

1.7 MWCNT 測定実験

1.7.1 使用した試料

本実験では、株式会社シグマアルドリッチ製の MWCNT を使用した。表 1.17 にその仕様を示す。

表 1.17 MWCNT の仕様

試料名	製造企業	粒径	長さ
MWCNT	(株)シグマアルドリッチ	110 ~ 170nm	5-9 μm

また、エタノール溶媒中に CNT を単分散させるために、分散剤として Tween80(オレイン酸ポリオキシエチレンソルビタン)を使用した。構造式を図 1.63 に示す。

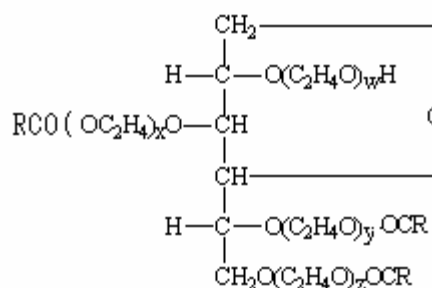


図 1.63 Tween80 構造式

1.7.2 実験条件

まず、予備実験として分散剤溶液のみのブランク測定を行なった。その主な測定条件を表 1.18 に、CNT 試験粒子に対する測定実験の主な実験条件を表 1.19 に示す。

表 1.18 分散剤ブランク測定条件

溶媒	エタノール
懸濁液濃度	1.0 × 10 ⁻⁸ wt%
実験時間	20 分 (5 分 : バックグラウンド測定、 10 分 : 発生粒子測定、5 分 : バックグラウンド測定)
実験回数	1 回
送気流量 (噴霧 : 希釈)	5.0 : 5.0 L/min
ヒーター温度	80
WPS 分解能	10-500nm で 12ch
チューブ	タイゴンチューブ
使用フィルター	ニュークリポフィルター
サンプラー流量	1.7 L/min
捕集時間	10 分

表 1.19 MWCNT 実験条件

溶媒	エタノール
懸濁液濃度	$1.0 \times 10^{-6}\text{wt}\%$ 、 $1.0 \times 10^{-8}\text{wt}\%$
実験時間	20分（5分：バックグラウンド測定、 10分：発生粒子測定、5分：バックグラウンド測定）
実験回数	各懸濁液2回
送気流量（噴霧：希釈）	5.0：5.0 L/min
ヒーター温度	80
WPS 分解能	10-500nm で 12ch
チューブ	タイゴンチューブ
使用フィルター	ニュークリポアフィルター
サンプラー流量	1.7 L/min
捕集時間	20分（2回の実験中、フィルターを変えずに行なった。）

1.7.3 分散剤ブランク測定の結果及び考察

分散剤が各測定値に与える影響を調べるため、WPSの測定結果より得られた粒度分布を図 1.64 に、LD-5 及び LD-5N による測定結果を図 1.65 に示す。FE-SEM で観察した結果を図 1.66～1.68 に示す。

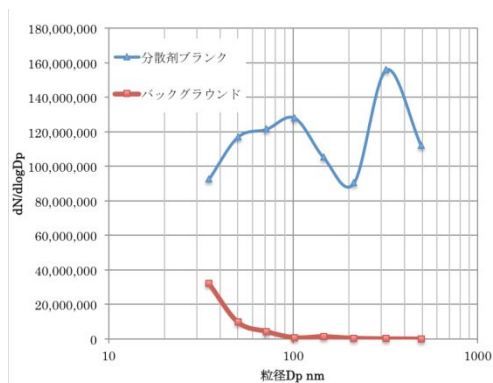


図 1.64 分散剤溶液の粒度分布

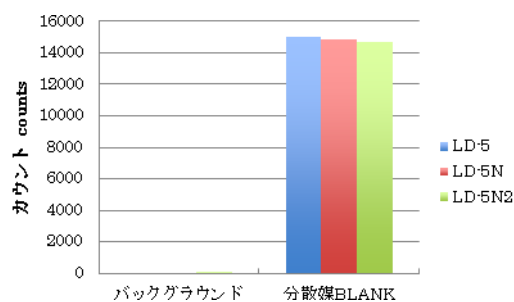


図 1.65 LD-5、LD-5N による分散剤溶液の計測値

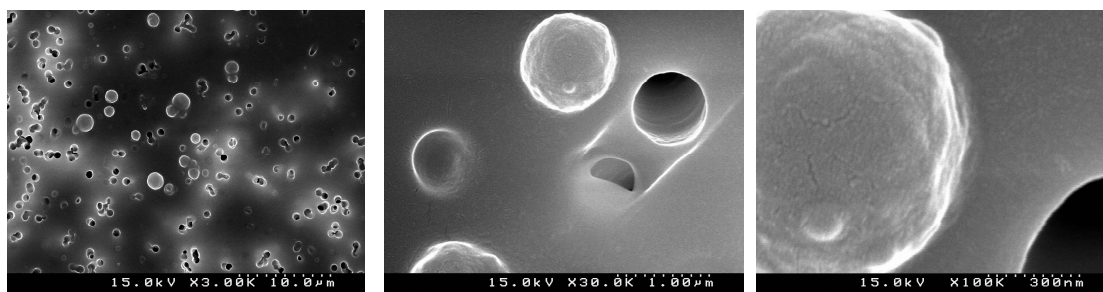


図 1.66 分散剤溶液の FE-SEM 観察結果(x3000) 図 1.67 分散剤溶液の FE-SEM 観察結果(x30000) 図 1.68 分散剤溶液の FE-SEM 観察結果(x100000)

Tween80 は、ラットへの CNT やフラーレンの曝露実験において使用されている分散媒である。ゲル上の液体で、粘性が極めて高いため、エタノールとの懸濁液は十分に超音波浸透機にて、超音波分散をした。無色透明の液体で、目視による液中の粒子は確認できなかったが、PSL や TiO₂ と同条件のもと、測定を行なったところ、WPS ではどの粒径でもバックグラウンドよりも高い値を示し、特に 50~100nm 及び 300nm で高い値となった。300nm の個数濃度は 160000000 pt/m³ と極めて高濃度であることから、CNT やフラーレンと混合すると、CNT やフラーレンの粒度分布が重なって見えなくなる可能性がある。図 1.66 及び 1.67、1.68 から液状の物質が固まって、1µm ほどの固形物になっていることが確認でき、それ以下の粒径が見られなかったこと、また、CNT は繊維状粒子であり、フラーレンは 100nm 以下の粒状粒子であるため、CNT とフラーレンと混合して分散させ、サンプラーで捕集し、FE-SEM で観察した際の区別は可能であると考えられる。よって、フィルター性能の検証といった FE-SEM 観察による評価には、有効であると示唆される。その際、懸濁する濃度や割合といった条件検討が重要になってくると考える。一方、図 1.65 から LD-5N2 だけでなく、LD-5N、LD-5 も極めて高い値を示し、分散媒のカウントに非常に影響されることが明らかとなったことから、分散媒を適用せず、濃度を変更することで、CNT とフラーレンの単分散を試みた。

1.7.4 試験試料の分散状況及び考察

懸濁液の濃度が 1.0×10^{-6} wt% の時の粒度分布を図 1.70 に、図 1.70 を粒径 100~500nm の範囲で拡大したものを図 1.71 に、オープンフェイスサンプラーで捕集した MWCNT 粒子の FE-SEM による観察結果を図 1.72 及び 1.73、1.74 に示す。また、懸濁液の濃度が 1.0×10^{-8} wt% の時の粒度分布を図 1.75 に、図 1.75 を粒径 100~500nm の範囲で拡大したものを図 1.76 に、オープンフェイスサンプラーで捕集した MWCNT 粒子の FE-SEM による観察結果を図 1.77 及び 1.78、1.79 に示す。

