

デカボランの測定手法検討結果

目 次

1. 目 的
2. 文献調査
 - 2-1. 物性等
 - 2-2. 測定方法
3. 分析方法
 - 3-1 目標下限値
 - 3-2 分析の概要
 - 3-3 採 取
 - 3-4 標準調製
 - 3-5 分 析
4. 結 果
 - 4-1 測定波長
 - 4-2 検量線
 - 4-3 検出下限値および定量下限値
 - 4-4 安定性試験
5. ま と め
6. 参 考 文 献

1 目的

ペンタボランは火薬、爆薬およびロケット燃料、デカボランは触媒、燃料、半導体の添加剤に使用されているが、長期及び反復ばく露により中枢神経系への障害などの有害性が認められたことから、リスク評価の対象物質として挙げられている。しかしながら、現在のところ作業環境及びばく露評価のための測定手法が示されていない。そこで、作業環境及びばく露評価のための測定手法を確立するための検討を行ったので報告する。

2 文献調査

2-1 物性等

ペンタボラン及びデカボランの物性等を表1に示す。

表1 物性等

	ペンタボラン	デカボラン
ばく露防止及び保護措置		
管理濃度 許容濃度 日本産業衛生学会(2005) ACGIH(2005)	設定されていない。 設定されていない。 TLV-TWA 0.005ppm TLV-STEL 0.015ppm	設定されていない。 設定されていない。 TLV-TWA 0.05ppm(Skin) TLV-STEL 0.15ppm
物理的及び化学的性質		
分子式/分子量 外観/臭い 融点/沸点/引火点 爆発範囲 蒸気圧/蒸気密度(空気 = 1) 比重(密度) 溶解度/LogPow オクタノール/水分配係数 自然発火温度/分解温度	B ₅ H ₉ /63.2 無色の液体/刺激臭 -47°C/60°C/30°C 0.42~98vol1% 22.8 kPa(20°C)/2.2 0.61(0°C/4°C) 反応する データなし 約35°C /データなし	B ₁₀ H ₁₄ /122.2 無色-白色結晶/刺激臭 99.6°C/213°C/80°C データなし 6.65 Pa(25°C)/4.2(at 沸点) 0.9(水 = 1) 冷水に微溶解、熱湯で加水分解 0.23(推定値) 149°C/300°C
安定性及び反応性		
安定性	30°C以上で蒸気/空気の爆発性混合気体を生じることがある。不純な物は空気中で自然発火する。	粉末又は、顆粒状で空気と混合すると粉じん爆発の可能性はある。
危険有害反応可能性	ハロゲン、ハロゲン化合物、油、グリース、酸化剤と反応し、火災や爆発の危険をもたらす。酸素と反応し、しばしば激しく爆発する。	ハロゲン化物、エーテルと徐々に反応し、衝撃に敏感な物質を生じる。酸化剤と爆発的に反応する。水や湿気と反応し、水素を生じる。
避けるべき条件	高温、空気	80°C以上では、蒸気/空気の爆発性混合気体を生じることがある。空気中で粒子が拡散して爆発性の混合気体を生じる。加熱あるいは炎に接触すると爆発することがある。300°Cに加熱すると徐々に分解してホウ素、水素を生じ、燃焼すると有毒なヒューム(ホウ素酸化物)を生じる。
混触危険物質	ハロゲン、ハロゲン化物、酸化剤	天然ゴム、ある種の合成ゴム、ある種のグリース、ある種の潤滑剤を侵す。ハロゲン及びその他の酸化剤との接触に注意する。
分解生成物	150°Cに加熱すると徐々に分解し、ホウ素や水素を生成し、燃焼すると徐々に分解し、有毒な(ホウ素酸化物)ヒュームを生じる。	燃焼の際は、一酸化炭素、二酸化炭素、ホウ素酸化物などを生成する。

2-2 測定方法

大気中の測定法に関する文献を表 2 に示す。いずれも OSHA から示されているが、十分に検証されていない参考的な方法である。

表 2 大気中のペンタボラン、デカボランの測定法に関する文献

出典	対象物質	方法	定量下限
OSHA Chemical Sampling Information	ペンタボラン	インピンジヤ-捕集、ICP-OES	記載なし
	デカボラン	フィルター捕集、ICP-OES	記載なし

