

厚生労働科学研究費補助金

労働安全衛生総合研究事業

ナノマテリアルの簡易測定法の開発及び

ばく露防止対策等に関する研究

平成23年度 総括研究報告書

主任研究者 名古屋俊士

平成24年(2012)年4月

目 次

I. 総括研究報告

ナノマテリアルの簡易測定法にお開発及びばく露防止対策等 関する研究

A. 研究目的	1
B. 研究方法	3
1. 基礎研究	
1 ナノマテリアルを測定対象とした新型粉じん計の開発	3
2 ナノマテリアル粒子捕集用サーマルプレシピテーターの開発	11
3 防じんマスクのナノマテリアルに対する捕集特性	55
E. 結論	91
F. 健康危険情報	93
G. 研究発表	93
H. 知的財産権の出願・登録状況	95

II. 研究成果の刊行に関する一覧表	96
--------------------	----

厚生労働科学研究費補助金（労働安全総合 研究事業）
（総括）研究報告書

ナノマテリアルの簡易測定法の開発及びばく露防止対策に関する研究

研究者代表者 名古屋俊士 早稲田大学理工学術院 教授

研究要旨

A. 研究目的

ナノマテリアルの開発が急速に進められている中、労働者の健康確保のためには、作業環境中のナノマテリアルの測定が必要である。しかしながら、現在ナノマテリアルの測定は限られた専門機関でしか対応できない状況にある。また、現状の作業環境におけるナノマテリアルは種類も多く、製造や加工などの工程も異なり、作業形態も異なることから、粒子の形態も異なるケースが多い。そこで、労働者の健康管理の観点から目的に応じた作業環境管理を行うシステムの構築が必要である。つまり、市販の簡易測定器を用いた現状の状況把握のための一次スクリーニングを目的とした測定を実施する。さらに、一次スクリーニングの評価結果を受けて、その目的に応じた管理すべきナノ粒子を対象とした二次スクリーニングを目的とした測定を実施するといったシステムの構築である。現在の限られた専門機関でしか対応できないナノマテリアルの測定から脱却し、労働環境の管理レベルに応じた測定法及び評価法を確立する事が急務である。まず、ナノマテリアル取り扱い現場で市販の粉じん計等を用いて作業環境測定を実施し、一次スクリーニングの適用可能な測定器の選定、次に、二次スクリーニングの適用可能な測定器の選定を行う。さらに、最終判断を行うための三次スクリーニングに適用可能な測定器の選定を行う。三次スクリーニングまでの結果を総合的に判断して、作業環境管理を行うためにどのような測定器の組み合わせが良いかを判断する。その一連の流れをマニュアル化する。次に、その判断に基づき作業環境管理のための測定を行い作業環境の環境評価を行う。また、そうした一連の測定の流れを総合的に判断して、特に二次スクリーニングの測定目的に必要な簡易型ナノ粒子測定器を測定機器メーカーの協力を得て開発することもこの研究の特徴である。

次に、現場測定から曝露防止対策として局所排気装置等の果たす役割は重要であるため、現場測定からどのような作業にどのような型式・性能のものが有効であるかの知見を収集する。こうした試みは、まだ行われていないのが実情と考える。また、正確な知見も得られていない繊維状粒子のバグフィルターによる繊維状粒子の捕集効率に関する基礎研究で培った経験を生かして、小型実験用除塵装置を作製し、正確な知見の得られていないナノマテリアルに対するフィルター等の捕集特性に関する検討を行う。さらに、労働者の健康確保のために忘れてならないのは防じんマスクである。この研究に関しては、我が国の最先端を歩み、業界をリードしている実績と経験から、防じんマスクろ過材のナノ粒子の捕集特性を容易に計測することができる粒径の揃った試験粒子を発生する装置を開発し、市販されている防じんマスクのナノ粒子の対する捕集効率を求める。これによりナノ粒子取扱い作業者の曝露防止に寄与する情報提供を行う。

22年度は、デジタル粉じん計LD-5及びP-5H型、パーティクルカウンターGT-526、ナノマテリアル測定用凝縮粒子カウンタ（CPC）、電子顕微鏡観察試料捕集用オープンフェイスサンプラー、ナノマテ

リアル粒度分布測定器（WPS）、粉じん粒度分布測定装置である Sioutas、NW-354 型ローボリュームサンプラーをナノ粒子取り扱い作業現場に持ち込んで測定を行い、どの粉じん計及び粒度分布計による測定が現場測定に適しているかの検証を試みたが、残念ながら測定を実施した全ての企業との間で「機密保持契約書」を結んでからの測定となり、測定結果を 1 企業の一部しか公表出来ない状況となった。

そこで、各測定機器のナノマテリアル取り扱い作業環境における測定経験を生かしナノマテリアルを連続発生させる装置を試作し、そこで発生させたナノ粒子を各種測定器で測定することで、現場適用可能な測定器の検証を行った。その現場と基礎実験成果を総合的に検討し、ナノマテリアル取り扱い作業環境における作業環境管理フローを作成した。また、現場測定から、ナノサイズの粒子を電子顕微鏡で観察することに特化したフィルターの選定及び専用測定器の開発の必要性からサーマルプレシピテーターの開発を行った。さらに、ナノマテリアルを連続発生させる装置を試作したことで、23 年度以降に予定していた小型実験用除じん装置のフィルターの性能評価及び防じんマスクろ過材のナノ粒子の捕集特性を把握する事を可能にした。

B. 研究方法

1. 基礎研究

1. ナノ粒子を測定対象とした新型粉じん計の開発

1 新型粉じん計の設計

1.1 光散乱式粉じん計の感度特性

粉じん計測法の一つに粒子に光を照射し粒子から散乱した光量を測ることで、粉じん質量に換算する光散乱式粉じん計がある。光散乱式粉じん計は、粉じんの密度や粒子径および屈折率が異なると質量濃度相関に差を生じるが、高感度で連続した測定が可能なることから広く用いられている。

粒子からの散乱光強度は以下のような式から求めることができる。

$$I_{\theta} = \frac{\lambda^2}{8\pi^2 R^2} (i_1 + i_2) \quad (1)$$

ここで、 i_1 、 i_2 は、それぞれ垂直、水平な直線偏光成分である。粒子の屈折率と粒子の大きさによって散乱光強度が求まる。

現行の光散乱式粉じん計の一つであるデジタル粉じん計 LD-3 型（柴田科学製、以下、LD-3 と略す）は、光源に波長 780nm のレーザーダイオードを用い流路に導いた粉じんに光を照射し、粒子から散乱した光を 25° ~ 35°（中心角 30°）のドーナツ状の散乱光を集光して受光素子に導き粉じん量を検出している。

