

図 1.38 50nmTiO₂,
1.0×10⁻⁶wt%の FE-SEM
観察結果(×3000)

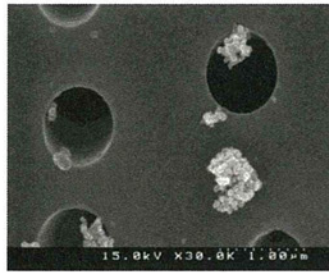


図 1.39 50nmTiO₂,
1.0×10⁻⁶wt%の FE-SEM
観察結果(×30000)

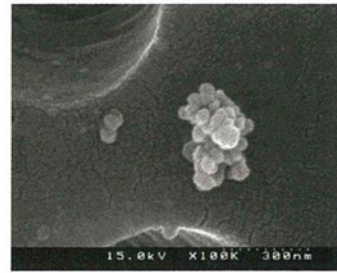


図 1.40 50nmTiO₂,
1.0×10⁻⁶wt%の FE-SEM
観察結果(×100000)

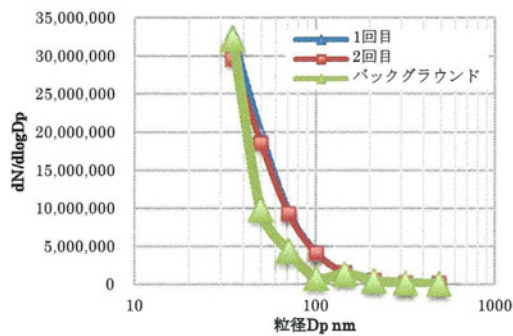


図 1.41 50nmTiO₂,1.0×10⁻⁸wt%
の粒度分布

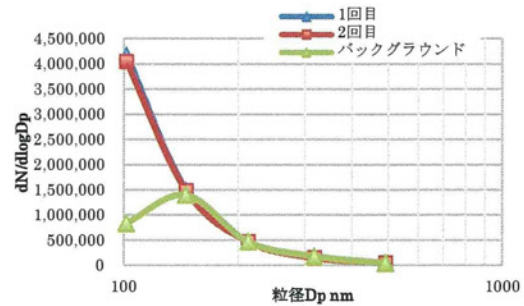


図 1.42 50nmTiO₂,1.0×10⁻⁸wt%の
粒度分布(100~500nm)

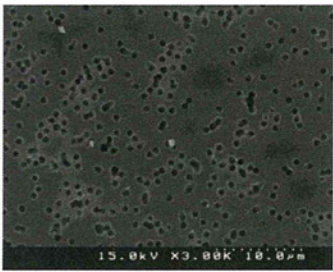


図 1.43 50nmTiO₂,
1.0×10⁻⁸wt%の FE-SEM
観察結果(×3000)

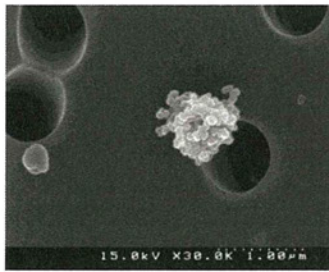


図 1.44 50nmTiO₂,
1.0×10⁻⁸wt%の FE-SEM
観察結果(×30000)

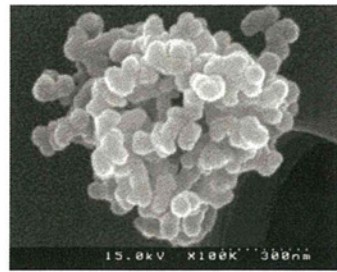


図 1.45 50nmTiO₂,
1.0×10⁻⁸wt%の FE-SEM
観察結果(×100000)

1.0×10⁻⁶wt%の濃度環境では、図 1.36 より粒径 100nm に個数濃度のピークが見られ、また図 1.37 では粒径 100~300nm で個数濃度がバックグラウンドよりも高い値となっていることから、粒径 50nm TiO₂ 粒子が凝集体を形成して分散していたと考えられる。図 1.38 の 3000 倍での観察でも、確認できる大きさの粒子が確認でき、図 1.39、1.40 より、粒径 50nm の粒状の粒子が粒径 100nm~500nm の凝集体を形成しているのがわかる。この濃度の 100 倍低濃度である 1.0×10⁻⁸wt%では、図 1.41、1.42 において個数濃度のピークは見られないものの、50~100nm でバックグラウンドよりも高い値を示し、粒径 50nm TiO₂ 粒子

が単分散に近い状態で分散していることが示唆されたが、図 1.43～1.45 によると、全体的に粒子が少なく、極めて低濃度な環境が作られたものの、単分散している粒子は確認できず、粒径 50nm TiO₂ 粒子が凝集して粒径 500nm 以上の凝集体が見られた。このことから、物質の個数濃度に関係なく、低濃度環境でも、粒径 50nm の TiO₂ 粒子は凝集して分散することが示唆された。

(2) 粒径 100nm TiO₂ 粒子

粒径 100nm の TiO₂ 粒子について、懸濁液の濃度が 1.0×10^{-6} wt% の時の粒度分布を図 1.46 に、図 1.46 を粒径 100～500nm の範囲で拡大したものを図 1.47 に、オープンフェイスサンプラーで捕集した TiO₂ 粒子の FE-SEM による観察結果を図 1.48～1.50 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 1.51 に、図 1.51 を粒径 100～500nm の範囲で拡大したものを図 1.52 に、オープンフェイスサンプラーで捕集した TiO₂ 粒子の FE-SEM による観察結果を図 1.53～1.55 に示す。

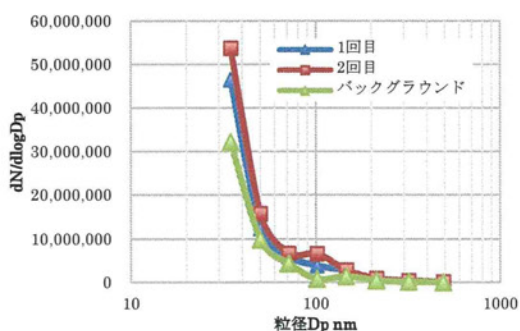


図 1.46 100nmTiO₂, 1.0×10^{-6} wt% の粒度分布

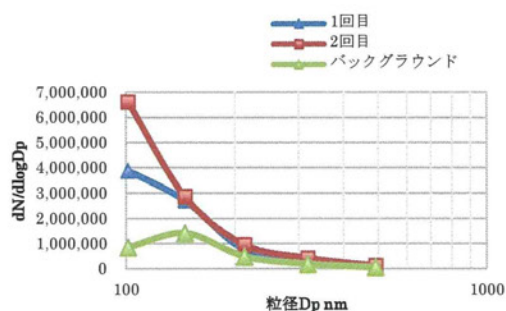


図 1.47 100nmTiO₂, 1.0×10^{-6} wt% の粒度分布 (100～500nm)

