検知管による空气中リン化水素の迅速定量

小林 義隆, 目黒 竹司*

工場周辺および作業現場における空气中のリン化水素 (PH_3) を迅速かつ簡易に定量する目的で検知管法について研究を行なった。すなわち、検知剤の探索を行なった結果、最適な検知剤としてシリカゲルに塩化金の水溶液を添加してこれを乾燥させたものを用いた。この検知剤は微量のリン化水素と鋭敏に反応し、コロイド状金を遊離して薄黄色から青紫色に着色する。

試料空気 100 ml, 500 ml および 5 l を吸引速度 1 ml/sec の条件で検知管に吸引し、その結果、リン化水素と反応して生じた着色層の長さからリン化水素濃度を求めた。100 ml では PH_3 : 2~150ppm, 500 ml では PH_3 : 0.5~2.5ppm, 5 l では PH_3 : 0.03~3ppm をいずれも平均相対誤差 $\pm 5\%$ 以内に簡易に定量することができた。最後に検知管の温度、妨害ガスなどの種々の影響について検討し、化学分析法との比較検討もあわせて行なった。

1 緒 言

リン化水素はカーバイト中の不純のリン化合物が水和の際に反応して発生するほか、リン化物やケイ素鉄などの吸湿によっても発生が見られる。最近ではある種のリン化物はたばこのくん蒸剤として使用されている。しかるにリン化水素は生体に非常に有毒作用があり、空气中における許容濃度は現在、0.3ppm¹⁾と定められている。また、このものは昭和 41 年度にベンゼンなどとともに特定有害物質の一つに指定されている。

従来のリン化水素の分析法としては、メタスズ酸による方法²⁾、硝酸銀による方法³⁾、過マンガン酸カリウムによる方法⁴⁾などがあげられるが、いずれの分析法も簡易な迅速定量法を見いだすことはできなかった。以上の目的から、著者らは簡易かつ迅速に定量できる検知管法の研究を行ない、その結果、好成績を得たので以下にその概要を述べる。

2 実 験

2.1 検知剤の探索

微量のリン化水素と鋭敏に反応し、着色する検知剤について検討した。その結果を Table I に示す。

検知剤の重要な条件としては、リン化水素によって鋭敏に着色を示さなければならないことは当然であるが、その着色は濃厚かつ境界の明りょうさを欠いてはならないことである。Table I 中、No. 1 の硫酸銅、塩化第二水銀添加のシリカゲルにおいては、検知限度 1ppm で感度はよかったが、1ppm 付近では境界を示さないこ

Table I Result of investigation for detector reagent of phosphine

No.	Detector reagent	Original color →changed color	Detecting limit† (PH_3 ppm)
1	Silica gel containing cupric sulfate and mercuric chloride	light purple →light yellow	1
2	Silica gel containing silver nitrate	white→black	5
3	Silica gel containing mercuric chloride	white→brown	5
4	Silica gel containing gold chloride	light yellow →blue purple	1

† Sample air volume $V=100$ ml, 20°C

と、および試料空気吸引体積増加によっても着色層を伸張させるのはむずかしかったことなどから許容濃度 0.3ppm を定量するには不適であった。さらに No. 2 の硝酸銀添加シリカゲルにおいては境界は明りょうであったが、やや感度がわるいこと、および検知管を作製したあとの保存性に乏しかったことなどから、検知剤に用いることはできなかった。No. 3 の塩化第二水銀においては着色層がきわめてうすく、かつ境界が著しくわるい点から検知剤に適用できなかった。No. 4 の塩化金は、検知限度 1ppm で特にすぐれるものではなかったが、試料空気吸引体積の増加によってさらに感度を上げることが可能であった。すなわち、試料空気体積を 5 倍、50 倍と増加させた場合でも伸びた着色層は濃厚かつ境界は明りょうで好成績を示した。したがって、検知剤には塩化金を採用した。塩化金添加シリカゲルの検知剤については著者の一人小林⁵⁾は前に空气中のニッケルカルボニルの検知に用いたが、リン化水素もまた本検知剤と鋭敏に反応し、コロイド状金を遊離し、その結果薄黄色から青

