

## リン化水素の測定手法検討結果

## 目 次

1. はじめに
2. 事前検討
  - 2-1. 文献調査
  - 2-2. 分析方法の決定
  - 2-3.  $\text{PH}_3$  の標準試料の作成について
3. 過マンガン酸カリウム含浸シリカゲル管捕集-吸光光度法（モリブデンブルー法）
  - 3-1. 使用試薬
  - 3-2. 分析操作
  - 3-3. 検量線
  - 3-4. 検出下限値及び定量下限値
  - 3-5. 脱着率
  - 3-6. 破か
  - 3-7. 回収率
  - 3-8. 保存安定性
  - 3-9. 干渉物質の影響
  - 3-10. まとめ
4. 直接捕集-GC FPD 法（サンプリングバッグの保存安定性）
  - 4-1. 分析操作
  - 4-2. 検量線
  - 4-3. 定量下限値と検出下限値
  - 4-4. 保存安定性
  - 4-5. まとめ
5. 検知管法
  - 5-1. 仕様
  - 5-2. まとめ
6. 検討機関
7. 参考文献

## 1. はじめに

リン化水素 (Phosphorus hydride, phosphine, ホスフィン 以後  $\text{PH}_3$ ) の主な用途、IC 工場などの半導体製造工程におけるドーピングガス。これらにはリン化合物が使用、オキシ塩化リン ( $\text{POCl}_3$ ) などと共に使用され、化合物ごとに定量することが困難であると言われている。

無色の気体でアセチレンに似た特有の臭気、人体に対しては、2000ppm では急性的な作用が現れ、血圧低下、呼吸困難、肺水腫などを引き起こして死亡する。100ppm では 2-3 時間で中毒死するレベルである。10ppm では頭痛、めまい、吐き気などの他、1-2 日の潜伏期を経て腎臓障害が現れることがある。

また、骨への影響 (歯痛、顎浮腫) を指摘する報告もある。

下記に  $\text{PH}_3$  の物性を示す。許容濃度 (ACGIH 2012) は 0.3ppm である。

CAS 番号： 7803-51-2

形状、色など： 無色の気体

化学式：  $\text{PH}_3$  (Mw : 34.00)

融点：  $-133^\circ\text{C}$

沸点：  $87.7^\circ\text{C}$

溶解度： 260mL/L (水  $17^\circ\text{C}$ )

比重： 0.8

許容濃度： TLV-TWA 0.3 ppm (ACGIH 2012), TLV-STEL (1ppm)

### その他

○ 純粋な  $\text{PH}_3$  は比較的安定で空気中では  $150^\circ\text{C}$  で発火する。(微量のジホスフィン  $\text{P}_2\text{H}_4$  を含むため自然発火性がある。

関連情報：中央労働災害防止協会 安全衛生情報センター データより抜粋

## 2. 事前検討

### 2-1. 文献調査

作業環境中および大気中  $\text{PH}_3$  の測定方法に関する主な方法をまとめた(表1)。文献調査から、大きく分けて酸化還元滴定、比色分析、GC (MS, FPD)、IC (陰イオン測定) の4つが挙げられる。比色分析についてはNIOSH S332 及び 6002 に示されるシアン化水銀捕集法、また、衛生試験法で採用されているモリブデンブルー法、逆滴定(塩化第二水銀→ヨウ化カリウム添加→チオ硫酸による滴定)などがある。また、使用試薬を一部変更、もしくは捕集液の部分の捕集管に代替した方法も報告されている。

また、ICP-AESによる高感度分析法も報告されている。

表1 作業環境中および大気中  $\text{PH}_3$  の測定方法の主な報告

No.	Sampler	Analytical Method	Sampling Volume	Quantitative Limit	Reference
1	Solvent Tube ( $\text{Hg}(\text{CN})_2$ coated silica gel 300mg/150mg)	吸光光度法(625nm)	0.01-0.2L/min (MAX 16L)	0.12ppm at 16L	NIOSH 6002 (1998) S332
2	Liquid impingers/bubblers	滴定( $\text{HgCl}_2 \rightarrow \text{KI} \rightarrow$ チオ硫酸にて滴定)	-	-	各文献
		吸光光度法 ジエチルジチオカルバミン 酸銀 red-orange complex (465nm)	-	溶液濃度 P として 0.1mg/L, 10L	各文献
		吸光光度法 モリブデンブルー法 (725nm他)	-	捕集の場合 0.14ppm	衛生試験法 JISK1901他
	Solvent Tube $\text{KMnO}_4$ coated silica gel 100mg)	吸光光度法 モリブデンブルー法 (880nm)	0.05-0.5L/min	0.003ppm at 120L	各文献
3	バッグ, ヘッドスペース法	GC-FPD, MS	-	0.005ppm(島津 GC2014, アジレント 5989II)	各文献
4	Solvent Tube (activated carbon impregnated with KOH)	IC	36L	0.015ppm at 36L	OSHA ID-180
5	37-mm filter cassettes containing a glass fiber filter and a mercuric chloride- treated filter	ICP-AES	240L	32ppb	OSHA 1003

## 2-2. 分析方法の決定

No. 1に示すNIOSH 6002の方法に関して、シアン化水銀含有の捕集管は市販されておらず、吸光度分析までに約20種類の試薬を使用する。更に水銀に関しては国際条約（2013年1月に合意）により国際的な水銀の管理に関して法的拘束力のある文書（条約）が制定予定のため、水銀系の試薬を使用することは望ましくないと考え、今回は選定から除外した。（高感度測定法であるNo. 5も同様に除外した。）