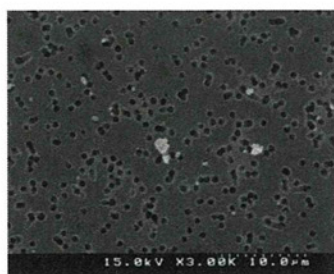


図 1.48 100nmTiO₂, 1.0×10^{-6} wt% の FE-SEM 観察結果(×3000)

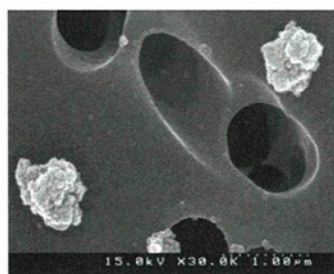


図 1.49 100nmTiO₂, 1.0×10^{-6} wt% の FE-SEM 観察結果(×30000)

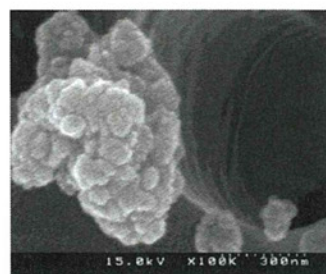


図 1.50 100nmTiO₂, 1.0×10^{-6} wt% の FE-SEM 観察結果(×100000)

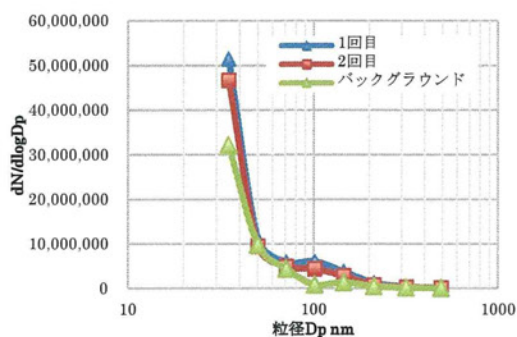


図 1.51 100nmTiO₂, 1.0×10⁻⁸wt% の粒度分布

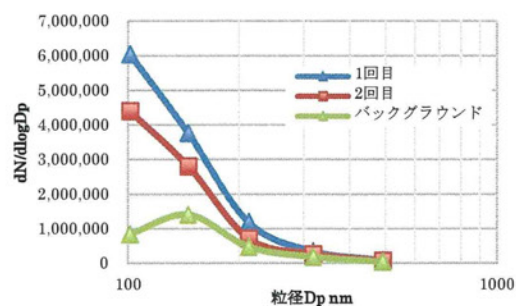


図 1.52 100nmTiO₂, 1.0×10⁻⁸wt% の粒度分布 (100~500nm)

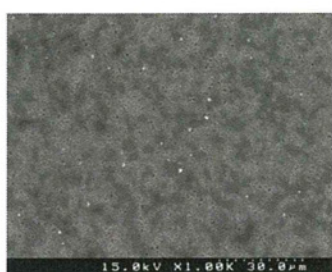


図 1.53 100nmTiO₂, 1.0x10⁻⁸wt%の FE-SEM 観察結果(×1000)

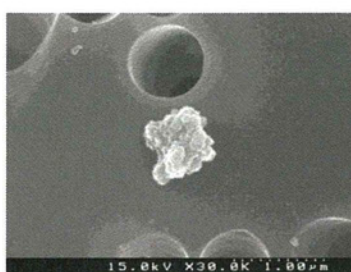


図 1.54 100nmTiO₂, 1.0x10⁻⁸wt%の FE-SEM 観察結果(×30000)

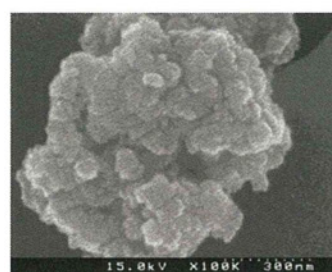


図 1.55 100nmTiO₂, 1.0x10⁻⁸wt%の FE-SEM 観察結果(×100000)

100nm TiO₂においては、図 1.46、1.47 及び図 1.51、1.52 より、1.0×10⁻⁶wt%、1.0×10⁻⁸wt%の両濃度で、粒径 100nm で個数濃度のピークが見られ、100nm TiO₂が単分散している状況が期待されたが、図 1.48~1.49 及び図 1.53~1.55 によると、粒径 100nm TiO₂粒子は 1μm ほどの凝集体を形成していた。しかしながら、図 1.47 に見られるように、粒径 150~300nm の TiO₂凝集体も見られ、また、粗大粒子に凝集成長している状態をみると、積み重なったように凝集していることから、フィルター上に捕集される際に空気の流れから外れる慣性衝突の原理で捕集されたことで次々に積み重なり、見かけ上粗大粒子が捕集されているように見えたとも考えられる。

また、図 1.45 と図 1.55 を比較すると、50nm TiO₂は凹凸が少なく、粒状に近い形であるが、100nm TiO₂は凹凸が多く、歪な形をしており、同じ酸化チタンでも滞留する形状が異なることがわかった。

1.6.5 LD-5、LD-5N、LD-5N2 による測定結果及び考察

(1) 粒径 50nm TiO₂ 粒子

粒径 50nm の TiO₂ 粒子について、懸濁液の濃度が 1.0×10⁻⁶wt%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 1.56 に、LD-5 のカウントを 1 とした場合の感度比を表 1.13 に、懸濁液の濃度が 1.0×10⁻⁸wt%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 1.57 に、LD-5 のカウントを 1 とした場合の感度比を表 1.14

に示す。なお、 $1.0 \times 10^{-8}\text{wt}\%$ において、LD-5Nのカウントが0であったため、感度比は算出してない。

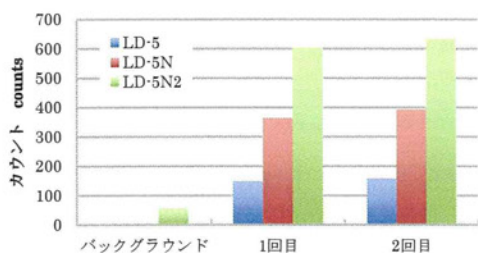


図 1.56 LD-5、LD-5N、LD-5N2 による計測値(50nm TiO_2 , $1.0 \times 10^{-6}\text{wt}\%$)

表 1.13 LD-5N 及び LD-5N2 の感度比(50nm TiO_2 , $1.0 \times 10^{-6}\text{wt}\%$)

	LD-5N	LD-5N2
1 回目	2.45	4.07
2 回目	2.51	4.06

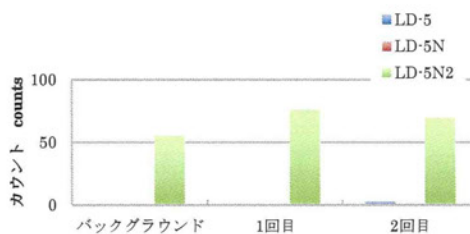


図 1.57 LD-5、LD-5N、LD-5N2 による計測値(50nm TiO_2 , $1.0 \times 10^{-8}\text{wt}\%$)