* 横浜国立大学工学部：横浜市内南区大岡町

紫色を示すものと考えられ、この際シリカゲルが触媒作用をするものと思われる。

2.2 検知管の作製

(1) 検知剤：0.5% 塩化金の水溶液 100 ml を、洗浄乾燥させた 180~250 μ のシリカゲル粒 100 g に添加し、75~80°C の温度で真空乾燥させ、残留水分を 10% とした。

(2) ガラス管：内径 2 mm 前後の細いガラス管を用いる。

(3) 検知管：検知剤を 0.13 g ひょう取し、上述のガラス管に充てんして、検知剤の両端にガラス粒を詰めて綿で固定し、両端を溶封して保存した。所要時に両端を切り取り使用した。

2.3 検量線の作成

2.3.1 標準ガスの作製 内容積約 20 l のガラスビンを用意し、内部をじゅうぶんに洗浄し窒素置換を行なっておき、リン化水素は黄リンに水酸化カリウムを作用させ、静かに熱して出てくるガスを 60% リン酸に通じ、ジホスフィンなどの不純物を除き、ついで塩化カルシウム筒に導いて水分を取り除いた。このものはリン化水素と水素を含む（塩化金はこの水素にはまったく影響はない）。このガスを用意したガラスビンに導入し、かくはんして過マンガン酸カリウム法⁴⁾で正確にガス濃度を測定した。

2.3.2 内径補正 一定濃度のリン化水素を含む試料空気をガラス管の内径をごくわずかず異なる検知管に同一操作（100 ml, 1 ml/sec）で吸引し、 L と着色層の長さ l との関係の調べてみたところ、原点を通る直線が得られた。すなわち、同一の濃度では同一の条件において、 L と l は比例関係にあることがわかった。そこで L を L_0 の基準にとり (1) 式を得た。

$$\frac{l}{L} = \frac{l_0}{L_0} \quad \therefore l_0 = L_0 \cdot \frac{l}{L} \quad \dots\dots\dots (1)$$

ただし、 l_0 ：着色層の長さの補正值 (mm)， L ：検知剤層の長さ (mm)， l ：着色層の長さ (mm)

本法においては L の長さを 60~80 mm 以内におさめ、 $L_0=80$ (mm) にとって (1) 式から補正值 l_0 を求めた。

2.3.3 検量線の作成 作製したリン化水素を含有する試料空気をガラス製ガス採取器にとり、清浄な空気と適当に希釈し各種の既知濃度のリン化水素試料を得ていずれも吸引速度 1 ml/sec で 100 ml, 500 ml の試料空気を検知管用の吸引ポンプを用いて吸引し、種々のリン化水素濃度と生ずる着色層の長さとの関係を求め

Fig. 1 Calibration curve of phosphine

$V=100$ ml, 100ml/100 sec, 20°C

Fig. 2 Calibration curve of phosphine

$V=500$ ml, 500ml/500 sec, 20°C

た。その結果を Fig. 1, Fig. 2 に示す。

2.4 低濃度のリン化水素の測定

2.3 で行なった実験の結果、100 ml, 500 ml の試料空気では測定範囲はそれぞれ 2~150ppm, 0.5~25ppm であった。しかし、許容濃度は 0.3ppm であり工場周辺においては 0.03~0.5ppm 付近の濃度を測定できることが望まれている。この目的からさらに試料空気体積を増加させて 5 l, 1 ml/sec の条件で実験を行ない検量線を作成した。

2.4.1 実験装置 試料空気 100 ml, 500 ml の場合には検知管用の吸引ポンプ（内容積 100 ml）を用いて実験を行なうことができたが、5 l の試料空気体積では Fig. 3 のような装置を適用した。

2.4.2 実験操作 Fig. 3 において、D₁ から窒素お

Fig. 3 Apparatus for experiment

A: Flow meter; B: Glass bottle (about 20l); C: Polyvinyl balloon (about 10l); D₁, D₂: Cock; E₁, E₂: Rubber tubing; F: Phosphine detector tube; G: Silica gel; H: Suction pump

よびリン化水素をCに送入してCに既知濃度の可検空気を作製する。検知管をFに固定したらコックD₂を調節してガスメーターAを見ながら流速1 ml/secに保ち、試料空気5 lを通過させたら真空ポンプHをとめる。