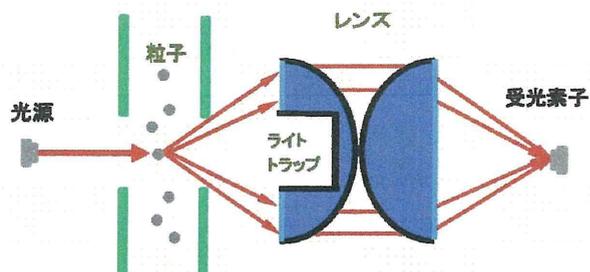


図 1.1 LD-3 型粉じん計の光学系

(1)式から求めた、粉じんの粒径に対する LD-3 の散乱光強度の特性曲線を図 1.2 に示す。ここで図 1.2 の X 軸は粒径であり、Y 軸は Latex 粒子の屈折率を用いて求めた散乱光量を、密度 1 としたときの粒子質量で除し、その最大値を 1 としたものとめた比である。一方、光散乱式粉じん計の旧機種であるデジタル粉じん計 P-5 型（以下、P-5 と略す）は、光源に 0.3~0.4 μm 付近で極大の放射特性を持つ、タングステンランプの白色光源を用い、さらに光源方向に対し 90° の散乱光を検出していた。この P-5 について木村¹⁾が求めた、粉じんの粒径に対する散乱光強度特性曲線を図 1.3 に示す。

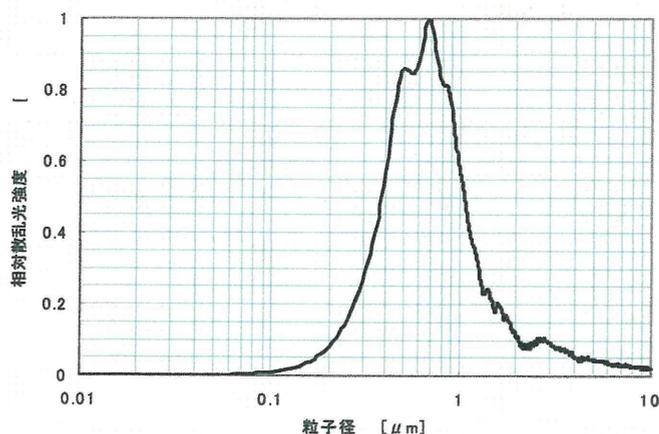


図 1.2 LD-3 の散乱光粒径特性（質量濃度基準）

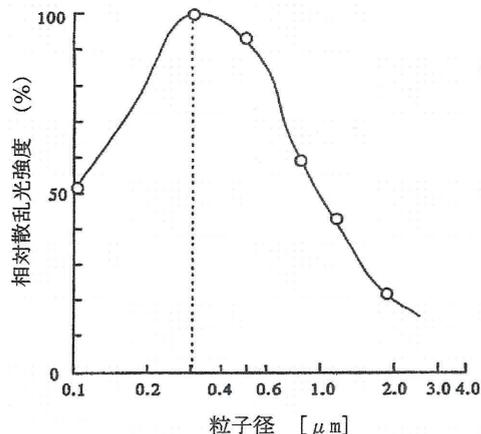


図 1.3 P-5 の散乱光粒径特性¹⁾
（質量濃度基準）

図 1.3 から P-5 の散乱光強度特性曲線は粒径 $0.3\mu\text{m}$ 付近で極大となっているが、これに対し現行の LD-3 の場合は、図 2 から粒径 $0.6\mu\text{m}$ 付近に感度特性が極大になり、粗大な粒径に対する感度が増加している。これは P-5 の光源波長が $0.3\sim 0.4\mu\text{m}$ 付近で極大であるのに対し、LD-3 にはそのほぼ 2 倍の波長のレーザー光源が用いられたために、光源光を長波長にすることにより散乱光強度の特性曲線が粗大な粒子側へ移動したと考えられる。ここで一般に作業環境中の粉じんは、同一作業では粒子の密度や屈折率は比較的安定しているが、粒度分布については作業の状況や外乱影響により変動しやすいことが知られている。このため LD-3 のようなレーザー粉じん計の開発により、散乱光量が粗大な粒径の粉じん量の影響が大きい質量濃度に追従しやすく、質量濃度に対する安定した値を出すことができた。

1.2 設計方針の理論的検討

そこで以上のことを参考にし、ナノ粒子のような微細な粒径粒子に対する相対感度を増やすためには、散乱光の受光角を大きくし、光源波長を短くすることにより、散乱光粒径特性の感度ピークを粒子径の小さい側へ遷移させることができると考えられる。

LD-3 の光源を現在入手可能な波長 405nm のレーザーダイオードに変更した場合、散乱光受光角度 90° と 30° で (1.1) 式を用いてそれぞれ計算した結果を図 1.4 に示す。図 1.2 と同様に、X 軸を粒子径として、粒子質量ごとの散乱光の強度の最大値をそれぞれ 1 とした粒子径ごとの散乱光強度の比を Y 軸としてプロットした。

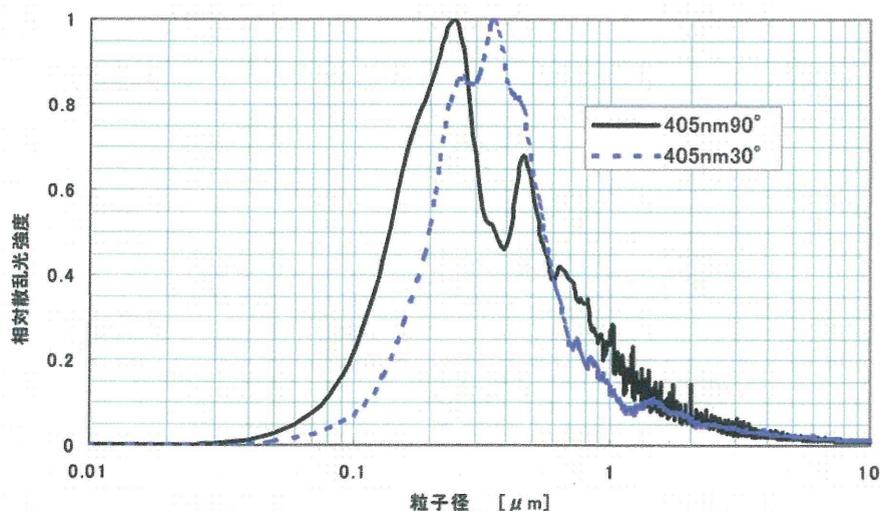


図 1.4 光源波長 405nm 受光角 90° と 30° に於ける粒径特性 (質量濃度基準)

図 1.2 と図 1.4 の計算結果をまとめて表 1.1 に示す。

表 1.1 検討結果一覧

光源波長	受光角度	ピーク粒子径	$0.1\mu\text{m}$ 粒子の感度比
780 nm	30°	$0.67\mu\text{m}$	9.1×10^{-3}
405 nm	30°	$0.36\mu\text{m}$	7.1×10^{-2}
405 nm	90°	$0.25\mu\text{m}$	2.2×10^{-1}

また光源波長を 405nm と 780nm とし、散乱光受光角度をそれぞれ 90° と 30° とした時の粒子径と、散乱光強度との関係を求めた結果を図 1.5 に示す。グラフは散乱光強度を規格化して粒子径毎の感度比としてプロットした。規格化は、10 μ m の粒子による散乱光強度を 1 とし、各粒子径毎の散乱光強度の比であらわした。