表 1.14 LD-5N 及び LD-5N2 の感度比(50nm TiO_2 , $1.0 \times 10^{-8}\text{wt}\%$)

	LD-5N	LD-5N2
1 回目		21
2 回目		14

図 1.56 より、 $1.0 \times 10^{-6}\text{wt}\%$ 50nm TiO_2 では、LD-5N2 が一番高い値を示した。100～500nm の凝集体として 50nm TiO_2 が分散していたため、それぞれ 150nm と 260nm の粒径で検出ピークを示す LD-5N2 と LD-5N の理論的な結果となった。LD-5 もカウントを示していたが、表 1.13 から 100～300nm の TiO_2 の凝集体に対して、LD-5 のカウントを 1 とした時、LD-5N は約 2.5 倍、LD-5N2 は約 4 倍の感度を示すことが分かった。LD-5N2 の値が一番高かったのは、100nm 付近の粒子のカウントによるものであると考えられるため、そういった粒子が作業現場に多く飛散していた場合、LD-5 では見逃してしまう可能性が懸念される。また、さらに低濃度の $1.0 \times 10^{-8}\text{wt}\%$ 環境下においては、LD-5N2 がバックグラウンドよりも高い値を示し、実験 2 回目において、LD-5 も微小のカウントを示した。これは、 50nm TiO_2 が形成した 500nm 以上の凝集体を検出したからであると思われる。LD-5N2 はバックグラウンドを差し引いても、10～20 カウントを示していることから、FE-SEM では確認できなかったが、WPS の個数濃度では 50～100nm においてバックグラウンドよりも高かったこととも含め、100nm 以下で分散していた TiO_2 を検出していたと思われる。

(2) 粒径 100nm TiO_2 粒子

粒径 100nm 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 LD-5、LD-5N、LD-5N2 による粒子発生 10 分間の計測値を図 1.58 に、LD-5 のカウントを 1 とした場合の感度比を表 1.15 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 1.59 に、LD-5 のカウントを 1 とした場合の感度比を表 1.16 に示す。

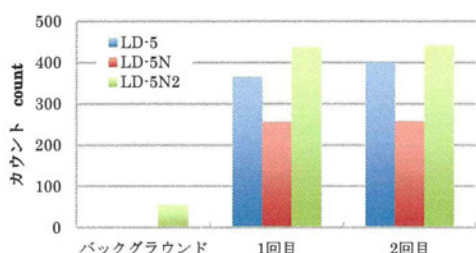


図 1.58 LD-5、LD-5N、LD-5N2 による計測値(100nm TiO₂, 1.0×10⁻⁶wt%)

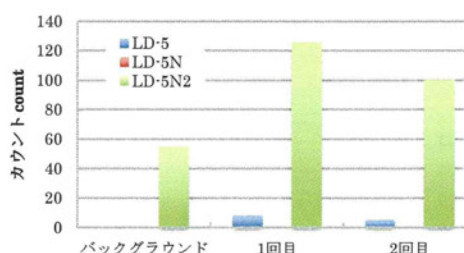


図 1.59 LD-5、LD-5N、LD-5N2 による計測値(100nm TiO₂, 1.0×10⁻⁸wt%)

表 1.15 LD-5N 及び LD-5N2 の感度比(100nm TiO₂, 1.0×10⁻⁶wt%)

	LD-5N	LD-5N2
1 回目	0.70	1.20
2 回目	0.64	1.11

表 1.16 LD-5N 及び LD-5N2 の感度比(100nm TiO₂, 1.0×10⁻⁸wt%)

	LD-5N	LD-5N2
1 回目	0.13	8.88
2 回目	0.20	9

100nmTiO₂では 1.0×10⁻⁶wt%、1.0×10⁻⁸wt%の両濃度で、100nmTiO₂が 1μm ほどに凝集していたため、LD-5 のカウントが高くなったと考えられる。比較的大きな凝集体が存在する現場での LD-5 による測定は有効であると考えられるが、表 1.15、1.16 では、LD-5N2 の方が高い感度を示していることから、ナノ粒子の管理と吸入性粉じんの管理では、K 値が異なり、管理区分が異なる可能性が示唆される。

1.6.6 酸化チタンに対する作業環境管理フローの検討

1.6.4、1.6.5 の結果から検討したナノ酸化チタン取扱い作業現場における作業環境管理フローを図 1.60 に示す。ナノ酸化チタンを取扱う作業現場においては、1 次スクリーニングとして LD-5 及び LD-5N2 の併行測定を行なう。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。LD-5 及び LD-5N2 における感度比(LD-5N2/LD-5)を求める。その値が 2 以上であれば、酸化チタンがナノ粒子として飛散していると判断し、2 次スクリーニングとして LD-5N2 と NW-354 を用い、ナノ粒子を含めた作業環境測定を行なう。酸化チタンのナノマテリアルリスク評価基準として検討されている許容曝露濃度(NEDO: 0.6mg/m³)を基準値として、作業環境が第 2 もしくは第 3 管理区分に該当する場合、それが酸化チタン粒子によるものであるか、もしくはそれ以外の粉じんによるものであるかを調査すべく、3 次スクリーニングとして ICP-MS を用いてチタンの定量を行なう。チタンの定量値を酸化チタンの定量値として、その値から再度管理区分を決める。ここで第 1 管理区分であれば、酸化チタン以外の吸入性粉じんによって、第 2 もしくは第 3 管理区分に該当したと考えられることから、そういった現場においては、ナノ粒子に対する作業環境管理を行なうものとする。一方、1 次スクリーニングにおいて感度比が 2 未満であった場合、作業環境中にナノ粒子が少なく、酸化チタンを吸入性粉じんとして扱う。そのため、LD-5 と NW-354 を用いて、作業環境測定を行なう。しかし、ナノ酸化チタンを

取扱っていることから、そのときの評価基準値はナノ粒子を含めた作業環境測定同様、 $0.6\text{mg}/\text{m}^3$ である。

一方、酸化チタンの個人曝露濃度測定に関しては、取扱う酸化チタンがナノサイズであるかないかによって、適用する測定フローを変えることが望ましいと考える。ナノ酸化チタンを取扱う作業現場では、1次スクリーニングとしてLD-6Nを用いた吸入性粉じんの個人曝露濃度測定を8時間以上行ない、酸化チタンのナノマテリアルリスク評価基準として検討されている許容曝露濃度（NEDO: $0.6\text{mg}/\text{m}^3$ ）を基準値として、それを超えている場合は、吸入性粉じん中の酸化チタンの定量を行なう。その値が再び基準値を超えている場合、3次スクリーニングとしてナノサンプラーやCPC等によるナノ粒子を対象にした測定を行なう。さらにその値が基準値以上であった場合、ナノ酸化チタンに対する作業環境対策を実施し、以下であった場合、ナノマテリアルではなく、酸化チタンの吸入性粉じんによって許容曝露濃度を超えたと考えられることから、吸入性粉じんとしての作業環境管理を実施することが望ましい。また、図 1.61 にその曝露濃度測定フローを示す。