2.4.3 検量線の作成 2.4.2に従って検量線を求めた。その結果をFig. 4に示す。これより、リン化水素: 0.03~3ppmを簡易に測定できた。

Fig. 4 Calibration curve of phosphine

V=5000 ml, 1 ml/sec, 20°C

2.5 検知管の着色層の長さおよび各種の影響

2.5.1 検知管の乾燥度および塩化金の添加量

検知管の乾燥度すなわち残留水分はリン化水素の測定値にかなりの影響を与えた。残留水分が多くなるにつれて着色層の長さが減少する傾向にあった。ここでは最適条件として残留水分をシリカゲルに対して10%とした。また、塩化金の水溶液の濃度に関しては0.1~1.5%までの間ではほとんど影響がなかったのでここでは0.5%を採用した。なお、その結果をFig. 5に示す。

2.5.2 吸引ガス体積 検知管に吸引する可検空気体積の増減による検知管の着色層の長さの変化について

Fig. 5 Relation between length of discolored zone and amount of gold chloride and water content in detector reagent

V=100ml; 100ml/100sec; 20°C; PH₃: (1) 100ppm, (2) 35ppm

調べたところ、V=100~500 mlの間でFig. 6のような結果を得た。ここではV=100, V=500 mlを採用した。

Fig. 6 Relation between length of discolored zone and sample air volume

20°C; V ml/V sec; PH₃: (1) 22ppm, (2) 13ppm, (3) 4.5ppm, (4) 1.3ppm

2.5.3 温度 測定時の検知管の温度は着色層の長さに影響を与えた。すなわち、温度が下がると着色層の

長さが減少する傾向にあり、30°C 以上 40°C 以下においては変化はなかった。また、温度の影響を受けるのは $V=100\text{ ml}$ の場合のみであったので実際には温度補正表を作成して可検空気濃度を知ることにした。温度による影響を Fig. 7 に示す。

Fig. 7 Relation between length of discolored zone and temperature of detector tube

PH₃: (1) 160ppm, (2) 125ppm, (3) 90ppm, (4) 65 ppm, (5) 45ppm, (6) 30ppm, (7) 20ppm, (8) 10ppm

2.5.4 妨害ガスの影響 (A) 硫化水素 (H₂S): 硫化水素のガスボンベから硫化水素の適量を取り、約20 l の内容積のガラスびん内に約 0.1% の硫化水素を作製し、これより種々の濃度を作製して検知管の測定値に及ぼす影響を調べた。その結果を Table II に示す。

Table II に示したとおり、硫化水素による影響は非常に大きく、また着色層の伸び方も一定ではなかった。

Table II Effect by hydrogen sulfide

No.	Sample air volume (ml)	Sample air		L (mm)	l (mm)	l ₀ (mm)	Analytical values by detector tube (ppm)
		PH ₃ (ppm)	H ₂ S (ppm)				
1	100	95	0	75	33	35.5	95
2	100	95	5	74	39	42	130
3	100	95	12.5	71.5	36.5	41	125
4	100	95	25	70	33.5	38	110
5	100	95	50	75.5	34	36	100
6	100	95	75	73	38.5	42	130
7	100	95	250	76.5	58	60.5	>150
8	500	10	10	75	42	45	16
9	500	10	20	76	50.5	53	20
10	5000	1	3	70	32	37	2

そこで、リン化水素の検知管に導く前に除去剤を直列に連結させて測定したところ Table III に示す結果を得た。除去剤には硝酸鉛添加シリカゲル (硫化水素検知管⁶⁾) を用いた。この方法によって、 $V=100\text{ ml}$ の場合は H₂S: 160~170ppm, $V=500\text{ ml}$ では H₂S: 30ppm, $V=5\text{ l}$ では H₂S: 3ppm を除去することができ、この範囲にあつては硫化水素の影響をまったく受けず測定することができた。

Table III Result in the case of using the reagent for removing of hydrogen sulfide

No.	Sample air volume (ml)	PH ₃ (ppm)	H ₂ S (ppm)	L (mm)	l (mm)	l ₀ (mm)	Analytical values by detector tube (ppm)
1	100	90	0	74	32	34	90
2	100	90	60	71	31	34	90
3	100	90	125	76.5	33.5	35	90
4	100	7	25	76	6	6.5	90
5	100	15	25	75	10.5	11.5	15.5
6	100	35	25	76	19	20	34
7	100	50	25	74.5	23	24.5	48
8	100	125	25	71.5	37	41.5	118
9	500	5	20	73.5	20	21.5	4.8
10	500	10	20	74	30	33	9.6
11	500	15	20	76	42.5	45	16
12	500	20	20	72.5	47.5	52.5	20
13	5000	0.9	2	75.5	20	21	0.9
14	5000	1.2	2	74	25	27	1.3