3 分析方法

3-1 目標下限値

目標定量下限値は TLV-TWA の 1/100 とする。

ペンタボラン (B_5H_9) 0.05ppb (TLV-TWA 0.005ppm の 1/100)

デカボラン ($B_{10}H_{14}$) 0.5ppb (TLV-TWA 0.05ppm の 1/100)

3-2 分析の概要

2-1 の文献データによれば、ペンタボラン、デカボランともに不安定な化合物であり、水あるいは酸化剤との接触により加水分解してホウ酸となる。また、ペンタボランには B_5H_9 と B_5H_{11} の 2 種類存在することが知られており、さらにデカボランと分別して定量することは困難であると考えられることから、捕集した水中に存在する全ホウ素として定量する方法とした。

なお、標準物質が入手できなかったため、本検討は、加水分解物であるホウ酸標準液を用いて行った。

採取方法は石英製ミゼットインピンジヤ-またはポリプロピレン製マイクロインピンジヤ- (ノズル部のみポリエチレン製) を用い、純水に捕集する。捕集後、直ちに硝酸を加え、分析は ICP 発光分光分析によりホウ素を定量する。

3-3 採取

石英製ミゼットインピンジヤ-を写真 1 a に示す。サンプリングは、純水を 10mL 入れたものを 2 本連結し、後段の出口にポンプを接続して 0.3~1L/min で吸引して行う。採取後は、直ちに硝酸を 0.1mL 加え、50mL 計量目盛付きの蓋付きポリプロピレン製保存容器 (GL サイエンス製 DigiTUBEs 65mL ; 写真 2 参照) に移す。サンプリングにより減量した場合には、容器を洗い込んだ液も合わせて、10mL にメスアップし、キャップをして保管する。

ガラス製マイクロインピンジヤ- (柴田科学製) およびポリプロピレン製マイクロインピンジヤ- (柴田科学製、ノズル部のみポリエチレン製) を写真 1 b および写真 1 c に示す。サンプリングは、純水を 10mL 入れる。インピンジヤ-2 本を連結し、後段の出口にポンプを接続して 0.3~1L/min で吸引して行う。採取後は、直ちに硝酸を 0.1mL 加え、さらに純水で 10mL 目盛までメスアップし、出入口に栓をして保管する。



a) 石英製ミクロインピンジャー b) ガラス製マイクロインピンジャー c) ポリプロピレン製マイクロインピンジャー
 写真1 インピンジャー



写真2 計量目盛付きのポリプロピレン製保存容器
 (GLサイエンス製 DigiTUBEs 65mL)

3-4 標準調製

3-4-1 試薬

- ・ホウ素標準液（ホウ酸水溶液）関東化学 1,000mg/L
- ・テルル標準液 関東化学 1,000mg/L
- ・硝酸 60%有害金属測定用（純水で100倍に希釈した際にホウ素のブランクがないことを確認しておく。）

3-4-2 検量線標準液

検量線溶液は、純水に1%の割合で硝酸を加えた水溶液で調製する。1,000mg/Lのホウ素標準液を10mLとり、200mLにメスアップする。そこから5mL、10mL、20mLをとり、それぞれ500mLにメスアップし、0.5mg/L、1mg/L、2mg/Lの検量線溶液を調製する。1mg/Lの調製溶液から5mL、25mLをとり、それぞれ500mLにメスアップして0.01mg/L、0.05mg/Lを調製する。1mg/Lの調製溶液から25mLとり、250mLにメスアップして0.1mg/Lの検量線溶液を調製する。

