

ガス状ヒ素測定法に関する研究 (2)
— 水素化ヒ素(アルシン)の吸収液の検討 —

Investigation of the Determination of Gaseous Arsenic. (2)
— Comparison of the Absorbing Solution of Arsine. —

高橋 篤 Atsushi TAKAHASHI
柴田 幸雄 Yukio SHIBATA

1. はじめに

近年、先端産業に係る環境汚染が問題となっているが、なかでも多種類の材料ガスや薬品類を使用するIC産業による環境への影響が懸念されている。IC産業で使われているガス類は特殊材料ガスともいわれモノシラン(SiH_4)を代表するシリコン系ガス、アルシン(AsH_3)を代表とするヒ素系ガス、ホスフィン(PH_3)を代表とするリン系ガス、ジボラン(B_2H_6)を代表とするホウ素系ガス、セレン化水素(H_2Se)を代表とする金属水素化物など数十種類におよぶ。これらのガスのなかにはシラン、ジボランのように自然発火性、爆発性のあるもの、水素化物のように腐食性のあるもの、アルシン、ホスフィンのように強い毒性のあるものなど非常に危険な性質を持つものが多い。特に毒性については8時間労働における許容濃度がアルシン、セレン化水素は 0.05 ppm^1 、ジボラン、 0.1 ppm^1 、ホスフィン 0.3 ppm^1 、ホスフィン 0.3 ppm^1 等、塩素ガス(1 ppm^1)の $1/10$ 以下というガスもある。なかでもアルシンは最も毒性が強く、さらにIC製造工程における不純物拡散用材料ガス、イオン注入用材料ガス、エピタキシャル成長用材料ガス²⁾として広い用途に使われており環境への影響が心配される。

排ガス中のアルシンの分析法としては吸収液にヨウ素・ヨウ化カリウム溶液を用いる方法³⁾、 0.5% 過マンガン酸カリウム溶液を用いる方法⁴⁾⁵⁾、ジエチルジチオカルバミン酸銀・クロロホルム溶液を用いる方法⁶⁾、またガス状ヒ素化合物を対象として吸収液に 1N 水酸化ナトリウム溶液を用いる方法⁶⁾⁷⁾等がある。これらの方法はいずれも排ガス中のアルシンあるいは他のヒ素化合物を溶液中に吸収させ、溶液中のヒ素をジエチルジチオカルバミン酸銀法⁶⁾または還元気化原子吸光法⁶⁾で定量するものである。その他、アルシンおよび他のヒ素化合物をフィルターと活性炭チューブに吸着させて捕集する方法⁸⁾もある。しかし、これらの方法を用いて実際に排ガス中のアルシンを測定した例は少ない。今回、アルシンを対象物質とした溶液吸収法におけるヨウ素・ヨウ化カリウム溶液、 0.5% 過マンガン酸カリウム溶液ならびに 1N 水酸化ナトリウム溶液の三種類の吸収液およびそれらを組み合わせた場合の捕集率について検討した。

2. 実 験

2.1 アルシンの発生及び吸収操作

図1の装置において、空気を毎分0.6～0.8リットルで流しながら、一定量のヒ素を添加した水素化ヒ素発生瓶内に水素化ホウ素ナトリウム溶液を滴下しアルシンを発生させる。発生したアルシンは空気とともにガス吸収瓶に導入される。5～6分間通気した後、吸収液中のアルシンを定量する。吸収瓶は2連で液量は各20mlで行った。検討した吸収液の種類は表1に示す。

