

厚生労働科学研究費補助金

労働安全総合研究事業

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22年度～
平成24年度 総合研究報告書

主任研究者 名古屋俊士

平成25年(2013年)4月

目 次

A. 研究目的	1
B. 研究方法	5
1. 現場対応型ナノ粒子測定用デジタル粉じん計 LD-5N2 の開発	5
1.1 実験目的	5
1.2 LD-5 からの変更点及び、LD-5N、LD-5N2 の性能理論	5
1.3 使用機器	7
1.4 実験方法	10
1.5 ポリスチレンラテックス (PSL) に対する検出性能	10
1.6 TiO ₂ 測定実験	15
1.7 MWCNT 測定実験	25
1.8 フラーレン測定実験	31
1.9 銀ナノ粒子測定実験	35
1.10 総括	39
2. 環境ナノ粒子としてのカーボンブラックの元素状炭素 (EC) の定量分析	41
2.1 目的	41
2.2 分析方法 (IMPROVE 法) ¹⁾	41
2.3 環境ナノ粒子測定	44
2.4 分析結果	47
2.5 考察	49
2.6 総括	50
3. ナノマテリアルに対するバグフィルター及び HEPA フィルターの捕集特性	51
3.1 バグフィルターについて	51
3.2 HEPA フィルターについて	52
3.3 バグフィルター捕集効率実験	53
3.4 二酸化チタン凝集粒子に対する捕集効率実験	58
3.5 バグフィルターとメカニカルフィルターの比較実験	62
3.6 二酸化チタン分散粒子に対する捕集効率実験	66
3.7 総括 ²⁾	71
3.8 HEPA フィルターによる酸化チタンナノ粒子の捕集効率	72
3.9 バグフィルタを通過して排出される繊維状物質濃度の測定	77
4. 防じんマスクのナノマテリアルに対する捕集特性及び性能	83
4.1 試験に用いた防じんマスク	83
4.2 実験概要	84
4.3 防じんマスクフィルター通過粒子確認試験	85

4.4	防じんマスクフィルター通過粒子測定試験	97
4.5	まとめ	103
4.6	防じんマスクフィルター捕集性能評価	104
4.7	総括	116
5.	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	117
5.1	はじめに	117
5.2	サーマルプレシピテーター	118
5.3	サーマルプレシピテーターのナノ粒子捕集条件の検証	119
5.4	考察	123
5.5	サーマルプレシピテーター捕集特性検証実験	123
5.6	現場測定	124
6.	ナノマテリアル取扱い作業現場測定	129
6.1	測定目的	129
6.2	酸化チタン取扱い作業現場	129
E.	結論	141
1.	現場対応型ナノ粒子測定用デジタル粉じん計 LD-5N2 の開発	141
1.1	酸化チタン	142
1.2	カーボンナノチューブ	147
1.3	フラーレン	148
1.4	銀ナノ粒子	150
2	環境ナノ粒子としてのカーボンブラックの元素状炭素 (EC) の定量分析	152
3	ナノマテリアルに対するバグフィルター及び HEPA フィルターの捕集特性	152
4	防じんマスクのナノマテリアルに対する捕集特性及び性能	153
5	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	154
6	ナノマテリアル取扱い作業現場測定	155
F.	健康危険情報	156
G.	研究発表	156
H.	知的財産の出願・登録状況	158

厚生労働科学研究費補助金（労働安全総合 研究事業）
（総合） 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等に関する研究

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。

そのためには、専門機関でしか対応できない様な高機能で高額なナノ測定器から脱却して、一般の作業環境測定機関でも使用可能な測定器の開発にある。また、その開発に際し、ナノマテリアル測定用に現在市販されている測定器のほとんどが個数濃度（個／ m^3 ）測定器であり、個数濃度の測定結果を作業環境管理に应用するのは、作業環境測定において馴染みのない方法で、この方法の検討が必要と考える。それらを解決するためには、現在粉じん濃度測定現場で最も使用されている相対濃度計の開発が不可欠であり、その測定器の開発があってこそ一次スクリーニング及び二次スクリーニングの作業環境管理の構築が可能となる。

そこで本研究では、現在多くの測定機関で使用されている相対濃度計であるデジタル粉じん計 LD-5 を改良してナノマテリアル測定用の測定器として使用が可能なデジタル粉じん計を開発することが目的である。また、開発されたデジタル粉じん計を用いた「ナノマテリアル取扱い作業環境における作業環境管理フロー」を提案することを目標にしている。

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が、ナノマテリアル取扱い現場では、粉じんと同様な扱いで作業環境管理を行っており、ナ

ノマテリアル取扱い作業場だからといって特別な作業環境管理を行っていないのが現状である。一方、局所排気装置で捕集されたノマテリアルは除塵装置を通して屋外に排出されているが、排出されるノマテリアルが除塵装置であるバグフィルターでは、どのくらい捕集されているかに関する知見がほとんど無いのが現状である。そこで、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ノマテリアルに対するバグ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、防じんマスクフィルター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に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、デジタル粉じん計 P-5H、パーティクルカウンター GT-526、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、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シーオータス及びローボリュームサンプラーNW-354等をナノ粒子取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企業の一部分しか公表出来ない状況となった。

そこで、各測定機器のノマテリアル取扱い作業環境における測定経験を生かし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、ノマテリアル取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環境中に浮遊するナノ粒子とナノ粒子の凝集体を個別に分けて捕集できる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のための基礎的研究を行った。さらに、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塵装置のフィルターの性能評価及び防じんマスクフィルターのナノ粒子に対する捕集特性を把握する事を可能にした。

