短 報

電気加熱原子吸光光度計を用いた
作業環境の空气中インジウム分析Analysis of indium in indoor air in the
workplace by electrothermal atomic absorption
spectrometry

永滝 陽子¹, 中野 真規子¹, 大前 和幸¹,
平田 美由紀², 田中 昭代², 宮内 博幸³,
武林 亨¹

¹慶應義塾大学医学部衛生学公衆衛生学教室

²九州大学医学研究院環境医学分野

³産業医科大学産業保健学部環境マネジメント学科

Yoko EITAKI¹, Makiko NAKANO¹, Kazuyuki OMAE¹,
Miyuki HIRATA², Akiyo TANAKA², Hiroyuki MIYAUCHI³
and Toru TAKEBAYASHI¹

¹Department of Preventive Medicine and Public Health, Keio
University School of Medicine

²Department of Environmental Medicine, Graduate School of
Medical Sciences, Kyushu University

³Department of Environmental Management, School of Health
Sciences, University of Occupational and Environmental Health,
Japan

(産衛誌 2021; 63(1): 1-5)
doi: 10.1539/sangyoeisei.2020-021-C

キーワード : Indium, Matrix modifier, Electrothermal atomic
absorption spectrometry, Inductively coupled plasma mass
spectrometry, Personal exposure measurement, Working
environment measurement

2020年5月1日受付; 2020年5月23日受理
J-STAGE 早期公開日: 2020年6月11日

連絡先: 永滝陽子 〒160-8582 東京都新宿区信濃町35
慶應義塾大学医学部衛生学公衆衛生学教室

Correspondence to: Yoko Eitaki, Department of Preventive Medicine and
Public Health, Keio University School of Medicine, 35 Shinanomachi,
Shinjyuku-ku, Tokyo, 160-8582, Japan
(e-mail: eitaki@keio.jp)

1. 背 景

日本産業衛生学会は、労働環境においてインジウム吸入曝露の健康影響を肺の間質性変化で評価し、日本で行われた労働者集団の2つの疫学調査結果^{1,2)}を基に、インジウムおよびその化合物の生物学的許容値として、血清中インジウム 3 $\mu\text{g/l}$ を2007年に提案した³⁾。2010年に厚生労働省から出された技術指針では、目標の空气中濃度として 0.01 mg/m^3 、許容される濃度として $3 \times 10^{-4} \text{ mg/m}^3$ が規定され、粉塵を捕集した濾紙の前処理法および誘導結合高周波プラズマ質量分析装置 (ICP-MS) による分析法の詳細が示された⁴⁾。2013年に改正された特定化学物質障害予防規則では、インジウム化合物の作業環境測定、評価、および適切な改善が義務付けられた⁵⁾。管理濃度は定めず、試料採取方法は分粒装置を用いた濾過捕集法 (吸入性粉塵)、分析方法は ICP-MS が規定された⁶⁾。

ICP-MS は同じく金属を分析する装置である原子吸光光度計 (AAS) よりも感度が良いが、装置自体の価格およびランニングコストが高いことから、作業環境測定機関では ICP-MS の導入は進んでおらず、個人曝露測定、リスクアセスメントおよびその後の改善のための測定を縮小させ、労働者と企業はデータに基づく助言を受ける機会を逸している。

本研究の目標は、ICP-MS よりも汎用的な電気加熱原子吸光光度計 (ETAAS) で空气中インジウムを捕集した濾紙試料を分析する方法を確立することである。第一にインジウム分析を高感度化する化学修飾剤を選択し、第二に試料液中に共存する元素がインジウム分析へ及ぼす影響を見る。その後、インジウム取り扱い作業場で採取した濾紙検体を分割し、ETAAS または ICP-MS を持つ2施設で前処理および分析を行い、分析値を比較して同等の結果が得られるかを検証する。