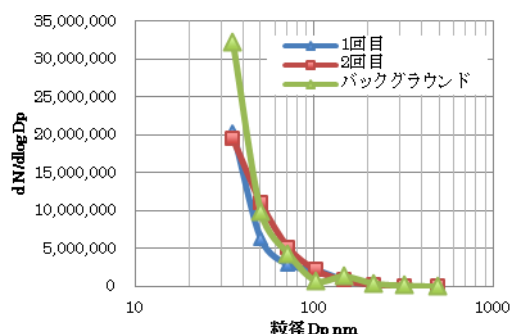


図 1.70 MWCNT, 1.0×10^{-6} wt% の粒度分布

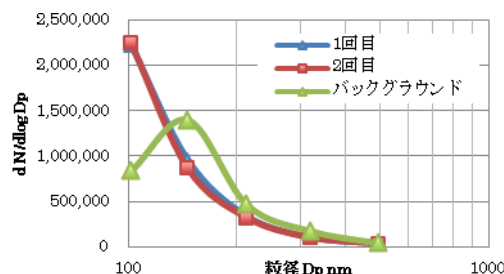


図 1.71 MWCNT, 1.0×10^{-6} wt% の粒度分布 (100~500nm)

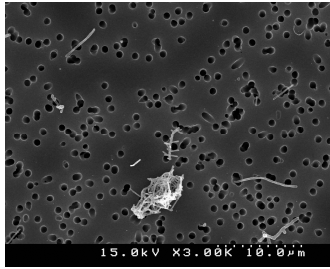


図 1.72 MWCNT, 1.0×10^{-6} wt%の FE-SEM 観察結果(3000 倍)

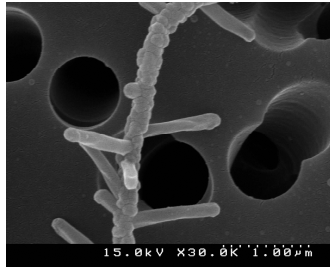


図 1.73 MWCNT, 1.0×10^{-6} wt%の FE-SEM 観察結果(30000 倍)



図 1.74 MWCNT, 1.0×10^{-6} wt%の FE-SEM 観察結果(100000 倍)

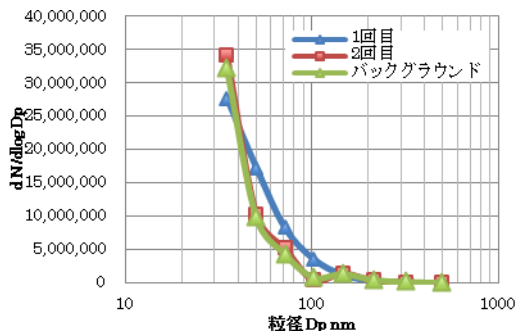


図 1.75 MWCNT, 1.0×10^{-8} wt%の粒度分布

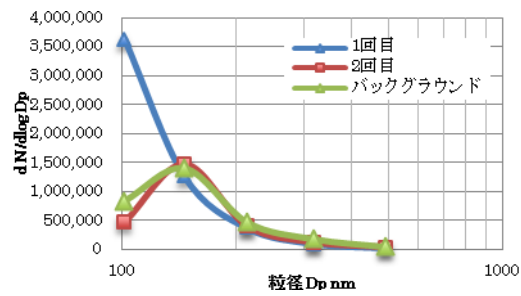


図 1.76 MWCNT, 1.0×10^{-8} wt%の 粒度分布 (100~500nm)

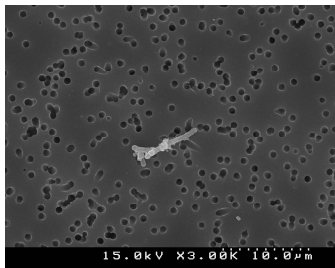


図 1.77 MWCNT, 1.0×10^{-8} wt%の FE-SEM 観察結果(3000 倍)

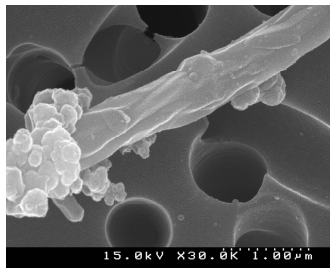


図 1.78 MWCNT, 1.0×10^{-8} wt%の FE-SEM 観察結果(30000 倍)

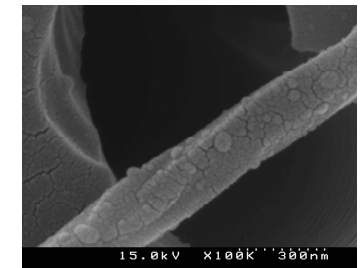


図 1.79 MWCNT, 1.0×10^{-8} wt%の FE-SEM 観察結果(100000 倍)

図 1.70、1.71 及び図 1.75、1.76 より、 1.0×10^{-6} wt%、 1.0×10^{-8} wt%の両濃度の実験 1 回目も 2 回目もバックグラウンドに近い粒度分布となり、MWCNT が WPS によって検出されていないと示唆された。WPS において、粒子の分級は DMA によって行なわれる。DMA は粒子に電荷をかけることで、粒子の電気移動度の差から分級するが、その分級機構は、球形粒子の分級が想定されている¹⁾²⁾。よって、繊維状粒子に対しては、当然球形粒子と電気移動度の値が異なってくるために、通常は DMA で特定のスリット内に誘導された粒子を CPC で計測するが、DMA で誘導されず CPC が計測しなかったために、WPS の値がバックグラウンドと同じような分布を示したのではないかと考えられる。また、今回使用した CNT は、粒径は 110~170nm であるが、長さが 5~9 μm であることから、WPS の測定範

困外の粒子と見なされ、検出されなかったとも考えられる。実際に図 1.72 より、マイクロオーダーの繊維状粒子が捕集されているのがわかる。また、今回使用した（株）シグマアルドリッチ製の MWCNT は図 1.73 及び 1.74 のように、一本の主幹から枝状の突起がでているものや図 1.78 及び 1.79 のような枝分かれしていない1本の繊維をナノサイズの物質でコーティングしたような形状をしていたものがあった。一方、 $1.0 \times 10^{-8}\text{wt}\%$ の低濃度になると、 $1.0 \times 10^{-6}\text{wt}\%$ の濃度で見られた凝集体が見られず、単分散した MWCNT が多く見られた。

1.7.5 LD-5、LD-5N、LD-5N2 による測定結果及び考察

懸濁液の濃度が $1.0 \times 10^{-6}\text{wt}\%$ の時の LD-5、LD-5N、LD-5N2 による粒子発生 10 分間の計測値を図 1.80 に、LD-5 のカウントを 1 とした場合の感度比を表 1.20 に、懸濁液の濃度が $1.0 \times 10^{-8}\text{wt}\%$ の時の LD-5、LD-5N、LD-5N2 による粒子発生 10 分間の計測値を図 1.81 に、LD-5 のカウントを 1 とした場合の感度比を表 1.21 に示す。