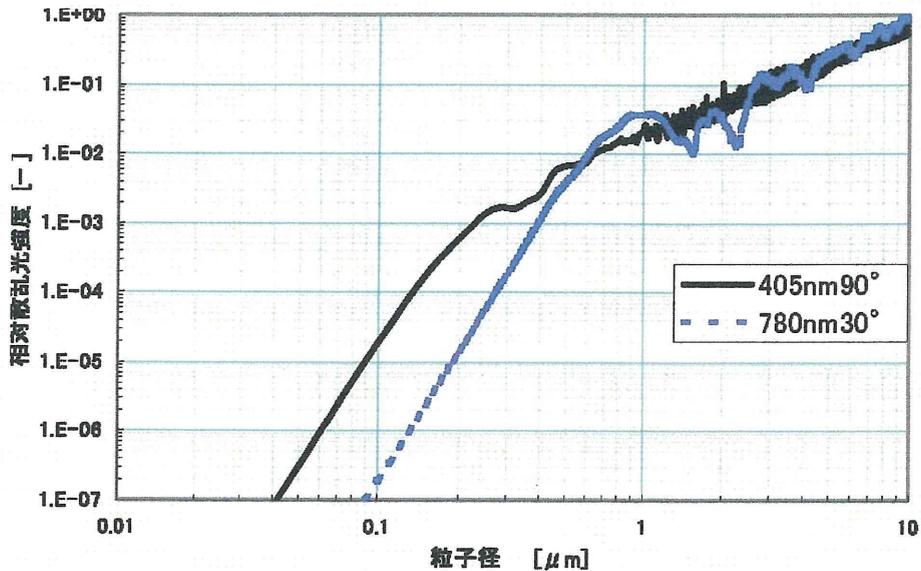


図 1.5 散乱光の粒子径特性 (相対散乱光強度の比較)

表 1.1 から、検討した結果の中では、光源波長 405nm、散乱光受光角度 90° において質量濃度の粒子径特性の感度ピークがもっとも小さな粒子径になった。また図 5 から 0.1 μ m の粒子径に対する感度は現行の LD-3 型粉じん計を基準にしてほぼ 24 倍の感度となる結果が得られた。

以上から光源波長を短くすることと散乱光受光角度を選ぶことで、0.1 μ m 以下の粒子に対して散乱光強度を増すことができると考えられる。

2 新型粉じん計の測定性能の検証

理論的な検討では、光源の波長は短く、散乱光の検出角度は 90° に近づくほど、粒子径の小さな粒子に感度のピークが移ると考えられる。現在入手可能な光源波長 405nm のレーザーダイオードを用いて、散乱光の検出角度 30° と 90° における散乱光の散乱光強度を比較すると、感度ピーク粒子の散乱光強度は 30° の検出角度のほうが 90° の検出角度に比べ 10 倍以上強い。そこで今年度は、粉じん計に必要な感度と安定度が得られる散乱光の検出角度 30° の粉じん計を試作し、理論的な検討結果が実用上有効であるかを確認することとした。

2.1 粒子径ごとの感度比較実験

2.1.1 実験方法

現行の光散乱式粉じん計の最新機種の一つであり、LD-3 と同等の粉じん検出特性を有するデジタル粉じん計 LD-5 型（柴田科学製、以下 LD-5 と略す）を改良し、光源波長 405nm とした粉じん計（以下 LD-5N と称す）を試作した。この LD-5N（光源波長 405nm、散乱光検出角度 30° ）と LD-5（光源波長 780nm、散乱光の検出角度 30° ）とを用いて、単分散試験粒子の粒径の違いによる感度の違いを比較した。試験粒子は、ポリスチレンラテックス粒子（粒子径 0.048、0.080、0.100、0.202、0.309、0.506、0.600 μm の 7 種類）の懸濁液からアトマイザーを用いて空气中へ分散させた。装置の配置を図 1.6 に示す。各粒子径の PSL の懸濁液をネブライザーにより噴霧後、希釈空気と混合しヒーターで加熱乾燥させてチャンバーに導き、チャンバー内で分散した PSL 粒子を LD-5N と LD-5 に等分に吸引し、各器の計数値を求めた。なお LD-5N と LD-5 は 0.309 μm の PSL 粒子でほぼ 1:1 の感度になるように調整した。

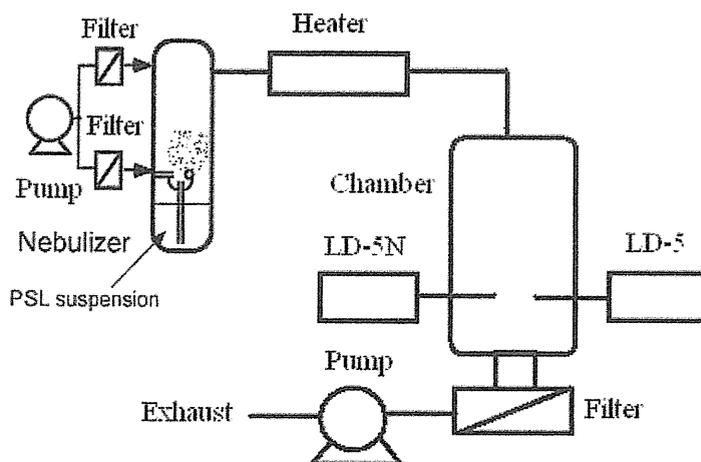


図 1.6 感度比較試験装置の配置

2.1.2 実験結果

粒子径毎の測定結果を表 1.2 に示す。また表 1.2 の結果から x 軸に粒子径を、y 軸に相対感度比をとりプロットしたグラフを図 1.11 に示す。グラフに引いた実線は測定結果から求めた累積近似曲線を示し、その回帰式は $y=0.2121x^{-1.2134}$ となった。これらから、粒子径が小さくなるほど、光源波長 780nm の LD-5 に対する光源波長 405nm の LD-5N の検出感度比は上昇すると考えられた。なお、微小粒子による凝集を避けるためポリスチレンラテックス粒子の発生個数濃度を低くしたことから、粉じん計の測定結果のばらつきが多くなったと考えられ、この点は厳密な測定を行う際に課題となると考えられた。

表 1.2 PSL 粒子による並行測定の結果

粒子径 μm	LD-5N	LD-5	感度比
0.048	45	6	7.5
0.080	40	5	8.0
0.100	13	7	1.9
0.202	33	20	1.7
0.309	30	27	1.1
0.506	19	38	0.5
0.600	12	37	0.3

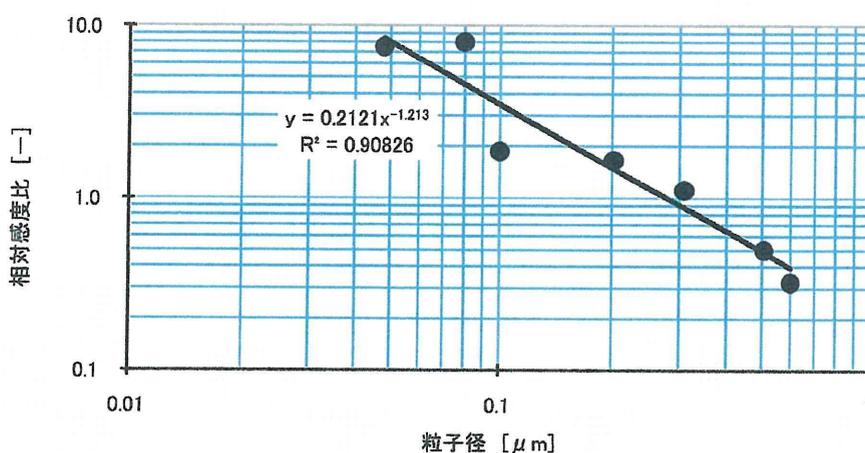


図 1.7 光源波長の違いによる粒子径による相対感度比 [405nm/780nm]

