

**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<sup>3</sup>）測定器であり、個数濃度の測定結果を作業環境管理に応用するのは、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、ナノマテリアル取り扱い現場では、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、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、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、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シ - 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、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、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ナ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-5H、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、ナノカーブンチューブ、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

ナノ材料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、ナノ材料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。

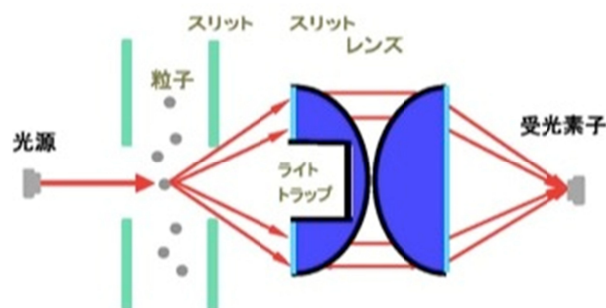
そこで、一般作業環境の粉じんの測定に使用されている相対濃度計であるデジタル粉じん計 LD-5 (以下、LD-5 と称す。) を基に、ナノ粒子に対して測定感度をもつように改良したデジタル粉じん計 LD-5N (以下、LD-5N と称す。) 、また、さらにナノ粒子測定用に LD-5N を改良したデジタル粉じん計 LD-5N2 (以下、LD-5N2 と称す。) を開発した。本章では、各ナノ粒子に対する感度実験を行ない、その結果から各種ナノ材料を取扱う作業現場における作業環境管理フローを提案した。

#### 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る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。

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。

$$I_q = \frac{I^2}{8p^2 R^2} (i_1 + i_2) \quad \dots (1.1)$$

粒子の屈折率( )と粒子の大きさ(R)によって散乱光強度 I 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。

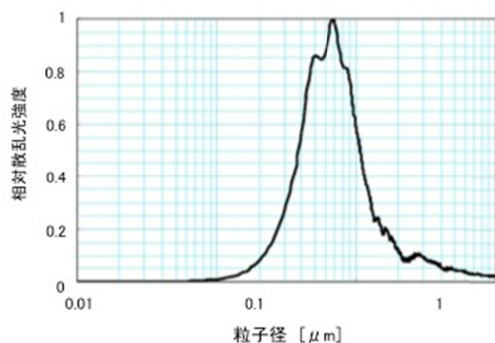


図 1.2 LD-5 の散乱光粒径特性

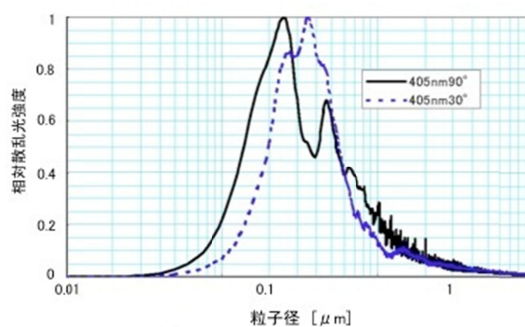


図 1.3 光源波長 405nm、受光角  $90^\circ$  と  $30^\circ$  における粒径特性

### 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  $90^\circ$  について、(4.1)式で計算した結果を図 1.3 に示す。光源波長 405nm で  $90^\circ$  と  $30^\circ$  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  $30^\circ$  の LD-5N よりも総合的に 405nm  $90^\circ$  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	$30^\circ$	$0.67 \mu\text{m}$	$9.1 \times 10^{-3}$
LD-5N	405nm	$30^\circ$	$0.26 \mu\text{m}$	$7.1 \times 10^{-2}$
LD-5N2	405nm	$90^\circ$	$0.15 \mu\text{m}$	$2.2 \times 10^{-1}$

表 1.1 に示すように、光源波長 405nm 散乱光受光角度  $90^\circ$  が質量濃度の粒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  $90^\circ$  と  $30^\circ$  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 として、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。

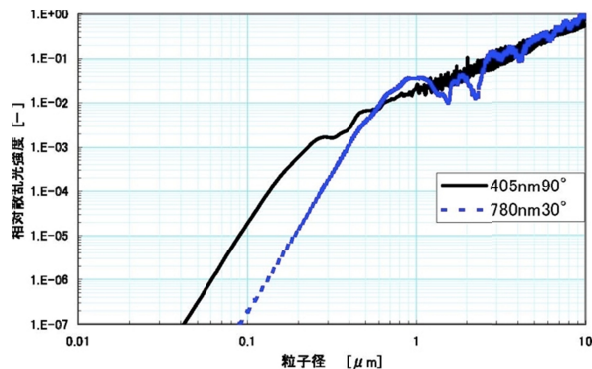


図 1.4 散乱光の粒径特性  
(相対散乱光強度の比較)

### 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<sup>10)</sup>

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。外観を図 1.5 に示す。

#### 2) 凝縮式粒子計数器<sup>11)</sup>

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  $100\text{nm}$  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<sup>12)</sup>

測定粒径範囲		0.015 ~ 1 $\mu\text{m}$
濃度範囲		0 ~ 100000 particles/cm <sup>3</sup>
カウント効率		50nm:100 $\pm$ 20%(15nm:50%以上)
偽計数		1 particle/cm <sup>3</sup> 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 )
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 $\times$ 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
寸法		120(W) $\times$ 280(H) $\times$ 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<sup>11)</sup>



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<sup>14)</sup>

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 <sup>7</sup> 個/cm <sup>3</sup>	
LPS 粒子濃度範囲	0 ~ 500 個/cm <sup>3</sup>	
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 , 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  $0.67\mu\text{m}$  から  $0.26\mu\text{m}$  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  $30^\circ$  から  $90^\circ$  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  $0.26\mu\text{m}$  から  $0.15\mu\text{m}$  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パーに発生させた。チャンパ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 端子ガラスチャンパーを取り付け、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 端子ガラスチャンパーの残りの 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  
ガラスチャンパー

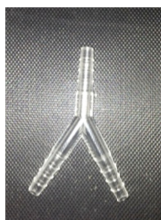


図 1.12 TPX コネクター  
テーパタイプ Y 型

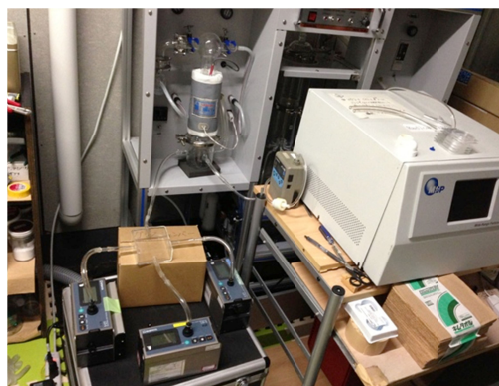


図 1.13 実験状況

## 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。

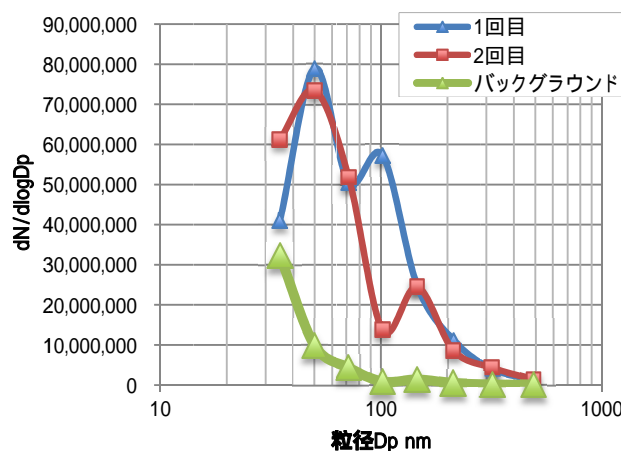


図 1.16 50nmPSL の粒度分布

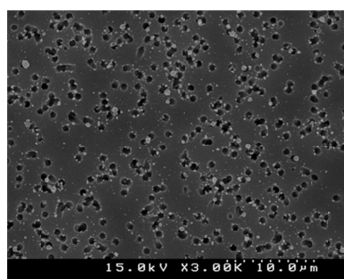


図 1.17 50nmPSL の FE-SEM 観察結果(x3000)

