

GC/FID の分析条件を以下の表 4. 10 に示す。なお、5. 3 の結果から主要成分はカラムの温度が 295 ℃に上がった後に検出されることがわかったため、本実験ではそのことを考慮してカラムの初期温度を 40 ℃から 200 ℃に変更することで分析時間の短縮を図った。

表 4. 10 GC/FID 分析条件

気化室温度 [℃]	290
導入量 [μL]	1
注入モード	スプリットレス
オープン [℃]	200 (2 min)→20 (℃/min) →295 (26 min)
検出器 [℃]	300

4) 結果及び考察

初めに、標準溶液を GC/FID で分析した結果は以下の図 4. 11 のようになる。

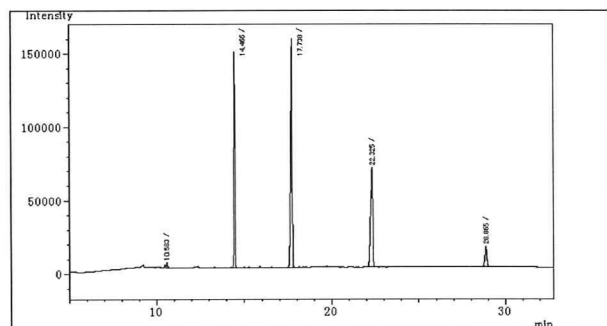


図 4. 11 標準溶液 (MWFs 試料 1000 倍希釈) のクロマトグラム

のように 5. 3. 2 と同様に主要成分として 4 つのピークが検出された。よって今回回収率を検討するのはこの 4 本のピークとする。なお、それぞれのピークは R. T. の値からそれぞれ 14、18、22、29 と記述する。

得られた結果から以下の式 (5. 1) を用いて回収率を算出した。

$$\text{回収率} [\%] = \frac{(1) - (3)}{(2)} \times 100$$

- (1) 前処理操作を行った標準溶液のピーク面積
- (2) 前処理操作を行わず、直接分析した標準溶液のピーク面積
- (3) アセトンのみで前処理を行ったもののピーク面積

各ピークの回収率の結果を以下の図 4. 12 に示す。

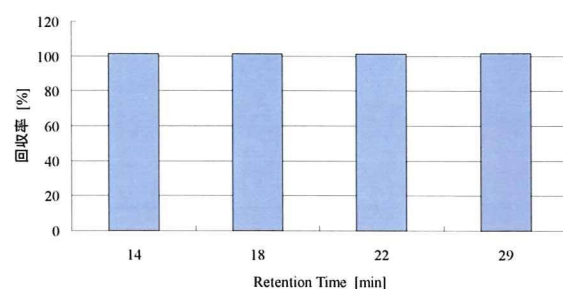


図 4. 12 濃縮操作後の回収率の結果

図 4. 12 のように、回収率が約 100 %になった。したがってこの方法で前処理操作を行うことで、前処理操作の過程で MWFs の損失の少ない分析を行うことができると考えられる。

5) 考察

前処理操作として抽出・除粒・濃縮を行う際に、減圧濃縮時の水温を 30 ℃、窒素濃縮時の窒素ガスの流量を 0. 4 L/min とすることで、本研究で用いた MWFs 試料に関しては全ての主要ピークで 100 %に近い回収率が得られた。本研究においては 1 種類の MWFs 試料のみを用いて実験を行ったが、実際に金属加工現場では様々な種類の MWFs が使用

されており、MWFsの種類によって前処理操作時のMWFsの損失量が本研究の結果とは異なる場合も考えられる。もし濃縮時の損失が大きいような場合は、減圧濃縮時にできるだけ溶液の液量を減らし、窒素濃縮を行う際の液量を可能な限り少なくして、窒素ガスの流量をさらに小さくしてゆっくり濃縮することでMWFsの損失量を抑えることができると考えられる。しかし窒素ガスの流量を下げると窒素濃縮の際にかかる時間が大幅に長くなるため、分析時間も考慮して適切な操作を検討する必要がある。