23年度は、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用いて防じんマスクに使用されているメカニカルフィルターによるナノ粒子の捕集効率と捕集特性の把握を行った。また、ナノ粒子が飛散している作業環境で単体粒子から凝集粒子まで同時に測定できるサーマルプレシピテーターの開発を行い、サーマルプレシピテーターの性能評価をノマテリアル連続発生装置及び作業環境現場で検証した。さらに、市販のデジタル粉じん計 LD-5 を改良して、ナノ粒子の領域まで測定可能なデジタル粉じん

計 LD-5N を試作し、現場適用可能な測定器の検証を行う研究を実施した。最終的には、開発試作した測定器の現場における結果を総合的に検討し、22 年度に提案した「ナノマテリアル取扱い作業環境における作業環境管理フロー」の検証と改善を行った。

ナノ粒子が飛散している作業環境で単体粒子から凝集粒子まで同時に測定できるサーマルプレシピテーターの開発に関しては、ナノ粒子を取扱う作業環境中に浮遊しているナノ粒子の形態を電子顕微鏡で観察を行う場合、フィルター上に捕集された粒子は、作業環境中に浮遊していた状態で捕集されたのか、フィルター上で先に捕集された粒子に後から捕集された粒子が付着して凝集体状況を示す粒子になったのかが分からない。そこで、ナノ粒子をナノマテリアル連続発生装置で発生させ、サーマルプレシピテーターで捕集し、電子顕微鏡で 20 視野以上観察した結果、捕集面の中心にはナノ粒子の凝集体が、捕集面の端側にはナノサイズの粒子が確認されたことから、単体粒子から凝集粒子まで同時に測定できことが検証された。また、サーマルプレシピテーターを用いて SEM 用の試料だけでなく、TEM 用の試料としても捕集できることが分かった。また、TEM・EDX により、SEM・EDX では確認できないナノ粒子の組成分析が可能であることが確認された。さらに、現場での適用可能であることも検証できた。

ナノ粒子に対する防じんマスクのメカニカルフィルターの捕集効果とその捕集特性に関しては、防じんマスクの区分 RL3(99.9%)を 4 種類、RL2(95.0%)を 6 種類、RL1(80.0%)を 2 種類及び PL100 (99.9%) を 1 種類のフィルターについて、粒径や粒子形状の異なる全てのナノ粒子（ポリスチレンラテックス、二酸化チタン、多層カーボンナノチューブ及び銀ナノ粒子）について、ナノ粒子発生装置から発生させ、FE/SEM による漏洩確認実験（3 万倍、20 視野）、ナノマテリアル測定用凝縮粒カウンタ（CPC）による全粒子に対する捕集率実験及び走査型移動度粒径測定器(WPS)を用いて防じんマスクのメカニカルフィルターの各粒子に対する捕集効率を求める実験を行った。その結果、区分やフィルターによって捕集効率は異なるが、発生させた粒径や粒子形状の異なる各種ナノ粒子の全粒径に対する捕集効率は全フィルターにおいて 96%以上と高い値を示した。また、WPS を用いて防じんマスクフィルターの各粒子に対する捕集効率を求めた。その結果、メカニカルフィルターのナノマテリアルに対する 4 つの捕集機構である沈降効果、慣性効果、さえぎり効果、拡散効果のうち、拡散効果によって粒径が小さくなるほど捕集効率が上昇する確認された。一方で、ろ過捕集機構から捕集効率が最も悪いと考えられている約 200~300nm の粒子に対する捕集の低下が確認された。また、多層カーボンナノチューブのような繊維状のナノマテリアルについては、球形粒子に比べて形状が異なることによる捕集性能の向上が確認された。

ナノマテリアル取扱い現場に関しては、ナノ粒子の領域まで測定範囲を広げたデジタル粉じん計 LD-5N をナノ粒子が浮遊している作業環境に適用した結果、ナノマテリアル取扱い現場においてデジタル粉じん計 LD-5N とデジタル粉じん計 LD-5 とで同時測定をすることで、両測定器が同じ様な相対濃度を示した場合は、ナノ粒子の存在確率は低いので、従

来の「粉じんの環境管理」を行う。一方、デジタル粉じん計 LD-5N が高い相対濃度を示した場合は、「ナノ粒子の環境管理」が必要と思われるので CPC や電子顕微鏡で観察することに特化した測定を行い、ナノ粒子に対応した環境管理が必要である。デジタル粉じん計 LD-5N の開発で、従来一次スクリーニング用として使用していたデジタル粉じん計 P-5 H、パーティクルカウンター GT-526 及び CPC の持ち込みは不要となり、一次スクリーニングの測定が簡略化され、測定精度を向上しながらナノ粒子に対する作業環境管理か、粉じんに対する作業環境管理かを容易に判断出来る簡易測定法が可能になったと考えられるが、さらなる検証は必要と考える。

24 年度は 23 年度にデジタル粉じん計 LD-5 を改良してナノマテリアル測定用の測定器として作製したデジタル粉じん計 LD-5N をさらにナノマテリアル測定用に改良したデジタル粉じん計 LD-5N2 を作製し、行政がリスク評価検討会で決めたナノマテリアルリスク評価対象物質である酸化チタン、ナノカーボンチューブ、カーボンブラック、フラーレン及び銀粒子の 5 種類の内、カーボンブラックを除いた 4 種類について、ナノマテリアル連続発生装置を用いて、各種ナノ粒子に対する感度特性の基礎研究を行い、その結果を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ための、過去 2 年間の研究で得た知見と本年度の研究で得た成果を総合的に判断して、「ナノマテリアル取扱い作業環境における作業環境管理のためのフロー」を構築し提案する。

次に、局所排気装置で捕集されたナノマテリアルは除塵装置を通して屋外に排出されているが、排出されるナノマテリアルが除塵装置であるバグフィルターでは、どのくらい捕集されているかに関する知見がほとんど無いのが現状である。そこで、本年度は、小型実験用除塵装置を作製し、実際に使用している 4 種類のバグフィルターと 1 種類の HEPA フィルターについて、酸化チタンを用いて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基礎的研究を実施した。