内部標準液は1,000mg/Lテルル標準液を5倍に希釈して20mg/Lに調製する。

調製したすべての標準液は、速やかに蓋付きポリプロピレン製保存容器に移す。

3-5 分析

ICP発光分光分析(ICP-OES)によりホウ素を定量する。定量方法はテルル標準液を内部標準に用いた内部標準法により行う。測定条件を表3に示す。

表3 ICP-OES 測定条件

装置	SII ナノテクノロジー VISTA-PRO
パワー	1.3kW
プラズマフロー	16.5L/min
補助フロー	1.5L/min
ネブライザーフロー	0.85L/min
測定時間	5s
装置安定化遅延時間	15s
洗浄時間	10s
測定回数	3
測定波長	
ホウ素	182.527nm, 182.577nm, 208.889nm, 208.956nm, 249.678nm, 249.772nm
テルル	214.281nm

4 結果

4-1 測定波長

ホウ素の定量波長には、最も強度の高い249.772nmを用いた。ただし、鉄が共存して妨害を受ける場合には182.527nmまたは182.577nmがよいが、強度が低いいため測定感度は4分の1から9分の1に低下する。

4-2 検量線

検量線を図1に示す。0.01~2mg/Lのホウ素濃度範囲で、すべての測定波長において相関係数1.0000の良好な直線性が得られた。

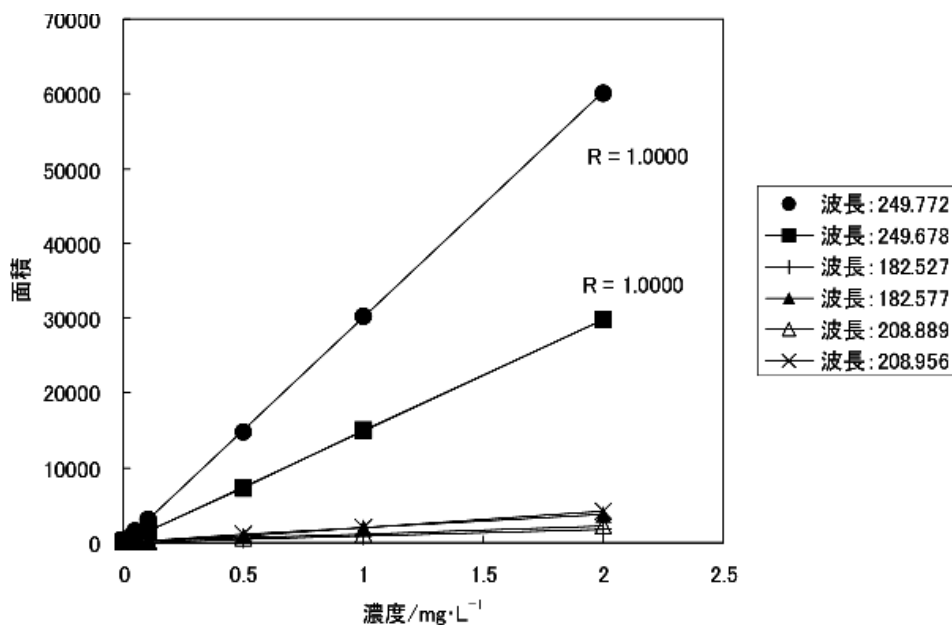


図1 検量線

4-3 検出下限値および定量下限値

0.01mg/Lを10回繰り返して測定し、その標準偏差の3倍を検出下限値 (LOD)、10倍を定量下限値 (LOQ) として得られた結果を表4に示す。

表4 装置の検出下限値および定量下限値

波長 (nm)	LOD (mg/L)	LOQ (mg/L)	備考
182.527	0.0069	0.023	Feの影響受けにくい
182.577	0.0029	0.010	
208.889	0.0068	0.023	
208.956	0.0048	0.016	
249.678	0.0020	0.0066	
249.772	0.00080	0.0027	最も強度が高い

その結果、定量波長249.772nmにおいてホウ素のLODは0.00080mg/L、LOQは0.0027mg/Lとなり、そこから計算されるペンタボラン及びデカボランの気中濃度を表5に示す。

480L採気時の定量下限値は、ペンタボランが0.025ppb、デカボランが0.013ppbとなり、いずれも目標定量下限値をクリアした。なお、ホウ素濃度 (mg/m³) からペンタボラン (ppb)、デカボラン (ppb) への換算係数は、それぞれ452.9及び226.3である。