No. 2に示す吸光光度法に関しては使用試薬数が少なく、捕集量や流速の選択肢が広がり優位性がある過マンガン酸カリウム含浸シリカゲル捕集管→吸光光度法<sup>8)</sup>（モリブデンブルー法）をベースとして検討することとした。

No. 3に示すGC、GC-MSによる直接分析に関しては半導体製造工程や穀物くんじょう関係の文献や報告も多く、最近ではガス分析のFPD（炎光光度検出器）の感度もTLVの1/100程度（0.003ppm）まで向上しているとのメーカー報告があるが、サンプリングバッグによる直接捕集はガス減衰の懸念がある。製造中止となったテドラーバッグに代替する市販のサンプリングバッグの保存安定性が確認できれば、捕集→分析までの輸送、分析時間を確保できるため採用可能と考えた。

本検討ではサンプリングバッグとしてGLサイエンス社製のスマートバッグPA（10L）について保存安定性を確認し、直接捕集-GC-FPD法を検討することとした。

No. 4に示すOSHA Method No. ID-180はKOH含有捕集管に $\text{PH}_3$ をサンプリング後、30%過酸化水素水により脱着、イオンクロマトグラフを用いて亜リン酸イオンを定量する方法である。報告によればRH40%以下の環境においては回収率が低下するため、調湿管などを装着する必要がある。また、事前検討により容離液投入時の発泡や捕集管のブランク、及び市販捕集管の流通に懸念があるため今回は対象から外した。

### 【分析方法決定のまとめ】

本検討では下記の3法について検討を実施した。

- ① 過マンガン酸カリウムシリカゲル捕集管-吸光光度法（個人ばく露調査、作業環境測定）
- ② 直接捕集-GC-FPD法（作業環境測定）
- ③ 検知管法（作業環境測定、調査時のスクリーニング）

### 2-3. PH<sub>3</sub> のガス試料の作成について

PH<sub>3</sub> の標準ガスに関して国内外メーカより 3000ppm 程度の高圧ガス容器 (以後 ボンベ) が市販されている。また、OSHA ID-180 では 1% 程度のボンベガスからの流量比混合法が採用されている。本検討では 1/100 TLV-TWA (0.003ppm) 程度までの検討となるため、流量比混合法に加えて、低濃度側はサンプリングバッグを用いたスタティック法 (希釈混合法) を採用した。

図 1-1 に流量比混合法の試験系を示す。元ガス値 100ppm (96.8ppm, 10L, 0.93MPa, N<sub>2</sub> バランス, 有効期限 1 年、高千穂化学工業) のボンベを使用した。流量制御にはマスフローコントローラーおよび面積式流量計を使用し、経路は FEP (テフロン) を使用した。混合後の全流量を国家標準にトレーサブルな自動膜流量計にて確認した。

図 1-2 に希釈混合法の試験系を示す。元ガス値 100ppm のボンベよりホスフィンガスを一定量採取し、選定したサンプリングバッグにて希釈混合しガス調製を行った。

装置 : 高圧ガスボンベ 96.8ppm 窒素 BALANCE 10L (高千穂化学工業)

恒温槽 : model PL-2KP (espec)

Flow Meter: CMQ-V (azbil), model RK-1200 (コフロック)

ガス混合器, サンプリングチャンバ : (ガステック)

自動膜流量計 : VP-3, SF-2 (STEC)

サンプリングバッグ : スマートバッグ PA 10L, 50L (GL サイエンス)

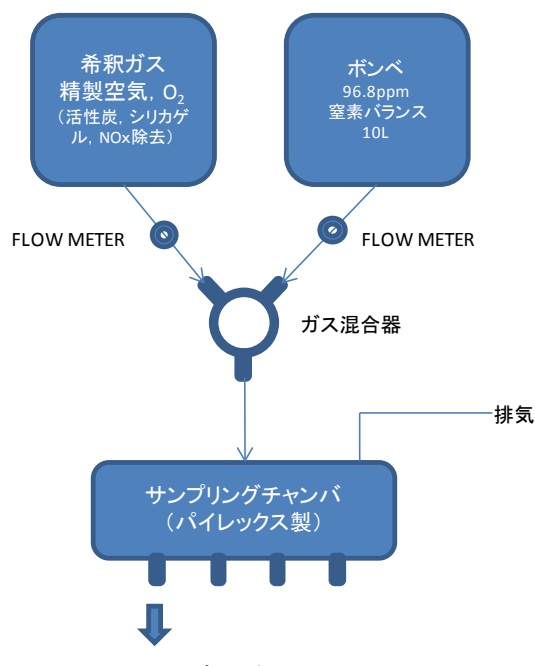


図.1-1 流量比混合法の実験系

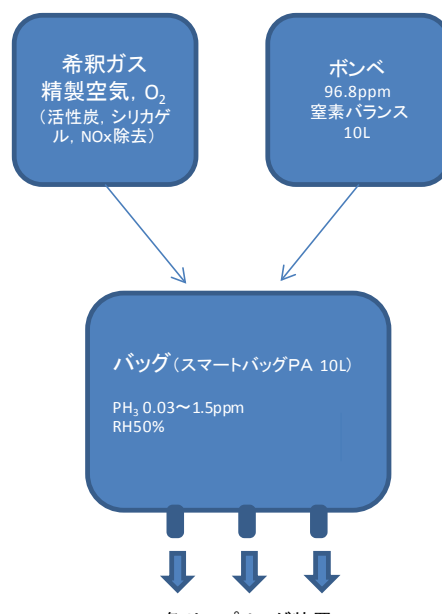


図.1-2 希釈混合法による実験系

### 3. 過マンガン酸含浸シリカゲル管捕集-吸光光度法（モリブデンブルー法）

概要) リン酸イオンは、酸性条件下（主に  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  の状態）でモリブデン酸イオンが存在すると、リン酸イオンの周りに 12 個のモリブデン酸が取り囲んだ構造を持つ黄色のリンモリブデン酸イオンになる。本法はリンモリブデン酸イオンに還元剤、発色剤を加え、青色錯体（モリブデンブルー）の吸光度によりリン酸イオンの濃度を求める方法である。