また、23 年に引き続き、現在市販されている防じんマスクの内、23 年度に実施できなかった防じんマスクについて、昨年と同様な実験を行い、ナノ粒子に対する防じんマスクのメカニカルフィルターの捕集効果及び静電フィルターの捕集効率とその捕集特性に関する検討を実施することで、市販されている防じんマスクのメカニカルフィルターの各粒子に対する捕集効率を求める実験を完了した。

24 年度の報告では、過去 3 年間の結果をまとめて報告するので、22 年度及び 23 年度の研究成果は、主要部分以外は各年度の報告書を見て貰うことで省略することとした。また、「ナノマテリアル取扱い作業環境における作業環境管理フロー」に関しては、22 年度及び 23 年度の成果を踏まえて、最終的の作業環境管理のフローを提案する。

B. 研究方法

1. 現場対応型ナノ粒子測定用デジタル粉じん計 LD-5N2 の開発

1.1 実験目的

ナノマテリアルを取扱っている現場では、その作業工程からナノ粒子が飛散している可能性がある。現在、ナノ粒子を測定する機器は大型で高価であるため、ナノマテリアル取扱い作業現場における環境管理のための測定には適さないことが多い。

そこで、一般作業環境の粉じんの測定に使用されている相対濃度計であるデジタル粉じん計 LD-5（以下、LD-5 と称す。）を基に、ナノ粒子に対して測定感度をもつように改良したデジタル粉じん計 LD-5N（以下、LD-5N と称す。）、また、さらにナノ粒子測定用に LD-5N を改良したデジタル粉じん計 LD-5N2（以下、LD-5N2 と称す。）を開発した。本章では、各ナノ粒子に対する感度実験を行ない、その結果から各種ナノマテリアルを取扱う作業現場における作業環境管理フローを考案した。

1.2 LD-5 からの変更点及び、LD-5N、LD-5N2 の性能理論

1.2.1 LD-5 の光学特性

粉じん計測法の一つに光を照射した粉じん粒子により散乱した光量を測ることで、粉じんの質量濃度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及び屈折率が光量と質量濃度との相関に影響するが、高感度で連続した測定が可能なことから広く用いられている。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、粒子径は作業の状況や外乱影響により変動している。このため、散乱光量が粉じんの質量濃度に比例し易いように、光源波長を長くし散乱光の検出角度も前方散乱光を検出するように設計された。光源と粒子による散乱光を検出する受光素子の位置関係を図1.1に示す。

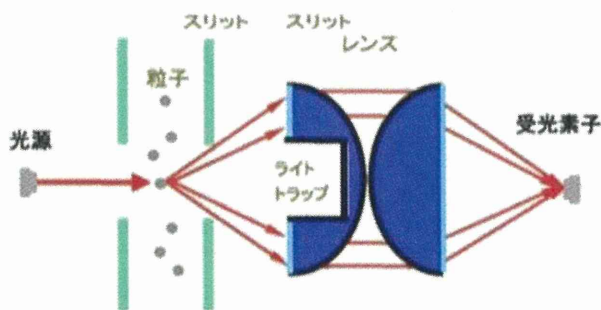


図1.1 LD-5の光学系

LD-5 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。粒子からの散乱光強度は(1.1)の式により求めることができる。ここで、 i_1 と i_2 はそれぞれ垂直または水平な、直線偏光成分を表している。

$$I_{\theta} = \frac{\lambda^2}{8\pi^2 R^2} (i_1 + i_2) \quad (1.1)$$

粒子の屈折率(λ)と粒子の大きさ(R)によって散乱光強度 I_{θ} が求まる。LD-5 の条件（光源波長 780nm 散乱光受光角 30°）を(1.1)式にあてはめて計算した結果を図 1.2 に示す。

図 1.2 は、X軸に粒子径、Y軸には Latex 粒子の屈折率から求めた散乱光量を密度 1 の粒子質量で除した値を、その最大値を 1 として表したものである。図 1.2 より、LD-5 がもつ散乱光粒径特性感度ピークは $0.6\mu\text{m}$ に表れる。

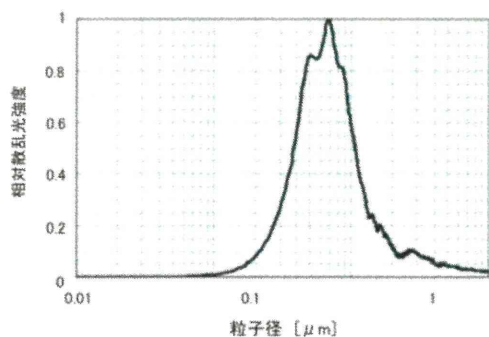


図 1.2 LD-5 の散乱光粒径特性

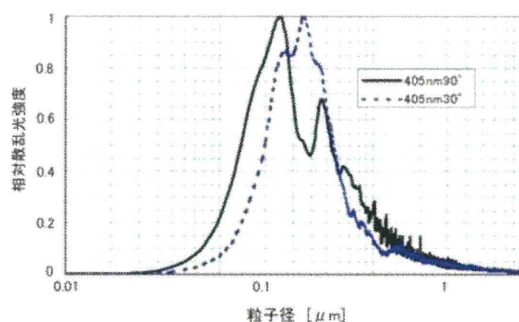


図 1.3 光源波長 405nm、受光角 90° と 30° における粒径特性

1.2.2 ナノ粒子に感度をもつデジタル粉じん計の開発

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ほうに遷移させることが可能であり、LD-5 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と同じ波長の光源で散乱光の受光角を 90° について、(1.1)式で計算した結果を図 1.3 に示す。光源波長 405nm で 90° と 30° の散乱光受光角度でそれぞれ計算し図 1.2 と同様にプロットした。