表5 気中濃度の検出下限値および定量下限値

	気中濃度 (ppb)			
	採気量 10L		採気量 480L	
	LOD	LOQ	LOD	LOQ
ペンタボラン	0.36	1.2	0.0075	0.025
デカボラン	0.18	0.6	0.0038	0.013

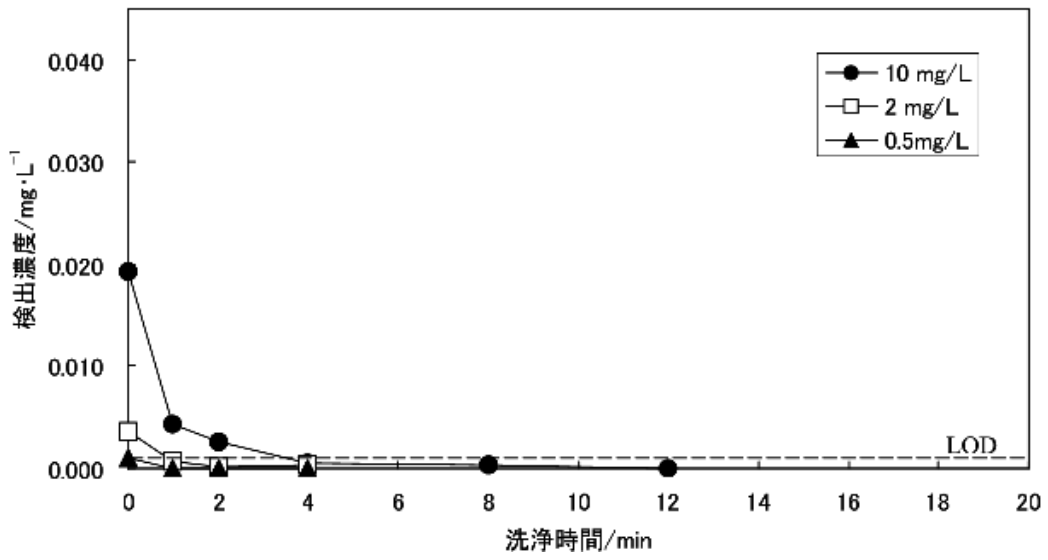
4-4 安定性試験

4-4-1 メモリー確認試験

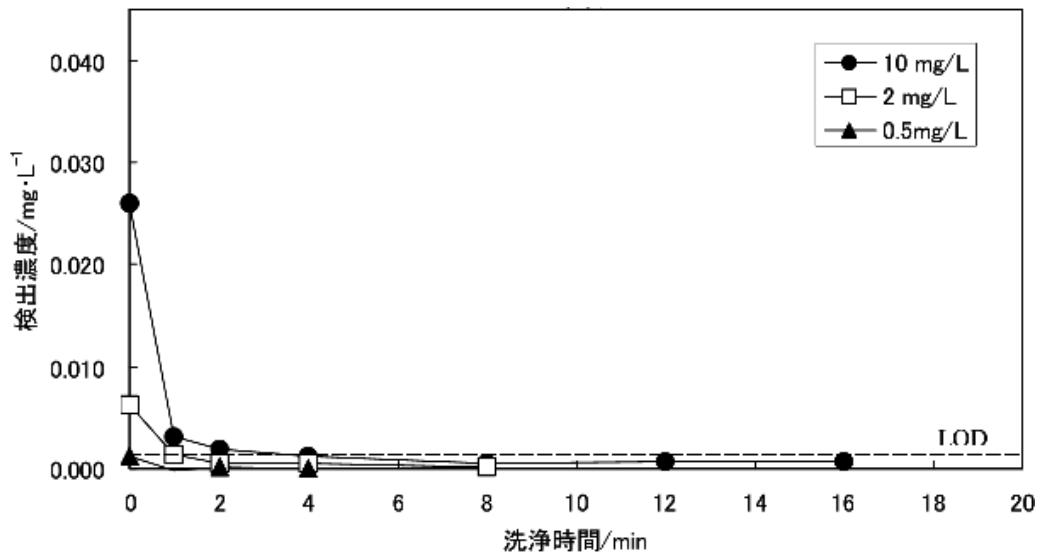
10mg/L、2mg/L、0.5mg/L を 10min 測定後、純水、1M 硝酸および 1%アンモニア水による洗浄効果を調べるために、洗浄時間を変えてプランク液を測定した結果を図 2 に示す。

