

塩化ホスホリルの測定・分析手法に関する検討結果

1. はじめに

塩化ホスホリルの物理化学的性状を示す 1) (表 1)。

表 1 塩化ホスホリルの物理化学的性状

CAS No.	10025-87-3	
別名	オキシ塩化リン、リン酸トリクロライド	
用途	可塑剤（リン酸トリクレジル）の製造、医薬（サルファ剤、ビタミン B1 など）の製造、香料、不燃性フィルム原料、ウラン鉱抽出剤、有機合成における塩素置換剤及び触媒、無水酢酸、リン系農薬製造用	
構造式		
分子量	153.33	
物性	比重	1.675 (20°C)
	沸点	105.8°C
	融点	1.25°C
	形状	無色透明ないしは黄色の発煙性液体
許容濃度等	OSHA	—
	NIOSH	—
	ACGIH	TLV-TWA 0.1ppm

気中濃度として、塩化ホスホリルの目標濃度(TLV-TWA:0.1ppm)の 1/100 の(0.001ppm)から 2 倍 (0.2ppm) の範囲における捕集および分析方法について検討を行った。

2. 文献調査

塩化ホスホリルの作業環境測定方法は、海外においても存在しない。

このため、類縁物質または無機酸である PH₃、PCl₃、よう素及びリン酸について調査を行った。

表 2 にそれらの分析手法を示す。

表 2 類縁物質の物理化学的性状

物質名	分析手法 2),3),4),5)
PH ₃	OSHA ID-180：active carbon beads (KOH)捕集－30% H ₂ O ₂ 抽出－IC 法
PCl ₃	NIOSH 6402：MFGB(イオン交換水)捕集－吸光光度法
よう素	OSHA ID-212：CSC (KOH)捕集－ NaHCO ₃ +Na ₂ CO ₃ aq.抽出－IC 法
リン酸	OSHA ID165SG：silicagel 捕集－ NaHCO ₃ +Na ₂ CO ₃ aq.抽出－IC 法

PH₃ 及びリン酸の方法から、リン酸は、活性炭及び silicagel で捕集された後、水又は NaHCO₃、Na₂CO₃ 混合溶液で抽出できることがわかる。

また、塩化ホスホリルは、PH₃ のように酸化する必要がないため、H₂O₂ を使用する必要はない。

以上から捕集剤については、予備試験において、KOH コート CSC 及び KOH コート球状活性炭について測定を行った。

NaOH コート silicagel については、入手できなかったため、検討を行うことができなかった。

塩化ホスホリルは、水と反応して塩化物イオンとリン酸イオンになるため、どちらかを測定することとなるが、塩化物イオンについては清浄大気中に 0.3ppb 程度あり、都市部の大気では 1～3ppb 程度存在すると言われている。

塩化ホスホリルの目標濃度の 1/100 が 1ppb であることから、塩化物イオンはバックグラウンドの影響を受けやすいと推察されるため、リン酸を測定することとした。

予備試験の結果、KOH コート CSC については捕集剤のブランクが高いことが確認できた。KOH コート球状活性炭についてはブランクがほとんど無いことが確認された。なお、PH₃ での使用可能な相対湿度は 40%以上であるが、RH 30%付近の室内空気吸引時の回収率も 80～90%程度の結果を得ることができた。

以上から、測定方法としては、(捕集方法 1) KOH コート球状活性炭捕集－NaHCO₃、Na₂CO₃ 混合溶液抽出－IC 法及び、(捕集方法 2) 液体捕集法としてミゼットバブラー（以下、MFGB）（イオン交換水）捕集－IC 法にて、その後の検討を行うこととした。

3. 分析条件

分析条件を表 3 に示す。

表 3 分析条件

捕集方法 1	捕集剤	Anasorb747(KOH)(100/50mg)：SKC 社製
	脱着溶媒及び量	0.3mM NaHCO ₃ +5mM Na ₂ CO ₃ 水溶液 (4mL)
	脱着時間	超音波抽出 5 分 2 時間放置後、遠心分離 3000rpm、5 分
捕集方法 2	捕集剤	イオン交換水 15mL
	定容量	25mL
装置		DX550：dionex 社製
カラム		AG12A+AS12A(内径 4mm × 長さ 250mm：dionex 社製)
検出器		ED40：dionex 社製
検出方式		電気伝導度 (オートサプレッサー)
注入量		25μL
移動相流量		1.5mL/min
移動相		0.3mM NaHCO ₃ +5mM Na ₂ CO ₃ 水溶液