取扱う酸化チタンがナノサイズのものでない場合、基準値をNIOSH $2.4\text{mg}/\text{m}^3$ 、産業衛生工学会 $1.0\text{mg}/\text{m}^3$ で定め、図 1.62 に示すような曝露濃度測定フローの適用が望ましい。

また、ナノ酸化チタンと吸入性粉じんの酸化チタンが混在していると考えられる場合は、現状では難しい評価となるが、ナノ酸化チタン取扱い作業現場と同じような作業環境フローを適用することが望ましいと考えられる。

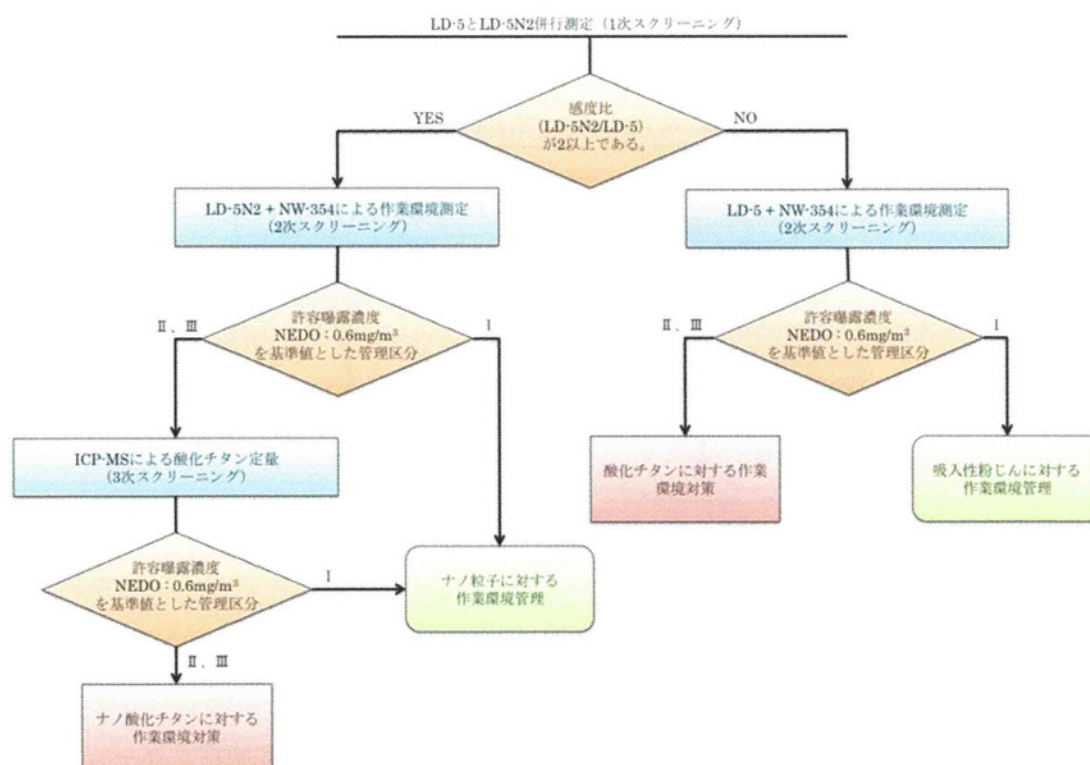


図 1.60 ナノ酸化チタン取扱い作業現場における作業環境管理フロー

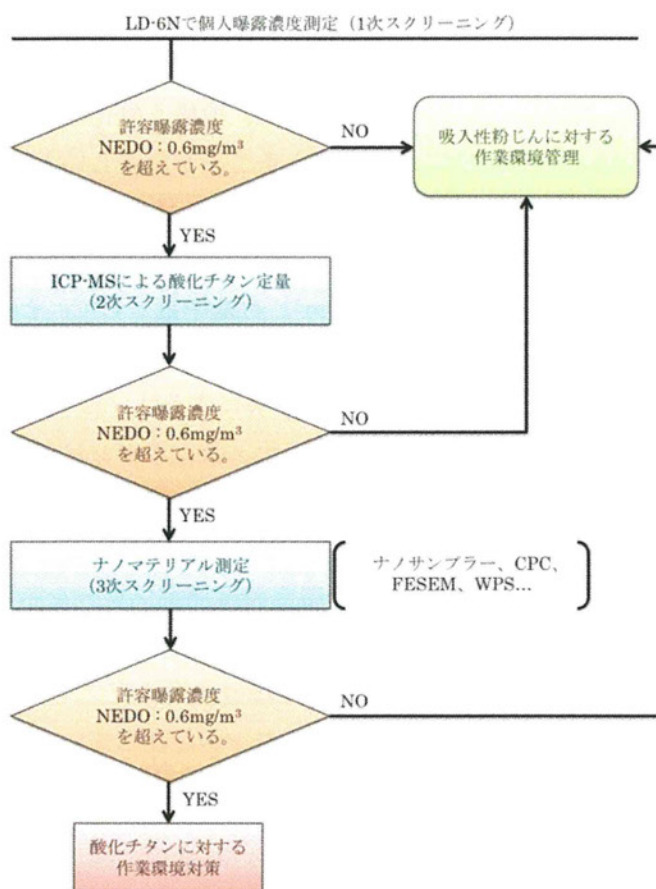


図 1.61 ナノ酸化チタン取扱い作業現場における個人曝露濃度測定フロー

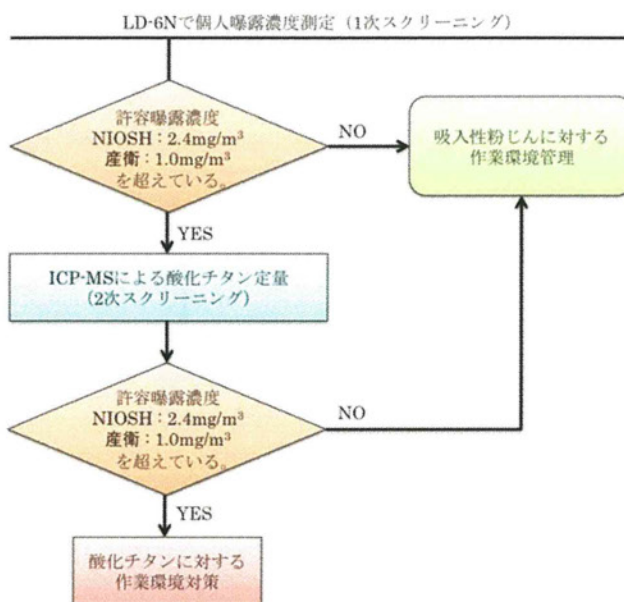


図 1.62 酸化チタン取扱い作業現場における個人曝露濃度測定フロー

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。

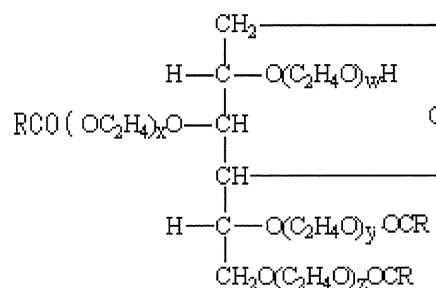


図 1.63 Tween80 構造式

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°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	10分