その結果、純水による洗浄効果が最も高く、1M 硝酸もほぼ同等の効果であったのに対し、アンモニア水はブランクが高いままとなった。10mg/L 程度の測定後には、純水または 1M 硝酸による 5 分以上の洗浄により、メモリー効果が抑えられることがわかった。

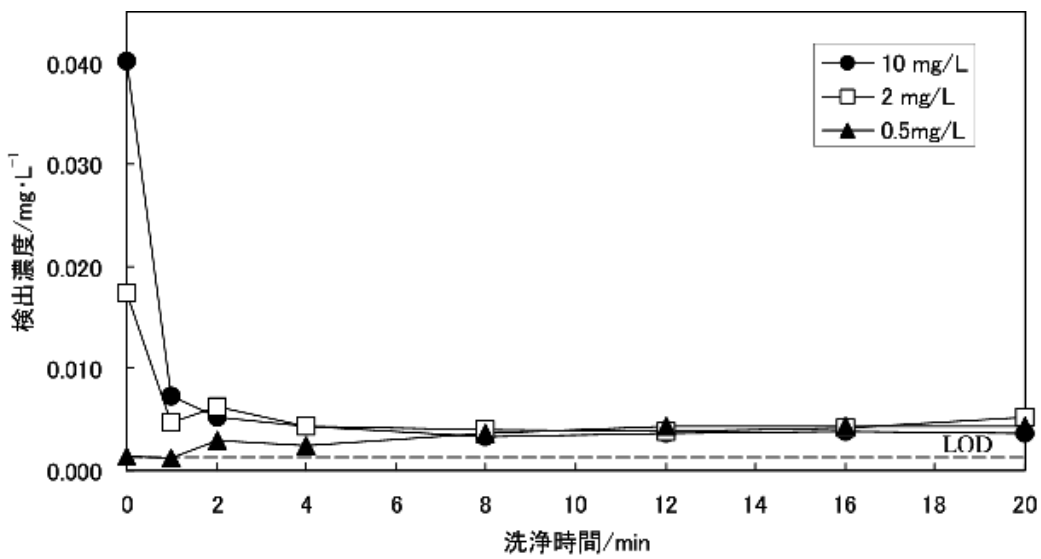
なお、10mg/L を超える高濃度試料を測定する恐れがある場合には、予め希釈調製した試料を測定し、濃度チェックを行う。濃度チェックの結果をもとに、0.01mg/L から 2mg/L の範囲に入る濃度に試料を調製した後に本測定を行う。



a) 純水



b) 1M 硝酸



c) 1% アンモニア水

図2 メモリー確認試験結果

4-4-2 インピンジャーからの溶出による汚染の確認

材質の違いによるインピンジャーからのホウ素の溶出を調べるために、純水 (0mg/L) および純水で調製した 0.01mg/L 溶液の 2 濃度について放置して調べた結果を表 6 に示す。

ポリプロピレン(PP)製マイクロインピンジャー (ノズル部のみポリエチレン製) および石英製ミゼットインピンジャーでは、8 時間以上放置してもホウ素の濃度に変化がなく、良好な結果が得られた。一方、ガラス製マイクロインピンジャーでは、8 時間後に 0.01mg/L ほどホウ素の濃度が増加し、インピンジャーからの汚染が認められた。

表 6 インピンジャーからの汚染の有無

	ホウ素の検出濃度 (mg/L)					
	ホウ素濃度 0mg/L			ホウ素濃度 0.01mg/L		
	PP 製マイクロインピンジャー	ガラス製マイクロインピンジャー	石英製ミゼットインピンジャー	PP 製マイクロインピンジャー	ガラス製マイクロインピンジャー	石英製ミゼットインピンジャー
8 時間後	0.0008 未満 (0.0003)	0.012	0.0008 未満 (0.0003)	0.010	0.019	0.010