図 1.3 からわかるように、受光角度を変更することで相対散乱光強度のピークが粒径の小さい方へ遷移しており、理論的には 405nm 30° の LD-5N よりも総合的に 405nm 90° の LD-5N2 の方が、感度がよいことがわかる。表 1.1 に各測定器の光源波長と散乱光受信部角度を示す。

表 1.1 各測定器の光源波長と散乱光受信部角度

機種	光源波長	散乱光受信部角度	ピーク粒子径	$0.1\mu\text{m}$ 粒子の感度比
LD-5	780nm	30°	$0.67\mu\text{m}$	9.1×10^{-3}
LD-5N	405nm	30°	$0.26\mu\text{m}$	7.1×10^{-2}
LD-5N2	405nm	90°	$0.15\mu\text{m}$	2.2×10^{-1}

表 1.1 に示すように、光源波長 405nm 散乱光受光角度 90° が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なり、 $0.1\mu\text{m}$ の粒子径に対する感度は現行 LD-5 を基準に取るとほぼ 24 倍の感度となった。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の関係を求めた、結果を図 1.4 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、 $10\mu\text{m}$ 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 1.4 からわかるように、光源波長と受光角度を変更することで、粒子の散乱光強度が $0.5 \mu\text{m}$ 以下の粒径で増加することが導かれた。実際に各種ナノ粒子の測定を行ない、その性能を検証していく。

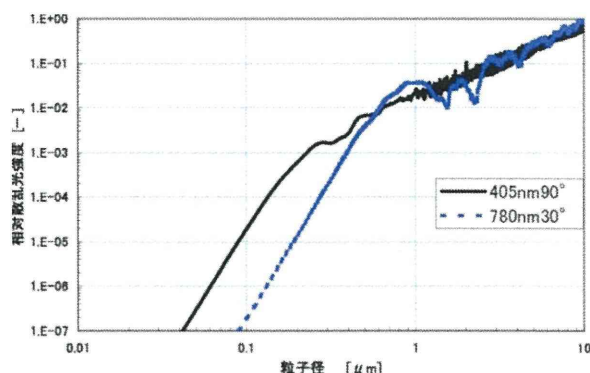


図 1.4 散乱光の粒子径特性（相対散乱光強度の比較）

1.3 使用機器

実際に使用した機器の概要は下記の通りである。

1) ナノ粒子発生機：NANO AEROSOL GENERATOR

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ー方式が採用されている。

本装置は発生器のほかに、各発生器より発生した粒子を各測定機器に分配するための分配管ダクトや、余剰粒子の回収を目的としたバックアップフィルター及び強制回収するためのファンが内蔵されている。

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ト式発生部、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。外観を図 1.5 に示す。

2) 凝縮式粒子計数器

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 $4 \mu\text{m}$ 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 1.6 に示し、仕様に関しては表 1.2 に示す。



図 1.5 NANO AEROSOL GENERATOR



図 1.6 CPC の外観

表 1.2 CPC の仕様¹²⁾

測定粒径範囲	0.015～1 μm	
濃度範囲	0～100000 particles/cm ³	
カウント効率	50nm:100±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°C)
インレット部絶対圧	150～1150hPa	
計測モード	Repeat/Program/Counter	
通信	USB	
プリンター通信形式	パリティ:なし、ビット長:8 ビット、ストップビット:1	
メモリー (最大)	10,000 データ	
電源	Type	単 3 アルカリ/ニッケル水素電池×6 本 AC アダプター(Input 100-240V)
	連続使用時間	アルカリ電池:約 5 時間/ニッケル水素電池:約 8 時間
環境温度範囲	15～30°C	
寸法	120(W)×280(H)×130(D)mm	
重量	約 1500g(バッテリーなし)	

3) 走査型移動度粒径測定器

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 Model 1000XP (WPS:MSP Inc.製)を使用した。WPS の外観を図 1.7 に、仕様を表 1.3 に示す。



図 1.7 WPS の外観

表 1.3 WPS の仕様

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)	
サンプリングインターバル	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	

4) デジタル粉じん計

現在市販されているデジタル粉じん計 LD-5 の外観を図 1.8 に示す。23 年度 LD-5 の光源波長を 780nm から、405nm に改良して作製したのが LD-5N である。その改良でピーク粒子径を 0.67 μ m から 0.26 μ m に変えることが可能となった。その外観を図 1.9 に示す。24 年度は、さらに LD-5N の光源波長を 405nm をそのままにして、散乱光受信部角度の 30° から 90° に変更することで、改良して作製したのが LD-5N2 である。その改良でピーク粒子径を 0.26 μ m から 0.15 μ m に変えることが可能となった。その外観を図 1.10 に示す。



図 1.8 デジタル粉じん計
LD-5



図 1.9 デジタル粉じん計
LD-5N



図 1.10 デジタル粉じん計
LD-5N2

1.4 実験方法

電子天秤を用いて、試料粉末を精秤し、50mL 三角フラスコに入れ、エタノールによって定容した。これを試料懸濁液原液とし、超音波振とう機で 20 分以上、攪拌した。それを目的濃度にさらにエタノールで希釈し、アトマイザーに導入する直前に 20 分、超音波振とう機で攪拌した。

調製した試料懸濁液を、アトマイザーに約 20~30mL 充填し、NANO AEROSOL GENERATOR のアトマイザー式発生部下部のチャンバーに発生させた。チャンバーには測定器等を接続できるガラス端子がついており、その一方に、図 1.11 にある 4 端子ガラスチャンバーを取り付け、もう一方の端子には、図 1.12 にある TPX コネクターテーパタイプ Y 型を取り付けた。4 端子ガラスチャンバーの残りの 3 端子にはそれぞれ、LD-5、LD-5N、LD-5N2 を取り付け、3 端子コネクターには、オープンフェイスサンプラーと WPS を取り付けて測定を行なった。図 1.13 に実験状況の様子を示す。