4.7.5 フィルターからの抽出効率の検討

1) 実験目的

前処理操作では20分間の超音波抽出を1回行ったが、この条件で捕集したMWFsがフィルター上から完全に脱着させることができるかを確認するために抽出効率の検討を行った。なお、MWFsミストをサンプリングしたフィルターを用いる代わりに、今回はフィルターに標準溶液を滴下し、その後窒素ガスを吹き付けてフィルターを乾固させて実験を行った。

2) 実験方法

以下のような手順で実験を行った。

- ① フィルターに5.2で使用した標準溶液を1.0 mL 滴下し、その後窒素ガスを吹き付けてフィルターを乾固させる。
- ② フィルターを三角フラスコに入れ、アセトン10 mL に浸す。
- ③ 三角フラスコの口をアルミ箔で覆い、超音波洗浄機で20分間超音波抽出を行い、MWFsをアセトンに溶出させる。
- ④ 除粒フィルターを用いて0.20 μm 以上

の粒子を取り除く。

- ⑤ 除粒後の溶液をナス型フラスコに移し、ロータリーエバポレーターを用いて減圧濃縮させる。(水温: 30 $^{\circ}\text{C}$)
- ⑥ 液量を2.0 mL 程度まで減らした後、1.0 mL 定容可能な褐色試験管に移し、窒素濃縮を行う。(流量: 0.4 L/min)
- ⑦ 液量を約1.0 mL 以下まで濃縮後、アセトンを加えて液量が1.0 mL になるよう定容する。
- ⑧ 抽出後のフィルターを取り出して表面をアセトンで洗浄し、再び②～⑦の操作を行う。このような前処理操作を行い、以下の2サンプルを作成する。

(i) 標準溶液1.0 mLを用いて前処理操作を行ったもの

(ii) 1回抽出を行ったフィルターで再び前処理操作を施したもの

- ⑨ それぞれを2.0 mL のバイアル瓶に移し、GC/FIDで分析する。
- ⑩ 得られたピーク面積から抽出効率を算出する。

3) 結果及び考察

得られた結果から以下の式(5.2)を用いて抽出効率を算出した。

$$\text{抽出効率} [\%] = \frac{(1)}{(1) + (2)} \times 100$$

- (1) 前処理操作を行った標準溶液のピーク面積
 - (2) 1回抽出後、再度前処理を施した試料のピーク面積
- 各ピークの抽出効率の結果を以下の図4.13に示す。

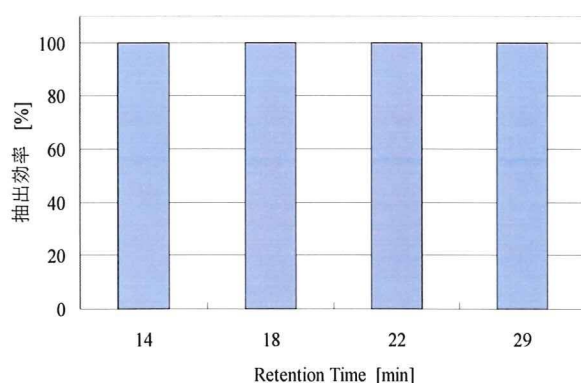


図 4.13 抽出効率の結果

このようにどのピークに関しても 100 %に近い高い抽出効率を得られた。よって 20 分間の超音波抽出を 1 回行うことで、フィルター上の MWFs 試料は溶媒であるアセトンに十分に溶出すると考えられる。しかし今回の実験は実際に現場で MWFs ミストを捕集したフィルターではなく、実験系で仮想的に行った場合の結果であるため、今後実際の現場で MWFs ミストを捕集したものをを用いて同様の検討を行い、抽出効率を再確認する必要があると考えられる。

4.7.6 総括

溶媒抽出-GC/FID 法における最適な分析条件の検討、検量線の作成、分析の前処理操作時の回収率及び抽出効率の検討を行ってきたが、得られた結果を以下にまとめる。

まず初めに GC/FID の分析条件について、機器分析に求められる低濃度域の分析を行うためには以下の表 4.11 の分析条件が最も適切であると考えられる。

10000~1000 倍希釈の濃度範囲の検量線に関しては、MWFs の主要成分である 4 つのピークに関して、R. T. 38 の検量線は R 値が 0.999 以上の直線性が得られた。しかし