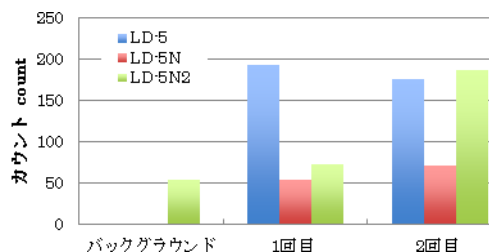


図 1.80 LD-5、LD-5N、LD-5N2 による計測値(MWCNT, $1.0 \times 10^{-6}\text{wt}\%$)

表 1.20 LD-5N 及び LD-5N2 の感度比(MWCNT, $1.0 \times 10^{-6}\text{wt}\%$)

	LD-5N	LD-5N2
1 回目	0.28	0.10
2 回目	0.41	0.75

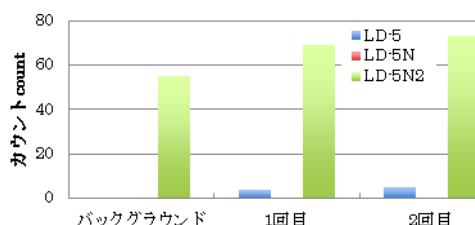


図 1.81 LD-5、LD-5N、LD-5N2 による計測値(MWCNT, $1.0 \times 10^{-8}\text{wt}\%$)

表 1.21 LD-5N 及び LD-5N2 の感度比(MWCNT, $1.0 \times 10^{-8}\text{wt}\%$)

	LD-5N	LD-5N2
1 回目		3.50
2 回目		3.60

粒状の粒子はどの角度でデジタル粉じん計に入ってきて、散乱光強度が変化することはないが、繊維状粒子の場合、図 1.82、1.83 のように、スリット中をスリットに平行に通過するか、垂直に通過するかで、散乱光強度が著しく変化する可能性が示唆される。

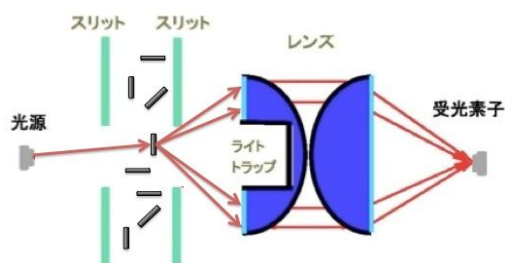


図 1.82 CNT と散乱光強度の関係 (スリットに平行な場合)

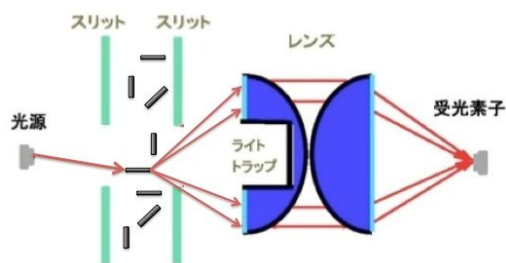


図 1.83 CNT と散乱光強度の関係 (スリットに垂直な場合)

図 1.80 より 1.0×10^{-6} wt%の実験 1 回目は、CNT がマイクロオーダーの長さをもっているためスリットに平行に入ってきた CNT、また、図 1.78 に見られるような CNT が絡まり合って形成された凝集体をまとめて計測していたため、LD-5N2 よりも高い値を示したと考えられる。一方、LD-5N2 は CNT がスリットに垂直に入ってくる場合、光源より照射される光が当たるのは、粒径 110~170nm の面である。従って、散乱光強度がナノ粒子に近い値になると考えられることから、そういったスリットに垂直に入ってきた CNT を計測していたと考えられる。実験 2 回目では、LD-5N 及び LD-5N2 の値が 1 回目に比べ、高くなっていた。これは、スリットに垂直に入ってきた CNT が多かったからであると推測する。一方で、LD-5 の値に大きな変化が見られないことから、LD-5 はスリットに垂直に入ってくる CNT は検知していないと考えられる。また、 1.0×10^{-8} wt%の低濃度では、全体的に粒子数が少なく、凝集体が形成されていなかったために、カウントが下がったと考えられる。LD-5N2 のカウントは 1.0×10^{-6} wt%の時と同様で、スリットに垂直に入ってきた CNT を計測していたと思われる。また、表 1.20 及び 1.21 より、CNT の凝集体が確認できる環境では感度比が同等になってくるが、凝集体が形成されない環境の場合、感度比は約 3.5 倍になることが示唆される。

1.7.6 MWCNT に対する作業環境管理フローの検討

今回使用した MWCNT のように、長さがマイクロオーダーの CNT が飛散しているような作業場を想定して、作業環境管理フローの検討を行なった。その作業環境管理フローを図 1.84 に示す。

LD-5 及び LD-5N2 のどちらの相対濃度計を使用して作業環境管理を行なうかについて、図 1.80 及び図 1.81 より、MWCNT の濃度のことをふまえると濃度の高い方に良好な感度を持っている LD-5 の方が適していると判断した。

そこで、1 次スクリーニングとして、LD-5 及び NW-354 を用いて作業環境測定を行ない、得られた結果を用いて作業環境評価を行なう。その時の評価基準値は NEDO が提案している 0.08mg/m^3 である。測定結果の評価から第 1 管理区分に該当した場合は、LD-5 が CNT に対して感度を示していなかった可能性を踏まえ、2 次スクリーニングとして FE-SEM による観察を行ない、凝集体含め、CNT がフィルター上に確認されなかった場合、現状のまま CNT に対する吸入性粉じんの作業環境管理を行なう。

一方、FE-SEM にて確認された場合、または 1 次スクリーニングにおいて第 2、第 3 管理区分に該当した時、石英繊維フィルターと NW-354 を用いて捕集した試料を IMPROVE 法による炭素分析により MWCNT の定量分析値を求める。求めた定量値と評価基準値である 0.08mg/m^3 を用いて、再度、作業環境評価を行なう。その結果、第 1 管理区分であれば、現状のまま CNT に対する吸入性粉じんの作業環境管理を行なう。第 2、3 管理区分に該当した場合、FE-SEM 等によりナノサイズの CNT の存在を確認する。ナノサイズの CNT が

ある場合は、CNTの作業環境改善を行なった後に、ナノ粒子に対する作業環境管理を行なう。

CNTは、繊維状物質であるので、LD-5が正確にCNTを測定していると言い難く、この作業環境管理フローは、あくまでもナノ粒子を対象とした測定機器が無い場合のフローと考えている。