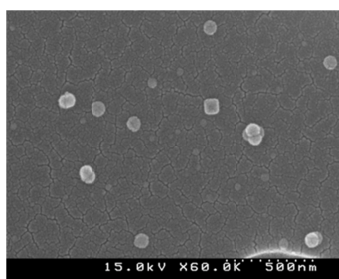


図 1.18 50nmPSL の FE-SEM 観察結果(x60000)

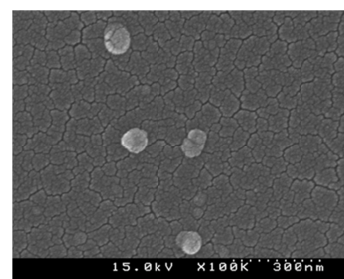


図 1.19 50nmPSL の FE-SEM 観察結果(x100000)

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。

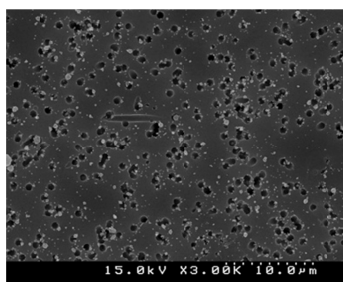
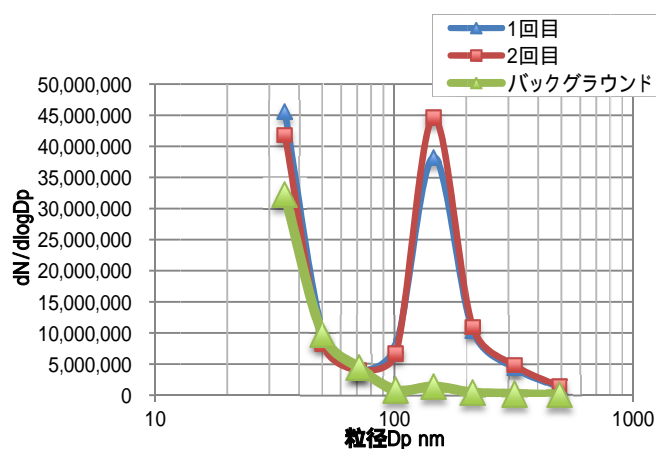


図 1.21 100nmPSL の FE-SEM 観察結果(x3000)

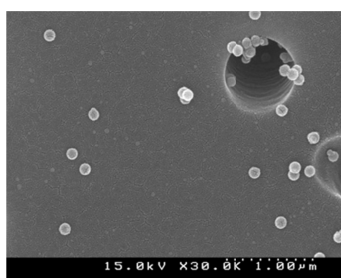


図 1.22 100nmPSL の FE-SEM 観察結果(x30000)

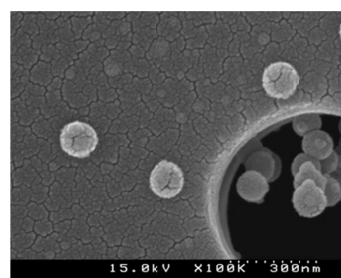


図 1.23 100nmPSL の FE-SEM 観察結果(x100000)

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。

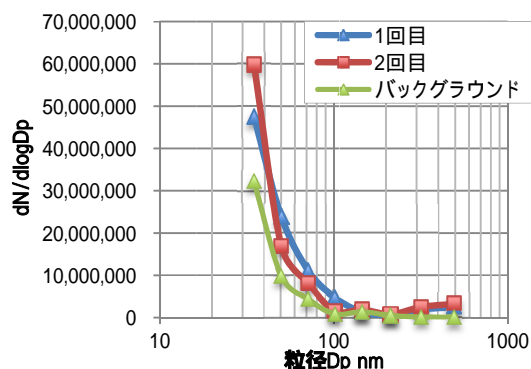


図 1.24 300nmPSL の粒度分布

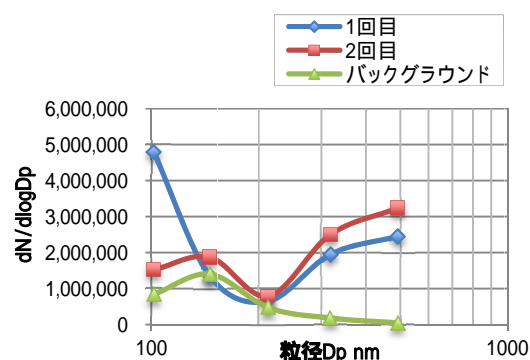


図 1.25 300nmPSL の粒度分布(100~500nm)

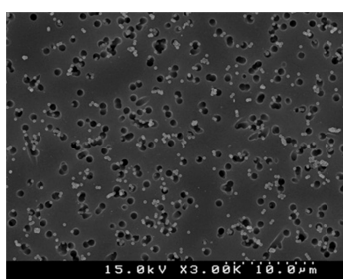


図 1.26 300nmPSL の FE-SEM 観察結果(x3000)

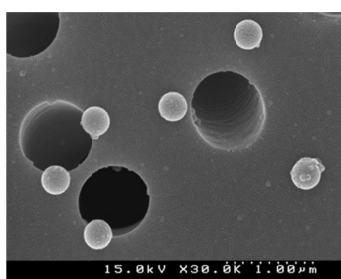


図 1.27 300nmPSL の FE-SEM 観察結果(x30000)

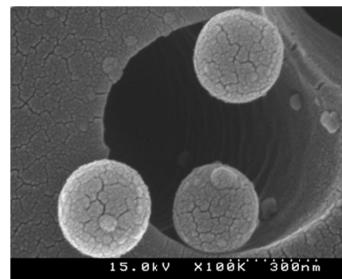


図 1.28 300nmPSL の FE-SEM 観察結果(x100000)

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 1.29 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。

$$\text{感度比[倍]} = \frac{(\text{LD-5N、LD-5N2による計測値}) - (\text{バックグラウンド})}{\text{LD-5による計測値}} \times 100 \quad \dots (1.2)$$

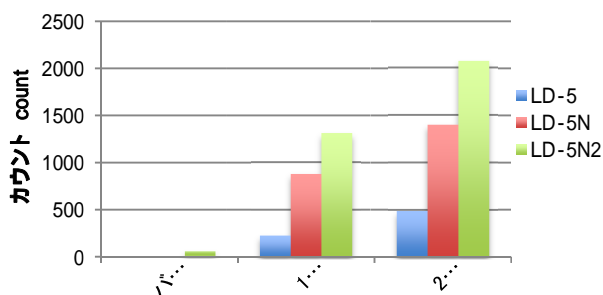


図 1.29 LD-5、LD-5N、LD-5N2 による 50nmPSL 計測値

表 1.7 LD-5N、LD-5N2 の 50nmPSL 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。

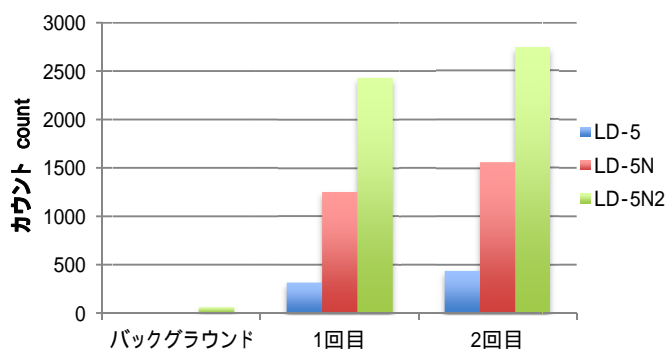


図 1.30 LD-5、LD-5N、LD-5N2 による 100nmPSL 計測値

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。

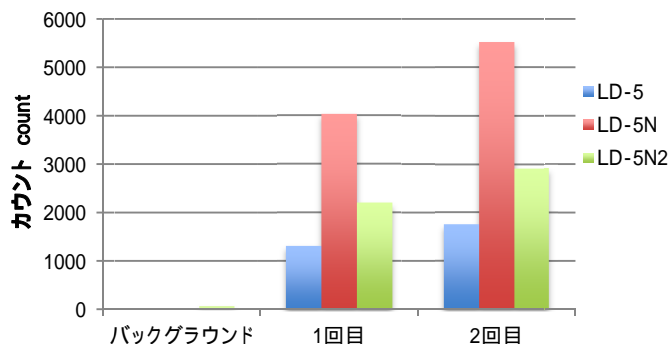


図 1.31 LD-5、LD-5N、LD-5N2 による 300nmPSL 計測値

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  $\mu\text{m}$  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  $\mu\text{m}$  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 TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> (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 TiO<sub>2</sub> 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 (Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>・12H<sub>2</sub>O, 分子量: 358.14) を使用した。粉末状の外観図を図 1.32 に示す。