捕集に関するプレ試験により、文献 8 に示す過マンガン酸カリウムを含浸させたシリカゲル管を捕集管として採用し、個人ばく露調査を想定して充填量を増加させたものを使用した。

#### 3-1. 使用試薬

リン酸標準液 : リン酸二水素カリウム（試薬特級 >99.5% : 関東化学）を最終検液 10mL においてリン濃度 0.07, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 ( $\mu\text{g/mL}$  と調製したもの)。

捕集管 : 過マンガン酸カリウム含浸シリカゲル捕集管  
(1 層式、内径 3.6  $\phi$  × 外径 5.6  $\phi$ 、長さ 140mm、300mg : ガステック)

容離液 : L(+)-アスコルビン酸（関東化学 : 試薬特級 >99.6%）1.2 g をイオン交換水に溶解して 100mL としたもの。

発色液（モリブデン溶液）

: セモリブデン酸六アンモニウム四水和物（試薬特級 >99.5% : 関東化学）1.0g および酒石酸アンチモニルカリウム (>98.0% : 関東化学) 0.04 g, および硫酸（試薬特級 >96% : 関東化学）7mL を水に溶解し 100mL としたもの。

#### 3-2. 分析操作

- ① 過マンガン酸カリウム含浸捕集管 (259 : (株) ガステック) に 100-500mL/min の流速で試料を採取する。
- ② 捕集剤を 10mL メスフラスコ等に移し、容離液 : L-アスコルビン酸 1.2% 溶液 2.5mL を加え、75°C の湯浴でシリカゲルに含浸している過マンガン酸の赤色が消えるまで約 2 分間攪拌する。(捕集管内壁に微粉が付着している場合は容離液を用いて洗い流す)
- ③ 過マンガン酸の赤色が消えた後、モリブデン溶液 2mL を加え、さらにイオン交換水にて 10mL にメスアップする。メスアップ後、75°C の湯浴で 30 秒加温する。室温まで放置後、直ちに吸光度を測定する。
- ④ 上澄み液を吸光度測定用セルに移し、880nm の波長にて吸光度を測定する。  
(30 分後までの吸光度変化は ±5% 以内)

$$\textcircled{5} \text{PH}_3 \text{ (ppm)} = \text{P}^- \text{濃度} (\mu\text{g/mL}) \times \frac{24.04}{30.97} \times 10 \times \frac{273+t}{\text{採取量V(L)} \times (273+20)}$$

**固体捕集**  
(KMnO<sub>4</sub>含浸シリカゲル管 0.5L/min)

**容離液添加**  
(10mLメスフラスコ, 2.5mL容離液, 75°C, 攪拌)

**発色操作**  
(発色液2mL, メスアップ, 75°C 30秒)

**吸光度分析**  
(880nm)

捕集管	過マンガン酸カリウム含浸シリカゲル 捕集管 型式 259 (ガステック)
捕集流量	100~500mL/min
容離液	L-アスコルビン酸 1.2%溶液 2.5mL
発色液	モリブデン溶液 2.0mL
装置	島津製作所製 UV-1200
吸収波長	880nm
分析時間	10min (5 サンプル ; 抽出操作含む)
使用試薬	(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> ·4H <sub>2</sub> O (関東化学 試薬特級>99%) L(+)-アスコルビン酸 (関東化学 試薬特級>99.6%) 酒石酸アンチモニルカリウム (関東化学 >98%) リン酸二水素カリウム (関東化学 試薬特級 >99.5%) 硫酸 (関東化学 試薬特級 >96%)

図.2 過マンガン酸含浸シリカゲル-吸光光度法の分析操作

### 3-3. 検量線

リン酸二水素カリウム KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 0.4390g をイオン交換水に溶かして 100mL とし、これを標準原液とした (1000 μg/mL)。これをもとに 3-1 に示す操作の容離液 2.5mL, 発色試薬であるモリブデン溶液 2.0mL を加え、イオン交換水にてメスアップし、0, 0.07, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 μg/mL の標準系列 (各 10mL) を作成し、吸光度を測定、検量線 (5 点) を作成した。