図 1.11 4 端子
ガラスチャンバー

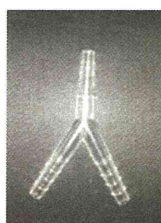


図 1.12 TPX コネクター
テーパタイプ Y 型

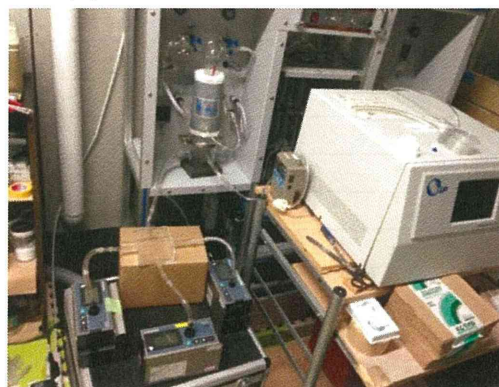


図 1.13 実験状況

1.5 ポリスチレンラテックス (PSL) に対する検出性能

1.5.1 試験試料

本実験では、粒径の異なる 3 種の PSL (50nm、100nm、300nm) を使用した。どれも JSR 株式会社製で、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。型番は以下の表 1.5 の通りである。STADEX SC-0100-D 容器外観を図 1.14 に、0.01wt% の PSL-エタノール懸濁液の外観を図 1.15 に示す。

表 1.5 粒径別の型番

50nmPSL	STADEX SC-0050-D
100nmPSL	STADEX SC-0100-D
300nmPSL	STADEX SC-031-S



図 1.14 STADEX SC-0100-D



図 1.15 PSL 懸濁液

1.5.2 実験条件

主な実験条件を表 1.6 に示す。

表 1.6 実験条件

溶媒	エタノール
懸濁液濃度	0.0001wt%
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)

1.5.3 試験試料の分散状況及び考察

(1) 粒径 50nmPSL 粒子

粒径 50nm の PSL 粒子における粒度分布を図 1.16 に、オープンフェイスサンプラーで捕集した PSL 粒子の FE-SEM による観察結果を図 1.17、1.18 及び 1.19 に示す。

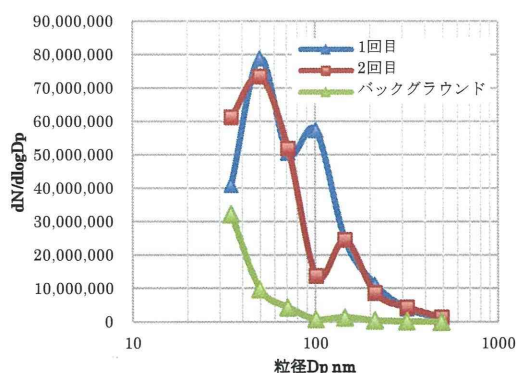


図 1.16 50nmPSL の粒度分布

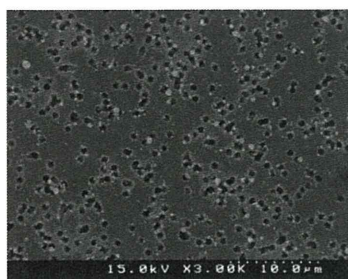


図 1.17 50nmPSL の FE-SEM 観察結果(x3000)



図 1.18 50nmPSL の FE-SEM 観察結果(x60000)



図 1.19 50nmPSL の FE-SEM 観察結果(x100000)

粒径 50nmPSL 粒子を発生させた場合、図 1.16 より、粒径 50nm に大きなピークがあり、粒径 100nm、150nm に個数濃度のピークが見られることから、単分散した粒径 50nmPSL と、それらが 2~3 個凝集したものが発生していたと考えられる。図 1.17~1.19 より、単分散の PSL 粒子が多く観察されたことは、WPS の粒度分布と合致していると考えられる。もともと試料粒子原液 (STADDEX SC-0100-D) には、PSL を分散させるための分散液が含まれているため、単分散しやすい状態であったと考えられる。また、粒度分布において、粒径が小さい方からなだらかに個数濃度が減少する挙動が確認できるが、これは WPS による測定に必ずあらわれるもので、WPS は粒子計測の際、粒子にアルコール(1-ブタノール)を添加し、見かけ上の粒子を粒径 $4\mu\text{m}$ ほどに大きくすることで散乱光強度を大きくし、その散乱光回数を計測している。この時、十分にアルコールが添加されなかった粒子の粒径が $4\mu\text{m}$ ほどまで成長せず、粒径が小さく見込まれることがある。この現象が測定機構上常に起こりうることから、今回もそういった挙動を示したと考えられる。

(2) 粒径 100nmPSL 粒子

粒径 100nm の PSL 粒子における粒度分布を図 1.20 に、オープンフェイスサンプラーで捕集した PSL 粒子の FE-SEM による観察結果を図 1.21、1.22、1.23 に示す。

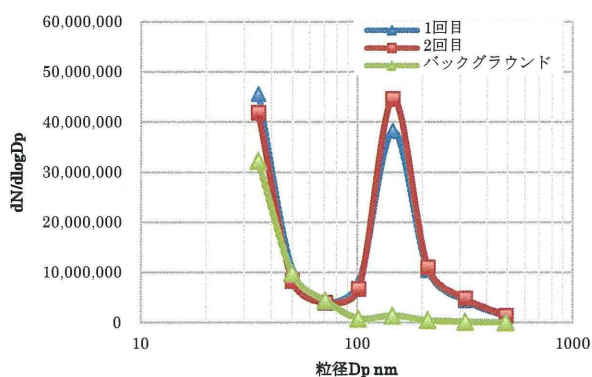


図 1.20 100nmPSL の粒度分布

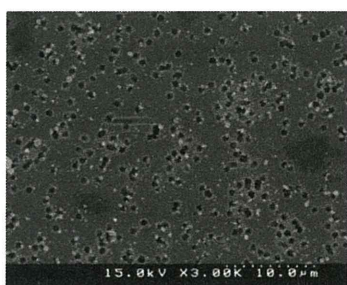


図 1.21 100nmPSL の FE-SEM 観察結果(x3000)