4. ブランク

脱着溶媒および捕集剤のブランクの確認を行ったところ、リン酸の検出位置に妨害ピークは認められなかった。

5. 回収率及び破過

今回の検討で使用する Anasorb747(KOH)(100/50mg)：SKC 社製 (以下、Anasorb747) について、塩化ホスホールの第二評価値 0.1ppm のガスを流量 1L/min で 240 分間捕集した際の塩化ホスホールの物質質量

$$\frac{1.0\text{L}}{\text{min}} \times 240\text{min} \times \frac{0.1\mu\text{L}}{\text{L}} \times \frac{1}{\frac{22.4\text{L}}{\text{mol}}} \times \frac{153.33\text{g}}{\text{mol}} \times \frac{273}{298} = 150.50\mu\text{g}$$

相当に当たる標準物質 (約 1.5%二硫化炭素溶液 10μL) 及びその 1/2 倍 (約 0.7%二硫化炭素溶液 10μL) と 1/200 に当たる量 (約 0.007%二硫化炭素溶液 10μL) の塩化ホスホールを添加し、0.1L/min の流量で 5min 室内空気を吸引して保持させた後、1L/min の流量で 10min 及び 240min 室内空気を吸引して回収率及び破過の有無を確認した。

回収率を表 4 に示す。

吸引時の室内空気の状態は、室温 16～21℃、湿度 19～22%(RH)であった。

回収率及び破過試験の結果、回収率は 65.5～121.2%程度で標準液作成時の安定性及び破過

の影響があると推察された。

Anasorb747 は、PH3 採取時に RH40%以上で使用可能とされているが、今回の室内空気 RH では、回収率を満足することは難しいと考えられる。

表 4 回収率 (n=5)

添加量 (μg)	吸引時間 (min)	脱着率			RSD
		Mean		SD	
0.6585	10	121.2%	$\pm$	22.6%	18.6%
75.80	10	70.8%	$\pm$	4.1%	5.8%
136.9	10	75.7%	$\pm$	1.1%	1.4%
0.6585	240	94.9%	$\pm$	5.3%	5.6%
75.80	240	65.5%	$\pm$	1.4%	2.1%
136.9	240	71.8%	$\pm$	2.6%	3.6%

6. 脱着率

脱着率は、塩化ホスホリルの第二評価値 0.1ppm のガスを流量 1L/min で 240 分間捕集した際の物質質量相当に当たる標準物質（約 1.5%二硫化炭素溶液 10 μL ）及びその 1/2 倍（約 0.7%二硫化炭素溶液 10 μL ）と 1/200 に当たる量（約 0.007%二硫化炭素溶液 10 μL ）の塩化ホスホリルを添加し、0.1L/min の流量で 5min 室内空気を吸引して保持させて試験試料を作成した。

作成した試料は 4℃で 1 晩保管した後、表 3 の条件で塩化ホスホリルを抽出し、脱着率を確認した。

表 5 に脱着率試験結果を示す。

脱着率試験の結果、脱着率は 74.6～177.9%であった。

Anasorb747 は、ブランク測定時はリン酸イオンが検出されないが、塩化ホスホリル二硫化炭素溶液添加試料ではリン酸が予想値よりも検出されることから、二硫化炭素に微量のリン酸が含まれている可能性が推察される。

表 5 脱着率 (n=5)

添加量 (μg)	脱着率(%)			RSD (%)
	Mean		SD	
0.6585	177.9%	$\pm$	12.6%	7.1%
75.80	74.6%	$\pm$	2.2%	2.9%
136.9	78.3%	$\pm$	1.6%	2.1%