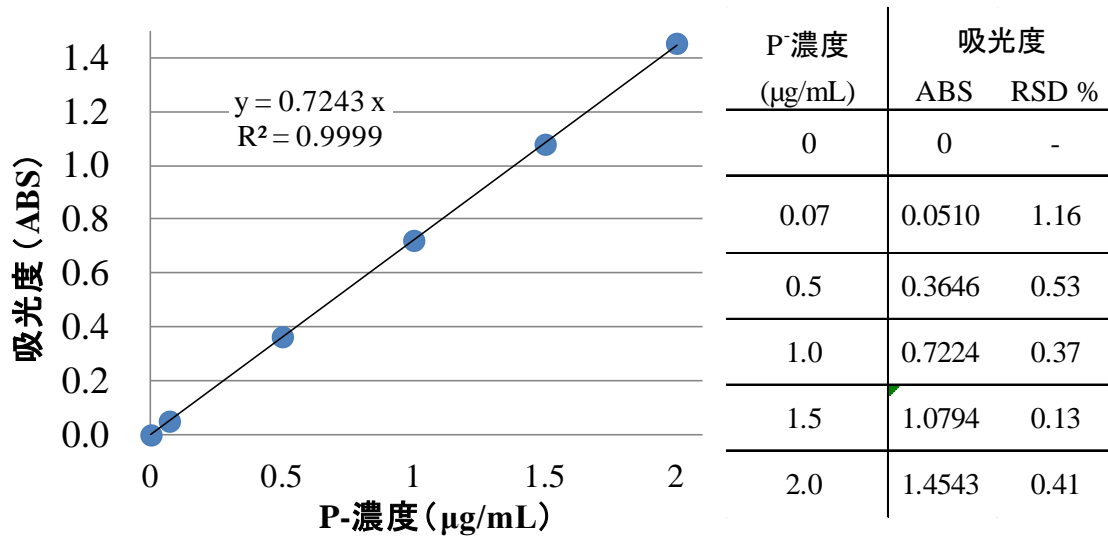


図.3 モリブデンブルー法 検量線



### 3-4. 検出下限値および定量下限値

労働者の有害物における暴露評価ガイドラインに示される定量下限値は吸光度 0.03 に相当する標準溶液濃度である。3-2 に示す検量線から吸光度 0.03 に相当する液濃度を定量下限値 (LOQ) とした場合と検量線の最低濃度の  $0.07 \mu\text{g/mL}$  の標準液を 6 サンプル測定し、得られた測定値の標準偏差の 10 倍を定量下限値 (LOQ) にした場合とを比較し、大きい値を採用すると LOQ  $0.0414 \mu\text{g/mL}$  となった。同様に標準偏差の 3 倍を検出下限値 (LOD) とした場合とを比較し LOD は  $0.0099 \mu\text{g/mL}$  となった。

表.2 検出下限値と定量下限値

	液濃度 $\mu\text{g/mL}$	流速 L/min	時間 分	サンプリング量 L	$\text{PH}_3$ 濃度 ppm	
LOD	0.0099	0.5	240	120	0.0006	1/470 TLV-TWA
LOQ	0.0414	0.5	240	120	0.0027	1/110 TLV-TWA

ここで、表 2. に示すように捕集条件を個人暴露調査用の 4 時間捕集 (120L) とした場合に検出下限値 LOD は  $0.0006\text{ppm}$  (1/470 TLV-TWA)、定量下限値 LOQ は  $0.0027\text{ppm}$  (1/110 TLV-TWA) となり、個人ばく露調査用の感度として使用可能であることを確認した。

### 3-5. 脱着率

標準液の直接添加法による脱着率の検討を実施した。作成した検量線の範囲でリン濃度  $1.3806 \sim 20.3464 \mu\text{g}$  を含むよう調製した標準液をマイクロシリンジを使用して  $10 \mu\text{L}$  直接添加し、 $0.5\text{L/min}$ 、10 分間精製空気 ( $23.6^\circ\text{C}$ , R.H. 48.9%) で吸引し、キャップ後、冷蔵庫保存で 12 時間保管した。その後、各捕集管を取り出し 3-2 に示す測定手順に従って吸光度分析を実施した。

添加量から算出される理論値①と得られた測定値②を比較して脱着率を算出した。

結果を表 3 に示す。検量線の各濃度域において脱着率は 90%以上を示した。

表.3 脱着率

添加量( $\mu\text{g}$ )	脱着率 (%) ②/①	n=5	
		±	RSD %
1.3806	93	±	3.3
2.0709	96	±	2.6
6.2127	92	±	2.1
20.3464	98	±	1.8

### 3-6. 破過

今回の検討で使用する捕集管について、最終検液が検量線の最高濃度 (2.0 μg/mL) となるよう調製した標準液(2034.6 μg/mL) 10 μLを添加, 精製空気を0.5L/minで4時間(120L)捕集し直列に接続した2本目への破過の有無を確認した。結果を表4に示す。結果, 4時間通気による破過は確認できなかった。

表.4 破過の確認

		n=5	
回収率 (%)		RSD %	
1本目	98	±	3.3
2本目	0	±	0

### 3-7. 回収率

最終検液が検量線の最低, 最高濃度を含むよう標準液 (138.1~2034.6 μg/mL) を調製しマイクロシリンジを用いてそれぞれ 10 μL 添加, 精製空気 (24.5°C, R.H. 38.9%) を最大捕集量である 0.5L/min, 4時間 (120L) 通気させ, 容離, 発色操作を実施した。結果を表5に示す。添加回収率試験の結果, 低濃度側におけるばらつきは大きくなったが概ね各添加量において95%以上の回収率が得られた。

次に高圧ボンベガス (96.8ppm, 10L, 0.93MPa, N<sub>2</sub> バランス, 有効期限1年、高千穂化学工業) をサンプリングバッグに希釈混合して調製した実ガスの回収率試験結果を表6に示す。検量線の範囲内における作業環境測定および個人ばく露調査を想定した低濃度、長時間捕集においても概ね90%以上の回収率が得られた。

表.5 添加回収率

		n=5	
添加量(μg)	回収率 (%)	RSD %	
1.3806	101	±	6.1
2.0709	113	±	5.7
6.2127	107	±	2.6
20.3464	106	±	1.4