(B) 二酸化イオウ (SO₂): 二酸化イオウボンベから二酸化イオウを適量とり、内容積約 20 l のガラスびんに約 1% の二酸化イオウを作製し、二酸化イオウによる検知管の測定値に及ぼす影響を調べたところ、Fig. 8 の結果を得た。その結果 $V=100\text{ ml}$ の場合は SO₂: 50ppm, $V=500\text{ ml}$ の場合は SO₂: 30ppm, $V=5\text{ l}$ の場合は SO₂: 6ppm 以下の二酸化イオウであればその影響をまったく受けず測定できることがわかった。また、二酸化イオウの除去剤については目下研究中である。

(C) アセチレン (C₂H₂): アセチレンによる着色層の長さには及ぼす影響を調べたところ、 $V=100\text{ ml}$ では C₂H₂: 70%, $V=500\text{ ml}$ では C₂H₂: 50%, また $V=5\text{ l}$ では C₂H₂: 30% 存在してもアセチレンによる影響は見られなかった。

(D) その他のガス: 一酸化炭素は 0.7% 以下であればいずれの場合にも影響なく、窒素、水素、アンモニア、二硫化炭素、アルコール、アルデヒド、ベンゼン、トルエン、エチレンなどによってはまったく影響はなかった。しかしヒ化水素、水銀蒸気、金属カルボニルなどによってはリン化水素と同様にコロイド状金を遊離して

Fig. 8 Relation between length of discolored zone and concentration of sulfur dioxide

○ $V=100$ ml; × $V=500$ ml; ● $V=5$ l; PH_3 : (1) 21 ppm, (2) 2.2 ppm, (3) 8 ppm, (4) 90 ppm, (5) 4 ppm, (6) 35 ppm, (7) 0.8 ppm, (8) 14 ppm

着色した。

2.6 化学分析との比較検討および測定精度

過マンガン酸カリウムによる化学分析⁴⁾を採用して、検知管の測定値と化学分析の測定値とを比較検討し、検知管の精度を求めた。実験方法はビニル製風船(内容積約 10 l)を 2 個連結しその中に既知濃度のリン化水素

Table IV Comparison of analytical values by colorimetric method and the proposed method

Sample air volume (ml)	Analytical values by detector tube (ppm)	Analytical values by colorimetric method (ppm)
100	4	3.9
500	4	
100	8	8.3
500	8	
100	4	4.3
500	4.2	
500	1.4	1.4
5000	1.3	
100	2	2.1
500	2.2	
5000	2.1	5.3
100	5	
500	5.5	10.5
100	10	
500	10	21.6
100	20	
500	22	86
100	85	
100	90	
100	85	

試料ガスを作製し、検知管で直接測定したのち、残りの試料ガスを化学分析で定量した。この結果を Table IV に示す。なお、この場合、ビニル製風船に作製したリン化水素について、時間による濃度の変化を見たが 6 時間経過後も濃度の変化は見られなかった。

3 総 括

(1) 空气中的微量のリン化水素と鋭敏に反応し、着色を示す検知剤の探索を行なった結果、塩化金添加シリカゲルを乾燥させたものが最適であった。

(2) 塩化金の水溶液を添加したシリカゲル粒(180~250 μ)を乾燥させたものを検知剤とし、細いガラス管(内径約 2 mm)に 0.13 g 充て込んで検知管を作製した。

(3) 可検空気を一定流速で検知管に吸引させて、0.03~150 ppm のリン化水素を簡易にかつ比較的短時間で定量することができた。また、このとき、測定誤差は $\pm 5\%$ 付近であった。

(4) 検知管の着色層の長さおよび各種の影響について検討した。

(5) リン化水素の定量を化学分析法と比較し、ほぼ一致した成績を得たので、本法は野外分析法として採用できるものと考えられる。

(昭和 42 年 4 月, 第 24 回日本薬学会において講演)

文 献

- 1) ACGIH, Threshold Limit Values for 1966.
- 2) F. P. Treadwell, W. T. Hall: "Analytical Chemistry", Vol. 1, p. 406 (1932).
- 3) J. G. Hughes, A. T. Jones: *Am. Ind. Assoc. J.*, **24**, 164 (1963).
- 4) 小林義隆, 目黒竹司: "過マンガン酸カリウムによる空气中リン化水素の分析法", 未発表.
- 5) 小林義隆: 有機合成化学, **15**, 467 (1957).
- 6) 北川徹三, 小林義隆: 高圧ガス, **15**, 4, 119 (1951).