その他の R. T. 23、26、31 に関しては十分な直線性が得られなかった。これら 3 つでは R 値が 0.99 以上とはなっているため、分析結果の再現性を再検討し、さらに試料溶液の調整をより正確に行うようにすることで R 値が 0.999 以上の直線性が得られると考えられる。また、この検量線の範囲では MWFs 試料の量が 0.09~0.86 mg の範囲での定量は行えると考えられる。したがって、高濃度の MWFs 試料には重量分析で対応し、低濃度には機器分析で対応可能であるといえる。

表 4.11 GC/FID 分析条件

気化室温度 [°C]	290
導入量 [μ L]	1
注入モード	スプリットレス
オープン [°C]	200 (2 min) $\rightarrow$ 20 (°C/min) $\rightarrow$ 295 (26 min)
検出器 [°C]	300

前処理操作に関しては、回収率・抽出効率共に良好な結果が得られたため、本研究で検討した方法で前処理操作を行うことで前処理途中での MWFs 試料の損失を抑えることができると考えられる。

以上のことから、重量分析で対応することのできない低濃度域において、溶媒抽出-GC/FID 法で分析が可能であると考えられる。

一般に MWFs ミストの飛散している現場では、切削作業に使用する MWFs の成分を把握していないことが多いと考える。そうした場合、MWFs 成分がわからないため定量が

困難な様に考えられるが、事前に定性分析を行い、その時得られた主成分ピークを用いて本研究の様な分析操作を行えば。MWFs ミストの測定は可能であると考えられる。

4.8 金属加工現場における測定

4.8.1 目的

本研究によって得られた MWFs ミストの測定方法が実際の金属加工現場で適応できるか確認するため、現場での測定を行った。また、MWFs ミストを捕集した後のフィルターを重量分析し、作業環境中で重量分析法による MWFs ミストの定量の可能性について検討することを目的とする。

4.8.2 測定場所

今回の測定を実施した会社の概要を以下の表 4.12 に示す。

表 4.12 測定を行った会社の概要

会社名	A株式会社
従業員数	69 名 (男性 39 名 女性 30 名)
主な業務	CNC 旋盤やマシニングセンター、複合加工機を用いての精密金属加工

このうち測定対象とした作業場は、主に CNC 旋盤が 20 台以上稼働する第 1 製造部である。また、作業場には換気のための換気扇がいくつか設置されている。実際の作業場の様子を図 4.14 に示す。



図 4.14 実際の作業場の様子

4.8.3 検討項目

以下の内容を検討項目として各種測定を行った。

- ・ 1 回加熱処理を施した T60A20 と銀メンブランフィルターをそれぞれ用いてサンプリングを行った場合の、捕集した MWFs ミストのフィルター通過分の有無。
- ・ MWFs ミスト捕集後のフィルターを用いた重量分析の有効性の確認。
- ・ 相対濃度計を用いた作業場の MWFs ミスト濃度分布の調査。

なお、溶媒抽出-GC/FID 法による分析の検討も行うべきであるが、時間の関係上分析を行うことが出来なかったため、本章では重量分析による検討のみを行った。

4.8.4 装置及び使用切削油剤

以下の装置及び器具を用いて測定を行った。

- ・ テフロンバインダーフィルター：T60A20 ϕ 25 mm、 ϕ 55 mm (東京ダイレック株式会社)
- ・ 銀メンブランフィルター： ϕ 25 mm (SKC Inc.)
- ・ オープンフェイス型個人サンプラー (柴

田科学株式会社)

- ・ オープンフェイス型環境測定用サンプラー (柴田科学株式会社)
- ・ 吸引ポンプ : Gilian AirCon-2 (日本カノマックス株式会社)

また、現場で使用されていた切削油剤を以下の表 4.13 に示す。

表 4.13 使用されている切削油剤

メーカー	製品名
昭和シェル石油株式会社	トナオイル S32
昭和シェル石油株式会社	トナオイル S68
モービル石油有限公司	モービル DTE オイル ライト VG32
モービル石油有限公司	DTE オイルライト VG68