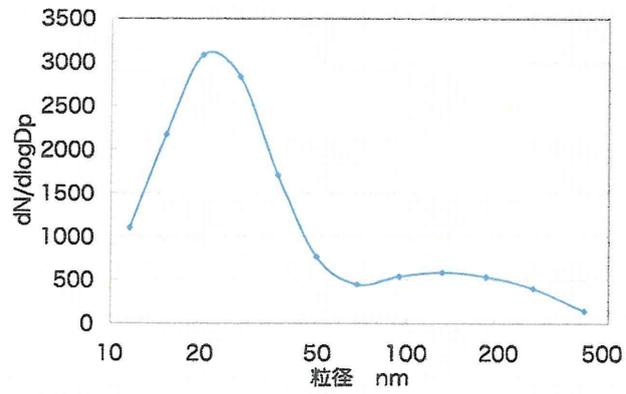
2.2 試験粒子に対する併行測定試験

2.2.1 実験方法

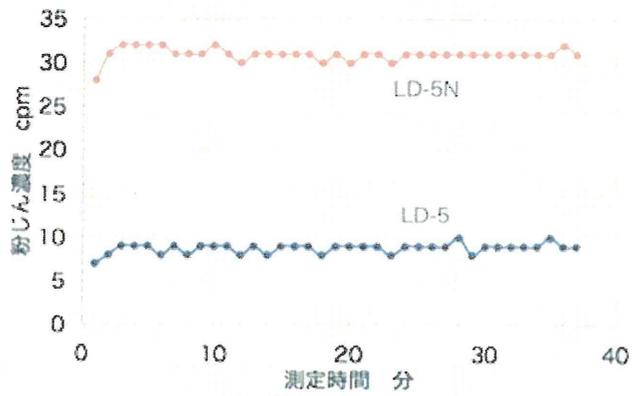
LD-5N について LD-5 との併行測定を行い、粉じん計としての測定値を比較した。試験粒子には平均粒径 50nm の酸化チタン粉体を用いた。実験チャンバー内へのナノ粒子の発生は、図 1.6 と同様に、試験粒子の懸濁液からアトマイザーを用いて空気中へ分散させた。なお発生粒子の粒度分布の測定には、Wide Range Particle Spectrometer (MSP 社製、以下 WPS と略す) を用いた。

2.2.2 試験結果

LD-5、LD-5N の併行測定結果と、その時の発生粒子の粒度分布測定結果を、測定試験ごとに図 1.8、図 1.9 に示す。各測定試験は 30 分間の併行測定で、それぞれ試験粒子の発生条件を調節することにより発生粒子の粒度分布を変えて測定を行った。いずれの試験結果からも、 $0.1\mu\text{m}$ 以下の割合が比較的多い酸化チタン粒子に対し、LD-5N が LD-5 よりも大きい測定値を示した。また実験 2 よりも $0.1\mu\text{m}$ 以下の割合が多い実験 1 の実験条件において、LD-5N の LD-5 に対する測定値割合が増加していた。LD-5N は LD-5 よりも、ナノサイズの粒子をより強く検知していたと考えられる。

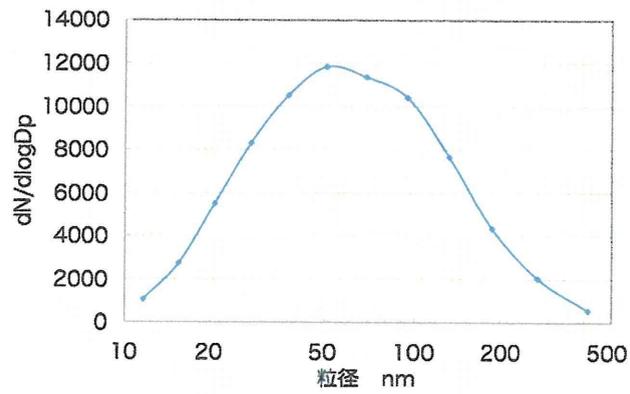


(a) 発生粒子の粒度分布

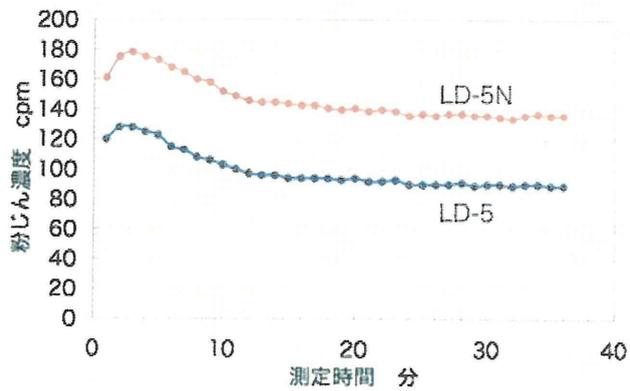


(b) 併行測定結果

図 1.8 LD-5N と LD-5 の併行測定結果 (実験 1)



(a) 発生粒子の粒度分布



(b) 併行測定結果

図 1.9 LD-5N と LD-5 の併行測定結果 (実験 2)

2.3 現場における併行測定試験

2.3.1 試験方法

鑄鉄鑄造を行っている事業場内の作業場において、LD-5N と従来の LD-5 とを 1 台ずつ用いて併行測定を行った。測定を行った作業場ではグラインダーを用いて、型ばらし後の仕上げ研磨作業を行っていた。図 1.10 に作業場の概要を示す。測定点 a および b は作業場内を、測定点 c および d は出入口付近の屋外を測定位置とし、各 1 分間の測定を各点で 2 回ずつ行った。

