

ジボラン分析測定法に関する検討結果

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 . 検討機関
- 7 . 参考文献

1 目的

ジボランは、エピタキシャルシリコンやドーブした酸化シリコンのデポジション、イオン注入のためのp型ドーパントとして用いられる。半導体用以外ではオレフィン重合触媒、還元剤、ロケット推進薬の火焰促進薬に使用されている。吸入すると生命に危険を及ぼす場合があり、重篤な皮膚の薬傷・眼の損傷、呼吸器系の障害を引き起こす。長期又は反復ばく露による呼吸器系、神経系などへの有害性があり、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

ジボランの物性等を表1に示す。

表1 物 性 等

	ジボラン
ばく露防止及び保護措置	
管理濃度	設定されていない。
許容濃度	
日本産業衛生学会(2005)	0.01ppm (0.012mg/m ³)
ACGIH (2006)	TLV-TWA 0.1ppm
物理的及び化学的性質	
分子式/分子量	B ₂ H ₆ /27.67
外観/臭い	無色の気体/特徴的な臭気(しきい値0.1ppm)
融点/沸点/引火点	-165 / -92 / -90
爆発範囲	0.8 ~ 88vol%
蒸気圧/蒸気密度(空気 = 1)	29.9 kPa(-112)/0.96
比重(密度)	0.21 (15 /4)
溶解度/LogPow	分解
オクタノール/水分配係数	データなし
自然発火温度/分解温度	約40 ~ 50 /データなし
安定性及び反応性	
安定性	-80 以下では安定であり、室温では徐々に分解し、水素及び水素化ホウ素類を生成する。湿った空気中では、急激に分解し、発熱し自然発火することがある。37-52 で自然発火する。
危険有害反応可能性	水と激しく反応して可燃性の水素ガスを発生し、ホウ酸(無害)となる。酸化剤、アンモンア、リチウム、アルミニウム等と激しく反応する。四塩化炭素、塩素、二硫化炭素と接触すると爆発する。ゴム及びある種のプラスチックを冒す。アルカリ金属アマルガム、ハロゲンと反応する。重合して液体ペンタボランを生成する。赤熱するとホウ素と水素に分解。より低温では水素とホウ化水素に分解。
避けるべき条件	加熱。混触化合物との接触
分解生成物	水分があると水素が発生する。分解により、水素及び水素化ホウ素類を生成する。赤熱するとホウ素と水素に分解。より低温では水素とホウ化水素に分解。

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。ジボランについてはNIOSHから示されているが、標準ガスと捕集材の入手が困難であったことから、ペンタボラン及びデカボランの測定法に示されたインピンジャー捕集、ICP発光分光分析(ICP-OES)による検討を行った。

表2 大気中のジ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
NIOSH No.6006	ジボラン	PTFE フィルター + 酸化剤含浸活性炭、過酸化水素水脱着、ICP/DCP-AES	1 µg(ジボラン) /sample
OSHA Chemical Sampling Information	ペンタボラン、デカボラン	インピンジャー捕集、ICP-OES	記載なし

3 分析方法

3-1 目標下限値

ジボランの目標定量下限値は産業衛生学会の勧告値 OEL 0.01ppm の 1/1,000 の 1/1000 (= 0.01ppb) を目標とする。

3-2 分析の概要

2-1の文献データによれば、ジボランは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。そこで、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、標準ガス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、ポリプロピレン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)を用い、ポンプで吸引して純水に捕集する方法とする。捕集後は、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

ポリプロピレン製マイクロインピンジャー(柴田科学製、ノズル部のみポリエチレン製)を写真1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計量目盛り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。



写真 1 ポリプロピレン製マイクロインピンジャー



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, JCSS 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 2.5mL、5mL、25mL をとり、それぞれ 500mL にメスアップして 0.005mg/L、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	Agilent Technologies 720 ICP
パワー	1.2kW
プラズマフロー	15.0L/min
補助フロー	1.5L/min
ネブライザーフロー	0.75L/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	214.282nm

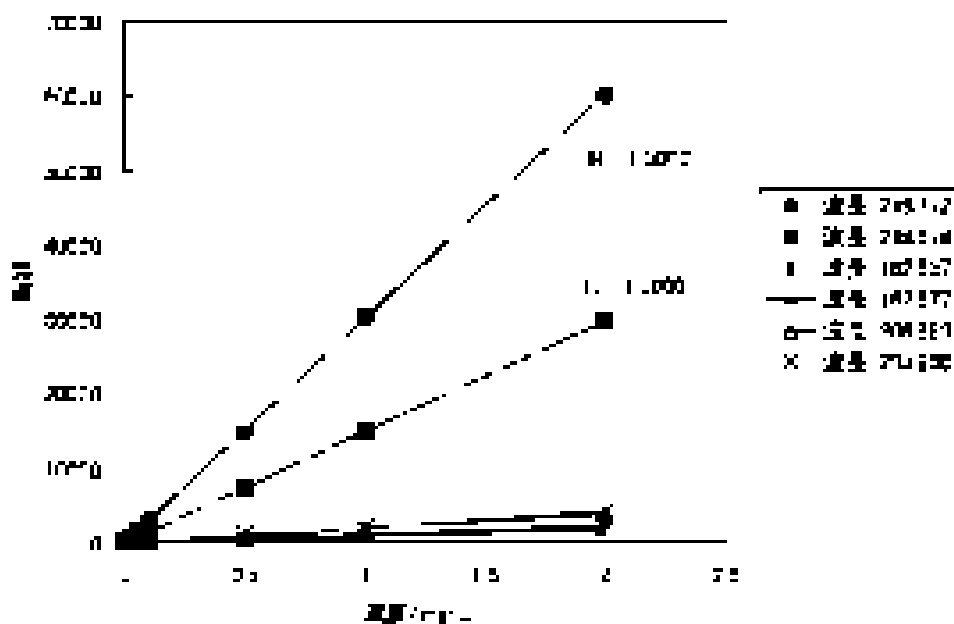
4 結 果

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 182.577nm 、182.527nm または 208.956nm がよいが、強度が低いいため測定感度は波長により 1/10 から 1/20 まで低下する。