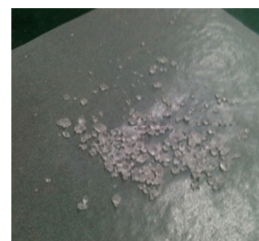


図 1.32 りん酸水素二ナトリウム・12 水の外観



表 1.10 各酸化チタンの仕様<sup>1)</sup>

試料名	製造企業	粒径	結晶構造
TiO <sub>2</sub> -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、TiO<sub>2</sub> 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 × 10 <sup>-4</sup> 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
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 TiO<sub>2</sub> 実験条件

溶媒	エタノール
懸濁液濃度	1.0 × 10 <sup>-4</sup> wt% (100nmTiO <sub>2</sub> のみ調整)、 1.0 × 10 <sup>-6</sup> wt%、1.0 × 10 <sup>-8</sup> 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。)

### 1.6.3 分散剤ブランク測定の結果及び考察

分散剤 ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) 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。

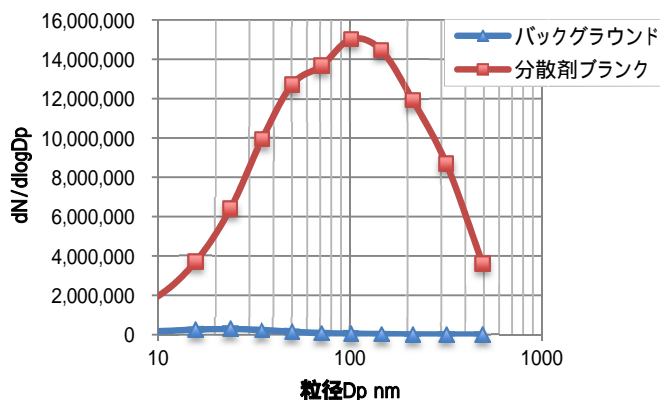


図 1.33 各濃度における分散剤溶液の粒度分布

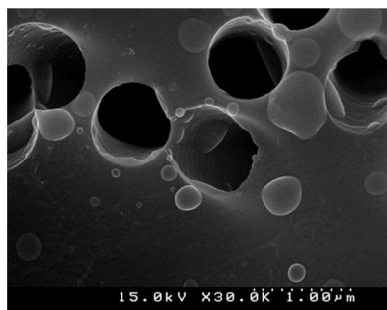


図 1.34 分散剤溶液の FE-SEM 観察結果(x30000)



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 観察結果で見られる粒径 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<sub>2</sub> 粒子

粒径 50nm の TiO<sub>2</sub> 粒子について、懸濁液の濃度が  $1.0 \times 10^{-6}$ 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<sub>2</sub> 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  $1.0 \times 10^{-8}$ 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<sub>2</sub> 粒子の FE-SEM による観察結果を図 1.43~1.45 に示す。

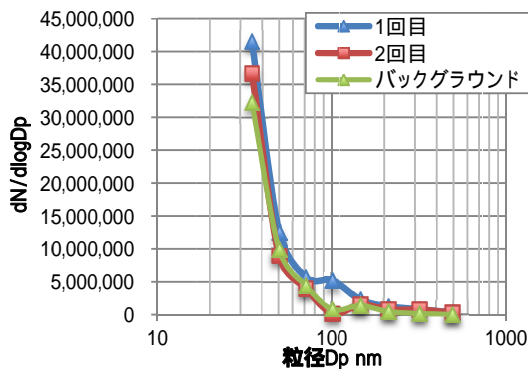


図 1.36 50nmTiO<sub>2</sub>,  $1.0 \times 10^{-6}$ wt% の粒度分布

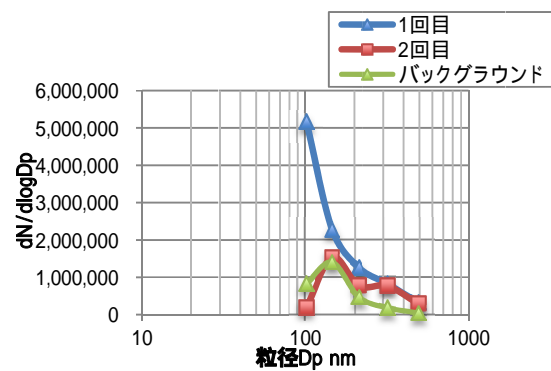


図 1.37 50nmTiO<sub>2</sub>,  $1.0 \times 10^{-6}$ wt% の粒度分布(100~500nm)

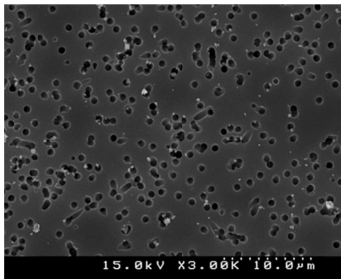


図 1.38 50nmTiO<sub>2</sub>,  $1.0 \times 10^{-6}$ wt% の FE-SEM 観察結果( $\times 3000$ )

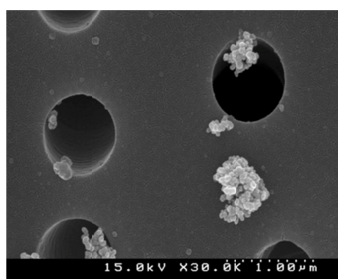


図 1.39 50nmTiO<sub>2</sub>,  $1.0 \times 10^{-6}$ wt% の FE-SEM 観察結果( $\times 30000$ )

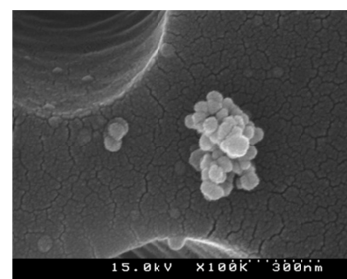


図 1.40 50nmTiO<sub>2</sub>,  $1.0 \times 10^{-6}$ wt% の FE-SEM 観察結果( $\times 100000$ )

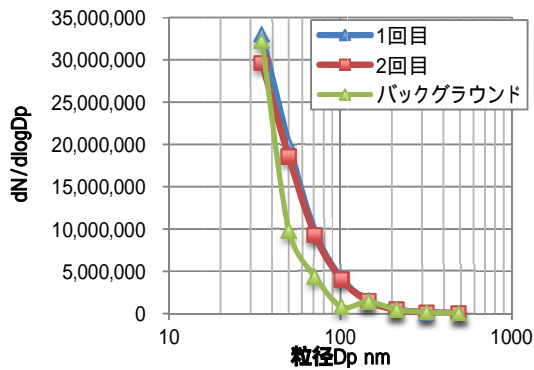


図 1.41 50nmTiO<sub>2</sub>, 1.0 × 10<sup>-8</sup>wt% の粒度分布

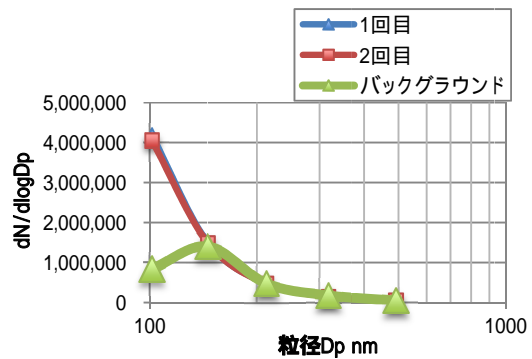


図 1.42 50nmTiO<sub>2</sub>, 1.0 × 10<sup>-8</sup>wt% の粒度分布(100~500nm)

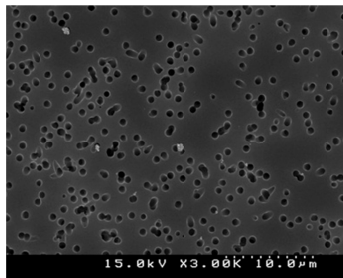


図 1.43 50nmTiO<sub>2</sub>, 1.0 × 10<sup>-8</sup>wt% の FE-SEM 観察結果(× 3000)

