

リン化インジウム分析測定法に関する検討結果
(インジウム化合物の溶解性の追加検討結果を含む)

平成20年2月29日

平成22年2月29日（追加改定）

測定・分析手法検討チーム
中央労働災害防止協会

目次

【リン化インジウムについて】	3
【予備実験】	3
1. 前処理方法	3
2. 試薬	4
3. 分析条件	4
4. 濃度計算	4
【本検討】	5
1. 捕集方法および分析方法	5
2. 検量線	5
3. 検出下限及び定量下限	5
4. 添加回収率	6
5. 保存性	6
6. 担当機関	7

【リン化インジウムについて】

表1 リン化インジウムについて

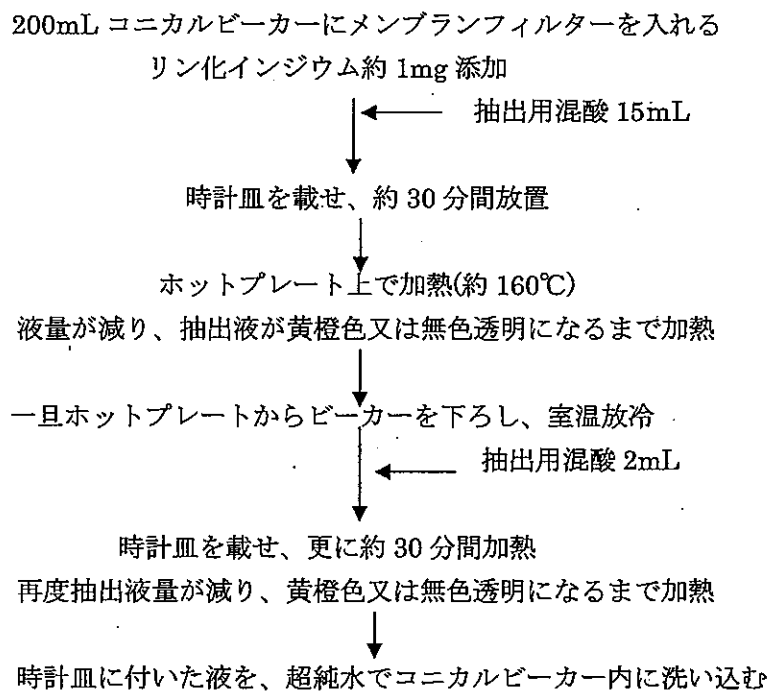
CAS No.	22398-80-7	
構造式	InP	
物性	密度(20℃)	4.79 g/cm ³
	沸点	— °C
	融点	1070 °C
	蒸気圧	— Pa
許容濃度等	OSHA	—
	NIOSH	—
	ACGIH	0.1mg/m ³ (Inとして)

【予備実験】

TLVの 1/100 を目標定量下限値 (0.001mgIn/m³) とし、作業環境測定基準に準じ、10 分間の捕集で測定できる方法について、NIOSH method (No.7301) を参考に予備実験を行った。

1. 前処理方法

使用する酸で、リン化インジウムの溶解・回収が可能かを調べた。併せて、メンブランフィルターおよびガラス等、抽出に使用するガラス器具からのインジウムの検出の有無を調べた。



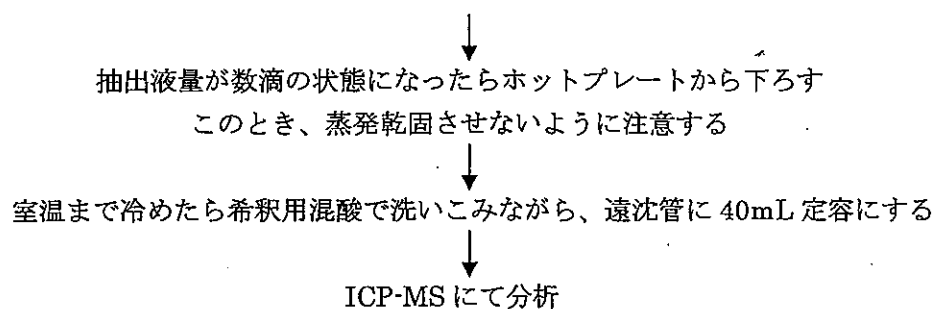


図1 前処理フローチャート

2. 試薬

- ・ 抽出用混酸；塩酸：硝酸：超純水＝200：100：400
 - ・ 希釈用混酸；抽出用混酸：超純水＝10：190
- なお、酸類は全て「有害金属測定用」を使用