表 1.19 MWCNT 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
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。

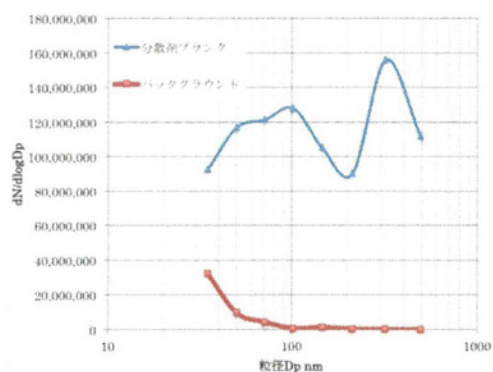


図 1.64 分散剤溶液の粒度分布

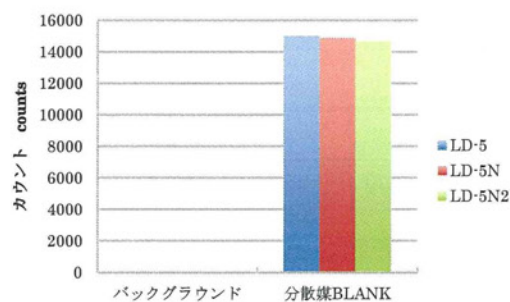


図 1.65 LD-5、LD-5N による分散剤溶液の計測値

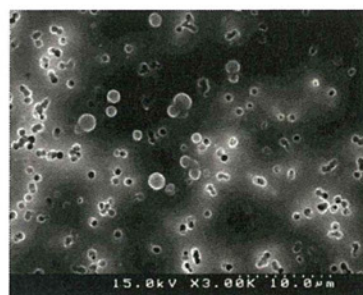


図 1.66 分散剤溶液の FE-SEM 観察結果(x3000)



図 1.67 分散剤溶液の FE-SEM 観察結果(x30000)

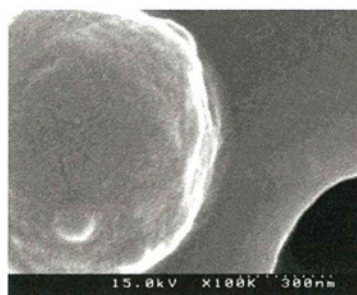


図 1.68 分散剤溶液の FE-SEM 観察結果(x100000)

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 TiO_2 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/m^3 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、 $1 \mu\text{m}$ 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 $1.0 \times 10^{-6} \text{ wt}\%$ 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 $1.0 \times 10^{-8} \text{ wt}\%$ 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。

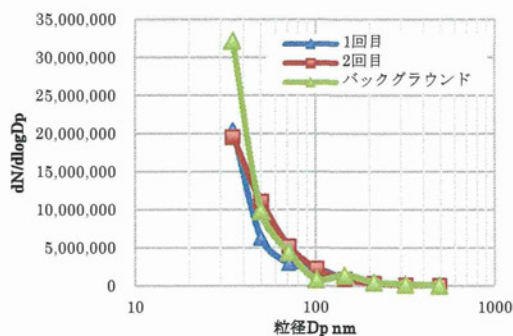


図 1.70 MWCNT, $1.0 \times 10^{-6} \text{ wt}\%$ の粒度分布

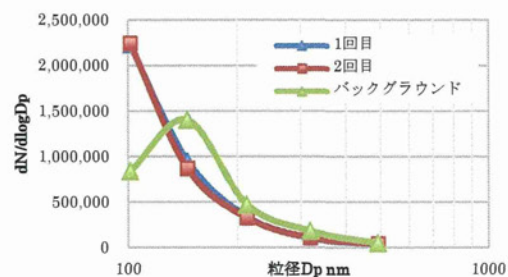


図 1.71 MWCNT, $1.0 \times 10^{-6} \text{ wt}\%$ の粒度分布 (100~500nm)



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

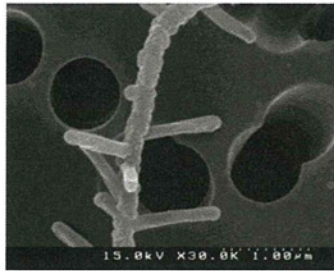


図 1.73 MWCNT,
 1.0×10^{-6} wt%の FE-SEM
観察結果(30000 倍)

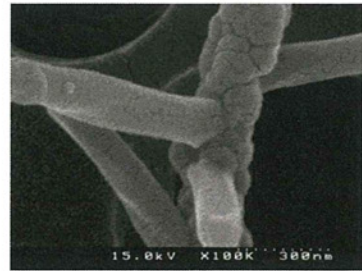


図 1.74 MWCNT,
 1.0×10^{-6} wt%の FE-SEM
観察結果(100000 倍)

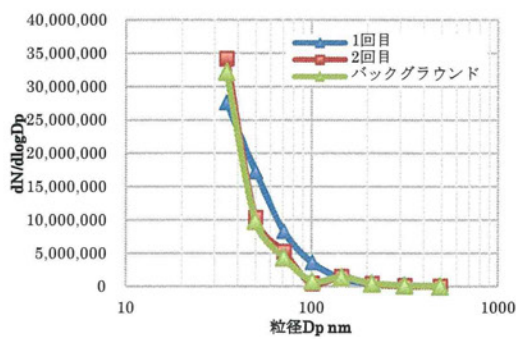


図 1.75 MWCNT, 1.0×10^{-8} wt%の粒度分布

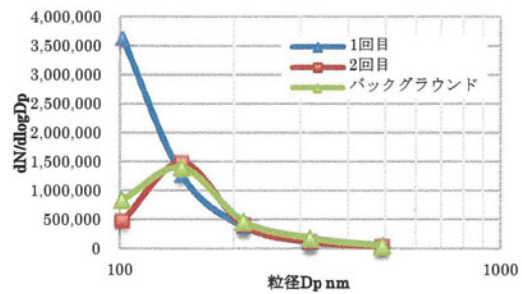


図 1.76 MWCNT, 1.0×10^{-8} wt%の
粒度分布 (100~500nm)