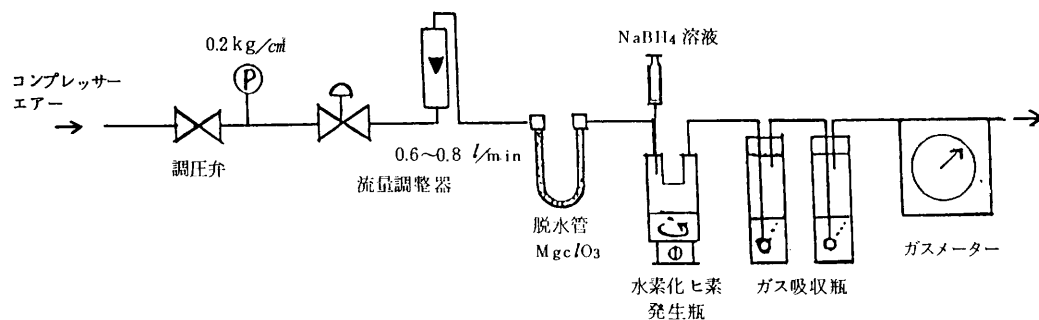


図1 実験装置

表1 検討した吸収液の種類

No	方 法	組 成
(1)	衛生試験法(1980)	ヨウ化カリウム2g + ヨウ素1.3g/リットル
(2)	IC産業環境保全実態調査 — 大気関係測定指針 —	0.5% 過マンガン酸カリウム溶液
(3)	IC産業環境保全関連資料 およびJIS K 0221	1N 水酸化ナトリウム溶液

2.2 試料の前処理とアルシンの定量方法

(1) ヨウ素化カリウム吸収液

吸収液を一定量分取し水素化ヒ素発生装置用の容器に入れる。

← 1.2 N 塩酸 5 ml, 4.0% ヨウ化カリウム溶液 1 ml および水を加えて全量 25 ml にする。

水素化ヒ素発生装置にセットする。

← 水素化ホウ素ナトリウム溶液 (NaBH₄ 1 g を 10% NaOH 10 ml に溶かしたもの) 0.7 ml を滴下する。

発生した水素化ヒ素を原子吸光により定量する。

(2) 5% 過マンガン酸カリウム吸収液

吸収液を 100 ml ビーカーに移し、時計皿で覆い水浴上で 1 時間加熱後 5 ~ 6 ml に濃縮する。

塩酸 (1 + 1) 5 ml を加え一定量を水素化ヒ素発生装置用の容器に入れる。

← 2.0% ヨウ化カリウム溶液 1 ml, 2.0% L-アスコルビン酸溶液 1 ml, 塩酸 2 ml を加える。

水素化ヒ素発生装置にセットする。

← 水素化ホウ素ナトリウム溶液 (NaBH₄ 1 g を 10% NaOH 10 ml に溶かしたもの) 0.7 ml を滴下する。

発生した水素化ヒ素を原子吸光により定量する。

(3) 1 N 水酸化ナトリウム吸収液

吸収液を 50 ml のビーカーに移し、硝酸 6 ml, 硫酸 (1 + 1) 1 ml を加え水浴上で加熱する。

一定量を水素化ヒ素発生装置用の容器に入れる。

← 1.2 N 塩酸 5 ml, 4.0% ヨウ化カリウム溶液 1 ml および水を加えて全量 25 ml にする。

水素化ヒ素発生装置にセットする。

← 水素化ホウ素ナトリウム溶液 (NaBH₄ 1 g を 10% NaOH 10 ml に溶かしたもの) 0.7 ml を滴下する。

発生した水素化ヒ素を原子吸光により定量する。

3. 結 果

3.1 各吸収液の捕集率の比較

各吸収液のアルシンの捕集率を表2に示す。1N水酸化ナトリウム吸収液の場合はヒ素は全く検出されずアルシンの吸収液には不適當と思われる。なおこの吸収液における試料の前処理すなわち硫酸分解時のヒ素の回収率は、2 μ g添加で約70%、5 μ gで約90%という値が得られており分解操作のときの損失は考えられない。ヨウ素・ヨウ化カリウム吸収液ではヒ素添加量0.2~10 μ gで46~105%、平均74.2%の捕集率が得られた。0.5%過マンガン酸カリウム吸収液ではヒ素添加量0.2~10 μ gのとき15~66%、平均46.4%の捕集率が得られた。以上の結果よりアルシンの吸収液としてはヨウ素・ヨウ化カリウム溶液が最も適していると考えられる。なお吸収瓶は2連にして用いたが、0.5%過マンガン酸カリウム吸収液の場合、前段の吸収瓶に全吸収量の98%程度が捕集されるという結果が得られている(表3)。

表2 各吸収液のアルシンの捕集率の比較 (%)