7. クロマトグラム

標準液のクロマトグラムを図 1 に示す。

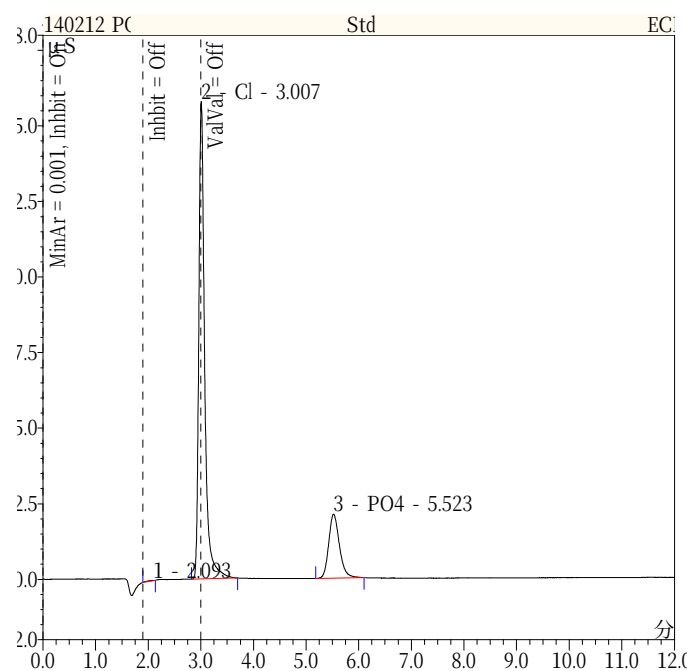


図 1 標準液のクロマトグラム

8. 検量線

リン酸イオン標準液を超純水で希釈し、6 段階の標準系列を調製し（0.2004 μ g/mL から 40.08 μ g/mL の範囲となる）、検量線の直線性について確認を行い、良好な直線性が得られた（図 2）。

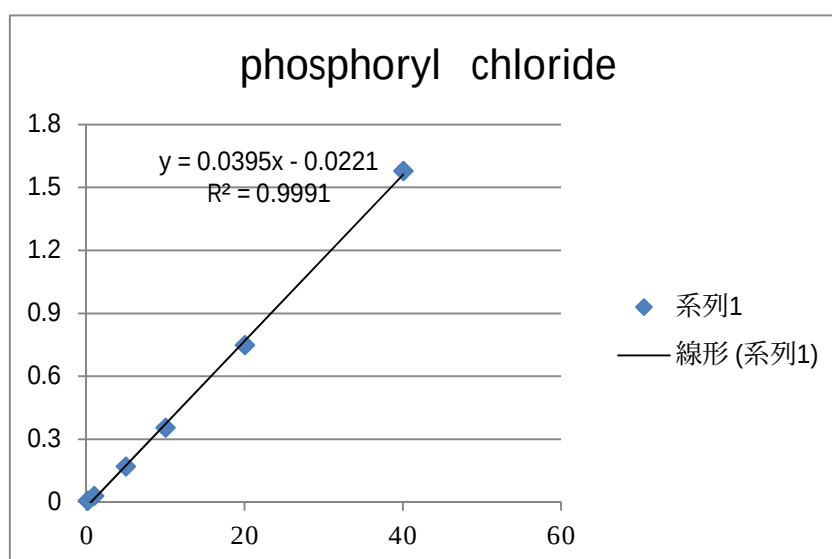


図 2 リン酸イオンの検量線

9. 検出下限および定量下限

検量線作成で調製した標準溶液の最低濃度 0.2004 $\mu\text{g/mL}$ (1L/min で 240min 採取した場合、気中濃度 0.8599ppb に相当) を 5 サンプル分析し、検出 Area の標準偏差 (SD) を算出した。

得られた SD を用い $3 \cdot \text{SD}$ より検出下限(LOD), $10 \cdot \text{SD}$ より定量下限(LOQ)を求めた。

その結果、検出下限および定量下限は表 6 に示す通りであり、Anasorb747 にて 1L/min で 240 分間採取した場合 (240L 採気) において、塩化ホスホリルの第 2 評価値の 1/100 (0.001ppm) を満足することができ、液体捕集 MFGB で 1L/min の流量で 15mL のイオン交換水に 480 分間捕集し、25mL に定容した場合、塩化ホスホリルの第 2 評価値の 1/10 (0.01ppm) を満足することができた。

表 6 検出下限、定量下限

		検出下限値(LOD)	定量下限値(LOQ)
Anasorb747	溶液濃度($\mu\text{g/mL}$)	0.0505	0.168
	10L 採取時の気中濃度(ppm)	0.00200	0.00666
	240L 採取時の気中濃度 (ppm)	0.0000832	0.000277
MFGB (ミゼットバブラー)	溶液濃度($\mu\text{g/mL}$)	0.0505	0.168
	10L 採取時の気中濃度(ppm)	0.306	0.494
	480L 採取時の気中濃度 (ppm)	0.00637	0.0103