3. 分析条件

ICP-MS の分析条件（表 2）を示す。

表 2 ICP-MS による分析条件

ICP-MS	Agilent 7500 i
RF パワー	1400w
RF マッチング	1.7V
キャリアガス	アルゴン：1.0L/min
測定質量数 (m/Z)	115 (インジウム)
積分時間	0.3sec (3 回繰り返し)

4. 濃度計算

分子イオンの影響による過剰なカウントを補正するために、EPA Method 200.8 の干渉補正式を用いる。

$$\text{干渉補正式} : 115\text{In} = (115\text{C}) \times 1 - (118\text{C}) \times 0.016$$

“m”.C : m/z = “m” でのカウント値

結果、回収率は 90.3%（平均；n=4）となり、ほぼ全量が溶解・回収可能と考えられる。そこで、本検討は上記の方法により試料の調製を行うこととした。

また、メンブランフィルターおよび抽出に使用するガラス器具等からはインジウムが検出されないことを確認した。

【本検討】

1. 捕集方法および分析方法

メンブランフィルター47mmφを捕集材としたろ過捕集方法とし、【予備実験】に示す、前処理方法（図1）および分析条件（表2）により行った。

2. 検量線

市販のインジウム標準溶液（1000mg/L）を希釈用混酸で1000ng/mLに希釈し、標準原液とする。これを希釈して0.5～100ng/mLの範囲で9段階の標準系列を調製し、検量線の直線性について確認を行った。なお、内部標準としてセシウム（200ng/mL）を添加し、同時分析した。

その結果、絶対検量線法では、0.0～100.0ng/mLの範囲で直線性を示したのに対し、内部標準法ではばらつきがあり、直線性もあまりよくなかった（n=6）（図2、図3）。そこで、以下の検討は絶対検量線法で行うこととした。

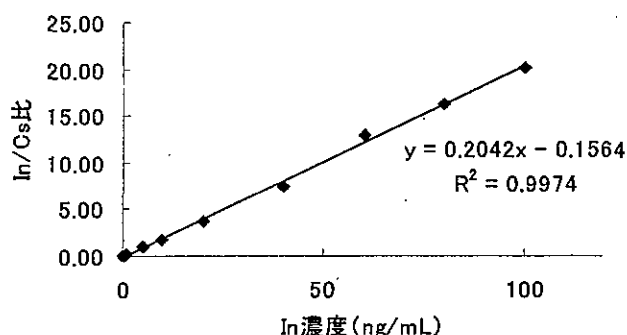


図2 検量線（内部標準法）

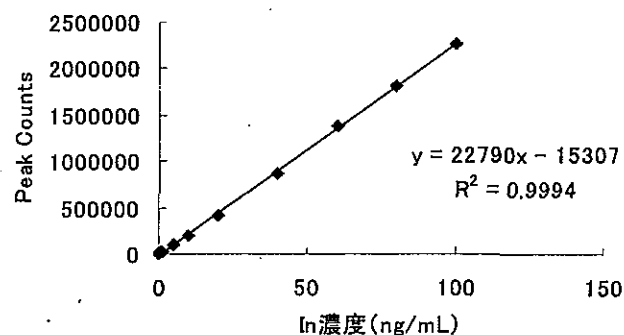


図3 検量線（絶対検量線法）

3. 検出下限及び定量下限

使用機器（ICP-MS ; Agilent 7500i）のアプリケーションハンドブックに記載されている方法を参考に、超純水を10回繰り返し測定し、インジウムのCPSを求め、その標準偏差（SD）を算出した。得られた標準偏差から、検量線を用い、次式より検出下限及び定量下限を求めた。

$$\text{検出下限 (ng/mL)} = 3\text{SD}/a$$

$$\text{定量下限 (ng/mL)} = 10\text{SD}/a$$

※ aは検量線の傾き

その結果、検出下限 0.02ng/mL, 定量下限 0.07ng/mLとなり、10L/min.で10分間測定したと仮定し気中濃度を計算すると、それぞれ0.00001mg/m³, 0.00003mg/m³となった（表3）。