☆

A rapid method for microdetermination of phosphine in air by means of detector tubes. Yoshitaka KOBAYASHI and Takeshi MEGURO (Faculty of Engineering, Yokohama National University, Minami-ku, Yokohama-shi)

A rapid and simple method for the determination of small amounts of phosphine in air by detector tubes was investigated. For the rapid determination, several detector reagents showing discoloration when exposed to air containing small amounts of phosphine were studied, among which silica gel added with gold chloride was the most suitable. The concentration of phosphine was estimated by measuring the length of discolored zone after drawing definite volumes of air

sample (100 ml, 500 ml, and 5 l) through the tube with a constant flow rate (1 ml/sec). The measurable concentration range by this method was 0.03~150 ppm of phosphine. The relative error was within $\pm 5\%$. Effects of water content of the detector reagent, the volume of sample, temperature of the detector tube,

feeding time, etc., and influences of the other gases were tested. The method gave results generally agreeable with colorimetric analysis, and was recommended as a field method.

(Received June 19, 1967)

ホルマザン化合物の合成と金属イオンとの反応*

川 瀬 晃**

ホルマザン化合物の金属分析試薬としての可能性について検討した。一つの系として水酸基、カルボキシル基、ヒ酸基などの酸性基を持つものと、他の系としてヘテロ環を持った化合物を合成した。種々の金属イオンとの反応を定性的に検討し、あわせて有機溶媒への抽出性を検討した結果、金属の抽出、吸光光度定量、金属指示薬としてのこの種の化合物が使用できる可能性を示した。なかでもヘテロ環を持つ化合物は試薬としてすぐれた性質を持つことが明らかとなった。

1 緒 言

1954年に Yoe と Rush¹⁾ により 2-カルボキシ-2'-ヒドロキシ-5'-スルホホルマジルベンゼン(ジンコン)が亜鉛と銅の定量に適していることが発表され、その後数多くの利用例や基礎研究がなされているが、この誘導体に関する研究は比較的少なく、ベンゾイミダゾール誘導体によるタリウムの定量²⁾、*N, N'*-ジ-(2-ヒドロキシ-5-スルホフェニル)-*C*-シアノホルマザンによるガリウムの定量³⁾ 例が報告されているにすぎない。

ホルマザン系の試薬は構造上からはジフェニルカルバゾン(I)やジチゾン(II)に対比されるが、ホルマザンの場合には3位の炭素についている基が一般に反応に関与しないところが異なっている。

N, N', C-トリフェニルホルマザン(III)は古くから合成され、その錯塩などの研究も行なわれているが⁴⁾、この化合物は金属イオンとの反応がおそく、分析化学的にはあまり有用でないことがわかったので、この化合物に金属と反応するドナー原子をさらに一つないしは二つ付けた化合物が有用であると考えて試薬の設計を行なった。

ごく普通に考えられる水酸基、カルボキシル基を持つ

化合物はすでに合成され、錯塩の性質も検討されているが、さらにヒ酸基を持つ化合物を合成し比較検討した。

ジンコンのドナー原子は、O, O, Nであり、従来から知られているように酸素は比較的选择性に乏しく、その点窒素はすぐれているといわれるので、上述の酸性基を持つ化合物の系統のほかに窒素のみをドナー原子とする化合物を考え合成し、選択性の向上をはかると同時にジンコンの高感度を保持できるようにした。ドナー原子の窒素としてはピリジン、5-ニトロピリジン、ベンゾチアゾール、キノリン、4-メチルキノリンを用いた化合物を別の系統の化合物とした。また選択性に関し、水溶性の試

* ホルマザンの分析化学的研究 (第1報)

** 科学技術庁金属材料技術研究所：東京都目黒区中目黒2丁目