2. 方 法

試薬, 装置

インジウム標準液 (1,000 mg/l)、アルミニウム標準液 (1,000 mg/l)、銅標準液 (1,000 mg/l)、鉄標準液 (1,000 mg/l)、ニッケル標準液 (1,000 mg/l)、鉛標準液 (1,000 mg/l)、スズ標準液 (1,000 mg/l)、および亜鉛標準液 (1,000 mg/l)、硝酸パラジウム溶液 (5 mg/ml) は富士フイルム和光純薬株式会社 (大阪) より購入した。前処理および分析に使用した硝酸 (原子吸光分析用, 60–61%, 関東化学株式会社, 東京)、塩酸 (原子吸光分析用, 35–37%, 関東化学)、エチレンジアミン-N,N,N',N'-四酢酸、二アンモニウム (株式会社同仁化学研究所, 東京、以下 EDTA アンモニウム塩)、および純水製造装置

(Direct-Q UV, メルク株式会社, 東京) で精製した超純水を使用した。

ETAAS 分析には慶應義塾大学設置の偏光ゼーマン原子吸光光度計 (Z-2710, 株式会社日立ハイテクサイエンス, 東京), パイロチューブ HR (株式会社日立ハイテクフィールディング, 東京), インジウム中空陰極ランプ (浜松ホトニクス株式会社, 浜松) を, ICP-MS 分析には九州大学中央分析センター設置の ICP-MS (Agilent 7500ce, アジレント・テクノロジー株式会社, 東京) を使用した。

ETAAS における化学修飾剤の効果

硝酸 3.8 ml を超純水で 500 ml に定容し希釈用硝酸 (硝酸濃度 0.1 mol/l) を, 硝酸, 塩酸, 超純水を 1 : 3 : 4 で混合し灰化用混酸を, 灰化用混酸を超純水で 20 倍に希釈し希釈用混酸を調製した。EDTA アンモニウム塩 2 g を超純水で溶解して 5 ml に定容し, EDTA アンモニウム溶液を調製した。インジウム標準液, アルミニウム標準液, ニッケル標準液, パラジウム溶液, EDTA アンモニウム溶液, およびそれらの組み合わせを希釈用硝酸または希釈用混酸で希釈し, 試験液中の最終濃度を, インジウムは 10 $\mu\text{g/l}$, 化学修飾剤はアルミニウム 27 mg/l, ニッケル 235 mg/l, パラジウム 320 mg/l, EDTA アンモニウム溶液 (低濃度) 16 g/l または EDTA アンモニウム溶液 (高濃度) 33 g/l とした。試験液を室温で一晩静置した後, 浮遊物を分離するために遠心 (14,000 $\text{g} \times 10$ min) を行い, 上清を ETAAS 分析に供し, サンプル間の吸光度の比較を行った。電気加熱炉の開始温度, 終了温度, 昇温時間, および継続時間は, 乾燥 (1) 60 $^{\circ}\text{C}$, 80 $^{\circ}\text{C}$, 30 sec, 10 sec, 乾燥 (2) 80 $^{\circ}\text{C}$, 120 $^{\circ}\text{C}$, 30 sec, 0 sec, 灰化 700 $^{\circ}\text{C}$, 700 $^{\circ}\text{C}$, 0 sec, 5 sec, 原子化 2,700 $^{\circ}\text{C}$, 2,700 $^{\circ}\text{C}$, 0 sec, 4 sec, 測定波長は 325.6 nm (スリット幅 1.3 nm) に設定した。

ETAAS における共存元素の影響

インジウム標準液, 硝酸パラジウム溶液, EDTA アンモニウム溶液, アルミニウム標準液, 銅標準液, 鉄標準液, 鉛標準液, スズ標準液, および亜鉛標準液の組み合わせを希釈用硝酸または希釈用混酸で希釈し, インジウム濃度は 10 $\mu\text{g/l}$, 化学修飾剤はパラジウム 320 mg/l, EDTA アンモニウム溶液 16 g/l, 共存元素は 100 mg/l の試験液とした。前項と同様の処理を行いサンプル間の吸光度の比較を行った。