したがって、今回の方法では目標定量下限値（0.001 mg/m³）の約1/30倍までが測定可能である。

表3 検出下限及び定量下限

	検出下限値(3SD)	定量下限値(10SD)
溶液濃度 (ng/mL)	0.02	0.07
100L採気時の気中濃度 (mg/m ³)	0.00001	0.00003

n=10

4. 添加回収率

メンブランフィルターを入れた 200mL コニカルビーカーに、リン化インジウムを約 1mg および 2mg ずつ量り取った。これを前処理および分析し、インジウムの回収率を求めた。

その結果、回収率は 99～103%の範囲にあり、平均回収率は 101%となった (表4)。

表4 添加回収率

秤量 (mg)	添加 In 量 (mg)	分析量 (mg)	回収率 (%)
1.013	0.800	0.8021	100
0.887	0.701	0.6969	99
1.250	0.988	1.0190	103
0.547	0.432	0.4331	100
2.047	1.617	1.6566	102
2.038	1.610	1.6525	103
2.212	1.747	1.7553	100
2.485	1.963	1.9462	99
平 均			101
R S D (%)			1.5

5. 保存性

抽出・定容したサンプルを常温で保存した。抽出・定容した日を基準 (0 日目) とし、1～15 日目の保存性を確認した。

その結果、少なくとも 15 日目までは安定していることが確認された (表5, 図4)。

表5 保存性

保存日数	保存率	RSD (%)
0	100	1.7
1	95	2.0
2	96	2.3
6	96	3.3
8	93	1.8
15	96	1.3

(n=9)

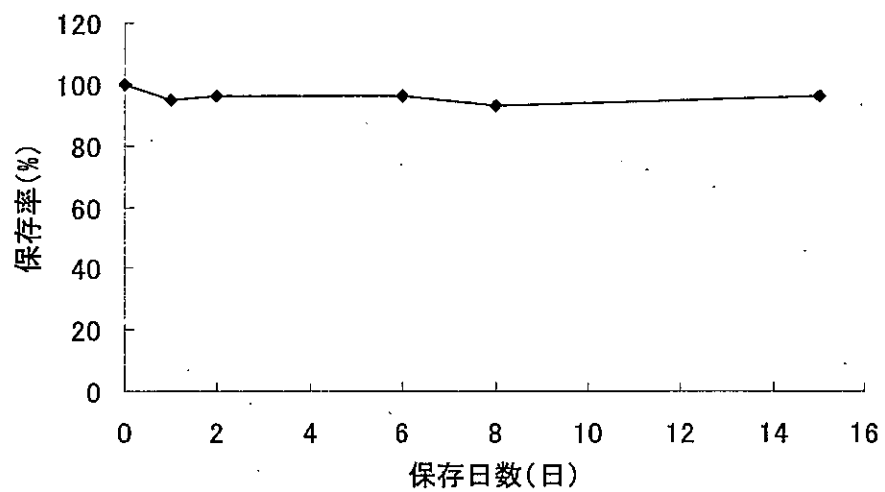


図4 保存性

6. 担当機関

中央労働災害防止協会 労働衛生調査分析センター

(別紙 1)

インジウム化合物の溶解性追加試験

メンブランフィルターを入れた 200mL コニカルビーカーに、現場で実際に取り扱っているインジウム化合物を約 1mg および 2mg ずつ量り取った。これをリン化インジウムと同様の手順で前処理および分析し、溶解性を確認した。

その結果を以下に示す。

化合物	秤量値 (mg)	添加 In 量 (mg)	分析 In 量 (mg)	回収率 (%)		
	平均	平均	平均	平均	SD	RSD
A	1.158	0.093	0.094	102	5.8	5.7
	2.521	0.202	0.211	105	4.4	4.2
B	1.327	0.987	0.900	91	10.1	11.1
	2.116	1.574	1.527	97	3.2	3.3
C	1.094	0.753	0.804	107	4.4	4.1
	2.186	1.504	1.589	106	5.0	4.7

n=4

A. インジウム, スズ, 銅, 銀 混合物 (インジウム含有率 ; 8%)

B. IZO (インジウム含有率 ; 74.4%)

C. 水酸化インジウム (インジウム含有率 ; 68.8%)

上記の結果より金属インジウム、合金、インジウム化合物についてリン化インジウムと同様の分析法で分析が可能であると結論した。

(別紙 2)