以降はそれぞれを略称として S32、S68、VG32、VG68 と表記するものとする。

4.8.5 測定点及び測定方法

1) 測定点

測定点を以下の図 4.15 に示す。ただし、いずれも床上 1.2 m 程度の高さでサンプリングを行った。

なお、図 4.15 中の①及び②の測定点において MWFs ミストのサンプリングを行い、1～24 の測定点において相対濃度の 1 分間測定を行った。また、①及び②の測定点付近では、おもに VG68 を水で 20 倍に希釈したものが使用されていた。

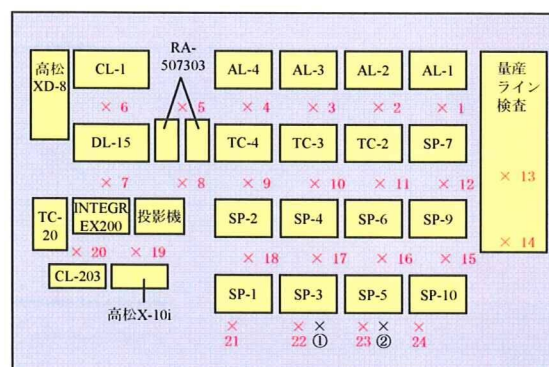


図 4.15 測定点の概要

2) 測定方法

(1) サンプリング時のフィルターからの MWFs ミストの通過量

個人サンプラー (フィルター直径 25 mm) にフィルターを 2 枚入れることで、上部に位置するフィルターを通過して下部のフィルター上に捕集された MWFs ミストの量を求めた。上部のフィルターは加熱処理を施した T60A20 と、未使用の銀メンブランフィルター (孔径 0.8 μ m) とし、下部のフィルターは未使用の T60A20 とした。なお、加熱処理を施した T60A20 では 160 分間、銀メンブランフィルターでは 150 分間サンプリングを行った。

(2) 重量分析の有効性確認

加熱処理を施した T60A20 を用いてサンプリングを行った。なお、測定点②において個人サンプラーの測定を、測定点①においてオープンフェイス型サンプラーの測定を、それぞれ MWFs ミストの発生源付近で行った。その後、MWFs ミストを捕集したフィルターを用いて重量分析を行い、MWFs ミストの定量を行った。加熱条件は第 4 章で得られた最適過熱条件を用いた。測定条件を以下の表 4.14 に示す。

表 4.14 測定条件

	T60A20 φ25 mm	T60A20 φ55 mm
測定時間	160.0 min	170.0 min
吸引流量	5.0 L/min	30.0 L/min

(1) 相対濃度測定

相対濃度計を用いて作業場の MWFs ミストの濃度分布を求めた。図 6.3.4 中の測定点①において、P-5H2 を用いて MWFs ミストの併行測定を行うことで質量濃度変換係数 (K 値 [mg/m³/cpm]) を求めた、その後測定点 1～24 において P-5H2 で 1 分間測定を行い、それぞれの測定点での MWFs ミストの相対濃度を測定した。その結果から、求めた K 値を用いて質量濃度に変換し、作業場の MWFs ミストの質量濃度分布を求めた。オープンフェイス型サンプラーを用いた測定の様子を以下の図 4.16 にそれぞれ示す。



図 4.16 オープンフェイス型サンプラーを用いた測定の様子

4.8.6 測定結果及び考察

1) サンプルング時のフィルターからの MWFs ミストの通過量

得られた結果を以下の表 4.15 に示す

表 4.15 MWFs ミストのフィルター通過量

フィルター	吸引流量 [L/min]	捕集量 [mg]	フィルター通過量 [mg]
T60A20-No. 1 (加熱処理後)	5.0	8.88	0.02
T60A20-No. 2 (加熱処理後)	5.0	7.62	0.10
銀メンブ ランフィル ター	5.0	3.70	0.49
銀メンブ ランフィル ター	3.0	2.88	0.04