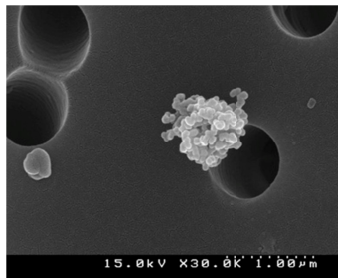


図 1.44 50nmTiO<sub>2</sub>, 1.0 × 10<sup>-8</sup>wt% の FE-SEM 観察結果(× 30000)

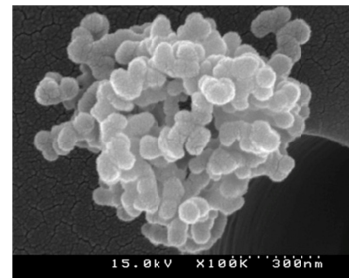


図 1.45 50nmTiO<sub>2</sub>, 1.0 × 10<sup>-8</sup>wt% の FE-SEM 観察結果(× 100000)

1.0 × 10<sup>-6</sup>wt% 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 TiO<sub>2</sub> 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<sup>-8</sup>wt% 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 TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> 粒子は凝集して分散することが示唆された。

## (2) 粒径 100nm TiO<sub>2</sub> 粒子

粒径 100nm の TiO<sub>2</sub> 粒子について、懸濁液の濃度が 1.0 × 10<sup>-6</sup>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 TiO<sub>2</sub> 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  $1.0 \times 10^{-8}$ 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  $\text{TiO}_2$  粒子の FE-SEM による観察結果を図 1.53~1.55 に示す。

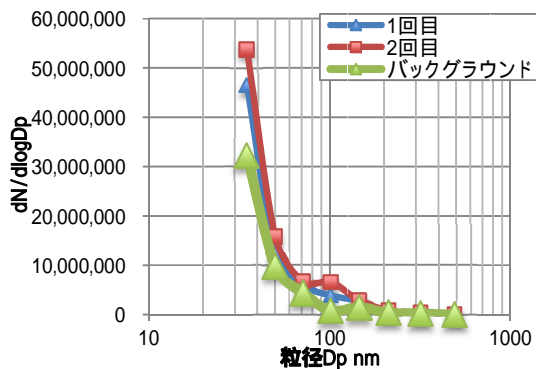


図 1.46 100nmTiO<sub>2</sub>,  $1.0 \times 10^{-6}$ wt% の粒度分布

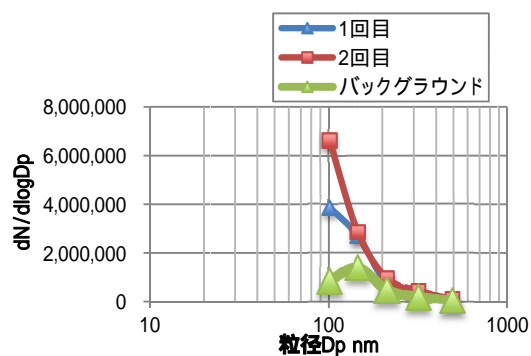


図 1.47 100nmTiO<sub>2</sub>,  $1.0 \times 10^{-6}$ wt%の 粒度分布 (100~500nm)

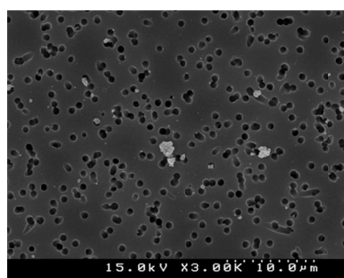


図 1.48 100nmTiO<sub>2</sub>,  $1.0 \times 10^{-6}$ wt%の FE-SEM 観察結果 (×3000)

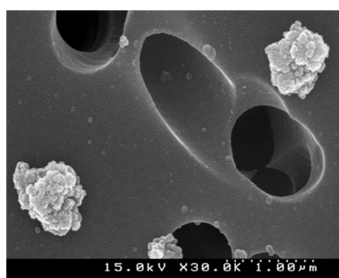


図 1.49 100nmTiO<sub>2</sub>,  $1.0 \times 10^{-6}$ wt%の FE-SEM 観察結果 (×30000)

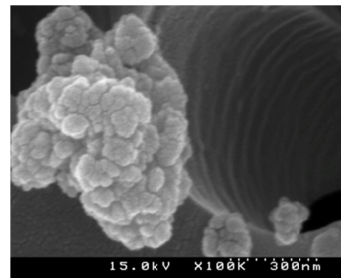


図 1.50 100nmTiO<sub>2</sub>,  $1.0 \times 10^{-6}$ wt%の FE-SEM 観察結果 (×100000)

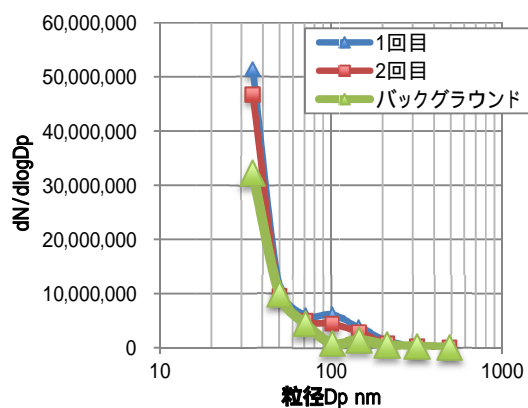


図 1.51 100nmTiO<sub>2</sub>,  $1.0 \times 10^{-8}$ wt% の粒度分布

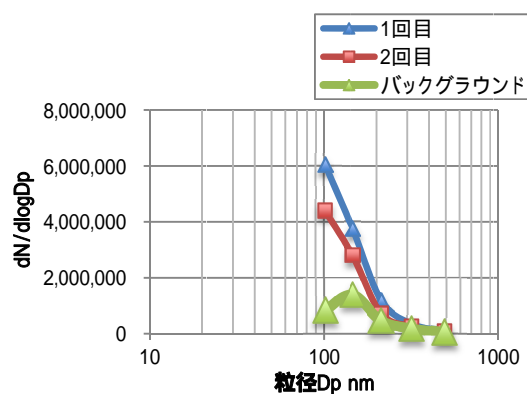


図 1.52 100nmTiO<sub>2</sub>,  $1.0 \times 10^{-8}$ wt% の 粒度分布 (100~500nm)

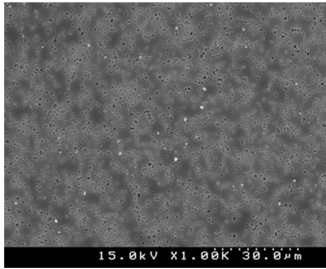


図 1.53 100nmTiO<sub>2</sub>,  
1.0x10<sup>-8</sup>wt%の FE-SEM  
観察結果(×1000)

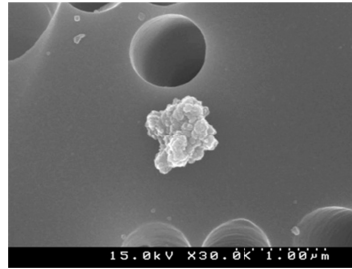


図 1.54 100nmTiO<sub>2</sub>,  
1.0x10<sup>-8</sup>wt%の FE-SEM  
観察結果(×30000)

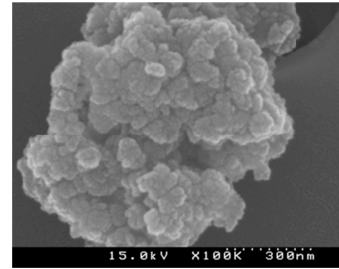


図 1.55 100nmTiO<sub>2</sub>,  
1.0x10<sup>-8</sup>wt%の FE-SEM  
観察結果(×100000)