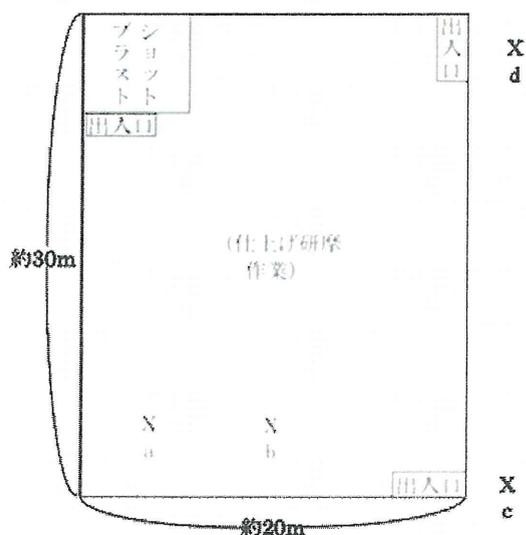


図 1.10 併行測定を行った作業場の概要と測定位置

2.3.2 試験結果

図 1.11 に測定結果を示す。図 1.11 より、仕上げ研磨作業場では LD-5 の方が粉じんを多く検知したのに対し、作業が行われていない屋外では LD-5N の方が高い測定値を示した。ここで、測定を行った仕上げ研磨作業場内（測定点 a, b）では、グラインダー研磨による粉じんが主に発生していたと考えられる。これに対し屋外の測定点（測定点 c, d）では、作業場出入口から漏れ出した粉じんに加えて、バックグラウンドの大気粉じんが検知されていたと考えられる。一般に研磨作業場においてはミクロンオーダーの粗大な粒径の粉じん粒子の割合が多いことが知られているのに対し、大気粉じん粒子は一般にナノサイズの粒子の割合が多いことが知られている。このことから、LD-5N はナノ粒子を良好に選択検知していたことが考えられる。

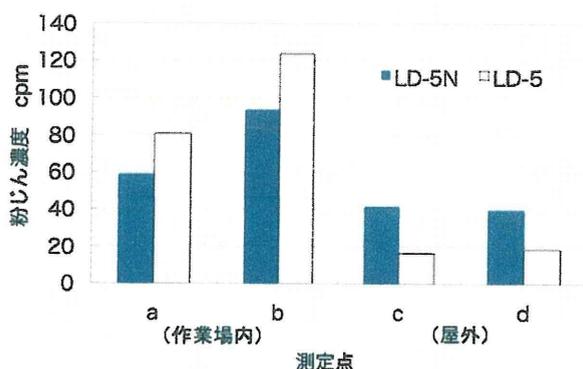


図 1.11 研磨作業場における粉じん濃度測定結果

3 散乱光検出角度 90° の可能性について

理論的な検討では、散乱光の検出角度を 30° から 90° にすることで、質量濃度の感度ピーク粒子径は 0.36 μm から 0.25 μm となり、0.1 μm 以下の粒子に対して 3.0~3.4 倍の相対検出感度を得られる可能性がある。図 1.7 から、0.1 μm の粒子径で LD-5N/LD-5 の感度比が理論値の 7 倍以上を示さなかった

が、 $0.08\mu\text{m}$ 以下では理論値に近い値を示していることから、さらに厳密に測定することで理論値を確認できると考えられる。このように粒子径毎の感度比から、理論的な検討結果が示す結果とほぼ一致することから、散乱光の検出角度を 30° から 90° にすることでさらに小さな粒子径で感度が増加する可能性を示唆された。先に述べたように検出角度 90° では散乱光の強度を充分得られないことから、光学的な改善を行い十分な散乱光量を確保し、さらに電気信号に変換した散乱光を電氣的に安定して処理することで、 $0.1\mu\text{m}$ 以下の粒子感度を持つ粉じん計の開発が可能と考えられる。

4. まとめ

ナノ粒子を測定可能な粉じん計を開発することを目的に、ナノ粒子への感度を増大させるため市販のデジタル粉じん計 LD-5 型の光源波長を短波長とした新型粉じん計 LD-5N を試作した。両機を用いて実験チャンバー内において、ポリスチレンラテックス粒子や酸化チタン粉体に対する測定値を調べた結果、LD-5N は LD-5 よりも良好に、ナノサイズの粒子を選択検知していることが考えられた。また鉄鋳造作業場において両機を併行測定した結果からも、LD-5N はナノ粒子を良好に検知している可能性が考えられた。今後は散乱光の検出角度を 30° から 90° にすることで、 $0.1\mu\text{m}$ 以下の粒子感度をさらに増大させる可能性が考えられた。

なおレーザーダイオードの波長 405nm は入手可能なものとして理論検証の対象としたが、これより波長の短い半導体光源も供給されるようになってきていることから、さらに微小な粒子の散乱光強度を増す可能性が考えられる。また、今年度は散乱光の受光角度 30° と 90° のみで検証したが、他の散乱光受光角度や検出する角度範囲等の検討の余地も考えられる。

今後このような方向で LD-5N の改良を進めることにより、気中ナノ粒子の状況把握のための一次スクリーニングを目的とした、一般の粉じん測定と同様の簡便な測定を十分可能にし、健康影響が懸念される粒子に対する環境管理を効率よく進める重要な技術となると考える。

2. ナノマテリアル粒子捕集用サーマルプレシピテーターの開発

2.1 はじめに

近年、新たな機能性を持ったナノマテリアルの開発が盛んであるが、その一方でこれまでと異なる性質を持ったナノサイズの微粒子が生体へ与える悪影響が懸念されている¹⁾⁻⁷⁾。日本においても、厚生労働省、経済産業省、環境省等が安全性の評価や対策の検討を行っている^{8), 9), 10), 11)}。これらの中で、曝露する可能性のある作業員や利用者への対策の一環として、ナノサイズの粒子の測定が求められている。

従来の作業環境中の粉じん濃度測定では重量測定が基本であり、主に数百 nm から数 μm の粒子が中心として測定されており、数十 nm サイズの粒子は重量に占める割合が小さいことから重要視されてこなかった。そのため、ナノサイズの粒子を測定するためにはそれに特化した測定機器が必要となる。しかしながら、現在市販されている 100nm 以下まで測定できる機器の多くはもともと一般大気やクリーンルーム等比較的汚染の少ない環境において測定することを前提としている面があり、作業環境のような汚染物質濃度の高い状況も想定される環境での使用には向いていないことが多い様に思われる。また、作業環境中には作業由来の粒子の他に一般大気中に存在するナノサイズの粒子も混在しているため、それらを区別して評価する必要がある。そのため、粒子を捕集して走査型顕微鏡による形態観察や透過型電子顕微鏡による組成分析を行うことが重要となる。

粒子の捕集方法としてはろ過捕集法や慣性力を利用した方法、静電気力を利用した方法等もあるが、本研究では熱泳動力を利用した方法に着目した。温度勾配による粒子の運動については、すでに 19 世紀に Tyndall¹²⁾ や Aitken¹³⁾ により観察されているが、粒子の捕集に用いられたのは 1935 年のことである。熱泳動を利用した粒子捕集装置であるサーマルプレシピテーターは、Whytlaw-Gray と Lomax により開発され、Green と Watson により粉じん捕集機器としての性能が調査され、標準の粉じん捕集機器として改良された¹⁴⁾。その後、粉じんや大気中エアロゾル以外にも、バイオエアロゾル^{15), 16)} や放射性物質¹⁷⁾ 等の測定に利用されるようになり、それを利用した報告も多数に上るため、粒子の捕集方法としては主要な 1 つということが出来る。近年では、ナノサイズの粒子の捕集への適用した例が報告されている¹⁸⁾ が、主に大気中の新粒子生成の研究等に利用されており、作業環境中への適用例はほとんど無いのが現状である。

サーマルプレシピテーターの利点として、ろ過捕集や静電捕集と比較して、沈着速度が緩やかであるため、粒子の形状・凝集状態が保たれたまま捕集が可能である点が挙げられる。環境中のナノ粒子は単分散しているとは限らず、むしろその多くは凝集していることが予想される。捕集の際に凝集状態が変化することにより、実際に浮遊している状態と異なって観察されることを防ぐために、サーマルプレシピテーターは有効な捕集手段となり得る。