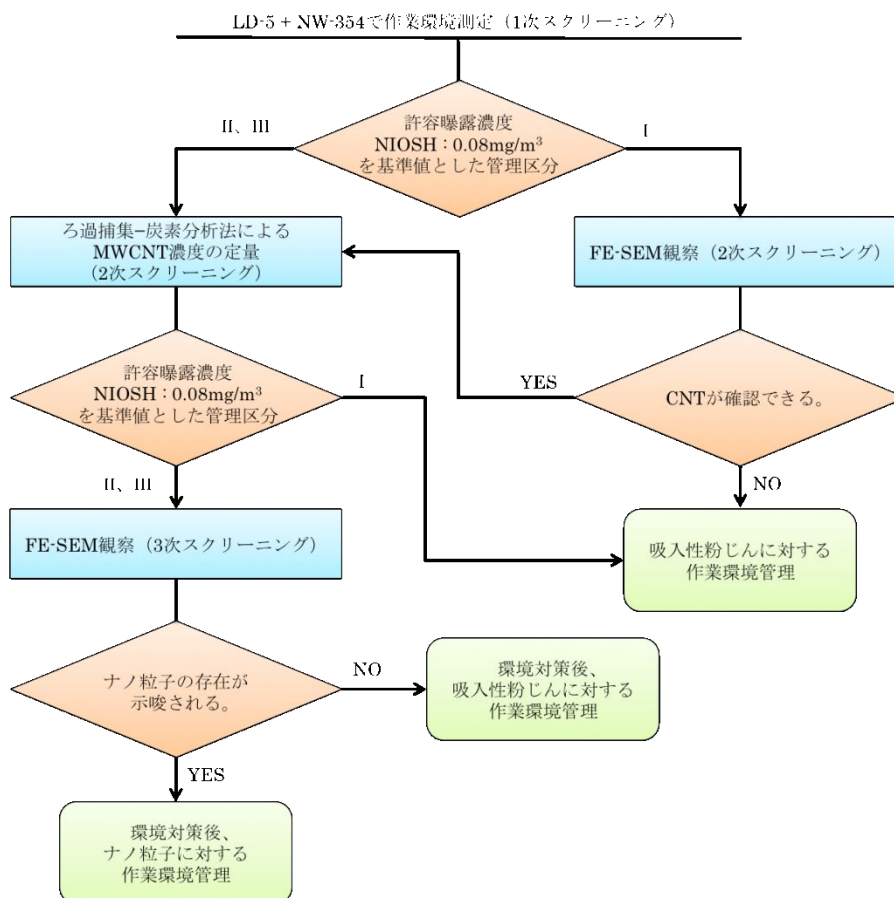


図 1.84 MWCNT 取扱い作業現場における作業環境管理フロー

1.8 フラーレン測定実験

1.8.1 使用した試料

本実験で使用したフラーレン (C₆₀) の仕様を表 1.22 に示す。

表 1.22 C₆₀ の仕様

試料名	製造企業	粒径	純度
C ₆₀	(株)フロンティアカーボン	30-70nm	99.5%

1.8.2 実験条件

主な実験条件を表 1.23 に示す。

表 1.23 C₆₀実験条件

溶媒	エタノール
懸濁液濃度	1.0 × 10 ⁻⁴ wt%、1.0 × 10 ⁻⁶ wt%
実験時間	20分（5分：バックグラウンド測定、 10分：発生粒子測、5分：バックグラウンド測定）
実験回数	各懸濁液 2回
送気流量（噴霧：希釈）	5.0：5.0 L/min
ヒーター温度	80
WPS 分解能	10-500nm で 12ch
チューブ	タイゴンチューブ
使用フィルター	ニュークリポアフィルター
サンプラー流量	1.7 L/min
捕集時間	20分（2回の実験中にフィルターの交換は無し）

1.8.3 試験試料の分散状況及び考察

懸濁液の濃度が 1.0 × 10⁻⁴wt%の時の粒度分布を図 1.85 に、図 1.85 を粒径 100～500nm の範囲で拡大したものを図 1.86 に、オープンフェイスサンプラーで捕集した MWCNT 粒子の FE-SEM による観察結果を図 1.87 及び 1.88、1.89 に示す。また、懸濁液の濃度が 1.0 × 10⁻⁶wt%の時の粒度分布を図 1.90 に、図 1.90 を粒径 100～500nm の範囲で拡大したものを図 1.91 に、オープンフェイスサンプラーで捕集した MWCNT 粒子の FE-SEM による観察結果を図 1.92 及び 1.93、1.94 に示す。

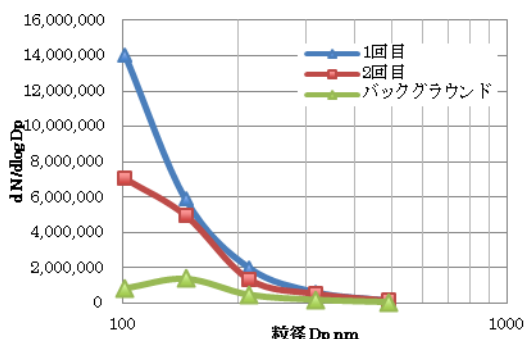


図 1.85 フラーレン 1.0 × 10⁻⁴wt% の粒度分布

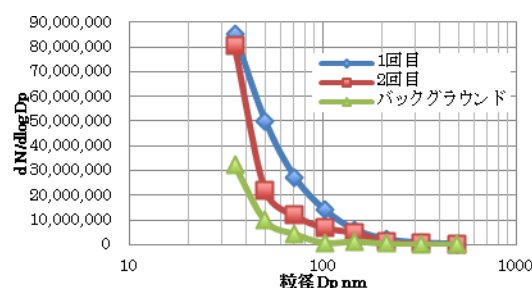


図 1.86 フラーレン 1.0 × 10⁻⁴wt% の粒度分布(100～500nm)

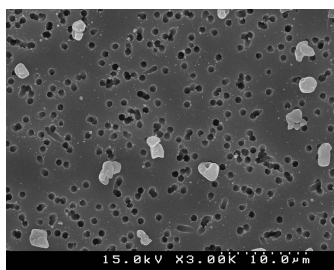


図 1.87 フラーレン 1.0 × 10⁻⁴wt%の FE-SEM 観察結果(3000倍)

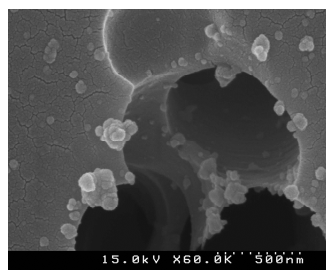


図 1.88 フラーレン 1.0 × 10⁻⁴wt%の FE-SEM 観察結果(60000倍)

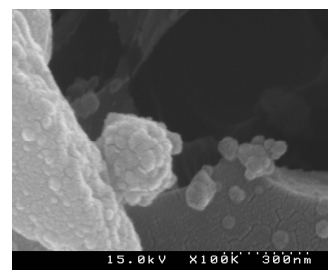


図 1.89 フラーレン 1.0 × 10⁻⁴wt%の FE-SEM 観察結果(100000倍)

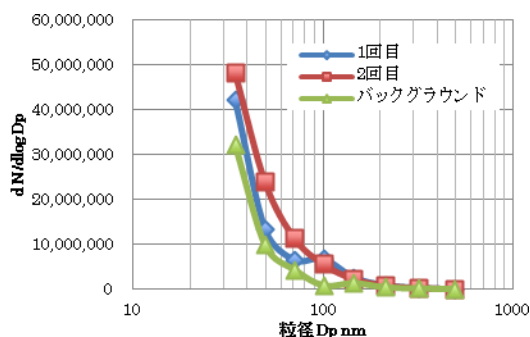


図 1.90 フラーレン 1.0×10^{-6} wt% の粒度分布

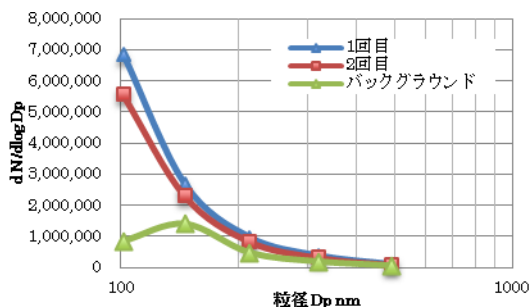


図 1.91 フラーレン 1.0×10^{-6} wt% の粒度分布(100~500nm)

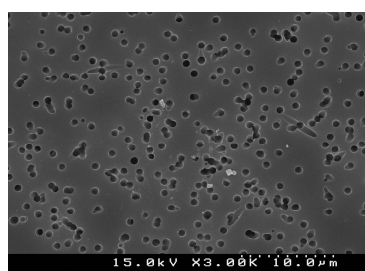


図 1.92 フラーレン 1.0×10^{-6} wt% の FE-SEM 観察結果(3000 倍)