表.6 実ガスにおける回収率

				n=3	
ガス濃度 ppm		捕集条件	回収率 %	RSD %	
作業環境測定	0.031	0.5L/min ×20min	94%	±	4.8
	0.30	0.5L/min ×10min	90%	±	3.2
	3.01		89%	±	2.4
個人暴露調査	0.0038	0.5L/min ×4時間*1)	92%	±	6.8
	0.2581	0.5L/min ×75min	95%	±	2.3

\*1) 50Lバッグに調製しバッグを入れ替えてサンプリング

### 3-8. 捕集管の保存安定性

最終検液が検量線の最低，最高濃度を含むよう調製した標準液（138.1～2034.6  $\mu\text{g/mL}$ ）をマイクロシリンジを用いてそれぞれ 10  $\mu\text{L}$  添加し，精製空気（24.5 $^{\circ}\text{C}$ ，R. H. 38.9%）を最大捕集量である 0.5L/min，10 分間通気させ，キャップ後，密閉容器に入れ 4 $^{\circ}\text{C}$ ，および 20 $^{\circ}\text{C}$ ）に 0, 1, 3, 6 日保管し，取り出して容離，発色操作を実施した。結果を表 7 に示す。

結果、常温（20 $^{\circ}\text{C}$ ）での保管が可能であることを確認できたが，低濃度側の回収率に関して保管温度に関わらず，6 日目以降で 90%未満に低下する場合があることを確認した。

20 $^{\circ}\text{C}$		n=3	
添加量( $\mu\text{g}$ )	保存日数	回収率 (%)	RSD %
1.3806	0	100	$\pm$ 5.2
	1	99	$\pm$ 5.4
	3	95	$\pm$ 5.4
	6	90	$\pm$ 2.8
2.0709	0	100	$\pm$ 5.0
	1	93	$\pm$ 6.9
	3	100	$\pm$ 6.4
	6	92	$\pm$ 4.7
6.2127	0	100	$\pm$ 2.6
	1	91	$\pm$ 16.5
	3	90	$\pm$ 16.2
	6	95	$\pm$ 3.9
20.3464	0	100	$\pm$ 1.3
	1	96	$\pm$ 3.9
	3	98	$\pm$ 3.9
	6	97	$\pm$ 1.7

4 $^{\circ}\text{C}$		n=3	
添加量( $\mu\text{g}$ )	保存日数	回収率 (%)	RSD %
1.3806	0	100	$\pm$ 5.2
	6	88	$\pm$ 3.5
2.0709	0	100	$\pm$ 5.0
	6	90	$\pm$ 5.4
6.2127	0	100	$\pm$ 2.6
	6	93	$\pm$ 4.0
20.3464	0	100	$\pm$ 1.3
	6	98	$\pm$ 4.2

### 3-9. 干渉物質の影響

半導体ドーパント工程などでは工程上、アルシン ( $\text{AsH}_3$ , TLV-TWA 0.005ppm 2007) の存在が予測される。文献では同時使用することは少ないとの報告もあるが漏洩などが起きた場合には反応原理上、正の誤差を生じることが推測される。ここではリン化水素と同程度のアルシンガスを共存させ、測定値に対する影響を確認した。

結果を表8に示す。

結果としてアルシン共存の場合、リン化水素の概ね半分程度の感度で正の誤差を生じることが確認された。アルシンの TLV-TWA は 0.005ppm とリン化水素に比較して閾値が低く、工程内で通常のばく露防止対策が施されておれば測定に影響するレベルが共存する可能性は少ないが、調査時のサンプリングデザインに関して注意が必要と思われる。尚、シラン (TLV-TWA 4.5ppm) に関しては単独、共存時の影響がないことを確認した。

表.8 アルシンの影響

組成	測定値 (ppm)		n=3	
			RSD %	回収率 %
リン化水素 0.211ppm	0.1952	±	3.2	93%
リン化水素 0.211ppm アルシン 0.199ppm	0.3018	±	2.3	143%

条件：0.5L/min, 10 分間捕集, 各ガスをサンプリングバッグに希釈調製

### 3-10. まとめ

本法は作業環境測定法、及び個人暴露測定法 (4 時間サンプリング) として測定、分析可能であることを確認した。ただし、検量線の直線範囲が狭く、暴露調査時にはサンプリングのデザインが必要となると考えられる。後述する GC-FPD 法、および検知管法と併用し、事前調査により適正なサンプリング条件を設定し、ばく露調査を実施していただきたい。

#### 4. 直接捕集-GC FPD 法（作業環境測定）

作業環境測定時の簡便性、共存ガスとの分離定量を考慮し直接捕集-GC-FPD法の検討を実施した。サンプリングバッグとしてビニルアルコール系ポリマーフィルム製のバッグ（スマートバッグ PA（10L, 50L, GLサイエンス））を選択し、検出器の感度、カラムの選択、スタティック法（バッグ調製）のガス減衰率を確認した。

GCの分析条件としては農薬測定用の汎用パックドカラム（DC-200：5%シリコン クロモソルブ W 80/100 HP 2.1m × 3.2mm I.D. 信和化工）、検出器はリン化合物を選択的に検出可能な FPD（炎光光度検出器：GC-14A FPD 島津製作所）を使用した。

##### 4-1. 分析操作

スマートバッグ PA（10L, 以後 バッグと表記）に元ガス値 100ppm（96.8ppm, 10L, 0.93MPa, N<sub>2</sub> バランス, 有効期限 1 年、高千穂化学工業）を使用し 0.3ppm（TLV-TWA）を中心として 0.03~0.84（1/10~2.5\*TLV-TWA）のガスを、希釈混合法により調製した。