100nm TiO<sub>2</sub>においては、図 1.46、1.47 及び図 1.51、1.52 より、1.0×10<sup>-6</sup>wt%、1.0×10<sup>-8</sup>wt%の両濃度で、粒径 100nm で個数濃度のピークが見られ、100nm TiO<sub>2</sub>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 TiO<sub>2</sub>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 TiO<sub>2</sub>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見ると、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 TiO<sub>2</sub>は凹凸が少なく、粒状に近い形であるが、100nm TiO<sub>2</sub>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 TiO<sub>2</sub> 粒子

粒径 50nm の TiO<sub>2</sub> 粒子について、懸濁液の濃度が 1.0×10<sup>-6</sup>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 1.56 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<sup>-8</sup>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 1.57 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、1.0×10<sup>-8</sup>wt%において、LD-5N のカウントが 0 であったため、感度比は算出していない。

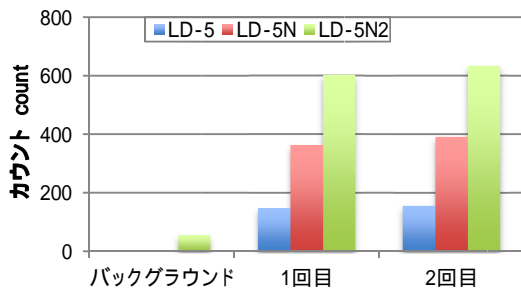


図 1.56 LD-5、LD-5N、LD-5N2 による計測値(50nm TiO<sub>2</sub>, 1.0 × 10<sup>-6</sup>wt%)

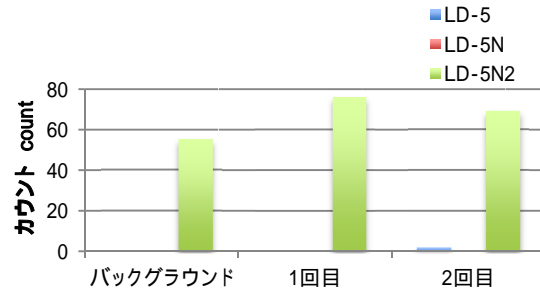


図 1.57 LD-5、LD-5N、LD-5N2 による計測値(50nm TiO<sub>2</sub>, 1.0 × 10<sup>-8</sup>wt%)

表 1.13 LD-5N 及び LD-5N2 の感度比(50nm TiO<sub>2</sub>, 1.0 × 10<sup>-6</sup>wt%)

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

表 1.14 LD-5N 及び LD-5N2 の感度比(50nm TiO<sub>2</sub>, 1.0 × 10<sup>-8</sup>wt%)

	LD-5N	LD-5N2
1 回目		21
2 回目		14

図 1.56 より、1.0 × 10<sup>-6</sup>wt%50nm TiO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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 × 10<sup>-8</sup>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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> を検出していたと思われる。

## (2) 粒径 100nm TiO<sub>2</sub> 粒子

粒径 100nm の TiO<sub>2</sub> 粒子について、懸濁液の濃度が 1.0 × 10<sup>-6</sup>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 × 10<sup>-8</sup>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。

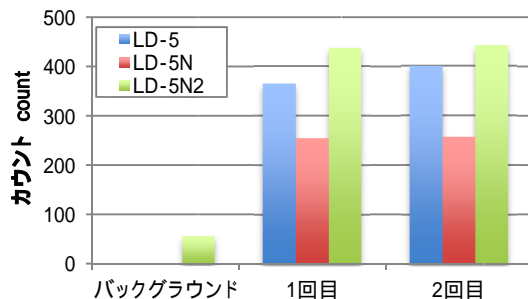


図 1.58 LD-5、LD-5N、LD-5N2 による計測値(100nm TiO<sub>2</sub>, 1.0 × 10<sup>-6</sup>wt%)

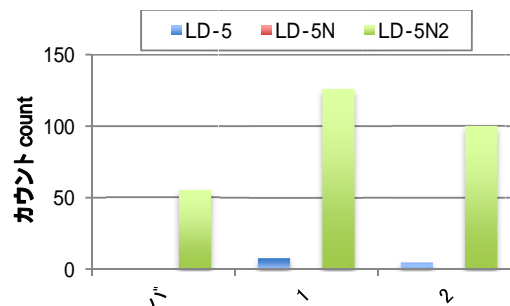


図 1.59 LD-5、LD-5N、LD-5N2 による計測値(100nm TiO<sub>2</sub>, 1.0 × 10<sup>-8</sup>wt%)

表 1.15 LD-5N 及び LD-5N2 の感度比(100nm TiO<sub>2</sub>, 1.0 × 10<sup>-6</sup>wt%)

	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 TiO<sub>2</sub>, 1.0 × 10<sup>-8</sup>wt%)

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

100nmTiO<sub>2</sub> では 1.0 × 10<sup>-6</sup>wt%、1.0 × 10<sup>-8</sup>wt%の両濃度で、100nmTiO<sub>2</sub> が 1 μ m 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/m<sup>3</sup>)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のかを調査すべく、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、0.6mg/m<sup>3</sup>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:0.6mg/m<sup>3</sup>)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、ナノ材料ではなく、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 NIOSH2.4mg/m<sup>3</sup>、産業衛生工学会 1.0mg/m<sup>3</sup> 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。