10. 保存性

Anasorb747 については、6.脱着率の実験操作と同様に、塩化ホスホリルの第二評価値 0.1ppm のガスを流量 1L/min で 240 分間捕集した際の物質質量相当に当たる標準物質 (約 1.5%二硫化炭素溶液 10 μL) 及びその 1/2 倍 (約 0.7%二硫化炭素溶液 10 μL) と 1/200 に当たる量 (約 0.007%二硫化炭素溶液 10 μL) の塩化ホスホリルを添加し、0.1L/min の流量で 5min 室内空気を吸引して保持させて、試験試料を各 n=3 で作成した。

捕集直後を 0 日目とし、1、3、5 日後に脱着および分析し、保存性の確認を行った。

試料の保存は、4 $^{\circ}\text{C}$ の条件で行った。

液体捕集 MFGB 捕集については、超純水に塩化ホスホリルを約 1%の濃度になるように加え原液を作成し、超純水で希釈して検量線の検量線の最低濃度付近及びその 100 倍、200 倍の濃度の試験液を作成し、0、1、3、5 日経過した試験液を分析して保存性を確認した。その結果、いずれの濃度でも 5 日目までは保存可能（5 日目において保存率はそれぞれ 80% 以上）であることが確認された（表 7、8、図 3、4）。

表 7 保存性 (Anasorb747)

添加量 (μg)	保存日数 (day)	回収率			RSD
		Mean		SD	
0.5179	0	130.1%	±	10.8%	8.3%
0.4596	1	176.1%	±	15.9%	9.0%
0.4777	3	163.4%	±	9.4%	5.8%
0.5179	5	132.3%	±	8.8%	6.7%
103.6	0	86.6%	±	3.1%	3.5%
95.55	1	77.5%	±	1.4%	1.8%
91.92	3	73.2%	±	1.0%	1.4%
105.7	5	70.4%	±	0.5%	0.7%

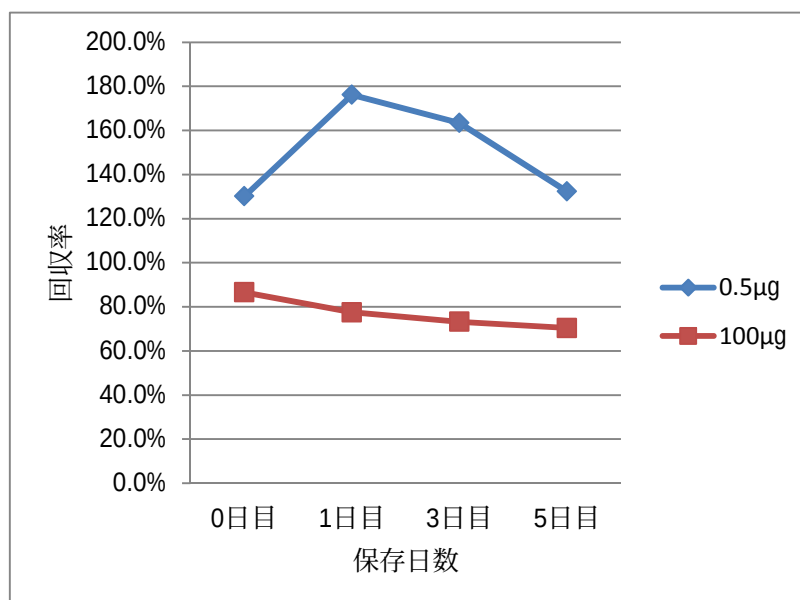


図 3 保存性 (Anasorb747)

表 8 保存性 (MFGB)

添加量 (μg)	保存日数 (day)	回収率			RSD
		Mean		SD	
0.6270	0	95.9%	$\pm$	1.6%	1.7%
0.6172	1	105.4%	$\pm$	5.4%	5.1%
0.5703	3	118.3%	$\pm$	7.6%	6.5%
0.6340	5	104.9%	$\pm$	1.6%	1.5%
125.4	0	104.7%	$\pm$	0.3%	0.3%
123.4	1	104.8%	$\pm$	0.4%	0.4%
114.1	3	103.9%	$\pm$	0.3%	0.3%
126.8	5	105.9%	$\pm$	0.4%	0.4%