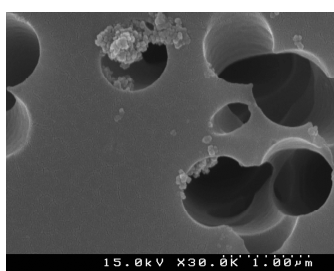


図 1.93 フラーレン 1.0×10^{-6} wt% の FE-SEM 観察結果(30000 倍)

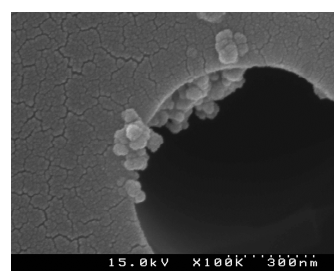


図 1.94 フラーレン 1.0×10^{-6} wt% の FE-SEM 観察結果(100000 倍)

1.0×10^{-4} wt%、 1.0×10^{-6} wt%の両濃度において、図 1.85、1.86 及び図 1.92、1.93 より、全体的に個数濃度のピークは見られないものの、粒径 50~150nm でバックグラウンドよりも高い値を示していた。今回使用したフラーレンの粒径は 30~70nm であるので、単分散に近い状態で分散していることが期待されたが、図 1.87 より、 1.0×10^{-4} wt%の濃度環境では、3000 倍で視認できるマイクロオーダーの粒状粒子が確認された。しかし、図 1.88、1.89 から、100nm 以下の粒子も見られることから、粒径 0.05~3.00 μ m といった広い粒度分布で、フラーレンが分散していたと考えられる。一方、 1.0×10^{-6} wt%の濃度環境では、図 1.92 のようにマイクロオーダーの凝集体はほぼ確認できず、図 1.93、1.94 のような粒径 150~300nm の凝集体を形成していた。よってフラーレンも酸化チタン同様に、低濃度環境でも凝集して分散することが示唆された。また、フラーレンは凹凸の少ない粒状粒子であるが、非常に環境ナノ粒子に似ている形状であるため、作業現場のバックグラウンドの粒子との判別が難しいことが示唆されるため、補完的な定量分析として IMPROVE 法による炭素分析も有効であると考えられる。

1.8.4 LD-5、LD-5N、LD-5N2 による測定結果及び考察

懸濁液の濃度が 1.0×10^{-4} wt%の時の LD-5、LD-5N、LD-5N2 による粒子発生 10 分間の計測値を図 1.95 に、LD-5 のカウントを 1 とした場合の感度比を表 1.24 に、懸濁液の濃度が 1.0×10^{-6} wt%の時の LD-5、LD-5N、LD-5N2 による粒子発生 10 分間の計測値を図 1.96 に、LD-5 のカウントを 1 とした場合の感度比を表 1.25 に示す。

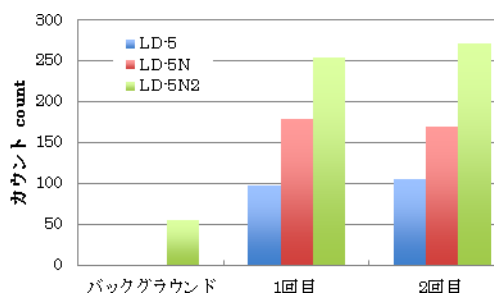


図 1.95 LD-5、LD-5N、LD-5N2 による計測値（フラレン, $1.0 \times 10^{-4}\text{wt}\%$ ）

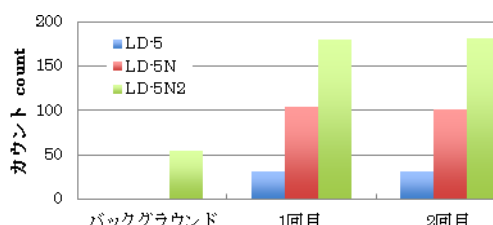


図 1.96 LD-5、LD-5N、LD-5N2 による計測値（フラレン, $1.0 \times 10^{-6}\text{wt}\%$ ）

表 1.24 LD-5N 及び LD-5N2 の感度比（フラレン, $1.0 \times 10^{-4}\text{wt}\%$ ）

	LD-5N	LD-5N2
1 回目	1.85	2.05
2 回目	1.59	2.05

表 1.25 LD-5N 及び LD-5N2 の感度比（フラレン, $1.0 \times 10^{-6}\text{wt}\%$ ）

	LD-5N	LD-5N2
1 回目	3.35	4.03
2 回目	3.16	3.97

$1.0 \times 10^{-4}\text{wt}\%$ 、 $1.0 \times 10^{-6}\text{wt}\%$ の両濃度において、LD-5N2 が一番高い値を示した。図 1.93、1.94 で見られる粒径 300nm 以下の凝集体が多く存在していたために、LD-5N2 が一番高くなり、次いで LD-5N が高い結果になったと思われる。図 1.89 で見られるようなマイクロオーダーの粒子が存在していたために、LD-5 もカウントを示したと思われる。粒径 0.05～3.00 μm といった広い粒度分布で分散していると考えられることから、それぞれのデジタル粉じん計について、それぞれが検知する粒径ピークに応じた理論通りの結果となった。 $1.0 \times 10^{-4}\text{wt}\%$ の濃度における感度比は、実験 2 回とも安定した倍率で、表 1.24 に示す通り、LD-5N は LD-5 の約 1.7 倍、LD-5N2 は 2.0 倍のカウントを示した。一方、低濃度環境になると、マイクロオーダーの凝集体が見られなかったことから、LD-5 のカウントが減少し、表 1.25 のように見かけ上 LD-5N と LD-5N2 の LD-5 に対する感度比が上昇したと考えられる。

1.8.5 フラレンに対する作業環境管理フローの検討

フラレン取扱い作業現場における作業環境管理フローを図 1.97 に示す。

図 1.97 より、LD-5 及び LD-5N2 を用いて 1 次スクリーニングを行なう。その場合、測定対象作業環境の 3 カ所で 10 分以上の継続した測定を実施する。その測定結果から、相対濃度計の感度比が 2 以上の時は、作業環境中にナノ粒子の存在が多いことを示しているため、その場合は LD-5N2 と NW-354 を用いて作業環境測定を行なう。その時の評価基準値は NEDO が提案している $0.39\text{mg}/\text{m}^3$ である。測定結果の評価から第 1 管理区分に該当した場合は、現状のままフラレンに対するナノ粒子の作業環境管理を行なう。一方、第 2、3 管理区分になった時、MWCNT 同様、石英繊維フィルターと NW-354 を用いて捕集した試料を IMPROVE 法による炭素分析によりフラレンの定量分析値を求める。求めた定量値を用いて、再度、 $0.39\text{mg}/\text{m}^3$ より作業環境評価を行なう。その結果、第 1 管理区分であ

れば、現状のままフラレンに対するナノ粒子の作業環境管理を行ない、第2、3管理区分であればナノサイズのフラレンが存在すると考えられるので、ナノ粒子としてのフラレンに対する環境改善を行なう。