表 4.15 のように、加熱処理後の T60A20 に関しては、吸引流量を 5.0 L/min とした場合の MWFs ミストのフィルター通過量は比較的少ないことがわかった。また、T60A20-No. 1 の結果でフィルター通過量が 0.10 mg と、T60A20-No. 2 に比べて少し多くなっているのは、このフィルターに関しては測定後にフィルターが一部破損してしまっていたことがあり、その分 MWFs ミストが多く通過してしまったためだと考えられる。

銀メンブランフィルターに関しては、吸引流量が 5.0 L/min の場合は通過量が約 0.49 mg と、フィルター通過分が多くなっているが、吸引流量を 3.0 L/min に

下げた場合は通過量が 0.04 mg と、5.0 L/min で吸引した場合の 1/10 以下となっている。よって吸引流量を 3.0 L/min 以下に設定することで、捕集時の銀メンブランフィルターからの MWFs ミストの通過を抑制することができると考えられる。

2) 重量分析の有効性確認

得られた結果を以下の表 4.16 に示す。なお個人サンプラーでは 160 分間、オープンフェイス型サンプラーでは 170 分間測定を行った。

表 4.16 重量分析

フィルター	捕集量 [mg]	加熱後の減量 [mg]	減量割合 [%]
T60A20 φ25 mm(加熱処理後)	5.65	5.70	100.88
T60A20 φ25 mm(加熱処理後)	6.23	6.26	100.48
T60A20 φ25 mm(加熱処理後)	5.68	5.69	100.18
T60A20 φ55 mm(加熱処理後)	42.02	42.65	101.50
T60A20 φ55 mm(加熱処理後)	77.71	78.44	100.94
T60A20 φ55 mm(加熱処理後)	79.11	80.21	101.39

表 4.16 から、MWFs ミストの加熱後の減量割合は全体的に 100 %前後と良好な結果が得られ、精度の良い定量を行うことができたので、本研究から得られた重量分析の最適加熱条件が、実際の現場サンプルにおいても十分に適用可能であることが示された。

3) 相対濃度測定¹⁾

各測定点における 1 分間測定の結果を以下の表 4.17 に示す。ただし、併行測定の結果から P-5H2 型デジタル粉じん計の 150 分間のカウント数が 78210 count で、MWFs ミストの濃度が 8.36 mg/m³であったので、K 値[mg/m³/cpm]を求めると以下のようになった。

$$K\text{値} = \frac{8.36[\text{mg} / \text{m}^3]}{521.4[\text{cpm}]} = 0.0160$$

表 4.17 作業環境評価の結果

	M	σ_1	σ	E_{A1}	E_{A2}	許容濃度	管理区分
1	3.55	1.20	1.99	11.01	4.49	3.0	第3管理区分
2	4.22	1.24	2.02	13.41	5.40	3.0	第3管理区分
3	3.47	1.25	2.02	11.03	4.44	3.0	第3管理区分
全体	3.74	1.25	2.02	11.89	4.79	3.0	第3管理区分

表 4.17 より、各測定時間帯とも第 3 管理区分となった。また、全体の測定値を単位作業現場の測定値として評価した場合でも当然第 3 管理区分となった。

作業現場自体が MWFs ミストにより霞んで見える状態であったことから判断して、作業環境の改善が必要な作業場であると考えられるが、その評価を作業環境に問題有りとするのも早計と考えられる原因が存在する。つまり全体として環境測定を高く評価した原因の要因として、K 値の妥当性を検証しておく必要がある。K 値は併行測定点の位置により大きく変わる可能性が考えられるからである。P-5H2 による併行測定は本来の併行測定点の位置としては発生源に近すぎるため妥当とは言えない可能性が考えられたので検証を行った。併行測定点の 1 分間の平均値が 521.4 cpm であり、各測定点の最高値が 467 cpm であることを考えると、併行測定点の所だけが特別高濃度だったとは言えないことから、本測定で求めた K 値は妥当と考えられる。そのため、 $K 値 = 0.016 \text{ mg/m}^3/\text{cpm}$ を用いて行った作業環境評価はこの作業環境の現状を良く表していると考えられることから、何らかの環境改善が必要な作業環境であることがわかった。従来はこうした重量分析法の様な測定法が無く、環境評価が出来ずに、良くない環境ともわからずに作業を行っている状況を考えると、重量分析法の重要性がわかる。