※PP 製マイクロインピンジャーは n=2, ガラス製マイクロインピンジャー、石英製ミゼットインピンジャーは n=3
 ※ () 内に参考値として生データを示した。

4-4-3 保存容器の保存安定性

保存容器について保存安定性を調べた結果を表 7 に示す。純水に 1% の割合で硝酸を加えて酸性にした 0mg/L、0.01mg/L および 2mg/L の 3 濃度について、ポリ容器 2 種類 (アズワン遠沈管 50mL; 本体: ポリプロピレン製, キャップ: ポリエチレン製、および GL サイエンス製 DigiTUBEs 65mL)、ガラス容器 (ラボラン スクリュー管瓶 110cc)、石英容器 (インピンジャーを使用) を用い、4°C 以下の冷暗所で 7 日間保存し、試料液のホウ素濃度を測定した。その結果、ポリ容器と石英容器は良好な結果であったが、ガラス容器はホウ素の検出量が増える傾向が見られた。

このことから、サンプリングに用いるインピンジャーおよび保存に用いる容器には、石英製またはポリプロピレン・ポリエチレン製を用いる必要がある。

表 7 保存容器の保存安定性

ホウ素濃度	材 質		ホウ素の検出濃度							
			0 日後		2 日後		4 日後		7 日後	
			mg/L	Cv %	mg/L	Cv %	mg/L	Cv %	mg/L	Cv %
0mg/L	ポリ容器	遠沈管	0.0008 未満 (0.0000)	—	0.0008 未満 (0.0006)	—	0.0008 未満 (0.0001)	—	0.0008 未満 (0.0000)	—
		DigitUBEs	0.0008 未満 (0.0000)	—	—	—	—	—	0.0008 未満 (0.0000)	—
	ガラス容器		0.0008 未満 (0.0005)	—	—	—	—	—	0.0008 未満 (0.0007)	—
	石英容器 (インピンジャー)		0.0008 未満 (0.0003)	—	—	—	—	—	0.0008 未満 (0.0000)	—
0.01mg/L	ポリ容器	遠沈管	0.010	3.0	0.010	3.1	0.010	0.7	0.010	3.4
		DigitUBEs	0.010,	1.6	—	—	—	—	0.0098	0.9
	ガラス容器		0.010	2.1	—	—	—	—	0.012	3.9
	石英容器 (インピンジャー)		0.0099	2.0	—	—	—	—	0.0093	0.5
2mg/L	ポリ容器	遠沈管	1.99	0.9	2.01	0.4	2.00	0.3	2.00	0.2
		DigitUBEs	1.99	0.4	—	—	—	—	2.00	0.7

※測定数 n=3

※ () 内に参考値として生データを示した。

4-4-4 通気安定性試験

前段のインピンジャーに 2mg/L のホウ素水溶液 10mL を入れ、後段のインピンジャーに純水 10mL を入れて、1L/min で室内空気を 8 時間通気し、各インピンジャーの試料水のホウ素濃度を測定した。通気中、蒸発により液量が減少した分については、適時純水を追加した。測定は純水で 10mL にメスアップしてから行った。

試験の結果を表 8 に示す。PP 製マイクロインピンジャーは、前段の濃度が 1.84mg/L と他に比べて低めで、前段に対する後段の濃度が他よりも 1.6% と高めとなったが、一応、前段のみで 90% 以上の回収率が得られた。これは、PP 製マイクロインピンジャーが試作品であったため、上部へ付着した液滴が回収しにくかったことと、計量時の誤差が大きかったことによるものと考えられる。今回実施したすべてのインピンジャーにおいて、前段のみで 90% 以上の回収率が得られ、後段への移行はほとんどない結果であった。

表8 通気安定性試験結果

	8時間後のホウ素濃度±SD(mg/L)	
	前段	後段
石英製ミゼットインピンジャー	1.98±0.0061	0.0083±0.0030(0.4%)
PP製マイクロインピンジャー	1.84	0.029(1.6%)
ガラス製マイクロインピンジャー	1.94±0.061	0.0068±0.0008(0.3%)