一方、1次スクリーニングにおいて、感度比が2未満の場合、作業環境中にナノ粒子の存在が少ないと考えられるため、フラレンを吸入性粉じんとして扱う。そのため、その場合はLD-5とNW-354を用いて作業環境測定を行なう。その時の評価基準値はNEDOが提案している0.39mg/m³である。測定結果の評価から第1管理区分に該当した場合は、現状のままフラレンに対する吸入性粉じんの作業環境管理を行なう。一方、第2、3管理区分に該当した時、石英繊維フィルターとNW-354を用いて捕集した試料をIMPROVE法による炭素分析によりフラレンの定量分析値を求める。求めた定量値を用いて、再度、0.39mg/m³より作業環境評価を行なう。その結果、第1管理区分であれば、現状のままフラレンに対する吸入性粉じんの作業環境管理を行なう。第2、3管理区分に該当した時は、凝集体含め、フラレンが存在すると考えられるので、ナノ粒子としてのフラレンに対する環境改善を行なうことが望ましい。

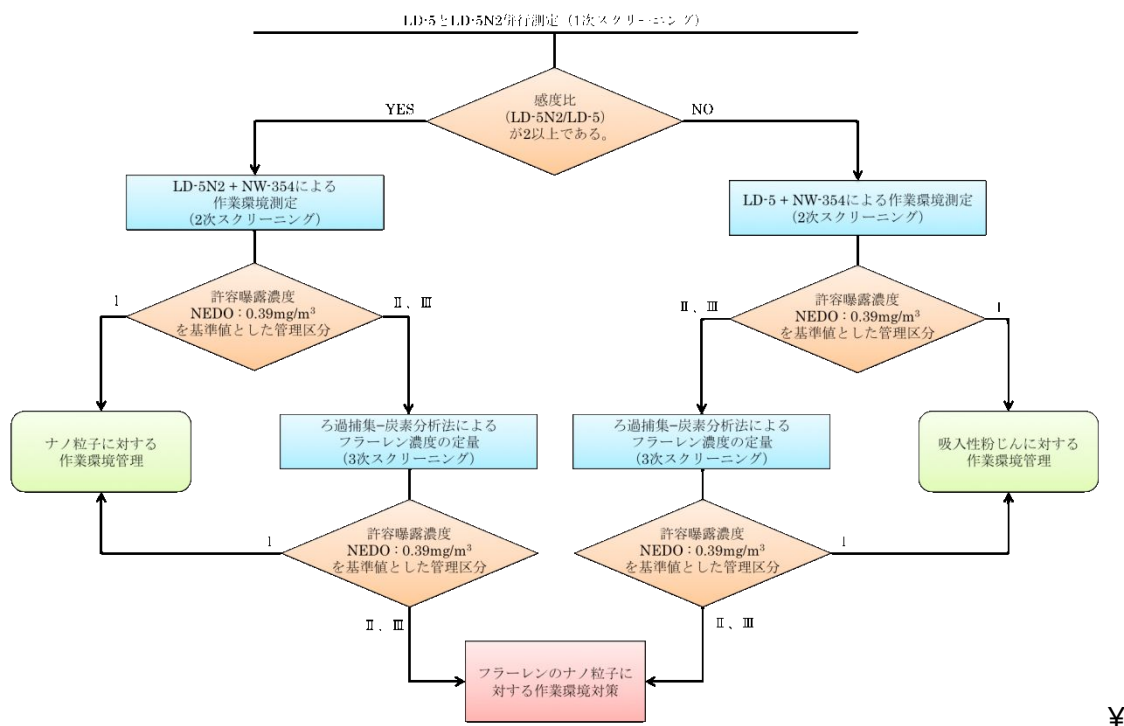


図 1.97 フラレン取扱い作業現場における作業環境管理フロー

1.9 銀ナノ粒子測定実験

1.9.1 使用した試料

本実験で使用した銀ナノ粒子の仕様を表 1.26 に示す。

表 1.26 銀ナノ粒子の仕様

試料名	製造企業	粒径	純度
銀ナノ粒子	(株)シグマアルドリッチ	100nm	99.5%

1.9.2 実験条件

主な実験条件を表 1.27 に示す。

表 1.27 銀ナノ粒子実験条件

溶媒	エタノール
懸濁液濃度	1.0×10^{-6} wt%、 1.0×10^{-8} wt%
実験時間	20分（5分：バックグラウンド測定、 10分：発生粒子測定、5分：バックグラウンド測定）
実験回数	各懸濁液 2回
送気流量（噴霧：希釈）	5.0：5.0 L/min
ヒーター温度	80
WPS 分解能	10-500nm で 12ch
チューブ	タイゴンチューブ
使用フィルター	ニュークリポアフィルター
サンプラー流量	1.7 L/min

1.9.3 試験試料の分散状況及び考察

懸濁液の濃度が 1.0×10^{-6} wt%の時の粒度分布を図 1.98 に、図 1.98 を粒径 100~500nm の範囲で拡大したものを図 1.99 に、オープンフェイスサンプラーで捕集した MWCNT 粒子の FE-SEM による観察結果を図 1.100 及び 1.101、1.102 に示す。また、懸濁液の濃度が 1.0×10^{-8} wt%の時の粒度分布を図 1.103 に、図 1.103 を粒径 100~500nm の範囲で拡大したものを図 1.104 に、オープンフェイスサンプラーで捕集した MWCNT 粒子の FE-SEM による観察結果を図 1.105 及び 1.106、1.107 に示す。

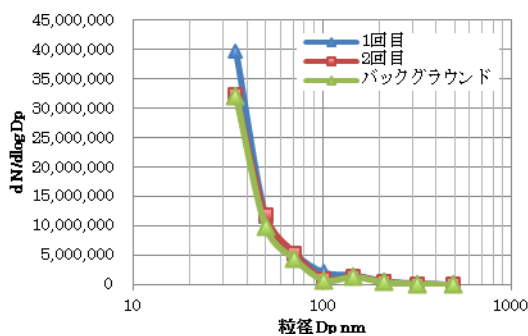


図 1.98 銀ナノ粒子 1.0×10^{-6} wt% の粒度分布

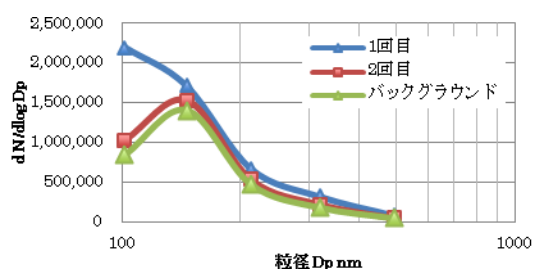


図 1.99 銀ナノ粒子 1.0×10^{-6} wt% の粒度分布 (100~500nm)

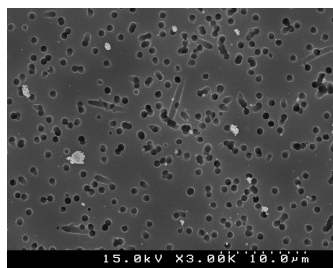


図 1.100 銀ナノ粒子の 1.0×10^{-6} wt% の FE-SEM 観察結果(3000 倍)

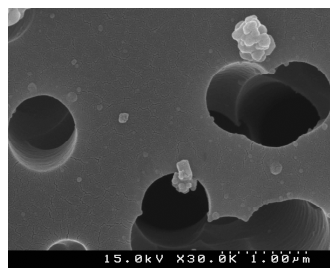


図 1.101 銀ナノ粒子の 1.0×10^{-6} wt% FE-SEM 観察結果(30000 倍)

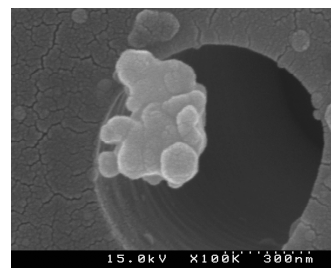


図 1.102 銀ナノ粒子の 1.0×10^{-6} wt% FE-SEM 観察結果(100000 倍)