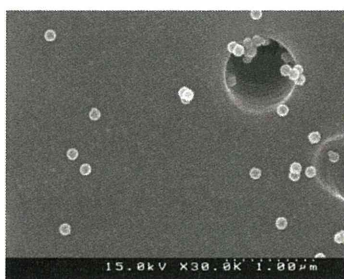


図 1.22 100nmPSL の FE-SEM 観察結果(x30000)

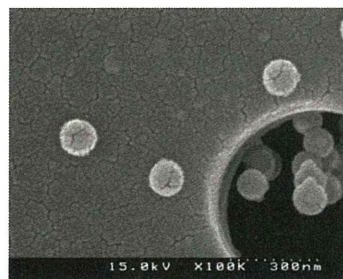


図 1.23 100nmPSL の FE-SEM 観察結果(x100000)

粒径 100nm の PSL 粒子を発生させた場合、図 1.20 より 2 回とも粒径 100nm における個数濃度が一番高く計測され、図 1.21~1.23 の観察結果でも、粒径 100nm の粒子が多く確認できた。なお、懸濁液の濃度を質量パーセント濃度で調整しているために、粒径 50nmPSL 粒子よりも個数濃度が低く計測されたと考えられる。

(3) 粒径 300nmPSL 粒子

粒径 300nm の PSL 粒子における粒度分布を図 1.24 に、図 1.24 を粒径 100~500nm で拡大したものを図 1.25 に、オープンフェイスサンプラーで捕集した PSL 粒子の FE-SEM による観察結果を図 1.26、1.27、1.28 に示す。

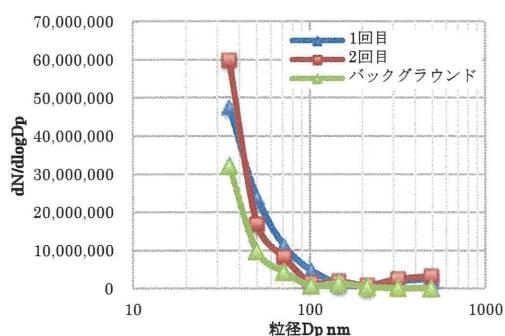


図 1.24 300nmPSL の粒度分布

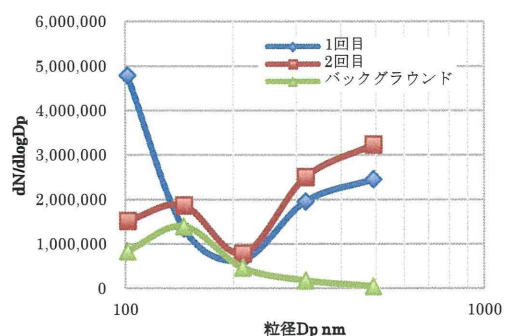


図 1.25 300nmPSL の粒度分布(100~500nm)

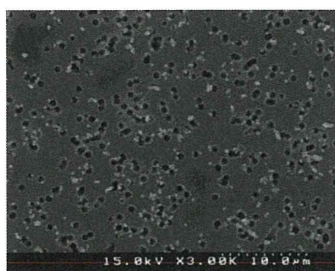


図 1.26 300nmPSL の FE-SEM 観察結果(x3000)

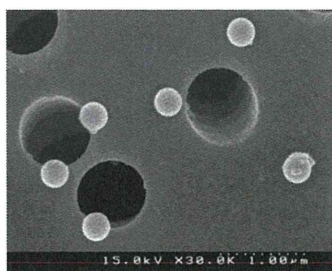


図 1.27 300nmPSL の FE-SEM 観察結果(x30000)

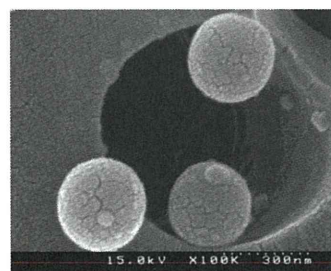


図 1.28 300nmPSL の FE-SEM 観察結果(x100000)

粒径 300nmPSL の個数濃度は図 1.24 より、粒径 50nm、100nmPSL 粒子の個数濃度に比べ、極めて低濃度であるが、図 1.25 から粒径 100~500nm スケールで拡大すると、粒径 300~500nm でバックグラウンドよりも個数濃度が明らかに上昇していることから、粒径 300nmPSL の発生が確認できる。また、図 1.26~1.28 より、単分散した粒径 300nmPSL 粒子やそれらが 2~3 個連なった凝集体が捕集されていることがわかる。このように、実際に WPS を作業現場で用いた時に、個数濃度が極めて低濃度を示していたとしても、サンプラーによって粒子を捕集して電子顕微鏡で観察してみると、粒子の発生が確認できることから、今後も FE-SEM を用いた作業環境の観察は重要であると考えられる。

1.5.4 LD-5、LD-5N、LD-5N2 による測定結果及び考察

(1) 粒径 50nm PSL 粒子

粒径 50nm の PSL 粒子に対する、LD-5、LD-5N、LD-5N2 による粒子発生 10 分間の計測値を図 1.29 に示す。さらに LD-5 のカウントを 1 とした場合の感度比を式 1.2 で求め、その結果を表 1.7 に示す。なお、バックグラウンドはエタノールのみを発生させた時の値である。