調製した PH<sub>3</sub> ガスをガスタイトシリンジを使用して 1mL 注入し、検量線を作成した。

GC 分析条件を表 9、クロマトグラムを図 4 に示す。

表.9 分析条件

バッグ	スマートバッグ PA（10L）；サンプリング口 3 個
装置	GC-14A（島津製作所）
カラム	Silicone DC-200 5% Chromosorb W 80/100 HP COL 120 INJ 150 DET 150 2.1m × 3.2mm I.D.
検出器	炎光光度検出器（FPD）
注入量	1.0mL
分析時間	約 2 分（R.TIME 約 1 分）



#### 4-2. 検量線

GC-FPD 法における検量線（絶対検量線法）を図5に示す。

0.3ppm (TLV-TWA) を中心として 0.03~0.84 (1/10~2.5\*TLV-TWA) の範囲内で直線性を確認できた。繰り返し性についてはガスタイトシリンジによる直接注入の為、ばらつきがやや大きい結果となった。尚、検出器が FPD であるため、直線性の範囲が狭く、高濃度ガスを測定する場合には検出器の RANGE を変更する必要がある。

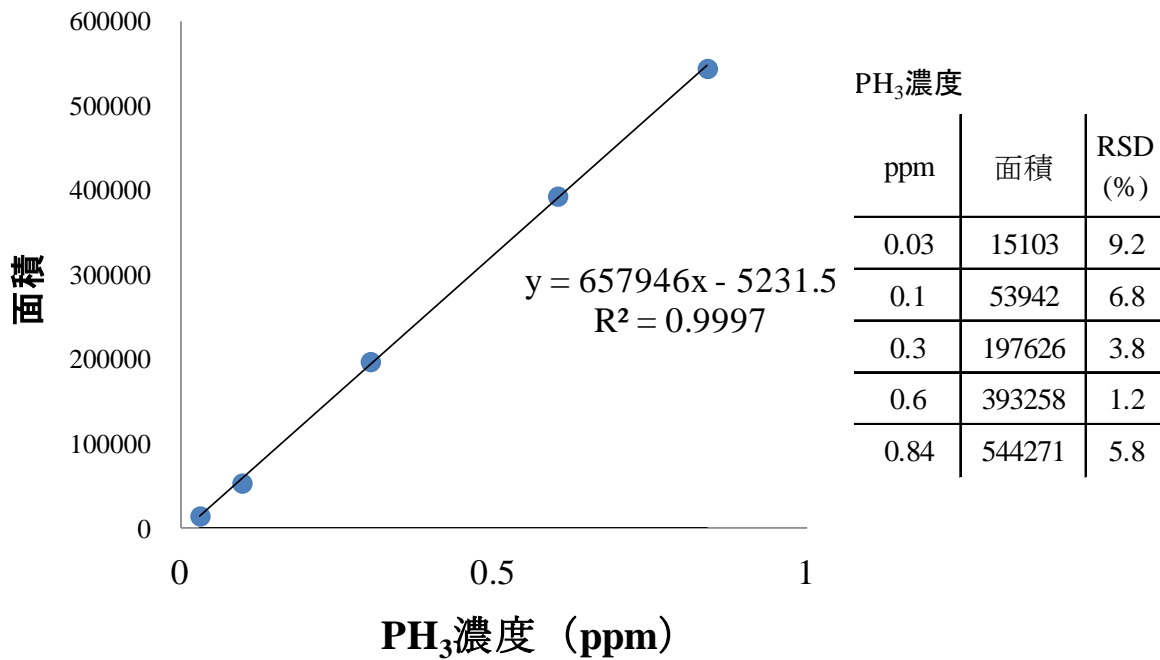


図.5 GC-FPD 法の検量線

#### 4-3. 定量下限値と検出下限値

検量線の最低濃度である 0.03ppm の繰り返し測定 (n=6) のばらつき (SD) をもとに 3\*SD を検出下限値 (LOD)、および 10\*SD を定量下限値 (LOQ) として算出した。

結果を表 10 に示す。

LOD は 0.0068ppm、LOQ は 0.0226ppm となり、TLV-TWA である 0.3ppm の 1/10 を測定可能であることが確認できた。感度としては作業環境測定に適用可能と考える。

表.10 LOD,LOQ

測定値1	0.032
測定値2	0.035
測定値3	0.038
測定値4	0.033
測定値5	0.033
測定値6	0.036
Average	0.035
SD	0.0023
RSD(%)	6.5
LOD	0.0068
LOQ	0.0226

#### 4-4. 保存安定性

バッグの保存安定性試験の結果を図.6 に示す。また、保存時間 25 時間までの測定値及びばらつきの割合を表 11 に示す。

調整直後に対するガスの減衰率は 9 時間後においては 0.03, 0.3, 0.6ppm すべての系列で 90%以上の保存安定性を示した。経過時間とともに減衰傾向にあったが、ガスタイトシリンジによるガス直接注入（手動）のばらつきを考慮しても概ね 24 時間程度までは 90%以上の保存安定性を示していることを確認できた。従って、作業環境測定の一手法としてサンプリング後 24 時間以内の GC 測定が望ましいが、今回採用したスマートバッグ PA はリン化水素の直接捕集用のバッグとして使用可能であると考ええる。