そこで、本研究では、現場適用可能な小型でかつ安価なナノ粒子捕集装置の開発を目的として、従来型のサーマルプレシピテーターをナノ粒子用に改良したサーマルプレシピテーターを作製し、ナノ粒子を発生させ、捕集することでその捕集特性を検証した。また、捕集されたナノ粒子の同定のため、透過電子顕微鏡を使用し組成分析を行った。さらに、作業現場に実際にサーマルプレシピテーターを導入し、現場測定を行った。

2.2 サンプラー

1) サーマルプレシピテーター¹⁾²⁾

サーマルプレシピテーターは、熱泳動という現象を利用して粉じんを捕集装置である。熱泳動とは、温度こう配がある空間に粒子が存在するとき、その粒子は温度が低下する方向に力を受けるために引き起こされる現象である。これは、粒子は低温側よりも高温側の気体分子から受ける力の方が大きいために起きる。熱泳動の概念図を図 2.2.1 に示す。

熱泳動はあまり大きな力ではないため、サーマルプレシピテーターの吸引流量はあまり大きくできないが、小さい粒子(10 μ m 以下)であればほぼ 100%の捕集効果を持つ、といった特徴を持っている。そのため、サーマルプレシピテーターの用途は、光学あるいは電子顕微鏡で観察するような少量の粒子を捕集するのに適している。

本研究で使用した装置は、柴田科学株式会社により開発されたサーマルプレシピテーターであり、この装置の外観図を図 2.2.2、その仕様を表 2.2.1 に示す。

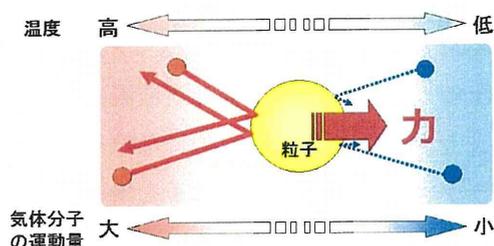


図 2.2.1 熱泳動の概念図

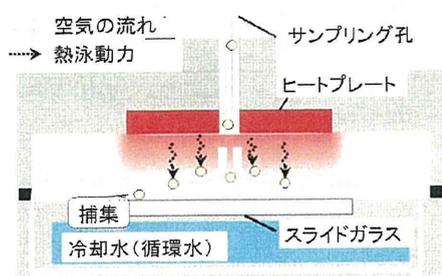


図 2.2.2 サーマルプレシピテーター

表 2.1 サーマルプレシピテーターの仕様

電源	交流 100[V] 約 100[W]
温度勾配	循環水との温度差：0~250 [°C]
	ヒートプレートと採じん面の間隔：可変
大きさ	約 210 (D) × 320 (W) × 330 (H) [mm]
重量	10 [kg]

流量は変化させることができ、さらに温度勾配（ヒートプレートと循環水との温度差）や加熱部と採じん面（スライドガラス表面）との間隔の調整も可能となっている。サーマルプレシピテーターの捕集部の構造を図 2.2.3 に示す。



(a) 概略図



(b) 外観

図 2.2.3 サーマルプレシピテーター捕集部

装置には平板状で円形の加熱部（ヒートプレート）があり、この加熱部と周辺温度と同じ温度の表面（スライドガラス）との間へサンプリングした空気を通す。なお、ヒートプレートによりスライドガラスが加熱されないように、下に冷却用循環水が流れるようになっている。そして、ヒートプレートとスライドガラスの間を通る時、サンプリングした粒子に、加熱部から採じん面の方向に熱泳動力が働き、スライドガラス上に粒子が沈着する。このようにして粉じんが捕集される。また、このときのヒートプレートとスライドガラスの間隔を、平板間隔と呼ぶ。

2) エレクトロスプレー(ESP-01)³⁾

エレクトロスプレーという現象は、先端のとなったチューブに高電圧を加えることで電界集中により液体がスプレーする現象である。近年では、質量分析計のイオナイザーとして広く使用されている。

エレクトロスプレーは非常に複雑な物理現象であり、そのすべての過程が解明されているとはいえないが、一般的には次のような現象と考えられている。サンプルは細いキャピラリーに収められ、これと対向する電極に対して数千ボルト程度の電圧を印加される。キャピラリー先端では電界集中の効果により強力な電界が発生し、液体表面に荷電を持つイオンが集まりコーンを形成する。これをテーラーコーンとよぶ。さらにこの先端から液体が表面張力を打ち破りジェットとなる。ジェットは強く帯電しており、静電気力の反発によりスプレーとなる。スプレーにより形成された液滴は非常に小さく、短時間のうちに溶媒が蒸発乾燥し、微細なナノ粒子となる。この帯電した微細な粒子は、静電気力により対向電極に引き寄せられる。このような原理でナノ粒子を発生させ、粒子を飛ばすことが出来る。

本研究で使用した装置は、柴田科学株式会社により開発されたシングルエレクトロスプレー(ESP-01)であり、この装置の外観図を図 2.2.4 に、その仕様を表 2.2.2 に示す。本実験では、エレクトロスプレーの 100nm 標準粒子として、JSR 株式会社の STADDEX SC-0100-D を使用した。これは、ポリスチレンラテックス(PSL)粒子の水分散体であり、AIST(独)産業技術研究所)、NIST(米国立標準技術研究所)に対して、トレーサビリティを有している。また、エレクトロスプレーに用いる緩衝溶液として、酢酸アンモニウムを使用した。

表 2.2.2 エレクトロスプレーの仕様

電源	AC 100[V] 50/60Hz 1A
送液方式	シリンジポンプ
シリンジ容量	2.5ml
キャピラリー	SUS304 I. D:0.1mm, OD:0.3mm, L:90mm
大きさ	230(D)×270(W)×210(H) [mm]
重量	5 [kg]



図 2.2.4 エレクトロスプレー

3) NANO AEROSOL GENERATOR¹⁰⁾

外観を図 2.2.5 に示す。本装置は、ナノ粒子を発生させることを目的とし、懸濁液や水溶性などの液体試料と固体試料の粒子を専用の発生器にて発生させる装置である。懸濁液や水溶性の液体試料の粒子は、破裂分散にてミストを発生させた後、水分を加熱除湿し粒子の生成を図るアトマイザー方式

を、また固体粒子状の紛体は、振動を与えエジェクターにて吸引希釈するバイブレータ方式が採用されている。

本装置を大別すると、常温で液状または懸濁液状の粒子を発生するアトマイザー式発生部、紛体に振動を与え発生するバイブレータ式発生部、発生部のライン切り替えと発生した粒子の濃度安定、および粒子を各測定機器に分配し余剰粒子の回収を行うライン切り替え分配回収部、そして各発生ユニットへ発生に必要な空気を供給するポンプ部からなる。