4.8.7 総括

MWFs ミストの測定条件の検討と、実際に金属加工作業を行っている作業環境におい

て MWFs ミスト測定法が適用可能であるかを検討し、得られた結果を以下にまとめる。

研削盤と旋盤を用いて実際に MWFs ミストの測定を行ったところ、どちらも重量分析を用いて定量を行うためには可能な限り測定時間を長くし、本章で算出した必要最低捕集量より多くなるように工夫する必要があると考えられる。また、研削盤と旋盤において、加工部への MWFs の供給方法が異なると、ミストの発生状況も異なることが明らかとなった。

さらに実際に金属加工作業を行っている現場にて MWFs ミストの測定を行った結果、測定時間を長くすることで必要最低捕集量を超える、重量分析を行うのに十分な量の MWFs ミストが捕集され、第 4 章で得られた最適加熱条件のもと、重量分析を行うことによって精度の良い定量が行えることが示された。したがって、実際の現場でも重量分析法が適用可能であると考えられる。しかし、測定時の吸引流量を高流量にし過ぎると、本研究で用いた銀メンブランフィルターのように、一部のフィルターでは MWFs ミストが捕集時にフィルターを通過してしまうことがあるため、注意が必要であることが知見として得られた。

また、実際の金属加工現場において重量分析法を用いた測定を行った結果から作業環境評価を行い、その結果、管理区分が第 3 管理区分となった。従来はこうした MWFs ミストの測定方法が存在しなかったためにこのような環境評価を行うことはできなかった。しかしながら、本研究によって重量分析法の有効性が実証されたことから、このような作業環境評価を行うことが可能とな

り、MWFs ミストの公的な測定及び評価方法の確立に向けて、重量分析法の重要性が示されたと考えられる。

5 粒状活性炭—加熱脱着—GC／

FID法による有機溶剤の定量法

5.1 はじめに

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應させて、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。

5.2 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

5.2.1 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う

加熱脱着装置	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

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ー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 5.1 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
トリクロルエチレン

1-ブタノール
メチルイソブチルケトン
テトラクロルエチレン
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：TDTS-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 5.2 に示す。

表 5.2 各種機器の分析条件

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 5.1 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

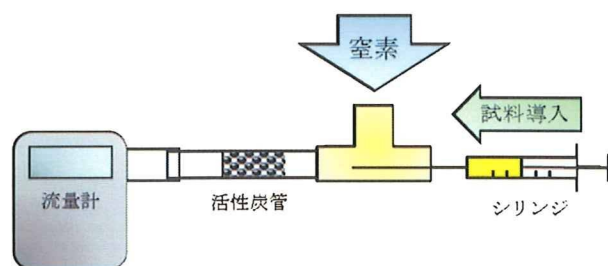


図 5.1 実験の概略図

5) 実験結果

結果は再現性と脱着率という観点から表 5.3 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。

$$\text{脱着率}[\%] = \left(\frac{\text{1 回の分析で得られたピーク面積}}{\text{1 回目と 2 回目の分析で得られたピーク面積}} \right) \cdot 100$$

表 5.3 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
トリクロロエチレン	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
テトラクロロエチレン	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 5.3 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℃，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やすい。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考えられる。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。

5.2.3 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 5.4 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 5.4 各種物質の検量線

物 質	検 量 線
エチルエーテル	Y = 1 6 8 0 0 1 X
テトラヒドロフラン	Y = 4 2 8 7 8 7 X
メチルエチルケトン	Y = 1 6 6 6 3 5 X
トリクロロエチレン	Y = 4 5 2 6 0 9 X
1-ブタノール	Y = 7 7 5 8 4 5 X
メチルイソブチルケトン	Y = 8 7 3 8 8 6 X
テトラクロロエチレン	Y = 4 9 0 4 9 0 X
酢酸ノルマルブチル	Y = 8 6 4 3 4 6 X
N,N-ジメチルホルムアミド	Y = 3 0 6 3 2 1 X
シクロヘキサン	Y = 8 6 4 1 6 8 X
エチレングリコール	Y = 6 5 9 1 4 8 X
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 [μ g]まで良好な直線性が得られたが、106.2 [μ g]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 [μ V $\cdot$ 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 [μ g]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 [μ V $\cdot$ 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 [μ g]まで良好な直線性が得られたが、199.5 [μ g]以上では良好な直線性は得られなかった。