ETAAS における定量下限の算出

コニカルビーカーにセルロース濾紙 (AAWP02500, 直径 25 mm, メルク) と灰化用混酸 17 ml を加え, 120 $^{\circ}\text{C}$ のホットプレート上で乾固直前になるまで加熱した。加熱

終了後, ビーカーを希釈用硝酸で洗い込み, 硝酸パラジウム溶液, EDTA アンモニウム溶液を加え 3 ml に定容した (灰化ブランク)。室温で一晩静置し遠心上清を ETAAS 分析に供し, インジウム濃度 0/0.5/1/2 $\mu\text{g/l}$ の標準系列を用いて標準添加法で定量し ($n=9$), 標準偏差の 10 倍を求めた。

濾紙のインジウム添加回収試験

インジウム標準液を希釈用硝酸で希釈し 2 濃度のインジウム希釈液を調製した。セルロース濾紙にインジウム希釈液を添加し乾燥させた後, コニカルビーカーへ移し灰化用混酸 17 ml を加え, 120 $^{\circ}\text{C}$ のホットプレート上で乾固直前になるまで加熱した。加熱終了後, ビーカーを希釈用硝酸で洗い込み, 硝酸パラジウム溶液, EDTA アンモニウム溶液を加え 3 ml に定容した (最終インジウム濃度 1 または 10 $\mu\text{g/l}$, 1 濃度につき 3 サンプル)。室温で一晩静置し遠心上清を ETAAS 分析に供した。

フィールドサンプリング

インジウム・スズ酸化物 (以下 ITO) ターゲットの研削作業を行う作業場で, 作業環境測定基準に準じた定点測定と個人曝露測定を行った。定点, 個人曝露測定のいずれも, 粒径 4 μm , 50% カットの分粒装置 (PM-4 NWPS-254, 柴田科学株式会社, 埼玉) にセルロース濾紙 (直径 25 mm, SKC Ltd., イギリス) を付け, ミニポンプ ($\Sigma 3$, 柴田科学) を接続し流量 2.5 l/min で捕集した。濾紙は清浄な実験室で四分割し秤量した。分割した濾紙は 2 施設で異なる方法で前処理および分析した。

フィールドサンプルの ETAAS 用前処理と分析

濾紙 4 分の 1 枚をコニカルビーカーに入れ灰化用混酸 17 ml を加え, 120 $^{\circ}\text{C}$ のホットプレート上で 1 時間灰化し, 乾固直前まで残液を蒸発させた。灰化後のビーカーを希釈用硝酸で洗い込み, 3 ml に定容した。灰化試料 900 μl を分取し硝酸パラジウム溶液 60 μl , EDTA アンモニウム溶液 40 μl を加え一晩静置し遠心上清を ETAAS 分析に供した。

検体は標準添加法で定量した。インジウム標準液を希釈用硝酸で希釈し, 標準系列 0/0.5/1/2/5/10/20 $\mu\text{g/l}$ を調製した。低濃度側の真度を良くするため, 検体濃度が 2 $\mu\text{g/l}$ 以下の場合は標準系列 0/0.5/1/2 $\mu\text{g/l}$ を, 検体濃度が 2 $\mu\text{g/l}$ 以上の場合は標準系列 0/5/10/20 $\mu\text{g/l}$ を使用し, 吸光度のピーク高さで検量線を作成した。ETAAS への注入量は試料液 30 μl および標準液 30 μl で, 標準液は炉内添加した。