インジウム及びその化合物標準測定分析法 (作業環境測定)

構造式: In	分子量: 特定できない	CASNo.: 特定できない
許容濃度等: OSHA NIOSH ACGIH 0.1mg/m ³ (Inとして)	— — —	物性等 密度: 4.79 g/cm ³ (20℃) 沸点: — °C 融点: 1070 °C
別名		
サンプリング		分析
サンプラー: 47mmΦメンブランフィルター (AAWP04700・日本ミリポア㈱) サンプリング流量: 10.0L/min サンプリング時間: 10min 採気量: 100L 以上 保存性: 抽出用混酸で抽出後の試料液 (抽出液) は 15 日間までは常温で変化しないことを 確認 ブランク: 検出せず		分析方法: ICP-MS 法 抽出: 抽出用混酸 (水: 硝酸: 塩酸=4:1:3) 17mL : 160℃ホットプレートで蒸発乾固直前ま で加熱、冷却後、希釈用酸 (5%抽出用 混酸) で 40mL に定容 総インジウムとして定量 機器: Agilent 7500 i RF パワー: 1400W RF マッチング: 1.7V キャリヤーガス: アルゴン 1.0L/min 測定質量数 (m/Z): 115 積分時間: 0.3sec (3 回繰り返し) 検量線: 市販標準液(1000 μg/mL)を希釈酸 (5%抽出用混酸) で調整 0~100ng/mL の範囲で直線 濃度計算: 干渉補正式を使用 定量法: 絶対検量線
精度		
回収率 101% (99~103%) 検出下限 (3 σ) 0.02ng/mL (酸溶液の濃度) 定量下限 (1 σ) 0.07ng/mL (酸溶液の濃度) 0.00003mg/m ³ (採気量 100L, 定容液量 40mL)		
適用		
妨害		
リット参考 NIOSH Manual of Analytical Methods No.7301		

作成日平成 22 年 2 月 29 日

(別紙3)

インジウム及びその化合物標準測定分析法 (個人ばく露測定)

構造式: In	分子量: 特定できない	CASNo.: 特定できない
許容濃度等: OSHA NIOSH ACGIH 0.1mg/m ³ (Inとして)	— — —	物性等 密度: 4.79 g/cm ³ (20℃) 沸点: — °C 融点: 1070 °C
別名		
サンプリング		分析
サンプラー: 25mmΦメンブランフィルター (AAWP02500・日本ミリポア(株)) サンプリング流量: 1.0L/min サンプリング時間: 480min 採気量: 480L 保存性: 抽出用混酸で抽出後の試料液(抽出液) は15日間までは常温で変化しないことを 確認 ブランク: 検出せず		分析方法: ICP-MS 法 抽出: 抽出用混酸(水: 硝酸: 塩酸=4:1:3) 17mL : 160℃ホットプレートで蒸発乾固直前ま で加熱、冷却後、希釈用酸(5%抽出用 混酸)で40mLに定容 総インジウムとして定量 機器: Agilent 7500 i RF パワー: 1400W RF マッチング: 1.7V キャリヤーガス: アルゴン 1.0L/min 測定質量数 (m/Z): 115 積分時間: 0.3sec (3 回繰り返し) 検量線: 市販標準液(1000 μg/mL)を希釈酸 (5%抽出用混酸)で調整 0~100ng/mL の範囲で直線 濃度計算: 干渉補正式を使用 定量法: 絶対検量線
精度		
回収率 101% (99~103%) 検出下限 (3σ) 0.02ng/mL (酸溶液の濃度) 定量下限 (10σ) 0.07ng/mL (酸溶液の濃度) 0.000006mg/m ³ (採気量 480L, 定容液量 40mL)		
適用		
妨害		
リット参考 NIOSH Manual of Analytical Methods No.7301		

作成日平成22年2月29日