※PP製マイクロインピンジャーのみ n=2, 石英製ミゼットインピンジャー、ガラス製マイクロインピンジャーは n=3

5. まとめ

- ・サンプリングに用いるインピンジャーおよび保存容器は、石英製またはポリ（PP）製を用いる。
- ・検量線は0.01～2mg/Lのホウ素濃度範囲で、相関係数1.0000の良好な直線性が得られた。
- ・定量波長249.772nmにおいてホウ素のLODは0.00080mg/L、LOQは0.0027mg/Lとなり、480L採気時の定量下限値は、ペンタボランが0.025ppb、デカボランが0.013ppbといずれも目標定量下限値をクリアした。
- ・メモリーの抑制は、純水または1M硝酸による5分以上の洗浄が効果的であった。
- ・10mg/Lを超える高濃度試料を測定する恐れがある場合には、予め希釈して濃度チェック測定を行うとよい。
- ・保存安定性試験では、7日間安定であった。
- ・通気安定性試験では、各種インピンジャーともに後段への移行はほとんどなかった。
- ・全ホウ素を定量する手法のため、ペンタボランとデカボランのどちらの濃度を算出するかについては、作業場における化学物質の使用状況を考慮して決定する。なお、ホウ酸またはその他のホウ素化合物などの汚染については考慮する必要がある。

6. 検討機関 一般財団法人 上越環境科学センター

7. 参考文献

1. MSDS (GHSモデル), 職場のあんぜんサイト: 厚生労働省
2. Occupational Safety & Health Administration (OSHA): Chemical Sampling Information

http://www.osha.gov/dts/chemicalsampling/data/CH_259700.html

(別紙)

デカボランの標準測定分析法

分子式： $B_{10}H_{14}$ 分子量：122.2 CAS No. 17702-41-9	
許容濃度等：産業衛生学会 TLV-TWA 0.05ppm (Skin) ACGIH TLV-STEL 0.15ppm	物性等 比重：0.9 MP：99.6°C BP：213°C VP：6.65Pa (25°C) 水と反応 空気、ハロゲン、酸化剤等と激しく反応、爆発の危険性
別名 Boron hydride, Decaboron tetradecahydride, Tetradecahydrodecaborane	
サンプリング	分析
サンプラー：石英製ミゼットインピンジャーまたは ポリプロピレン製マイクロインピンジャー サンプリング流量：0.3~1L/min 採気量：最大 480L 保存性：冷暗所(4°C以下)、7日間安定(ホウ酸として) ブランク：検出せず	分析方法：ICP 発光分光分析法 (ICP-OES) 前処理：サンプリング後直ちに 0.1mL 硝酸を加える 機 器：SII ナテック/ロジック-VISTA-PRO 測定波長：249.772nm 標準物質：ホウ素標準液 内部標準物質：テルル標準液
精 度	検量線：内部標準法
検出下限(3 σ) 0.0008mg/L(ホウ素として) 定量下限(10 σ) 0.0027mg/L(ホウ素として)	0.01mg/L 0.05mg/L 0.1mg/L 0.5mg/L 1mg/L 2mg/L (以上、ホウ素として)
定量下限 (気中濃度) 採気量を 10L として； 0.6ppb ($B_{10}H_{14}$ として) 採気量を 480L として； 0.013ppb ($B_{10}H_{14}$ として)	

- ・メモリー効果を抑制するには純水または 1M 硝酸による 5 分以上の洗浄を行う。
- ・10mg/L を超える高濃度試料を測定する恐れがある場合には、予め希釈して濃度チェック測定を行うとよい。
- ・本法が全ホウ素を定量するため、デカボランとその他ボラン化合物との濃度の分別については、作業場における化学物質の使用状況を考慮して決定する。なお、ホウ酸またはその他のホウ素化合物などについては考慮する必要がある。

参考：OSHA Chemical Sampling Information http://www.osha.gov/dts/chemicalsampling/data/CH_231500.html

作成日 平成 25 年 2 月 19 日