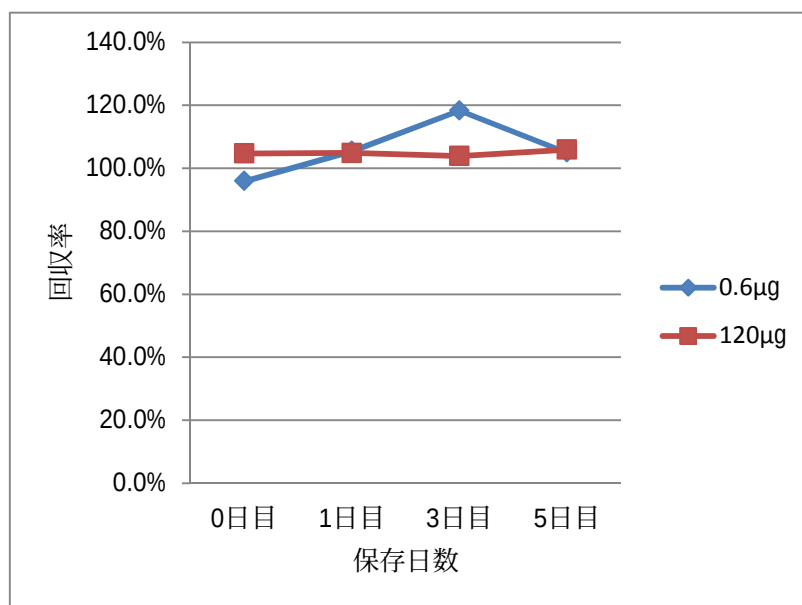


図 4 保存性 (MFGB)

11. まとめ

本検討の結果、液体捕集法 MFGB 捕集では、塩化ホスホリルを低濃度まで良好に測定・分析できるといえる。

以上の検討結果を標準測定分析法として別紙にまとめた。

12. 参考文献

職場のあんぜんサイト（塩化ホスホリル）、厚生労働省

<http://anzeninfo.mhlw.go.jp/anzen/gmsds/0569.html>

OSHA Index of Sampling & Analytical Methods (phosphine)

<https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/inorganic/id180/id180.html>

NIOSH Manual of Analytical Methods (phosphorus trichloride)

<http://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/6402.pdf>

OSHA Index of Sampling & Analytical Methods (iodine)

<https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/inorganic/id212/id212.html>

OSHA Index of Sampling & Analytical Methods (Acid Mist In Workplace Atmospheres)

<https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/inorganic/id165sg/id165sg.html>

(別紙)

塩化ホスホリル標準測定分析法

化学式: Cl3OP		分子量:153.33	CASN _o : 10025-87-3
許容濃度等：OSHA NIOSH ACGIH 0.1ppm（TLV-TWA）		物性等 沸点：105.8℃ 融点：1.25℃ 形状：無色透明ないしは黄色の発煙性液体	
別名 4-エチルモルホリン			
サンプリング		分析	
サンプラー：液体捕集法(個人ばく露用液体捕集装置) イオン交換水 サンプリング流量：1.0L/min サンプリング時間：8時間（480L） 保存性：添加量 0.5703～0.6340μg、114.1～126.8μg いずれの場合も、冷蔵（4℃）で少なくとも5日間までは変化がないことを確認		分析方法：イオンクロマトグラフ法 捕集液：イオン交換水 15mL 機器：dionex DX-500 カラム：dionex AG12A + AS12A (内径 4mm×長さ 250mm) 検出器：dionex ED40 検出方式：電気伝導度（サプレッサー方式） 注入量：25μL	
精度		移動相流量：1.5mL/min	
定量下限（10σ） 0.168μg/mL 0.0103ppm（採気量：480L） 検出下限（3σ） 0.0505μg/mL 0.00637ppm（採気量：480L）		移動相：5mM Na2CO3+0.3mM NaHCO3 水溶液 検量線：リン酸濃度で 0.2004～40.084μg/mL の範囲で直線 定量法：絶対検量線法	
適用：			
妨害：			

作成日 平成 26 年 2 月 27 日