フィールドサンプルの ICP-MS 用前処理と分析

濾紙 4 分の 1 枚をテフロン容器に入れ超高純度硝酸

(TAMAPURE-AA-100, 68%, 多摩化学工業株式会社, 神奈川) 4 ml および超高純度過酸化水素水 (TAMAPURE-AA-100, 35%, 多摩化学工業) 1 ml を添加し, マイクロ波試料分解装置 Multiwave PRO (Anton Paar GmbH, オーストリア) で酸分解した. 硝酸を超純水で 5 倍希釈した 13% 硝酸液でロジウム標準液 (1,000 mg/l, 富士フィルム和光純薬) を 100 $\mu\text{g/l}$ に希釈し内標準とした. 分解液は超純水でポリプロピレン試験管に洗い込み, 内標準 0.1 ml を添加した後 20 ml に定容し, PTFE フィルター (孔径 0.45 μm , 株式会社アドバンテック, 東京) で濾過した液を ICP-MS 分析に供した. インジウム検量線用標準液は, インジウム標準液 (1,000 mg/l, 関東化学) を 13% 硝酸液で希釈し内標準を加えて 0/0.02/0.1/1/10 $\mu\text{g/l}$ (ロジウム濃度 0.5 $\mu\text{g/l}$) とし, 内標準法で検量線を作成した.

3. 結果

インジウム定量に及ぼす化学修飾剤の添加効果を図 1 に示した. 硝酸溶液ではアルミニウム, ニッケル, パラジウムおよび EDTA アンモニウム塩のいずれを添加してもインジウム感度は向上した. 塩酸が加わった混酸溶液ではパラジウムと EDTA アンモニウム塩を組み合わせることでインジウム感度は向上したが, これにアルミニウムやニッケルを加えると感度は下がった. インジウム定量に及ぼす共存元素の影響を図 2 に示した. 硝酸溶液ではアルミニウム, 鉄, 鉛, スズ, 亜鉛で, 塩酸が加わった混酸溶液では 6 種の元素すべてでインジウム感度が減弱した.

灰化プランクの ETAAS 分析値の標準偏差を 10 倍すると 0.39 $\mu\text{g/l}$ となった. これを切り上げ最終試料液の定量下限を 0.5 $\mu\text{g/l}$ とした. 添加回収率は, 低濃度で 90%,

図 1. インジウム定量に及ぼす化学修飾剤の添加効果

硝酸溶液, 修飾剤なしのインジウムの吸光度を 1.0 とした場合の, 各条件のインジウムの吸光度比を表す.

白色は希釈用硝酸で, 灰色は希釈用混酸で希釈し, いずれもインジウム濃度は 10 $\mu\text{g/l}$.

修飾剤なし;

Al, アルミニウム 27 mg/l;

Ni, ニッケル 235 mg/l;

Pd, パラジウム 320 mg/l;

EDTA-low, EDTA アンモニウム溶液 16 g/l;

EDTA-high, EDTA アンモニウム溶液 33 g/l;

Pd+EDTA-low, パラジウム 320 mg/l+EDTA アンモニウム溶液 16 g/l;

Pd+EDTA-high, パラジウム 320 mg/l+EDTA アンモニウム溶液 33 g/l;

Pd+EDTA-high+Al, パラジウム 320 mg/l+EDTA アンモニウム溶液 33 g/l+アルミニウム 27 mg/l;

Pd+EDTA-high+Ni, パラジウム 320 mg/l+EDTA アンモニウム溶液 33 g/l+ニッケル 235 mg/l;

all, パラジウム 320 mg/l+EDTA アンモニウム溶液 33 g/l+アルミニウム 27 mg/l+ニッケル 235 mg/l.

図2. インジウム定量に及ぼす共存元素の影響

硝酸溶液、共存元素なしのインジウムの吸光度を1.0とした場合の各条件のインジウム吸光度の比を表す。白色は希釈用硝酸で、灰色は希釈用混酸で希釈した。いずれもインジウム濃度は $10 \mu\text{g/l}$ 、共存元素の添加濃度は 100 mg/l 、化学修飾剤としてパラジウム 320 mg/l 、EDTA アンモニウム溶液 16 g/l を加えた。

Al, アルミニウム ;

Cu, 銅 ;

Fe, 鉄 ;

Pb, 鉛 ;

Sn, スズ ;