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

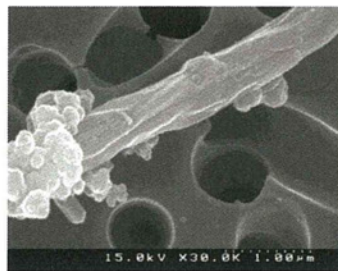


図 1.78 MWCNT,
 1.0×10^{-8} wt%の FE-SEM
観察結果(30000 倍)

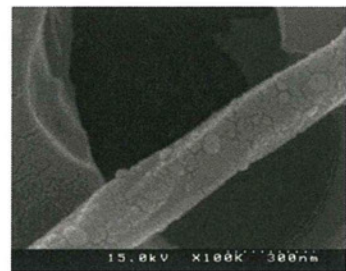


図 1.79 MWCNT,
 1.0×10^{-8} wt%の FE-SEM
観察結果(100000 倍)

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¹²⁾。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 μ m であることから、WPS の測定範

囲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一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つた。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。

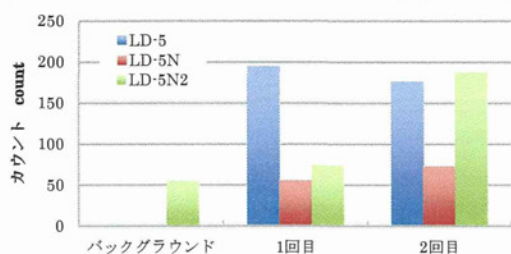


図 1.80 LD-5、LD-5N、LD-5N2 による計測値(MWCNT, $1.0 \times 10^{-6} \text{wt}\%$)

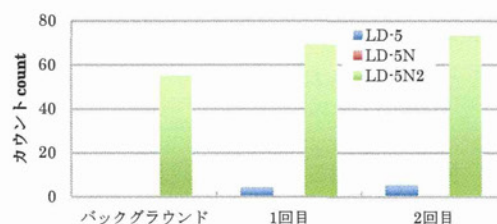


図 1.81 LD-5、LD-5N、LD-5N2 による計測値(MWCNT, $1.0 \times 10^{-8} \text{wt}\%$)

表 1.20 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

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ても、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。

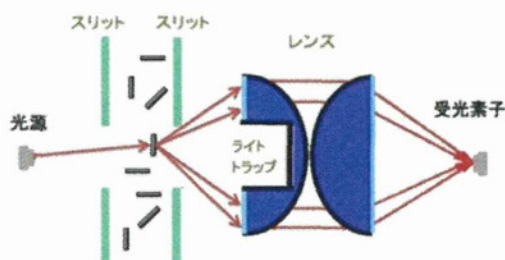


図 1.82 CNT と散乱光強度の関係 (スリットに平行な場合)

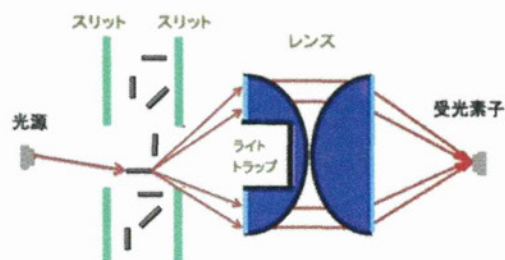


図 1.83 CNT と散乱光強度の関係 (スリットに垂直な場合)

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は、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。

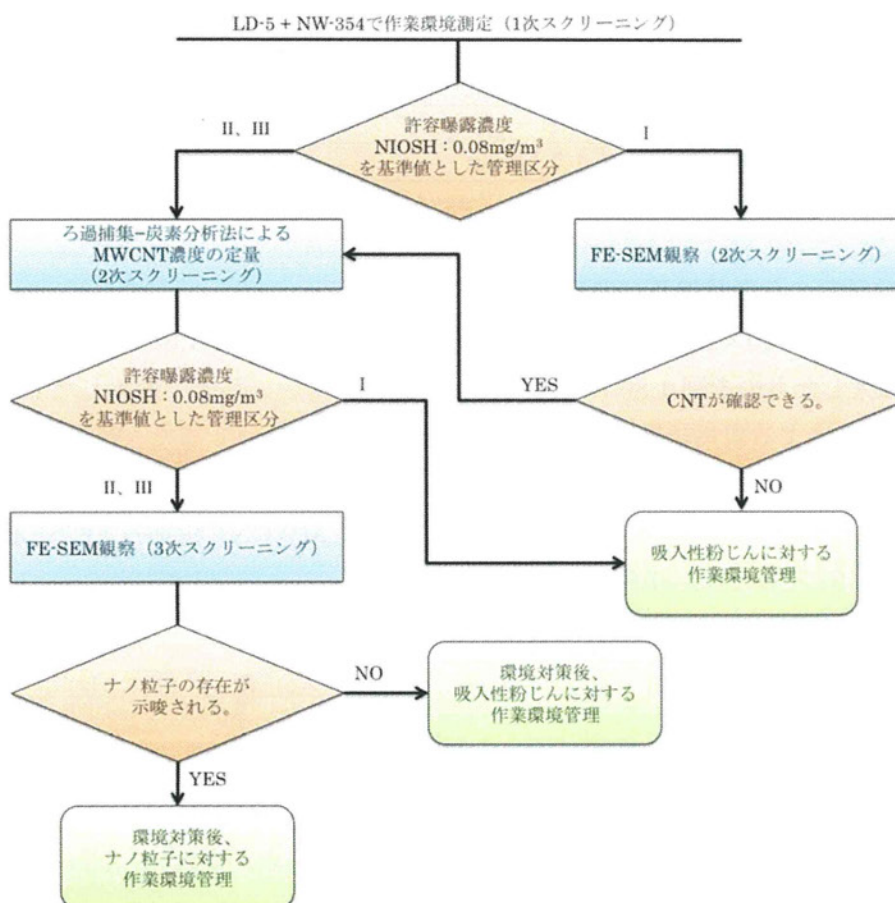


図 1.84 MWCNT 取扱い作業現場における作業環境管理フロー

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ルーレン (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。

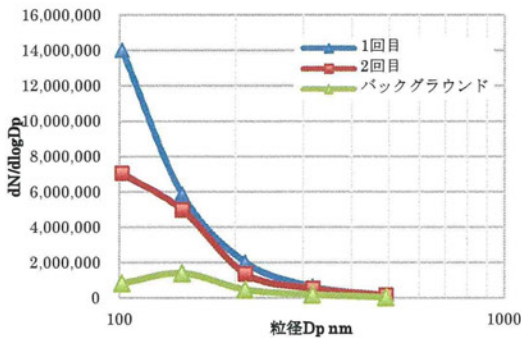


図 1.85 フラーレン 1.0×10⁻⁴wt% の粒度分布

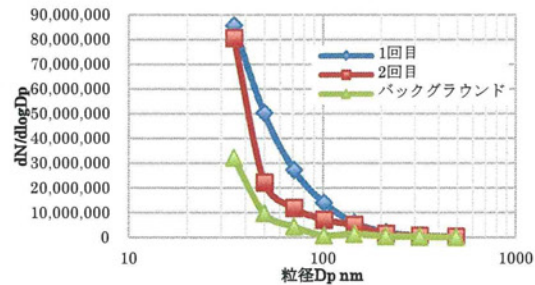


図 1.86 フラーレン 1.0×10⁻⁴wt%の 粒度分布(100～500nm)