d) トリクロルエチレンの検量線

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 [μ g]まで良好な直線性が得られたが、221.4 [μ g]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かった。検量線は、80.8 [μ g]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 [μ V $\cdot$ 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 [μ g]まで良好な直線性が得られた。

g) テトラクロルエチレン

希釈溶媒であるメタノールをブランクとした際、184 [μ V $\cdot$ 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 [μ g]までは良好な直線性が得られたが、244.7 [μ g]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 [μ g]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 [μ g]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 [μ V $\cdot$ 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 [μ g]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 [μ g]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。

トリクロルエチレン、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もある。

5.2.4 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[μL]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 5.5 に示す。

表 5.5 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
トリクロルエチレン	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
テトラクロルエチレン	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
エチレンジリコールモノ	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。

5.2.5 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ル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。

* トリクロルエチレンを 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 5.6 に示す。

表 5.6 トリクロルエチレンの保持安定性

捕集量 [μg]	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

トリクロル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。

5.2.6 新規物質の検討

従来と同様な分析条件で、ジクロルエタ
ン、2-ブタノール、イソブチルアルコー
ル、エチレングリコールモノメチルエーテ
ル、ジクロルエタン、1, 1, 1-トリクロルエ
タン、酢酸イソプロピレン、エチレングリ
コールモノエーテルエチルエーテル、イソ
ペンチルアルコール、メチルノルマルブチ
ルケトン、クロルベンゼン、シクロヘキサ
ン、エチレングリコールモノノルマルブチル

エーテル及び四塩化炭素の以上 14 について
検討を行った。

1) 分析機器及び条件

分析には加熱脱着装置 (TDTS-20)、ガス
クロマトグラフ分析装置 (GC-2010)、水素炎
イオン化検出器 (いずれも島津製作所製)
を使用した。分析条件を表 5.7 に示す。捕
集管は島津製作所製のガラス管 (長さ 90mm、
内径 4mm) にガステック社製の球状活性炭約
150mg を充填して作製した。

表 5.7 分析条件

加熱脱 着装置	加熱温度	280 °C
	加熱時間	5 min
	冷却部温 度	-20 °C
GC/FID	カラム	DB-1 (60 m, 0.32 mm, ID, 1.00 μm)
	カラム温 度	40 °C (2 min) →10 °C/min →150 °C (2min)
	検出部温 度	250 °C

2) 実験

(1) 対象物質の選定と試薬

作業環境測定において測定が義務付けら
れている物質の中から、物性等に特徴のあ
る物質や測定が多く実施されている先の 14
物質を選定した。試薬はいずれも関東化学
のものをを用いた。

(2) 加熱脱着特性、検量線及び定量下限

加熱脱着特性の検討は、対象とする各有
機溶剤をメタノールで一律 20 倍希釈し、マ

イクロシリンジで1 μ Lを採取、高純度窒素を3分間通気させ、試料を気化させて活性炭管に吸着、捕集したサンプルを用いた。加熱脱着特性は、脱着率と分析結果の再現性により評価した。脱着率は目的濃度の試料を捕集させた管を連続2回分析した結果から算出した。また、再現性は、同一濃度で複数本分析した分析結果の相対標準偏差（以下 R. S. D. (%)）により評価した。

また、検量線の濃度範囲は管理濃度の1/10 倍の濃度から、管理濃度を上回る範囲を検討し、上記と同様の方法で活性炭管に試料を捕集させた。定量下限は、管理濃度の1/10 倍の濃度に調製した試料を捕集させた活性炭管5本を分析し、その結果のR. S. D. を10 倍した値とした。なお現場における採気量は0.5L と仮定している。