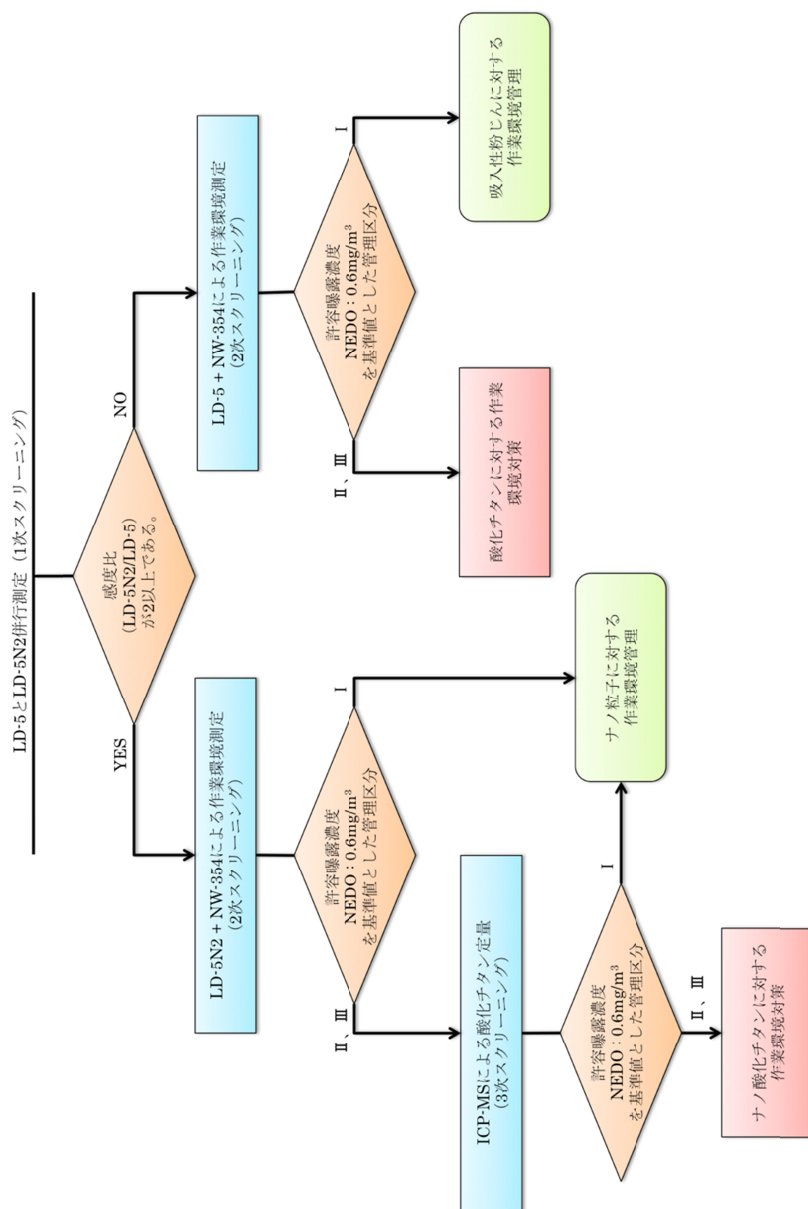


図 1.60 ナノ酸化チタン取扱い作業現場における作業環境管理フロー

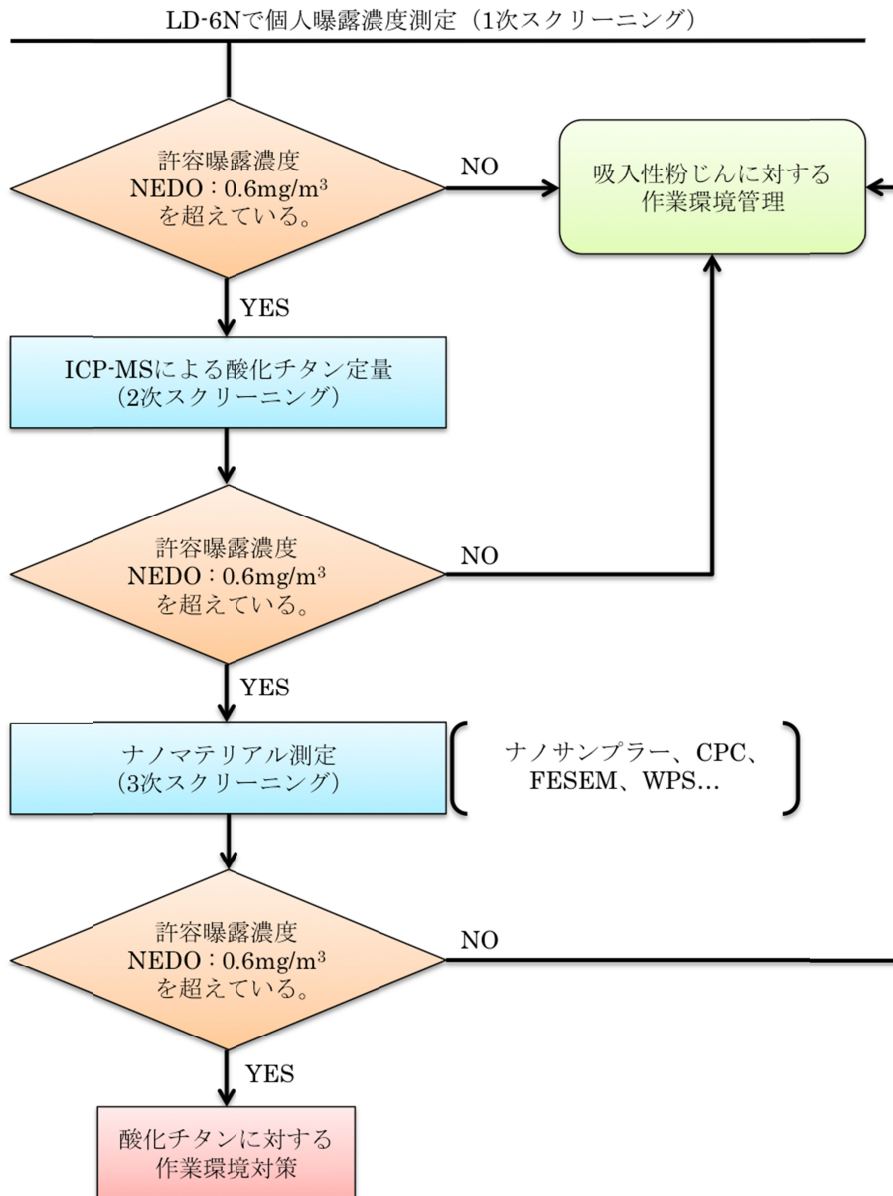


図 1.61 ナノ酸化チタン取扱い作業現場における個人曝露濃度測定フロー

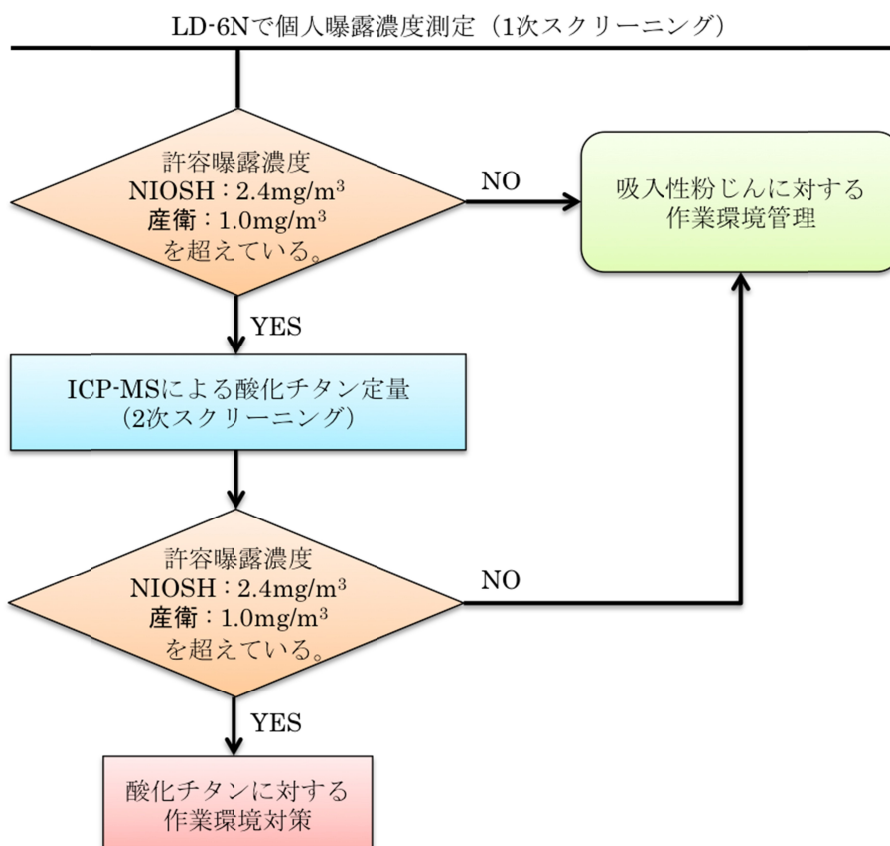


図 1.62 酸化チタン取扱い作業現場における個人曝露濃度測定フロー

## 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<sup>2)</sup>

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。

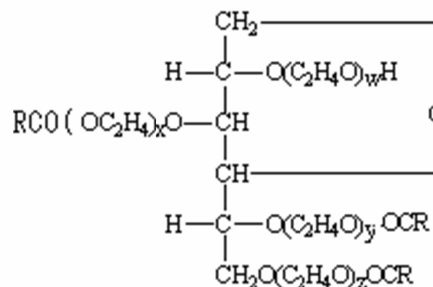


図 1.63 Tween80 構造式

### 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	$1.0 \times 10^{-8}$ 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	$1.0 \times 10^{-6}$ wt%、 $1.0 \times 10^{-8}$ 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、FE-SEM で観察した結果を WPS の測定結果より得られた粒度分布を図 1.65 に、FE-SEM で観察した結果を図 1.66～1.68 に示す。LD-5 及び LD-5N による測定結果を図 1.69 に示す。

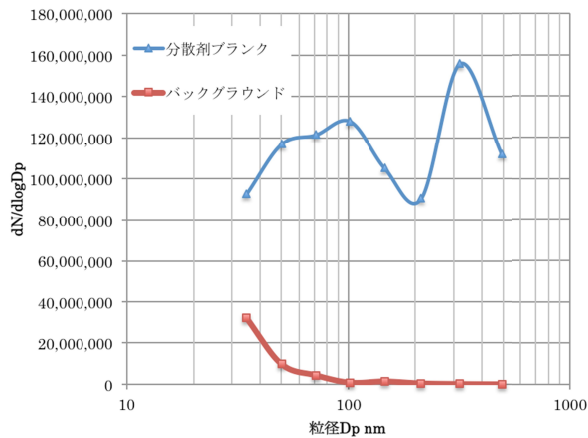


図 1.64 分散剤溶液の粒度分布

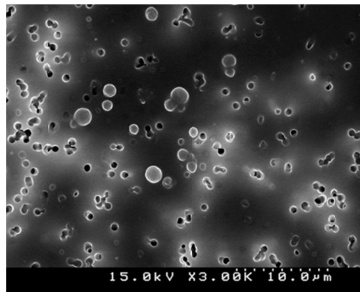


図 1.65 分散剤溶液の FE-SEM 観察結果(x3000)