図 2.2.5 NANO AEROSOL GENERATOR

4) NW-354 型ローボリウムエアサンプラー⁴⁾

慣性衝突式分粒装置付 NW-354 型ローボリウムエアサンプラー（柴田科学株式会社製、以下 NW-354 と略す）は、採気ポンプを用いて吸引口から吸引（20L/min）された粉じん粒子の慣性力を利用して、粗大粒子を衝突板（ガラス板にシリコン油を塗布したもの）上に捕え、この衝突板に捕えられなかった微細な粒子をろ紙に捕集する。ろ紙上の捕集粉じん量を秤量して吸引空気量で除することにより、吸入性粉じんの質量濃度を求める。NW-354 の仕様を表 2.2.3 に示す。

NW-354 は、粉じん濃度測定において、測定対象の粉じん分粒特性が従来の吸入性粉じんの「 $5\mu\text{m}50\%$ カット」から、「 $4\mu\text{m}50\%$ カット」へと変更されたことを受けて本研究室で開発された機器である。 $4\mu\text{m}50\%$ カットの分粒装置の質量濃度等価実験のために用いる標準質量濃度測定器として Hund 社製 RESPICON があるが、NW-354 は先に行われた質量濃度等価試験において RESPICON と同等の性能を有することが既に分かっている。また、(社) 日本作業環境測定協会精度管理センターでの透過率試験においても良好な成果を得ている。

なお、本研究では NW-354 の改良型として、異型アダプターを取り付けたものを使用した。これは NW-354 において、ろ紙の直径を標準の 35mm から 25mm に変更するためのアダプターである。

表 2.2.3 NW-354 の仕様

吸引流量	20L/min
使用	$4\mu\text{m}50\%$ カット以上： $\phi 25\text{mm}$ 捕集板（ガラス板）
フィルター	$4\mu\text{m}50\%$ カット未満： $\phi 35\text{mm}$ ろ紙、 $\phi 25\text{mm}$ (異型アダプター)
採じん有効径	$\phi 21\text{mm}$ (異型アダプター)

5) オープンフェイス型サンプラー

オープンフェイス型サンプラー（柴田科学株式会社製、以下オープンフェイス）は、直径 25mm のろ

紙を使用し、電子顕微鏡による観察用試料サンプラーとして使用した。ろ紙にはニュークリポアフィルター（SKC 社製）を使用した。ニュークリポアフィルターの概要を表 2.2.4 に示す。

表 2.2.4 ニュークリポアフィルター概要

材質	ポリカーボネート
フィルター径	37mm
ポアサイズ	0.8 μm

6) Sioutas Cascade Impactor

Sioutas Cascade Impactor (SKC 製：以下 Sioutas) は、慣性衝突の原理を用い、5 ステージで細かく分粒できる仕様であり、流量を 9 L/min に設定することで空気動力学系 2.5、1.0、0.50、0.25 μm で分級することができる。本実験では、この 0.25 μm のステージに捕集した試料を観察対象とした。外観を図 2.6、内部構造を図 2.7 に示す。ろ紙には、ニュークリポアフィルター（SKC 社製）および T60A20 (PALL 社製) を使用した。T60A20 の概要を表 2.2.5 に示す。



図 2.6 Sioutas 外観

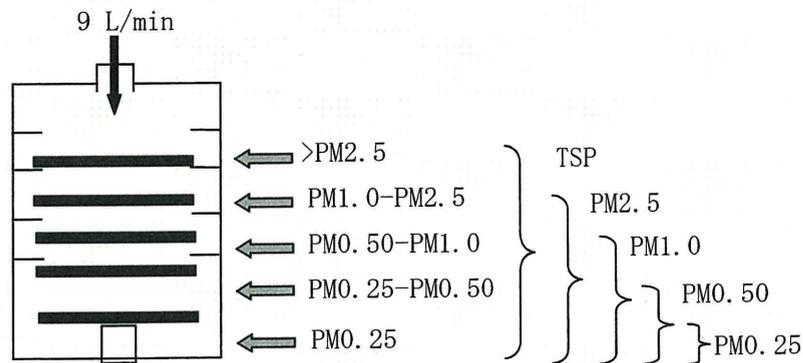


図 2.7 Sioutas 内部構造

表 2.2.5 T60A20 概要

材質	耐熱性のホウケイ酸ガラスファイバーをフッ素樹脂で加工
フィルター径	25mm、37mm

7) 凝縮式粒子計数器¹¹⁾

凝縮式粒子計数器 (Condensation Particle Counter : CPC) は数 nm 以上の粒子の総個数濃度を測定する装置である。粒径が 100nm 以下の粒子は散乱光強度が微弱なために、粒径を成長させることにより光散乱光強度を十分な大きさにすることで測定を可能にしている。CPC は粒子を凝縮成長させる部分と光検出器で構成される。導入された粒子はアルコール等の溶媒のプール内で溶媒の蒸気と混合される。その後、凝縮管で冷却されて粒子上への溶媒の凝縮により 4 μm 程度の大きな粒子に成長する。個々の成長した粒子にレーザー光を当て、粒子の散乱光のパルス光を検出器で検出して計数される。本研究では、Handheld Condensation Particle Counter (株式会社 KANOMAX 製、以下これを CPC と称す。) を使用した。外観を図 2.2.8 に示し、仕様を表 2.2.6 に示す。

表 2.2.6 CPC の仕様¹²⁾

測定粒径範囲	0.015~1 μ m	
濃度範囲	0~100000 particles/cm ³	
カウント効率	50nm:100 \pm 20%(15nm:50%以上)	
偽計数	1 particle/cm ³ 以下	
流量	エアロゾル:100cc/min. トータル:700cc/min	
アルコール	種類	イソプロピルアルコール(純度:99.5%)
	連続使用時間	約5時間(at21 $^{\circ}$ C)
インレット部絶対圧	150~1150hPa	
メモリー(最大)	10,000 データ	
寸法	120(W) \times 280(H) \times 130(D)mm	
重量	約1500g(バッテリーなし)	



図 2.2.8 CPC の外観

7) 走査型移動度粒径測定器¹¹⁾

走査型移動度粒径測定器(Scanning Mobility Particle Sizer、SMPS:TSI Inc.製)は数 nm から数百 nm の粒径分布を個数基準で測定する装置である。SMPS はエアロゾル荷電中和器、微分型電気移動度分析器(Differential Mobility Analyzer:DMA)、凝縮式粒子計数器で構成される。なお、本研究では、SMPS Model 3936(以下、これを SMPS と称す。)と同様の原理を有する Wide-Range Particle Spectrometer Model1000XP(WPS:MSP Inc.製)を使用した。SMPS、WPS の外観をそれぞれ図 2.2.9、図 2.2.10 に、仕様をそれぞれ表 2.2.7、表 2.2.8 に示す。