3) 結果と考察

実験結果を表5.8に示す。加熱脱着特性に関しては、R. S. D. が10 %以下という良好な再現性が得られた物質が多く、加熱脱着分析の可能性が期待できる結果となった。検量線の作成および定量下限の検討に関しては、採気量0.5Lの場合、管理濃度の1/10の付近は十分な直線性が得られている。採気量を減らさなければ管理濃度付近まで検量線範囲が得られない可能性がある物質もあるので、各物質の検出上限と、現場の濃度を事前に比較・検討したうえで、採気量および分析条件を決定することが重要である。

表 5.8 各物質の検討結果

物質名	脱着率	R.S.D.	定量下限	濃度範囲	相関係数
ジクロロエタン	99.09	3.82	2.00	3.24~32.42	0.9991
1,1,1-トリクロロエタン	99.97	11.5	1.87	0.48~4.83	0.9999
四塩化炭素	99.94	3.93	0.21	0.25~5.04	0.9997
ジクロロエタン	99.09	1.29	0.26	0.62~12.32	0.9999
イソブチルアルコール	99.98	2.94	4.47	1.05~26.35	0.9998
1-ブタノール	99.89	3.98	1.56	2.7~53.4	0.9993
エチレンジクロールモノメチルエーテル	99.82	7.16	0.14	0.31~6.17	0.9992
酢酸イソプロピレン	98.71	2.16	13.55	1.8~36.9	0.9995
メチルノルマルブチルケトン	98.49	3.75	0.27	0.40~39.61	0.9992
イソペンチルアルコール	99.82	2.16	1.98	2.24~22.39	0.9992
クロルベンゼン	99.19	8.37	0.45	0.48~48.07	0.9998
シクロヘキサノン	99.62	4.67	1.59	0.9~46.8	0.9996
エチレンジクロールモノエチルエーテルアセテート	96.36	12.94	0.43	0.36~36.05	0.9996
エチレンジクロールモノノルマルブチルエーテル	97.44	6.55	2.17	1.85~37.1	0.9993

5.2.7 まとめ

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、二硫化炭素、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、シクロヘキサン、ジクロルエタン、2-ブタノール、イソブチルアルコール、エチレング

リコールモノメチルエーテル、ジクロルエタン、1,1,1-トリクロルエタン、酢酸イソプロピレン、エチレングリコールモノエーテルエチルエーテル、イソペンチルアルコール、メチルノルマルブチルケトン、クロルベンゼン、シクロヘキサン、エチレングリコールモノノルマルブチルエーテル及び四塩化炭素の 38 種類の有機溶剤の定量が可能となった。検討が残った有機溶剤は、オルトジクロルベンゼン、2-メチルシクロヘキサン、O-クレゾール、酢酸メチル、1,4-ジオキサン、酢酸ノルマルイソペンチル、酢酸ペンチル、1,1,2,2-テトラクロルエタン及び 1-メチルシクロヘキサノールである。ただ、2-メチルシクロヘキサン、O-クレゾールに関しては、沸点が 164、191 と高い事に原因がある様に考えられる。

以上に様に、有機溶剤 47 物質の内、38 種類の有機溶剤の定量が可能となったことから、「球状活性炭-加熱脱着-GC/FID法」は、有機溶剤、特に、低濃度領域の測定にその効果を発揮すると考えられる。この結果を作業環境測定ガイドブック等に掲載し、その普及を図る様に努力する。

6 ニッケル化合物の測定法について

6.1 はじめに

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）、フレーム原子吸光分析方法、電気加熱原子吸光吸光分析方法及びろ過捕集法（セルローズスエ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) E U

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。

6.2 実験方法

6.2.1 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 6.1 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 6.2 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、 ϕ 25mm 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、 ϕ 55mm である。

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



図 6.1 IOM サンプラーの外観図



図 6.2 オープンフェイス型サンプラー

6.2.2 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、チャンバ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 6.3 に示す。



図 6.3 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 6.4 に示す。また、チャンバー内に設置されたデジタル粉じん計の測定状況を図 6.5 に示す。



図 6.4 粉末ニッケルの発生方法