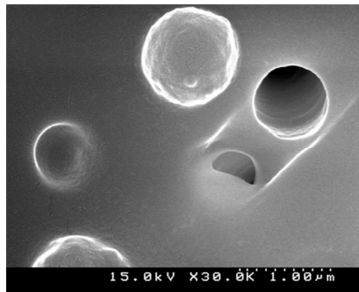


図 1.66 分散剤溶液の FE-SEM 観察結果(x30000)

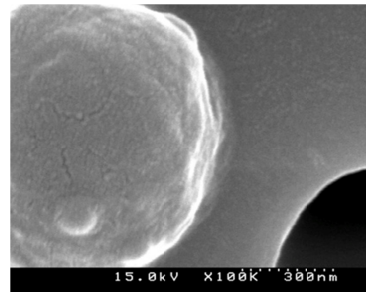


図 1.67 分散剤溶液の FE-SEM 観察結果(x100000)

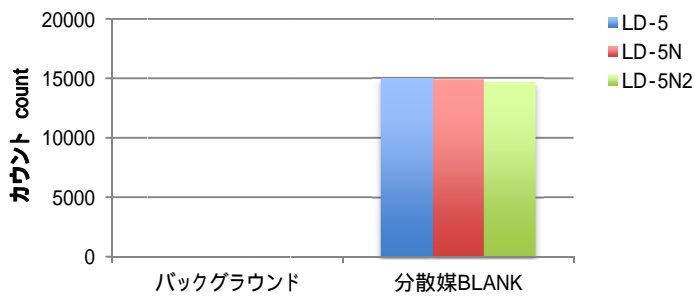


図 1.68 LD-5、LD-5N による分散剤溶液の計測値

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  $\text{TiO}_2$  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  $160000000 \text{ pt/m}^3$  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

1.65 及び 1.66、1.67 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  $100\text{nm}$  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 1.68 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  $100\sim 500\text{nm}$  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  $100\sim 500\text{nm}$  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。

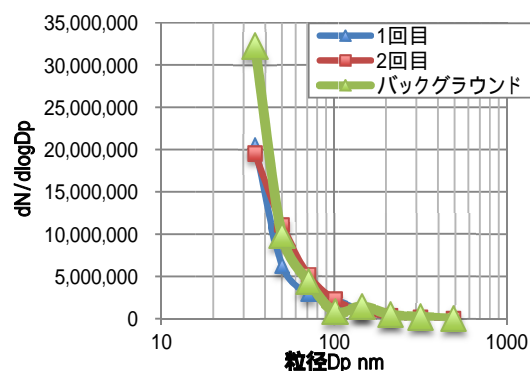


図 1.70 MWCNT,  $1.0 \times 10^{-6}\text{wt}\%$  の粒度分布

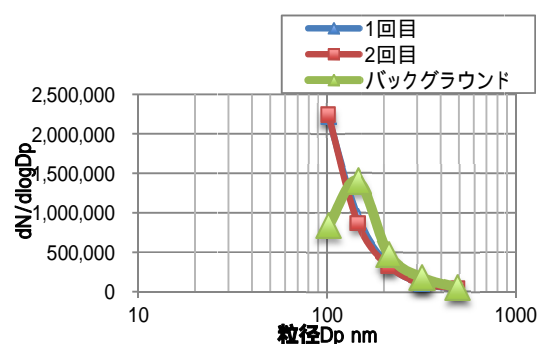


図 1.71 MWCNT,  $1.0 \times 10^{-6}\text{wt}\%$  の粒度分布 ( $100\sim 500\text{nm}$ )

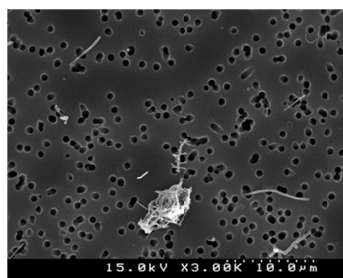


図 1.72 MWCNT,  $1.0 \times 10^{-6}\text{wt}\%$  の FE-SEM 観察結果(3000 倍)

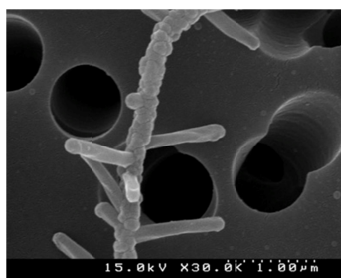


図 1.73 MWCNT,  $1.0 \times 10^{-6}\text{wt}\%$  の FE-SEM 観察結果(30000 倍)



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

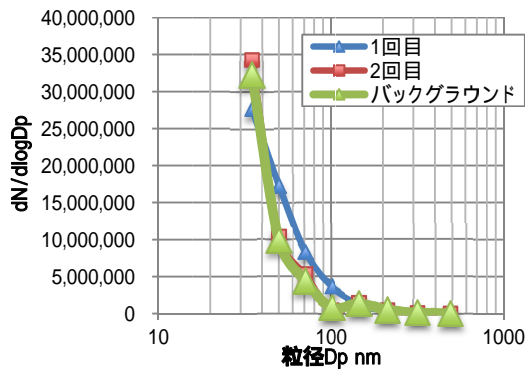


図 1.75 MWCNT,  $1.0 \times 10^{-8}$ wt%の粒度分布

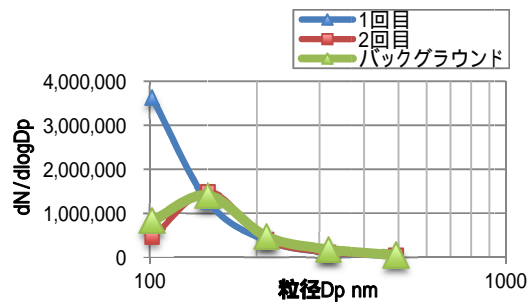


図 1.76 MWCNT,  $1.0 \times 10^{-8}$ wt%の  
粒度分布 (100~500nm)

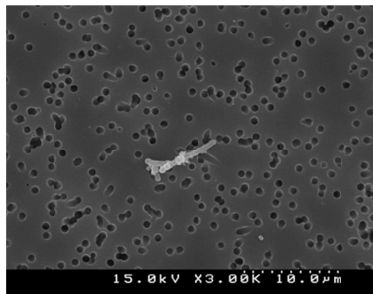


図 1.77 MWCNT,  
 $1.0 \times 10^{-8}$ wt%の FE-SEM  
観察結果(3000 倍)

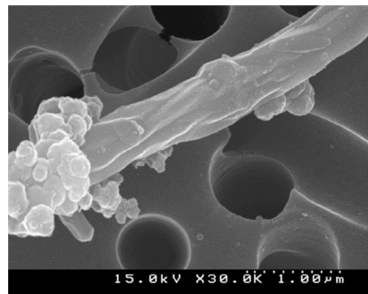


図 1.78 MWCNT,  
 $1.0 \times 10^{-8}$ wt%の FE-SEM  
観察結果(30000 倍)

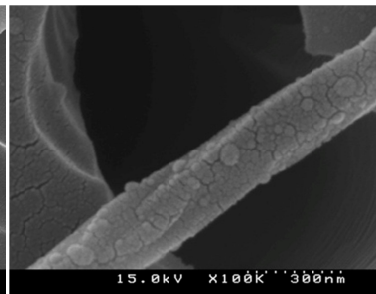


図 1.79 MWCNT,  
 $1.0 \times 10^{-8}$ wt%の FE-SEM  
観察結果(100000 倍)

図 1.70、1.71 及び図 1.75、1.76 より、 $1.0 \times 10^{-6}$ wt%、 $1.0 \times 10^{-8}$ 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<sup>2)3)</sup>。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 $\mu$ 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たり図 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、 $1.0 \times 10^{-8}$ wt%の低濃度になると、 $1.0 \times 10^{-6}$ 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。