Zn, 亜鉛。

図3. ICP-MS と ETAAS 分析値の比較

x, ICP-MS で測定した空气中インジウム濃度 (単位 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

y, ETAAS で測定した空气中インジウム濃度 (単位 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

高濃度で115%だった。

インジウム取り扱い作業場で採気したサンプル (定点25検体, 個人曝露3検体) をETAAS およびICP-MS で測定し空气中濃度を計算すると, ETAAS では0.1から26.8

$\mu\text{g}/\text{m}^3$, ICP-MS では0.1から $25.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ となった。ICP-MS 分析値を x 軸に, ETAAS 分析値を y 軸にとってプロットすると, $y = 0.966x$ (相関係数 $r = 0.974$) となった (図3)。

4. 考 察

ETAAS 分析に使用する化学修飾剤として, 松崎らの論文⁷⁾ で用いられたアルミニウム, ニッケル, EDTA アンモニウム塩, および宮内らの論文⁸⁾ で用いられたパラジウムを比較した。硝酸溶液でも混酸溶液でもパラジウムと EDTA アンモニウム塩の組み合わせで最も高感度となり, EDTA アンモニウム溶液の添加濃度については, 低濃度 (16 g/l , 0.05 mol/l) から高濃度 (33 g/l , 0.1 mol/l) に上げててもインジウム感度は向上しなかった。供試料液中の最大の金属イオン濃度は, インジウム $10 \mu\text{g/l}$ ($0.087 \mu\text{mol/l}$), パラジウム 320 mg/l (0.003 mol/l), アルミニウム 27 mg/l (0.001 mol/l), ニッケル 235 mg/l (0.004 mol/l) の合計 0.008 mol/l であり, 低濃度の EDTA アンモニウム溶液であっても当量以上の EDTA を供給するので, さらに EDTA 濃度を上げてても増感効果はないことを示していると判断した。あるいは, 混酸溶液中の塩化物イオン (0.2 mol/l) が EDTA アンモニウム溶液由来のアンモニウムイオンと反応し, 塩化アンモニウムとなって ETAAS の乾燥・灰化工程で揮散し, インジウム

感度に影響を及ぼすかと予想したが、増感も減弱もなかった。よって以降の分析で使用する化学修飾剤とその濃度は、パラジウム 320 mg/l, EDTA アンモニウム溶液 16 g/l とした。

インジウム取り扱い作業場の空気中には、インジウムを産出する亜鉛鉱床に含まれる銅、鉄、スズ、亜鉛、透明電極製造で使われる銅、スズ、金属リサイクルで回収量の多いアルミニウム、銅、鉄、鉛が共存する可能性があると考えた。パラジウムおよび EDTA アンモニウム溶液を含む ETAAS 供試料液にこれらの元素の標準液を最終濃度 100 mg/l になるように添加しインジウム分析へ及ぼす影響を見た。図 2 に示したとおり、硝酸溶液の銅を除くすべての元素がインジウム感度を減弱させる方向に働き、その減弱の程度は元素の種類によってばらつきがあった。すなわち今回選択した化学修飾剤のパラジウムおよび EDTA アンモニウム溶液では共存元素の干渉をすべてなくすることはできなかった。また、硝酸-塩酸の混酸溶液よりも硝酸溶液のほうがインジウム感度が良かったことから、灰化容器の洗い込みと定容は希硝酸で行うこととした。