ヒ素添加量 吸収液の種類	0.2	0.5	0.7	1.0	2.0	5.0	10.0	平均	変動係数
	μ g	μ g	μ g	μ g	μ g	μ g	μ g		
ヨウ素・ ヨウ化カリ	47.0	56.0	68.6	70.5	62.3	100	105	74.2	26.1
	46.0			94.5	55.0	87.2	96.4		
						81.6	73.7		
0.5% KMnO ₄	45.0	37.2	40.4	60.4	45.0	66.0	65.0	46.4	30.5
	15.0	49.2		42.0	61.5	51.0	41.8		
		30.4							
1N NaOH	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—

表3 KMnO₄ 吸収液における1本目と2本目の吸収瓶の捕集率の比較 (%)

ヒ素添加量	1本目の捕集率 (総捕集率に対する割合)	2本目の捕集率	総捕集率
5 μ g	64.8(98.1)	1.2(1.9)	66.0
	50.0(98.0)	1.0(2.0)	51.0
10 μ g	63.6(97.9)	1.4(2.1)	65.0
	40.8(97.6)	1.0(2.4)	41.8

3.2 二種類の吸収液を組み合わせたときの捕集率

今回検討した3種類の吸収液のなかで、1N水酸化ナトリウム吸収液を用いる方法はガス状ヒ素の分析法であり、アルシン以外にも三酸化ヒ素などのヒ素化合物を適用範囲としている⁶⁾。したがってアルシン以外のガス状のヒ素化合物も測定対象物質とする場合には必ずしも1N水酸化ナトリウム吸収液が不適當であるとはいえない。そこで2連の吸収瓶のうち1本目に三酸化ヒ素などのアルシン以外のガス状ヒ素を対象とした1N水酸化ナトリウム吸収液を用い、2本目はアルシンを対象としたヨウ素・ヨウ化カリウム吸収液あるいは0.5%過マンガン酸カリウム吸収液を用いた方法について検討した。その結果、アルシンは3.1で示した各々単一の吸収液を用いた場合とほぼ同様な捕集率が得られることがわかった(表4)。

表4 二種類の吸収液を用いたときの捕集率 (%)

吸収液の種類	ヒ素添加量	1本目の捕集率	2本目の捕集率
1N-NaOH + I ₂ ・KI	5 μg	0.07	60.6
		1.2	82.4
	10 μg	0.8	84.0
		0.8	95.4
1N-NaOH + 0.5%KMnO ₄	5 μg	1.8	84.0
		0.5	67.8
	10 μg	0.6	66.6
		0.86	75.6

4. まとめ

排ガス中のアルシンの測定法として溶液吸収法における吸収液について検討した。吸収液としては衛生試験法のヨウ素・ヨウ化カリウム溶液が最も捕集率がよく、次いで0.5%過マンガン酸カリウム溶液がよかった。JIS-K0221(排ガス中のヒ素分析法)の1N水酸化ナトリウム溶液はアルシンをほとんど吸収せずアルシンの測定には不適當であった。

文 献

- 1) ACGIH TLV-TWA (1日8時間, 週40時間の労働時における許容濃度), 1983.
- 2) 佐藤雄也, 中野雅夫: IC産業環境保全関連資料について, 公害と対策, **22**, 59~64 (1986).
- 3) 日本薬学会編: 衛生試験法注解, pp. 1062~1064, 金原出版(1980).
- 4) 金子幹宏, 佐野貞雄: 大気中のひ素測定法の検討, 環境と測定技術, **12**(12), 40~45(1985).
- 5) 環境庁大気保全局大気規制課編: IC産業環境保全実態調査(大気関係測定指針)(1986).
- 6) 日本工業標準調査会: 排ガス中のひ素分析法 JIS K 0221, 日本規格協会(1986).
- 7) 環境庁環境影響審査課編: IC産業環境保全関連資料(複製版), 日本環境衛生センター, pp. 108~111(1986).
- 8) Costello, R. J.; Eller, P. M.; Hull, R. D.: Measurement of multiple inorganic arsenic species, Am. Ind. Hyg. Assoc. J., **44** (1) 21~28 (1983).