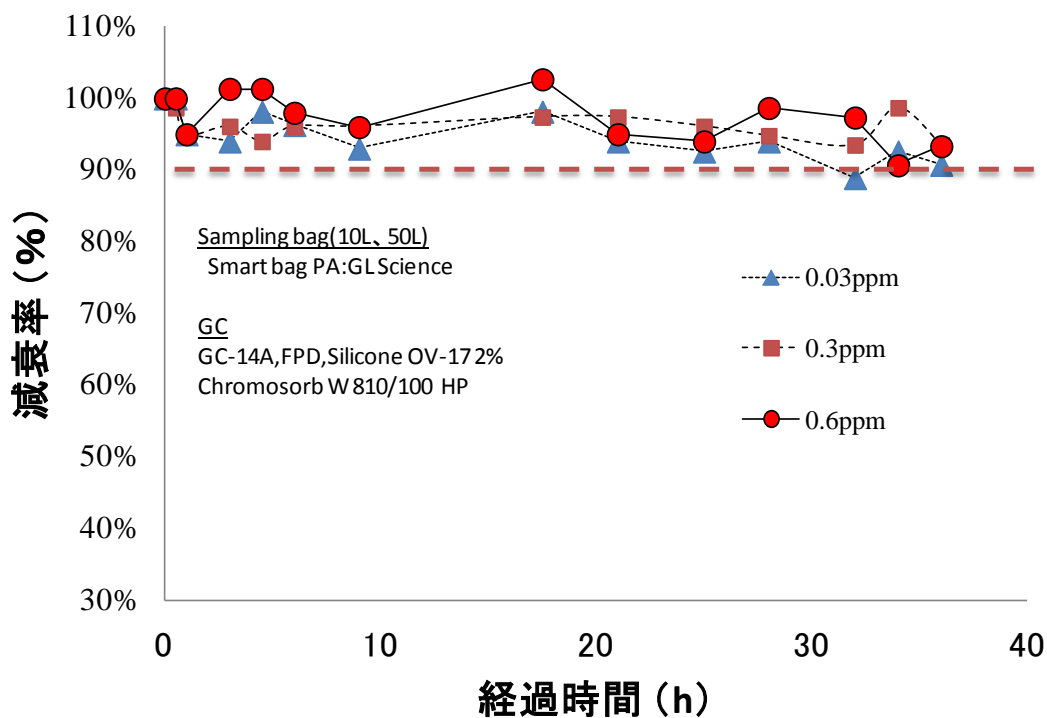


図.6 バッグの保存安定性

表.11 保存安定性 (25 時間まで)

単位: % (Mean ±SD) n=5

保存時間	設定濃度 (ppm)		
	0.03	0.3	0.6
hr			
0	100±4.9	100±1.7	100±1.9
9	93.4±6.7	96.1±2.7	95.6±2.7
25	93.0±7.9	93.0±3.8	93.8±3.5

#### 4-5. まとめ

検討の結果、サンプリングバッグによる直接捕集-GC-FPD 分析により作業環境測定 (10 分間サンプリング 1/10\*TLV-TWA までの定量) が可能であることが示された。リンに選択性のある検出器であるため、共存物質の影響も少ない。ただし、検量線の直線性範囲およびサンプリングバッグの保存安定性を考慮して調査に使用して頂きたい。



## 5. 検知管法

### 5-1. 仕様

PH<sub>3</sub>の暴露調査のスクリーニング及び作業環境測定に必要な1/10TLV-TWA (0.03ppm)を測定可能な検知管の仕様を表.12, 検量線を図.8、総合精度を表.13に示す。(7LL (仮称) ガステック)。

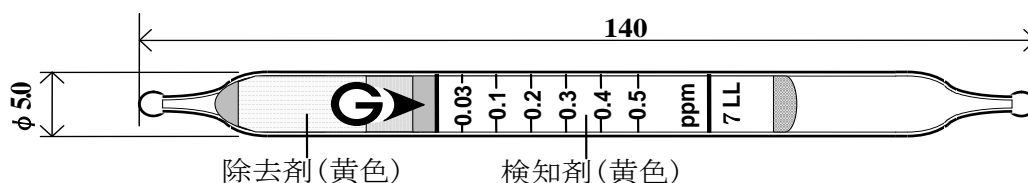


図.7 検知管外観図

表.12 検知管仕様

測定範囲	0.03~0.5ppm
吸引回数(n)	2回(基準)
測定所要時間	3分
検知限度	0.01ppm (2回吸引)
変色	黄色 → 桃色
反応原理	リン化水素は試薬と反応して酸を生成し、指示薬は桃色を呈する。 試薬+PH <sub>3</sub> → H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + 生成物
使用温湿度範囲	0~40℃、相対湿度0~90% (補正なし)
干渉物質	アルシン、ジシラン、硫化水素、シアン化水素、メルカプタン類は正の影響を与える。シラン、ジクロロシランは同レベルガス共存でも影響なし

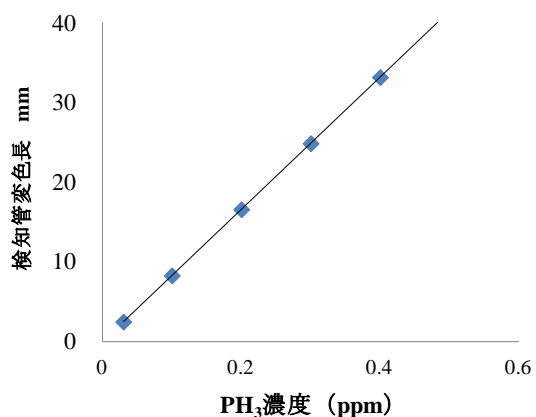


図.8 検量線

表.13 総合精度

Gas Concentration ppm	Tube Readings	
	Bias %(Ave. n=3)	CV %(Ave. n=3)
0.05	2.8	8.9
0.3	-4.4	3.8
0.46	0.67	5.6
	① Ave.(Bias)  %	0.31
	②2*Ave.(CV) %	12.91
	OA (①+②)	13.22