インジウムは吸入性粉塵中の濃度として作業環境評価されるため、分粒装置の付いたサンプラーを使用しサンプラーの種類ごとに決められた流速で試料空気を吸引してサンプリングを行う。小型のサンプラーは流速が小さく設定されており、例えば、慣性衝突式 NWPS-254 では流速 2.5 l/min, サイクロン式では流速 2.5 から 3 l/min である。個人曝露測定であれば採気時間が 4 時間または 8 時間と長いので採気量が確保できるが、個人の短時間曝露測定あるいは作業環境測定における移動作業の B 測定の評価を可能にするために、定量下限をできるだけ下げようを試みた。今回得られた最終試料液の機器分析の定量下限は 0.5 $\mu\text{g/l}$ であり、宮内らの分析法の定量下限 0.14 $\mu\text{g/l}$ に比べると高い値である。この理由については、宮内らはグラスファイバー濾紙で評価していること、最終試料液の定容に用いたのが超純水であることによって違いが生じたと考える。一方、技術指針に記載された ICP-MS 法の最終試料液の定量下限は 0.07 $\mu\text{g/l}$ であり、この感度の差を埋めるために、我々は最終試料液量を 3 ml と少量にした。灰化に使用したビーカーを洗い込んで試料液量を 3 ml とするのは、注意深く操作する必要があるが、現実的に対応可能である。加えて、感度を向上させるために ETAAS へのサンプル注入量を 30 μl と多めに設定した。しかし、ETAAS へのサンプル注入と乾燥工程に繰り返しによる炉内での試料の濃縮は、感度向上が見られなかったため採用しなかった。このようにしてできるだけ定量下限を下げた結果、インジウム作業場の許容

できる空气中濃度 $3 \times 10^{-4} \text{ mg/m}^3$ の 10 分の 1 を測定するのに必要な採気量は 50 l (流量 2.5 l/min で 20 分間採気) となった。

前述のとおり、今回の分析条件では共存元素の干渉が残っている。インジウム取り扱い作業場で採取したサンプルは、場所および時間帯ごとに共存元素の種類と濃度に違いがあることが予想されるため、標準添加法にてインジウム定量を行った。サンプルの検量線の傾きは、算術平均を 100% とした場合 73 から 113% の範囲でばらつきがあった。サンプルの ETAAS および ICP-MS 測定値を比較したところ、 $y = 0.966x$ (x , ICP-MS 測定値; y , ETAAS 測定値; 相関係数, $r = 0.974$) と良好な関係が見られたことから、ETAAS で ICP-MS と同等の分析結果が得られたと考えられる。

結論として、作業環境の空气中インジウムの測定においては、化学修飾剤としてパラジウムと EDTA アンモニウム塩を添加し、標準添加法で定量することにより、ETAAS は ICP-MS と同等の分析結果が得られた。

謝辞：著者らはフィールドサンプリングにご協力いただいた企業および従業員の皆様に深く感謝する。

利益相反自己申告：申告すべきものなし

文 献

- 1) Chonan T, Taguchi O, Omae K. Interstitial pulmonary disease in indium-processing workers. *Eur Respir J* 2007;29:317–24.
- 2) Hamaguchi T, Omae K, Tanaka A, et al. Exposure to hardly soluble indium compounds in the ITO producing and recycling plants is a new potent risk of lung damage. *Occup Environ Med* 2008;65:51–5.
- 3) 日本産業衛生学会許容濃度委員会. 許容濃度 (2007 年度) 提案理由 インジウムおよびその化合物. *産衛誌* 2007;49:196–202.
- 4) 厚生労働省. インジウム・スズ酸化物等の取扱い作業による健康障害防止に関する技術指針 (平成 22 年 12 月 22 日, 基安発 1222 第 2 号). 2010.
- 5) 厚生労働省. 労働安全衛生規則等の一部を改正する省令 (平成 24 年 厚生労働省令第 143 号). 2012.
- 6) 厚生労働省. 特定化学物質障害予防規則の規定に基づく厚生労働大臣が定める性能等の一部を改正する告示 (平成 24 年 厚生労働省告示第 604 号). 2012.
- 7) 松崎浩司. 黒鉛炉原子吸光法によるインジウムの定量における塩化物干渉の除去. *分析化学* 1990;39:823–7.
- 8) Miyauchi H, Minozoe A, Tanaka S, et al. Assessment of workplace air concentrations of indium dust in an indium-recycling plant. *J Occup Health* 2012;54:103–11.