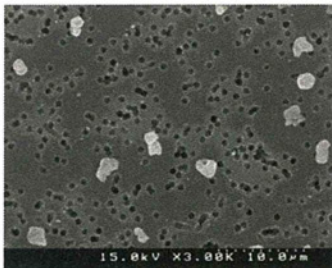


図 1.87 フラーレン 1.0×10⁻⁴wt%の FE-SEM 観察結果(3000倍)

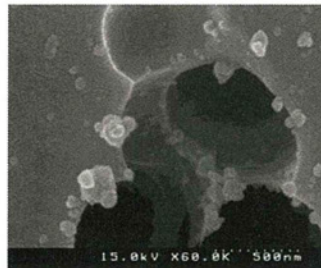


図 1.88 フラーレン 1.0×10⁻⁴wt%の FE-SEM 観察結果(60000倍)



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

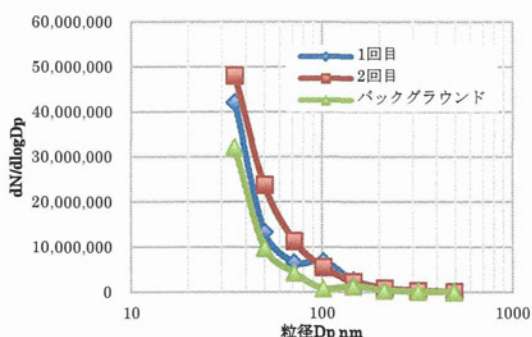


図 1.90 フラーレン 1.0×10^{-6} wt% の粒度分布

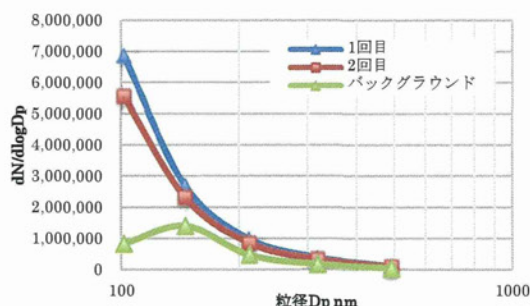


図 1.91 フラーレン 1.0×10^{-6} wt% の粒度分布(100~500nm)

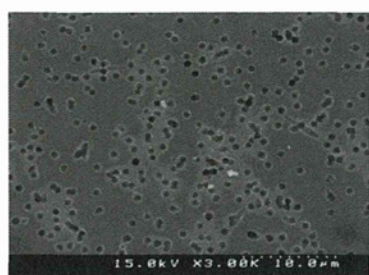


図 1.92 フラーレン 1.0×10^{-6} wt% の FE-SEM 観察結果(3000 倍)

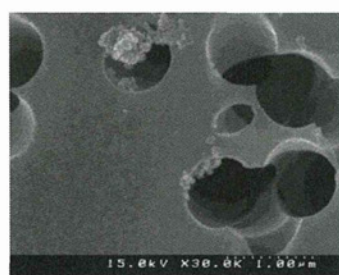


図 1.93 フラーレン 1.0×10^{-6} wt% の FE-SEM 観察結果(30000 倍)

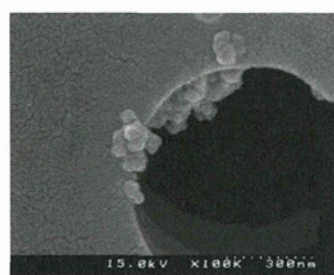


図 1.94 フラーレン 1.0×10^{-6} wt% の FE-SEM 観察結果(100000 倍)

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。

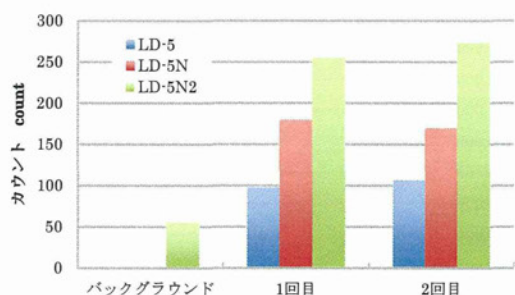


図 1.95 LD-5、LD-5N、LD-5N2 による計測値（フラールン、 1.0×10^{-4} wt%）

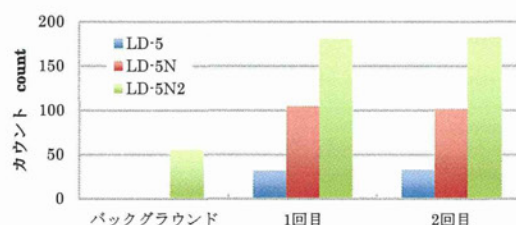


図 1.96 LD-5、LD-5N、LD-5N2 による計測値（フラールン、 1.0×10^{-6} wt%）

表 1.24 LD-5N 及び LD-5N2 の感度比（フラールン、 1.0×10^{-4} 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（フラールン、 1.0×10^{-6} wt%）

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

1.0×10^{-4} wt%、 1.0×10^{-6} 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。 1.0×10^{-4} 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 フラールンに対する作業環境管理フローの検討

フラール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 か所で 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ので、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、現状のままフラール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ール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、現状のままフラー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ー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ー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、フラー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、現状のままフラー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ー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、現状のままフラー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、フラー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ーレンに対する環境改善を行なうことが望ましい。