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。



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	0.013	0.045	Fe の影響受けにくい
182.577	0.0067	0.022	
208.889	0.023	0.078	
208.956	0.010	0.033	Fe の影響受けにくい
249.678	0.0026	0.0086	
249.772	0.00065	0.0022	最も強度が高い

その結果、定量波長 249.772nm においてハウ素の LOD は 0.00065mg/L、LOQ は 0.0022mg/L となり、そこから計算されるジボランの気中濃度を表 5 に示す。

10L 採気時の定量下限値は 2.5ppb、480L 採気時では 0.052ppb となった。この結果より、250L 以上の採気により、目標定量下限値をクリアすることが可能となった。なお、ハウ素濃度 (mg/m³) からジボラン (ppb) への換算係数は、1,131 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
ジボラン	0.74	2.5	0.015	0.052

4-4 安定性試験

4-4-1 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6に示す。純水に1%の割合で硝酸を加えて酸性にした0.005mg/Lおよび10mg/Lの2濃度について、ポリプロピレン製保存容器（GLサイエンス製 DigiTUBEs 65mL）を用い、4℃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、2濃度について良好な結果であった。

表 6 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		7 日後	
		mg/L	Cv(%)	mg/L	Cv(%)
0.005 mg/L	ポリプロピレン製 保存容器 DigiTUBEs	0.0051	7.1	0.0052	2.2
10 mg/L		10.02	0.2	10.05	0.6

測定数 n=3

4-4-2 通気安定性

ポリプロピレン製マイクロインピンジャーに 0.005mg/L または 10mg/L のホウ素水溶液 10mL を入れ、1L/min で室内空気を 8 時間通気し、各インピンジャーのホウ素濃度を測定した。なお 10mg/L の通気安定性試験については、後段への移行を確認する目的で、後段に純水 10mL を入れたインピンジャーを接続した。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 0.005mg/L については 10mL(硝酸 0.1mL)、10mg/L については 50mL(硝酸 0.5mL)に純水でメスアップしてから行った。

試験の結果を表 7 に示す。2 濃度について良好な回収率が得られた。平成 24 年度のペンタボラン、デカボラン測定手法検討の報告では、高濃度試験液における前段の回収率が 92%、前段に対する後段への移行が 1.6%と高めであったが、本検討では回収率がほぼ 100%で後段への移行もほとんどない良好な結果となった。これは、今回の試験液の濃度を上げたことにより、測定時の希釈率が上がり、メスアップまでの洗いこみをしっかりと行うことができたためと考えられる。

表 7 通気安定性試験結果

ホウ素 濃度	8 時間後のホウ素濃度 ± SD(mg/L)	
	前段	後段
0.005 mg/L	0.0050 ± 0.0020	---
10 mg/L	9.99 ± 0.045	0.047(0.5%)

測定数 n=5

5 . まとめ

- ・定量波長 249.772nm においてホウ素の LOD は 0.00065mg/L、LOQ は 0.0022mg/L となり、250L 採気以上で定量下限値は、0.01ppb はクリアできなかったが 0.1ppb (ACGIH TLV-TWA

0.1ppm の 1/1000) の実用域での下限値はクリアできた。

- ・ 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、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、その他の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

(別紙-) ジボランの標準測定分析法	
分子式： B_2H_6 分子量：27.67 CAS No.19287-45-7	
許容濃度等：産業衛生学会 0.01ppm ACGIH TLV-TWA 0.1ppm	物性等 比重：0.61 MP：-165 BP：-92 VP：29.9kPa (-112) 水と反応 酸化剤、アモニア、リチウム、アルミニウム等と激しく反応 四塩化炭素、塩素、二硫化炭素との接触により爆発 ゴム及びある種のプラスチックを冒す アルカリ金属、アルカリ土類金属、ハロゲンと反応 重合して液体ポリボランを生成
別名 ボロエタン，ボロンハイドライド，ジボロンヘキサハイドライド	
サンプリング	分 析
サンプラー：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：冷蔵 4 で 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：Agilent Technologies 720 ICP 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	
検出下限(3 σ) 0.0006mg/L(ホウ素として) 定量下限(10 σ) 0.0022mg/L(ホウ素として) 定量下限（気中濃度） 採気量を 10L として； 2.5ppb(B_2H_6 として) 採気量を 480L として； 0.052ppb(B_2H_6 として)	検量線：内部標準法 0.005mg/L 0.01mg/L 0.05mg/L 0.1mg/L 0.5mg/L 1mg/L 2mg/L (以上、ホウ素として)

- ・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、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

作成日 平成 26 年 2 月 27 日