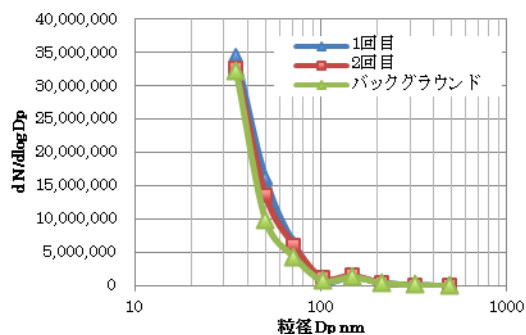


図 1.103 銀ナノ粒子 1.0×10^{-8} wt% の粒度分布

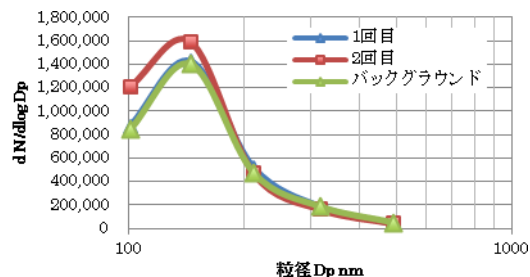


図 1.104 銀ナノ粒子 1.0×10^{-8} wt% の粒度分布 (100~500nm)

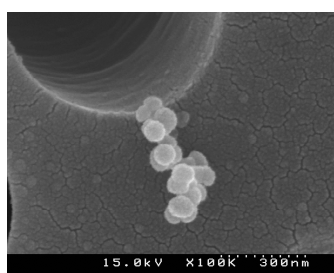


図 1.105 銀ナノ粒子の 1.0×10^{-8} wt% の FE-SEM 観察結果(3000 倍)

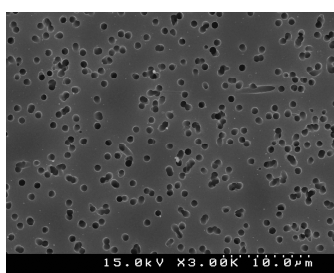


図 1.106 銀ナノ粒子の 1.0×10^{-8} wt% の FE-SEM 観察結果(30000 倍)

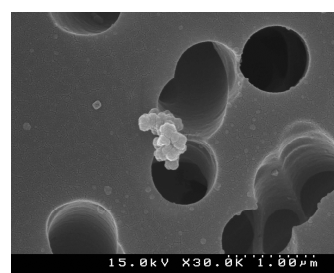


図 1.107 銀ナノ粒子の 1.0×10^{-8} wt% の FE-SEM 観察結果(100000 倍)

1.0×10^{-6} wt%、 1.0×10^{-8} wt%の両濃度において図 1.98、1.99 及び図 1.103、1.104 より、個数濃度のピークが見られず、バックグラウンドの値とほぼ同じであるため、銀ナノ粒子が発生していない、もしくは粒径 500nm 以上に凝集成長している可能性が示唆された。一方で、図 1.100~1.102 より、 1.0×10^{-6} wt%の濃度では、粒径 100nm 以下の粒状粒子が凝集して $0.3 \sim 3.0 \mu\text{m}$ ほどの粒子を形成していた。全体的に粒子個数は少ないが、そのうち粒径 500nm 以下の粒子が比較的少なかったことから、WPS で検出されなかったと考えられる。また、図 1.105~1.107 より、さらに低濃度の環境でも、銀ナノ粒子は凝集して分散しているため、濃度に関係なく凝集することが示唆されたが、 1.0×10^{-6} wt%で見られるようなマイクロオーダーの凝集体は確認されなかった。フラーレンや酸化チタンのような粒度分布の広い分散と違い、銀ナノ粒子が単分散している様子は確認できなかったが、銀ナノ粒子の電気的な性質は、複数凝集することで、電気的にカップリングされ、経時的に凝集性が増すことが分かっており、銀ナノ粒子の表面のコーティングの有無も凝集性に影響すると考えられる。今回使用した銀ナノ粒子はクエン酸による表面コーティングが施されていた。図 1.107 で見られるように、銀ナノ粒子もフラーレン同様で、環境ナノ粒子との判別が難しいため、判別する手段としては SEM-EDX や ICP-MS 等による定性・定量分析が望ましいと考える。

1.9.4 LD-5、LD-5N、LD-5N2 による測定結果及び考察

懸濁液の濃度が 1.0×10^{-6} wt%の時の LD-5、LD-5N、LD-5N2 による粒子発生 10 分間の

計測値を図 1.108 に、LD-5 のカウントを 1 とした場合の感度比を表 1.28 に、懸濁液の濃度が $1.0 \times 10^{-8}\text{wt}\%$ の時の LD-5、LD-5N、LD-5N2 による粒子発生 10 分間の計測値を図 1.109 に示す。なお、 $1.0 \times 10^{-8}\text{wt}\%$ において、LD-5 及び LD-5N のカウントが 0 であったため、感度比は算出していない。

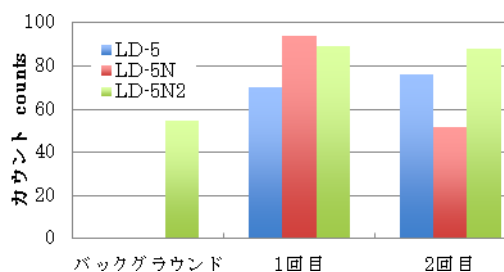


図 1.108 LD-5、LD-5N、LD-5N2 による計測値（銀ナノ粒子 $1.0 \times 10^{-6}\text{wt}\%$ ）

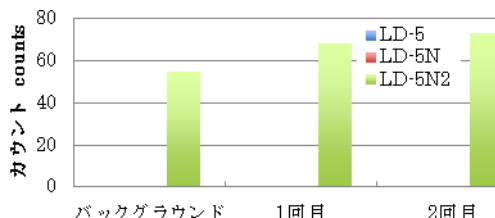


図 1.109 LD-5、LD-5N、LD-5N2 による計測値（銀ナノ粒子 $1.0 \times 10^{-8}\text{wt}\%$ ）

表 1.28 LD-5N 及び LD-5N2 の感度比（銀ナノ粒子 $1.0 \times 10^{-6}\text{wt}\%$ ）

	LD-5N	LD-5N2
1 回目	1.34	0.49
2 回目	0.68	0.43

図 1.108 から $1.0 \times 10^{-6}\text{wt}\%$ の濃度における実験 1 回目では、LD-5N、次いで LD-5N2 の順に高い値を示したが、バックグラウンドを差し引くと LD-5 の方が高い値であった。粒径 300nm 以上の凝集体が比較的多かったことから、予想通りの結果であったと考えられる。また WPS では検出されず相対濃度計に検出されたことについては、相対濃度は粉じんの粒径だけでなく比重や光学的性質の影響を受ける値であり、Ag の比重 10.51 は CNT やフラーレンのグラファイト 2.20 等に比べて大きいことから、個数濃度が低くても相対濃度としてカウントされたためと考えられる。一方実験 2 回目では、LD-5N のカウントが減少し LD-5 のカウントが上がったことから、1 回目に比べ $0.6 \mu\text{m}$ 以上の凝集体が増えたと考えられる。

さらに低濃度の $1.0 \times 10^{-8}\text{wt}\%$ の濃度になると、バックグラウンドを差し引いても、LD-5N2 のみがカウントを示した。おそらく粒径 500nm 以下の凝集体を計測していたと考えられる。また、酸化チタンや CNT でも見られたことであるが、LD-5N は極めて低濃度な環境になると、カウントを示さないことが示唆されたが、表 1.28 より銀ナノ粒子の凝集体に対する感度比は LD-5N2 よりも高い値であった。