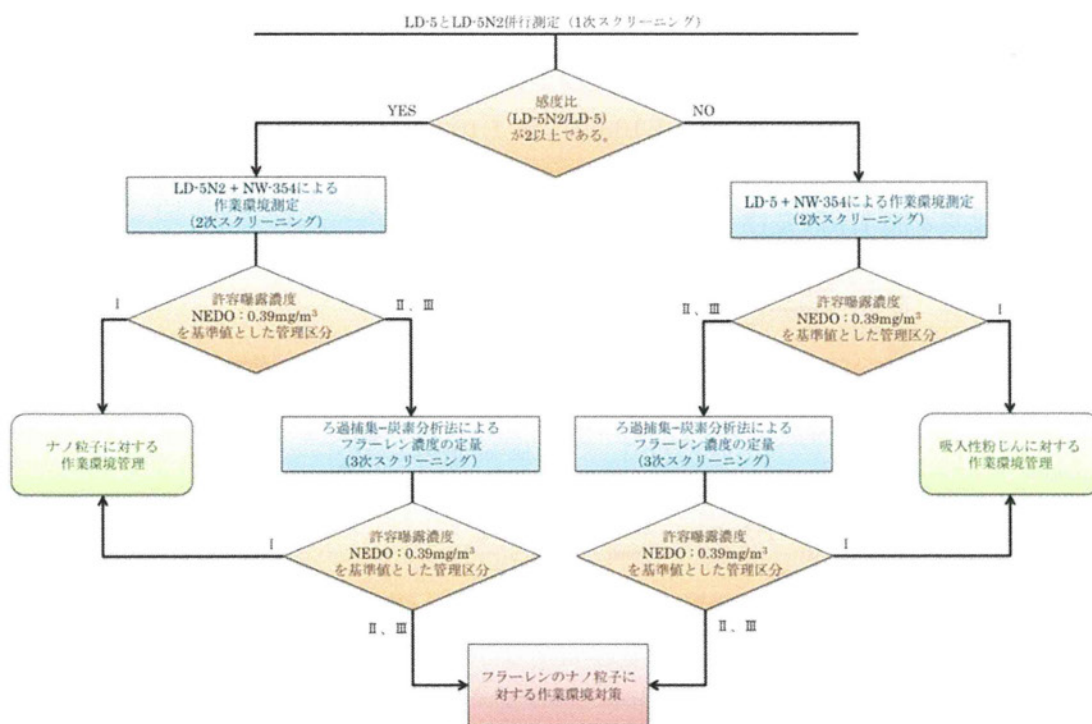


図 1.97 フラーレン取扱い作業現場における作業環境管理フロー

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	$1.0 \times 10^{-6} \text{wt}\%$ 、 $1.0 \times 10^{-8} \text{wt}\%$
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

1.9.3 試験試料の分散状況及び考察

懸濁液の濃度が $1.0 \times 10^{-6} \text{wt}\%$ 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 $1.0 \times 10^{-8} \text{wt}\%$ 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。

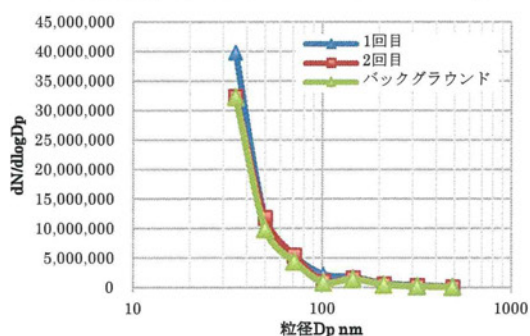


図 1.98 銀ナノ粒子 $1.0 \times 10^{-6} \text{wt}\%$ の粒度分布

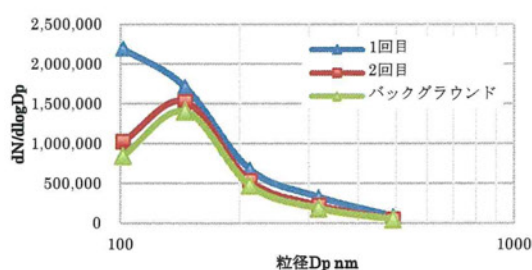


図 1.99 銀ナノ粒子 $1.0 \times 10^{-6} \text{wt}\%$ の粒度分布 (100~500nm)

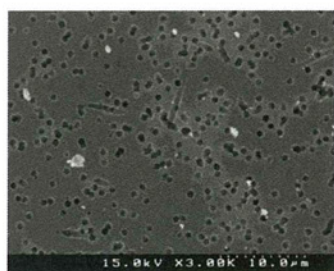


図 1.100 銀ナノ粒子の $1.0 \times 10^{-6} \text{wt}\%$ の FE-SEM 観察結果(3000倍)

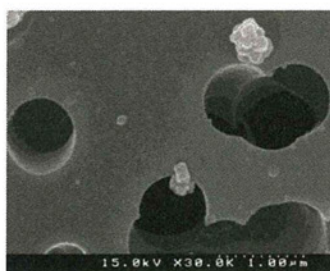


図 1.101 銀ナノ粒子の $1.0 \times 10^{-6} \text{wt}\%$ FE-SEM 観察結果(30000倍)



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

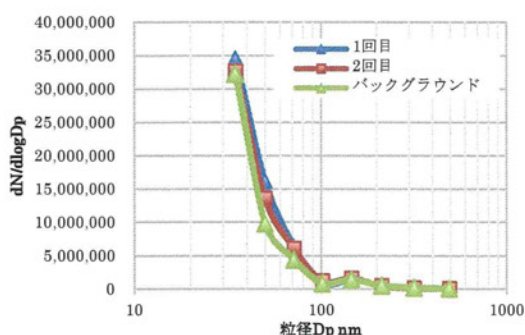


図 1.103 銀ナノ粒子 1.0×10^{-8} wt% の粒度分布

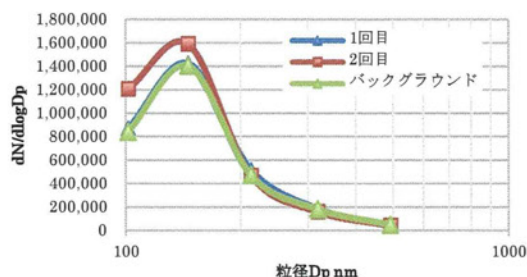


図 1.104 銀ナノ粒子 1.0×10^{-8} wt% の粒度分布 (100~500nm)

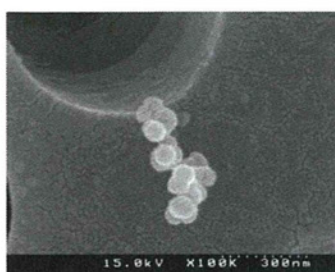


図 1.105 銀ナノ粒子の 1.0×10^{-8} wt% の FE-SEM 観察結果(3000 倍)

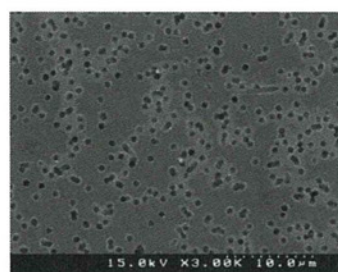


図 1.106 銀ナノ粒子の 1.0×10^{-8} wt% の FE-SEM 観察結果(30000 倍)

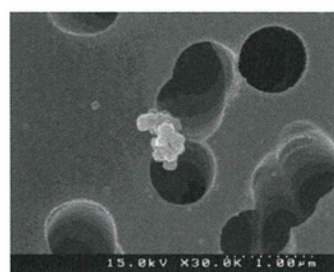


図 1.107 銀ナノ粒子の 1.0×10^{-8} wt% の FE-SEM 観察結果(100000 倍)

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トイ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トイ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に、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