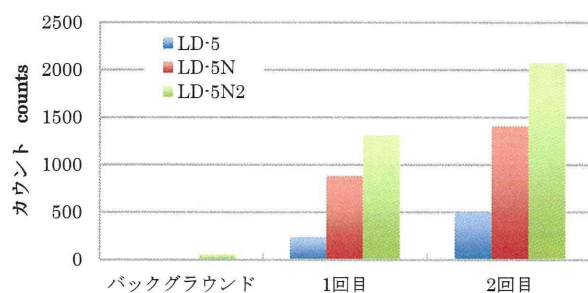


図 1.29 LD-5、LD-5N、LD-5N2 による 50nmPSL 計測値

$$\text{感度比} = \frac{(\text{LD-5N、LD-5N による計測値}) - (\text{バックグラウンド})}{(\text{LD-5 による計測値})} \times 100 \quad \dots (1.2)$$

表 1.7 LD-5N、LD-5N2 の 50nmPSL 粒子に対する感度比

	LD-5N	LD-5N2
1 回目	3.81	5.68
2 回目	2.85	4.22

(2) 粒径 100nm PSL 粒子

粒径 100nm の PSL 粒子における LD-5、LD-5N、LD-5N2 による粒子発生 10 分間の計測値を図 1.30 に示す。さらに、LD-5 のカウントを 1 とした場合の感度比を表 1.8 に示す。

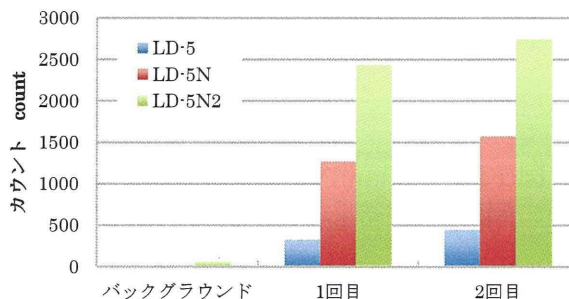


図 1.30 LD-5、LD-5N、LD-5N2 による 100nmPSL 計測値

表 1.8 LD-5N、LD-5N2 の 100nmPSL 感度比

	LD-5N	LD-5N2
1 回目	3.97	7.67
2 回目	3.57	6.26

(3) 粒径 300nm PSL 粒子

粒径 300nm の PSL 粒子における LD-5、LD-5N、LD-5N2 による粒子発生 10 分間の計測値を図 1.31 に示す。さらに、LD-5 のカウントを 1 とした場合の感度比を表 1.9 に示す。

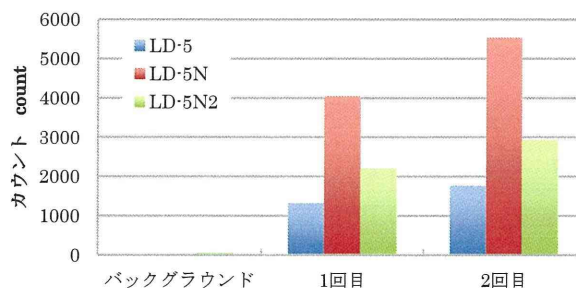


図 1.31 LD-5、LD-5N、LD-5N2 による 300nmPSL 計測値

表 1.9 LD-5N、LD-5N2 の 300nmPSL 感度比

	LD-5N	LD-5N2
1 回目	3.07	1.68
2 回目	3.15	1.66

1.2 章で述べたように、LD-5、LD-5N、LD-5N2 の理論上の感度特性はそれぞれ粒径 0.67、0.26、0.15 μm にピークがある。従ってそれぞれの測定器で測定される相対濃度は粒径によって異なってくるはずである。

図 1.29、1.30 より、粒径 50nm 及び 100nm の PSL 粒子に対する計測値は、LD-5N2 が一番高く、LD-5 が一番低かった。これは理論上、粒径 100nm 以下の粒子に対して、LD-5N2 の感度が高くなることと一致していると考えられる。また、表 1.7、1.8 より、LD-5 に対し LD-5N は 2.9~3.8 倍、LD-5N2 は 4.2~5.7 倍の感度を示していた。これも LD-5N2 は粒径 100nm 以下の粒子を含め検出し、LD-5N は検出ピーク粒径である 0.26 μm 付近まで凝集成長した粒子を、LD-5 はそれ以上の粒径に成長した粒径 50nmPSL を検出していたためと考えられる。よって、ナノ粒子が発生していると考えられる作業現場において、LD-5 のみを用いた作業環境測定では粒径 100nm 以下のナノ粒子を検出できないことが考えられ、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。

1.6 TiO₂ 測定実験

1.6.1 使用した試料

本実験では、粒径の異なる 2 種の TiO₂ (50nm、100nm) を使用した。表 1.10 にその仕様を示す。また、エタノール溶媒中に TiO₂ 粒子を単分散させるために、分散剤としてりん酸水素二ナトリウム・12 水 (Na₂HPO₄・12H₂O, 分子量: 358.14) を使用した。粉末状の外観図を図 1.32 に示す。



図 1.32 りん酸水素二ナトリウム・12 水の外観

表 1.10 各酸化チタンの仕様

試料名	製造企業	粒径	結晶構造
TiO ₂ -4	(株) 日本エアロジル	50nm	アナターゼ
DN-22A	(株) 古河機械金属	100nm	アナターゼ (ルチル)

1.6.2 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 1.11 に、TiO₂ 試験粒子に対する測定実験の主な実験条件を表 1.12 に示す。なお、分散剤のブランク測定は LD-5N2 がまだ開発されていない段階であったので、LD-5 及び LD-5N で測定を各濃度 1 回行なった。