1.9.5 銀ナノ粒子に対する作業環境管理フローの検討

銀ナノ粒子に対する作業環境管理フローを図 1.110 に示す。

相対濃度計を使用する作業環境管理について、図 1.108 及び図 1.109 から LD-5 よりも低濃度の銀ナノ粒子の感度が良好な LD-5N2 が適していると考えられる。そこで 1 次スクリーニングとして、LD-5N2 と NW-354 で作業環境測定を行い、得られた結果を用いて作業環

境評価を行なう。その時の評価基準値は ACGIH が提案している $0.01\text{mg}/\text{m}^3$ である。測定結果の評価から第 1 管理区分に該当した場合は、現状のまま銀ナノ粒子に対する吸入性粉じんの作業環境管理を行なう。一方、第 2、3 管理区分に該当した時、作業環境中で NW-354 に捕集された試料を ICP-MS により銀の定量分析値を求める。求めた銀の定量値と評価基準値である $0.01\text{mg}/\text{m}^3$ を用いて、再度、作業環境評価を行なう。その結果、第 1 管理区分であれば、現状のまま銀ナノ粒子に対する吸入性粉じんの作業環境管理を行なう。一方、第 2、3 管理区分に該当した場合、FE-SEM 等によりナノサイズの銀ナノ粒子の存在を確認する。ナノサイズの銀ナノ粒子がある場合は、銀ナノ粒子の作業環境改善後に、ナノ粒子に対する作業環境管理を行なうことが望ましい。

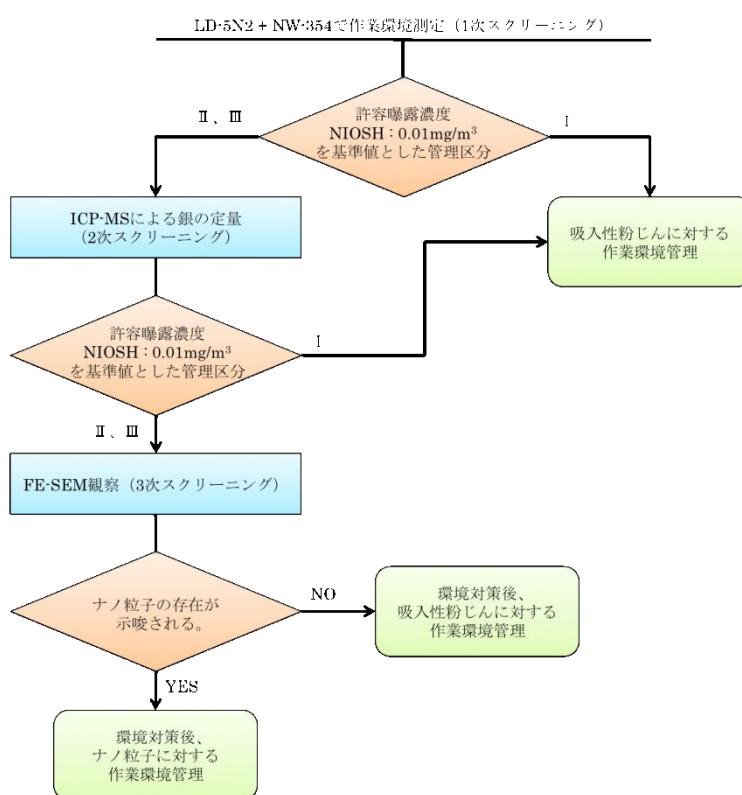


図 1.110 銀ナノ粒子取扱い作業現場における作業環境管理フロー

1.10 総括

デジタル粉じん計 LD-5、LD-5N、LD-5N2 について、PSL 及びナノマテリアルリスク評価対象物質である酸化チタン、カーボンナノチューブ、フラーレン、銀ナノ粒子について、それぞれのデジタル粉じん計がどのような感度特性を示すかを把握し、その結果を各種ナノ粒子が存在していると考えられる作業現場において、作業環境測定を行なう上で有効であるか、またどのように使用するかといった作業環境管理フローを検討した。

PSL の実験では、PSL の高い分散性が示され、50nm、100nm 及び 300nm の各粒径において、デジタル粉じん計は感度特性を示し、粒径によってその感度特性が変動した。こ

のことから、ナノマテリアルのリスク評価を目的とした測定では、粒径に応じた測定のデザインが重要になると考えられる。

酸化チタンの実験では、まず予備実験として分散剤のブランク測定を行なったが、分散剤自体が粒径 100nm のナノ粒子であり、粒度分布やデジタル粉じん計のカウントに影響を及ぼすことが示唆されたため、今回は分散剤を使用せず、酸化チタンを懸濁する濃度を変えることで、液中への単分散を試みた。粒度分布と FE-SEM 観察の結果から、粒径 50nm、100nm の酸化チタンは、それぞれ低濃度な環境でも粒径 300nm ほどに凝集体に凝集することが示唆された。そして、デジタル粉じん計による測定結果においては、酸化チタンに対して LD-5N2 が常に高い相対感度を示したが、凝集体の存在から LD-5 も相対感度カウントを示していた。その感度比や、NEDO によって提案されている許容曝露濃度の値から作業環境管理フローならびに個人曝露濃度測定フローを検討し、図 1.60～図 1.62 に示した。カーボンナノチューブ (CNT) の実験では、酸化チタン同様に予備実験として分散剤のブランク測定から行なったが、分散剤自体が広い粒度分布をもち、デジタル粉じん計のカウントにも影響を及ぼすことから、今回は分散剤を使用せず、CNT を懸濁する濃度を変えることで、液中への単分散を試みた。粒度分布では、WPS の測定機構が CNT のような繊維状粒子に対して適応していないと考えられた。また、FE-SEM の結果から濃度によって形成する凝集体の大きさが異なることも示唆された。デジタル粉じん計の計測値については、スリット中を通過する角度によって、計測値が異なる可能性が考えられ、デジタル粉じん計の計測値が安定的に検知しないことが示唆されたことから、CNT の濃度を正確に定量するために IMPROVE 法による炭素分析を行なう作業環境管理フローを追加し図 1.84 の様にフローを作成した。

フラーレンの実験では、粒度分布と FE-SEM による観察結果から粒径 0.05～3.00 μm の広い範囲で粒度分布が広がっていたことが示唆され、その形状は環境ナノ粒子に類似していることなどから、CNT 同様、IMPROVE 法による炭素分析がバックグラウンドとの判別に有効であると考えられた。一方でデジタル粉じん計の計測値では、LD-5N2 が常に高い値となったが、凝集体の存在から LD-5 もカウントを示していた。その感度比や、NIOSH によって提案されている許容曝露濃度の値から作業環境管理フローを検討し、図 1.97 に示す作業環境管理フローを作成した。

銀ナノ粒子の実験では、粒度分布では見られなかったが粒径 0.3～3.0 μm に凝集している様子が FE-SEM から確認できた。しかし、その形状が環境ナノ粒子と類似しているため、判別する手段としては SEM-EDX や ICP-MS 等による定性・定量分析が有効であると考えられた。デジタル粉じん計の測定結果から、LD-5N2 が一番良いと判断出来ることから、LD-5N2 と NW-354 で作業環境測定を行なう作業環境管理フローを検討し、図 1.110 に示すフローを作成した。