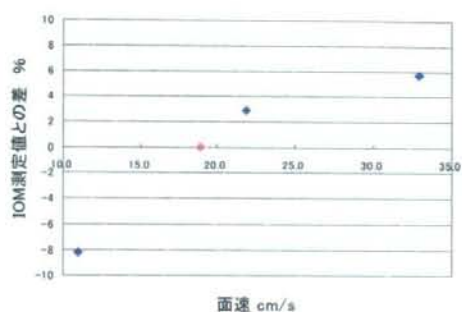


図59 オープンフェイス型サンプラーの面速(cm/s)とIOM サンプラーの濃度との比較

図59から、やはり、吸引流量20(L/min)のオープンフェイス型サンプラーで測定が、IOM サンプラーに近いことが明らかとなった。しかし、吸引流量は、フィルターの直径により面速が違ってくるため、現行の様に、吸引流量で決めるのではなく、面速で決めておく方がよいと考える。

そこで、ニッケル化合物のインハラブル粒子を測定対象にした場合、測定は、面速で規定し、その面速は、IOM サンプラーと同じ19(cm/s)が妥当と考える。

E 結論

1) 隧道等建設現場におけるガイドライン法の検証

*現時点では、測定位置を50mから30mに変更する確たる理由が認められなかった。

*LD系相対濃度計であるLD-5のK値は、「 $K=0.002$ 」が妥当なように思われる。また、LD-5Dは、LD-5の感度が $1/10$ の機種であることから「 $K=0.02$ 」が妥当なように思われる。

*、トンネルにおける測定数を増やし検証していく必要があるが、現時点に於いて、粉じん濃度目標レベルである $3.0(\text{mg}/\text{m}^3)$ を、より厳しい低い濃度の変更する状況にはないと考えられる。

*エアラインマスクは、防じん効果とは別に、作業者にとっても、また現場管理者にとっても使い勝手の良い呼吸用保護具とは言えないことが明らかとなった。

*電動ファン付き呼吸用保護具の粉じんに対する有効性が実証された。

*個人曝露濃度測定及びその評価を行っても、その成果をどのように使用するかの意義を何処に求めるかの明確な答えを得ることが出来なかった。

2) 溶接作業環境における粉じん濃度測定からの知見

*溶接作業現場において、現状の作業環境測定のア測定及びB測定に代わる測定法として、C測定及びB+測定の適応性と共に測定結果の評価法も含めた提案は、有効であると思われるが、引き続き検討することとした。

*溶接作業時に発生する粉じんに対して防じんマスクの有効性が検証できた。

*ガス溶接作業に発生するCO濃度は、粉じんと同様、作業環境測定は、作業者の曝露実態を正確に把握できる測定法では無いと考える。また、粉じんと異なりCOは、命に直結するので、測定法及び評価

法の早急な確立が必要と考える。これに関しては、次年度リアルモニター式CO濃度計の開発と現場測定を実施し、実態並びに測定法及び評価法を提案する。

3) 粒状活性炭—加熱脱着—GC/FID法による有機溶剤の定量法

管理濃度の低濃度化に対応すべく47種類の有機溶剤に対して「粒状活性炭—加熱脱着—GC/FID法」が、定量の可能性について検討した結果、ジクロロメタン、アセトン、クロロホルム、メタノール、ノルマルヘキサン、酢酸エチル、イソプロピルアルコール、トルエン、0-キシレン、スチレン、1-ブタノール、酢酸ノルマルブチル、エチレングリコールモノノルマルブチルエーテル、エチルエーテル、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、トリクロルエチレン、メチルイソブチルケトン、テトラクロルエチレン、N,N-ジメチルホルムアミド及びシクロヘキサンの21種類の有機溶剤の定量が可能となった。

4) ニッケル化合物の測定法について

ニッケル化合物のインハラブル粒子を測定対象にした場合、測定は、面速で規定し、その面速は、IOMサンプラーと同じ $19(\text{cm}/\text{s})$ が妥当と考える。今後、鉛、カドミウム等金属類の測定に粒径の定義を導入するか検討が必要であるため、次年度に検討することとした。

F 健康危険情報

特に記載すべき事項はない。

G 研究発表

1. 研究論文

- 1) 名古屋俊士他：粒状活性炭—加熱脱着—GC/FID法による有機溶剤の定量について、作業環境 Vol. 29、No. 3 p 34～37、2008
- 2) 名古屋俊士他：環境負荷モニタリングの開発、作業環境 Vol. 30、No. 2 p 34～36 2009

2. 研究発表

- 1) 越川祐介他：溶接現場に於ける粉じん測定濃度に対する提案、第48回日本労働衛生工学会、p 72～73 2008
- 2) 加山慎一郎他：溶接現場に於けるCO測定濃度に対する提言、第48回日本労働衛生工学会、p 74～75 2008
- 3) 中村憲司他：ガス溶接作業時の防じんマスクの効果と問題点について、第48回日本労働衛生工学会、p 76～78 2008
- 4) 村田克他：ずい道建設工事における粉じん対策に関するガイドラインによる濃度測定法の検証、第48回日本労働衛生工学会、p 50～51 2008
- 5) 村田克他：ずい道等建設工事におけるエアラインマスク及び電動ファン付き防じんマスクの有効性の検証、2008年度 ISRP アジア支部研究発表予稿集 2008
- 6) 中村憲司他：溶接作業時の呼吸保護具の効果と問題点について、2008年度 ISRP アジア支部研究発表予稿集 2008

2) 溶接作業環境における粉じん濃度測定からの知見の箇所です述べた改良型PDS-2で測定した濃度と測定作業時をビデオカメラで撮影した画像を同一画面上に映し出すシステムを「環境負荷可視化システムおよび環境負荷可視化プログラム」として特許出願中である。

H. 知的財産権の出願・登録状況

雑誌

発表者 氏名	論文タイトル名	発表誌名	巻号	ページ	出版年
名古屋俊士	粒状活性炭—加熱脱着— GC/FID法による有機 溶剤の定量について	作業環境	Vol. 29、No. 3	34～37	2008
名古屋俊士	環境負荷モニタリングの 開発	作業環境	Vol. 30、No. 2	p 34～36	2009