表 1.11 分散剤ブランク測定条件

溶媒	超純水
懸濁液濃度	$1.0 \times 10^{-4} \text{wt}\%$
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 1回
送気流量 (噴霧:希釈)	5.0 : 5.0 L/min
ヒーター温度	80°C
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

表 1.12 TiO₂ 実験条件

溶媒	エタノール
懸濁液濃度	$1.0 \times 10^{-4} \text{wt}\%$ (100nmTiO ₂ のみ)、 $1.0 \times 10^{-6} \text{wt}\%$ 、 $1.0 \times 10^{-8} \text{wt}\%$
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°C
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。)

1.6.3 分散剤ブランク測定の結果及び考察

分散剤 (Na₂HPO₄ · 12H₂O) 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 1.33 に、FE-SEM で観察した結果を図 1.34 に、LD-5 及び LD-5N による測定結果を図 1.35 に示す。

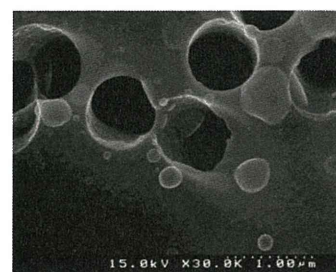


図 1.34 分散剤溶液の FE-SEM 観察結果(x30000)

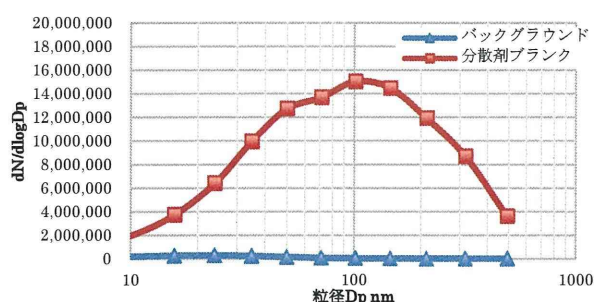


図 1.33 各濃度における分散剤溶液の粒度分布

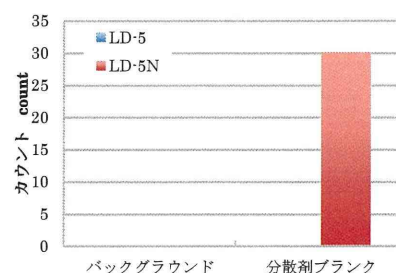


図 1.35 LD-5、LD-5N による分散剤溶液の計測値

図 1.33 より、粒径 100nm をピークとして、ナノ粒子が検出され、酸化チタンを分散させる分散剤自体がナノ粒子であることが示唆された。図 1.34 においても、粒状の粒子が捕集されているのがわかる。個数濃度としても、約 $15000000[\text{pt}/\text{m}^3]$ であることから、かなり高濃度に検出されてしまうので、酸化チタンと混合させた際、酸化チタンの粒度分布が確認できない可能性がある。従って、今後分散剤を適用する場合は、その濃度や酸化チタンに対する割合といった実験条件の検討が必要となってくる。また、図 1.35 より、LD-5 のカウントには影響を与えないものの、LD-5N は分散剤の粒子をカウントした。これは、粒度分布や FE-SEM 観察結果でみられる粒径 300nm 付近まで凝集している分散剤の粒子をカウントしていたと考えられる。よって本実験では、酸化チタンの許容濃度を踏まえた測定フローを検討することが目的であるので、分散剤を用いず、懸濁液中の酸化チタンの濃度を変化させることで、酸化チタンの分散を試みた。

1.6.4 試験試料の分散状況及び考察

(1) 粒径 50nm TiO_2 粒子

粒径 50nm の TiO_2 粒子について、懸濁液の濃度が $1.0 \times 10^{-6}\text{wt}\%$ の時の粒度分布を図 1.36 に、図 1.36 を粒径 100~500nm の範囲で拡大したものを図 1.37 に、オープンフェイスサンプラーで捕集した TiO_2 粒子の FE-SEM による観察結果を図 1.38~1.40 に示す。また、懸濁液の濃度が $1.0 \times 10^{-8}\text{wt}\%$ の時の粒度分布を図 1.41 に、図 1.41 を粒径 100~500nm の範囲で拡大したものを図 1.42 に、オープンフェイスサンプラーで捕集した TiO_2 粒子の FE-SEM による観察結果を図 1.43~1.45 に示す。

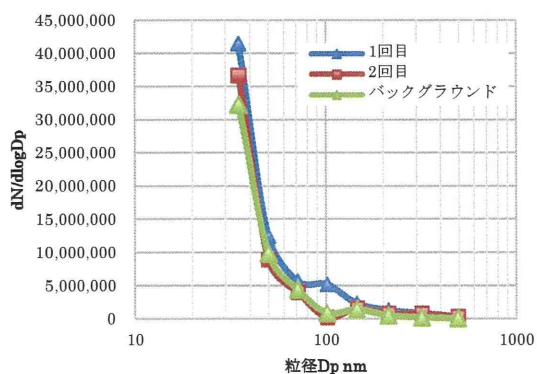


図 1.36 50nm TiO_2 , $1.0 \times 10^{-6}\text{wt}\%$ の粒度分布

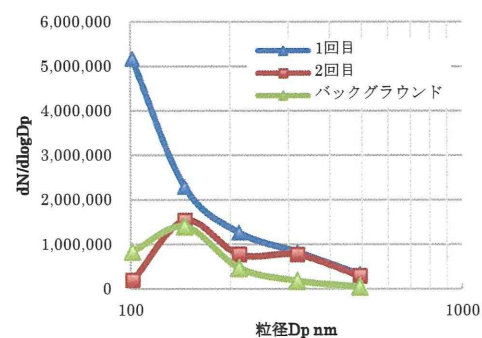


図 1.37 50nm TiO_2 , $1.0 \times 10^{-6}\text{wt}\%$ の粒度分布(100~500nm)