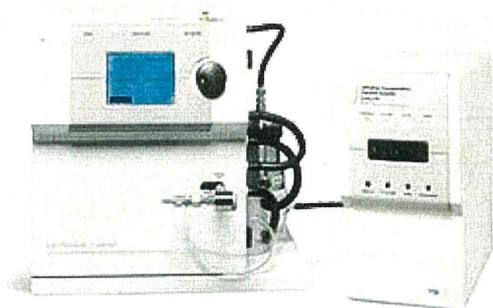


図 2.2.9 SMPS の外観



図 2.2.10 WPS の外観

表 2.2.7 SMPS の仕様¹³⁾

濃度範囲	1~10 ⁷ pt/cm ³
粒径範囲	10~1000nm
粒径分解能	167 チャンネル
吸引流量	1.0 L/min
静電分粒器流量(エアロゾル)	0.20~2.0L/min
静電分粒器流量(シースエア)	エアロゾル流量(通常)2~15 lpm
計測時間	最大:15~600 秒(ユーザー選択、自動連続計測)
サンプリング回数	1~999 回
電源	100/115/220/240VAC、 50~60Hz、40W

表 2.2.8 WPS の仕様¹⁴⁾

項目	MODEL 1000XP	
	コンフィグレーション A	コンフィグレーション B
サンプリング流量	1.0L/min	0.3L/min
DMA シース流量	3.0L/min	
可測粒子径範囲	10nm~10,000nm	10nm~500nm
DMA 粒径測定精度	平均モビリティ粒径：±3% NIST トレーサブル PSL(100.7nm, 269nm)を使用	
CPC 個数濃度測定精度	±10%(MSP 社内標準 CPC との比較) シングル粒子カウントモード	
CPC 凝縮液	n-ブチルアルコール(ブタノール)	
DMA-CPC 粒子濃度範囲	500~10 ⁷ 個/cm ³	
LPS 粒子濃度範囲	0~500 個/cm ³	
計測モード	WPS (DMS+LPS)	
	SWS (SMS+LPS)	
	DMS (DMA 電圧値ステップ状)	
	SMS (DMA 電圧値スキャン)	
	LPS (LPS のみの計測)	
計測時間	SMS, SWS : 24~400 秒	SMS : 24~400 秒
	DMS, WPS : 24~1200 秒	DMS : 24~1200 秒
	LPS : 1~3200 秒	
粒径分解能	SMS : 12, 24, 48, 96ch	SMS : 12, 24, 48, 96ch
	DMS : 1~96ch	
	LPS : 24ch 固定	
	SWS : max120ch (SMS+LPS)	
	WPS : max120ch (DMS+LPS)	
サンプリング間隔	5 秒~24 時間	
サンプリング回数	1~999 回	
吸引流量圧	800~1050mbar (絶対圧)	
動作温湿度	10~35°C, 0~90%RH (結露しないこと)	
電源	90~264VAC, 47~67Hz, 単相, 立上時 160W, 通常 135W	
大きさ	幅 432×高さ 318×奥行き 512mm (突起物含まない)	
質量	約 25kg	

8) SEM⁵⁾⁶⁾、FE-SEM⁷⁾⁸⁾、EDX⁹⁾

FE-SEM(電界放出型走査型電子顕微鏡)は JSM-6500F (日本電子製)、SEM (走査型電子顕微鏡)は JSM-5600 (日本電子製)、EDX には JED-2300 (日本電子製)を用いた。

2.3 サーマルプレシピテーターの粒子最適捕集条件

2.3.1 実験方法

サーマルプレシピテーターによるナノサイズの粒子捕集が可能な条件を検討するために、ポリスチレンラテックス(以下 PSL と略す)粒子の捕集実験を行った。

静電噴霧式の粒子発生装置であるシングルエレクトロスプレー ESP-01(柴田科学製)により、気中に発生させた粒径 100nm の PSL 標準粒子をサーマルプレシピテーターにより捕集し、走査電子顕微鏡 (SEM)により観察することでナノ粒子捕集特性の検討を行った。実験系は、送気、発生、捕集、観察の 4 つの段階により構成されており、このうち捕集実験装置は送気から捕集までの 3 段階で構成されている。捕集実験装置内の流れを図 2.3.1 に示す。また、実験状況を図 2.3.2 に示す。

まず PSL 標準粒子を発生させる際に必要な清浄空気を得るために、シリカゲルビーズ 5UP 青 (株式会社東海科学工業所製) および acro50Vent フィルター (PALL 社製) を通して、含水分や粒子を除去した室内空気を Gilian AirCon-2 エアサンプリングポンプ(Sensidyne 製)を用いて ESP-01 へ吸引した。4.2.2 で後述する通りに調製した PSL 標準粒子懸濁液をシリンジポンプにより ESP-01 内に送液し、静電噴霧法により送気されてきた清浄空気中に発生させた。その後、PSL 標準粒子を含んだ試料空気をサーマルプレシピテーターに導入しスライドガラス上に捕集した。捕集された PSL 標準粒子は SEM を用いて観察し、捕集状況を確認した。

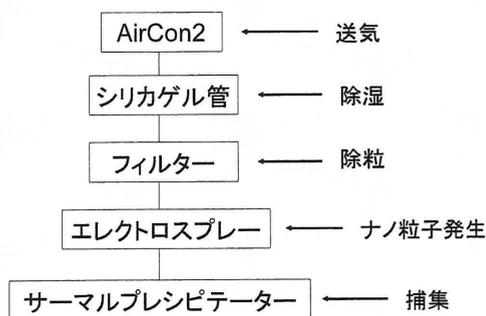


図 2.3.1 実験装置内の流れ

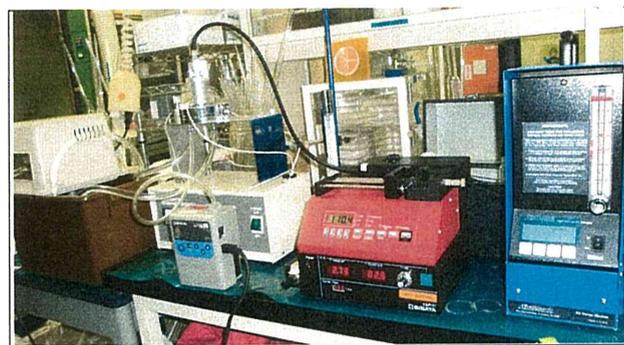


図 2.3.2 実験状況

・シングルエレクトロスプレーの PSL 粒子発生手順

PSL 粒子は、JSR 株式会社の STADEX SC-0100-D を使用した。粒径は 100nm である。PSL 粒子は水中に分散させてあるため、実験で使用するためには、緩衝液が必要となる。本実験では、酢酸アンモニウム水溶液を導電率が 2mS/cm となるように調整し、緩衝液として使用した。この緩衝液 1mL 中に STADEX SC-0100-D のボトルから一滴分散させ、超音波攪拌を 10 分行い、均一に分散されたことを確認したのち、シリンジ内に導入し、ESP-01 に接続した。PSL 粒子を分散させた溶液はシリンジポンプにより押し出され、印加電圧 2.83kV をかけることで、静電噴霧により、空気中に PSL ナノ粒子として発生させた。

・捕集条件

使用したサーマルプレシピテーターは柴田科学製の特注品であり、気中の粒子をスライドガラス (76×26 mm) 上に捕集することが出来る。模式的な構造を図 2.3.3 に示す。今回の実験で変化させたパラメーターは、流量(0.3~0.5 L/min)と温度差(100~200℃)、平板間隔(0.3~0.5cm)である。ただし平