### 5-2. まとめ

検知管法により PH<sub>3</sub>の暴露調査のスクリーニング及び作業環境測定が可能であることを確認した。反応原理上、水素化物が影響を及ぼすため、干渉物質の存在を考慮して使用していただきたい。

## 7. 検討機関

株式会社 ガステック

## 8. 参考文献

1. National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) Phosphine, Method 6002, NIOSH Manual of Analytical Methods, Fourth Edition. 1994.
2. U.S. Department of Labor, Occupational Safety and Health Administration (OSHA). Ku, J. Phosphine in Workplace Atmospheres. OSHA Analytical Method, ID-180, 1988, modified, 1991.
3. U.S. Department of Labor, Occupational Safety and Health Administration (OSHA). Method No. 1003, Ethanolamine. In: Sampling and analytical methods. Salt Lake City (UT): OSHA; 1988.
4. National Institute for Occupational Safety and Health: NIOSH Manual of Analytical Methods. 2nd. ed., Vol. 5 (Method No. S332) (DHEW/NIOSH Pub. No. 79-141). Cincinnati, OH: National Institute for Occupational Safety and Health, 1979.
5. 衛生試験法 注解 (1990) 空気試験法 P 1394-1395
6. 横山武彦他 (2012) . 臭化メチル, 青酸及びリン化アルミニウムくん蒸剤の各種農産物における残留実態調査. 植物防疫所調査研究報告 第 48 号 1~15
7. IPCS INTERNATIONAL PROGRAMME ON CHEMICAL SAFETY Health and Safety Guide No. 28 PHOSPHINE AND SELECTED METAL PHOSPHIDES HEALTH AND SAFETY GUIDE
8. 神奈川県公害センター. 神奈川県大気汚染調査研究報告 (1990) . 大気汚染の測定分析 過マンガン酸カリウム含浸シリカゲルによる空气中ホスフィンの捕集及び定量
9. AMSTUTZ R Detection of phosphine residues in organic cereals. Page 603-608. Mitteilungen aus Lebensmitteluntersuchung und Hygiene (2003)

別紙

## リン化水素の標準測定分析法(固体捕集法)

化学式: $\text{PH}_3$	分子量: 34.00	CAS No: 7803-51-2
許容濃度等: 産業衛生学会 設定なし ACGIH 0.3 ppm	物性等: 比重: 0.8 BP: 87.7°C MP: -133°C	
別名: ホスフィン		
サンプリング	分析	
<p>サンプラー: 過マンガン酸カリウム含浸シリカゲル管 259 (株式会社ガステック)</p> <p>サンプリング流量: 0.5 L/min</p> <p>保存性: 20°Cで少なくとも5日間は変化がないことを確認(添加量 1.38, 2.07, 6.21, 20.35 <math>\mu\text{g}</math>)</p> <p>ブランク: 未検出</p>	<p>分析方法: 吸光光度法</p> <p>捕集: 0.5L/min、10~240min</p> <p>溶離液: 1.2% L-アスコルビン酸 2.5 mL</p> <p>発色液: モリブデン溶液 2.0mL 7 モリブデン酸 6 アンモニウム 4 水和物 (関東化学) 1.0g+酒石酸アンチモニルカリウム (関東化学) 0.04 g + 硫酸 7mL (関東化学) を 100mL イオン交換水で溶解</p>	
精度	操作①: 捕集管にサンプリングポンプを用いて 0.5L/min で 10 分~4 時間捕集する	
<p>脱着率: 93-98% (1.38-20.35 <math>\mu\text{g}</math>)</p> <p>回収率: 101-106% (1.38-20.35 <math>\mu\text{g}</math>) (4 h 捕集時)</p> <p>検出下限 (LOD) と定量下限 (LOQ) 最終検液濃度 LOD (0.0099 <math>\mu\text{g/mL}</math>) LOQ (0.0414 <math>\mu\text{g/mL}</math>)</p> <p>測定法の定量下限(LOQ) 個人ばく露測定 0.0027ppm (120L 捕集時) 作業環境測定 0.0321ppm (10L 捕集時)</p>	<p>操作②: 捕集剤を 10mL メスフラスコへ移し、溶離液 2.5mL 添加後、75°C、2 分間攪拌 (赤色が消えるまで攪拌)</p> <p>操作③: モリブデン溶液 2mL を加え、イオン交換水にて 10mL にメスアップし、75°Cにて 30 秒攪拌する。</p> <p>操作④: 常温まで静置後、上澄み液を吸光度用セルに移し 880nm の波長で吸光度を測定する。</p> <p>装置: UV-1200 (島津製作所社製)</p> <p>測定波長: 880nm</p> <p>検量線: 0.05-2.0 <math>\mu\text{g/mL}</math>(直線範囲)</p> <p>定量法: 絶対検量線法</p>	
適用: 個人ばく露測定および作業環境測定		
妨害: アルシン (1/2 倍の感度で正の影響), シラン (4.5ppm 共存で影響なし)		
参考文献: リン化水素の測定・分析法に関する検討結果 報告書		

作成日 2013/01/25