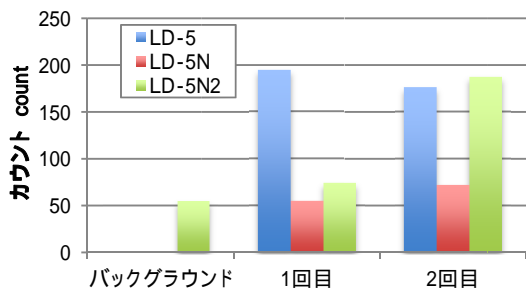


図 1.80 LD-5、LD-5N、LD-5N2 による計測値(MWCNT,  $1.0 \times 10^{-6}\text{wt}\%$ )

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

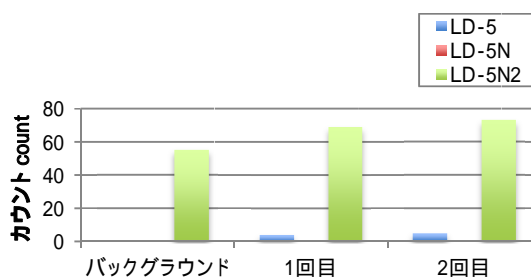


図 1.81 LD-5、LD-5N、LD-5N2 による計測値(MWCNT,  $1.0 \times 10^{-8}\text{wt}\%$ )

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ことが示唆される。

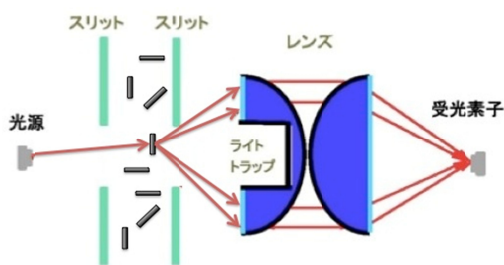


図 1.82 CNT と散乱光強度の関係 (スリットに平行な場合)

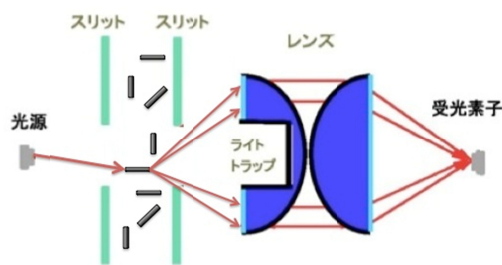


図 1.83 CNT と散乱光強度の関係 (スリットに垂直な場合)

図 1.80 より  $1.0 \times 10^{-6}\text{wt}\%$  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  $110 \sim 170\text{nm}$  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、 $1.0 \times 10^{-8}$ 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  $1.0 \times 10^{-6}$ 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  $0.08 \text{ mg/m}^3$  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、凝集体を含め、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  $0.08 \text{ mg/m}^3$  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。

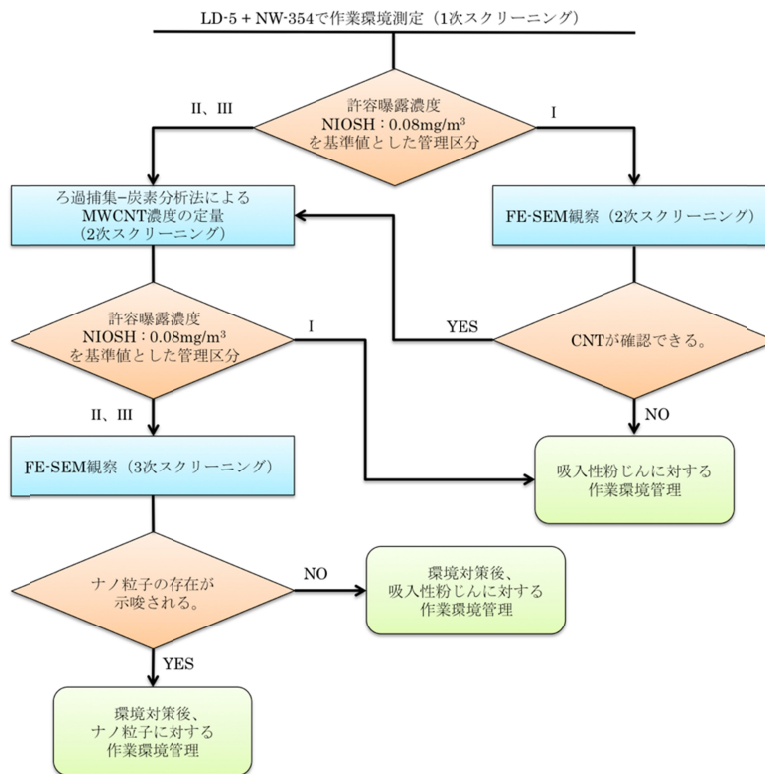


図 1.84 MWCNT 取扱い作業現場における作業環境管理フロー

## 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 (C<sub>60</sub>) の仕様を表 1.22 に示す。

表 1.22 C<sub>60</sub> の仕様<sup>3)</sup>

試料名	製造企業	粒径	純度
C <sub>60</sub>	(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 C<sub>60</sub> 実験条件

溶媒	エタノール
懸濁液濃度	1.0 × 10 <sup>-4</sup> wt%、1.0 × 10 <sup>-6</sup> 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  $1.0 \times 10^{-4}\text{wt}\%$  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  $1.0 \times 10^{-6}\text{wt}\%$  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。

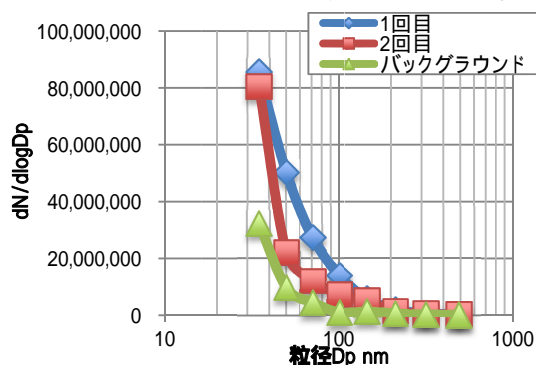


図 1.85 フラレーン  $1.0 \times 10^{-4}\text{wt}\%$  の粒度分布

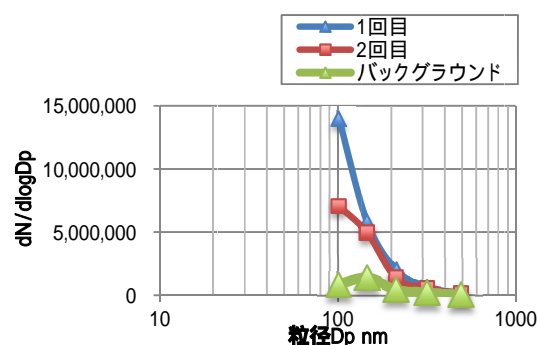


図 1.86 フラレーン  $1.0 \times 10^{-4}\text{wt}\%$  の粒度分布(100~500nm)

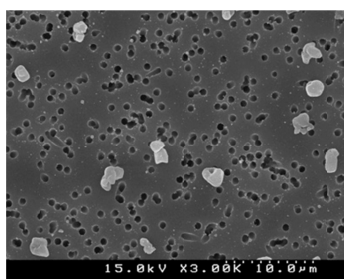


図 1.87 フラレーン  $1.0 \times 10^{-4}\text{wt}\%$  の FE-SEM 観察結果(3000 倍)

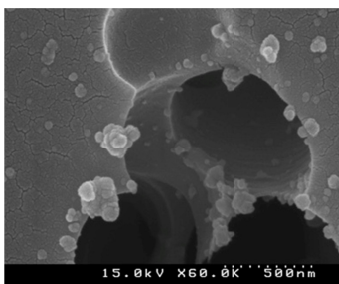


図 1.88 フラレーン  $1.0 \times 10^{-4}\text{wt}\%$  の FE-SEM 観察結果(60000 倍)

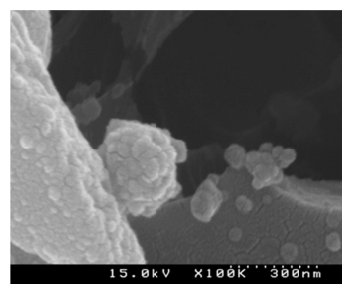


図 1.89 フラレーン  $1.0 \times 10^{-4}\text{wt}\%$  の FE-SEM 観察結果(100000 倍)

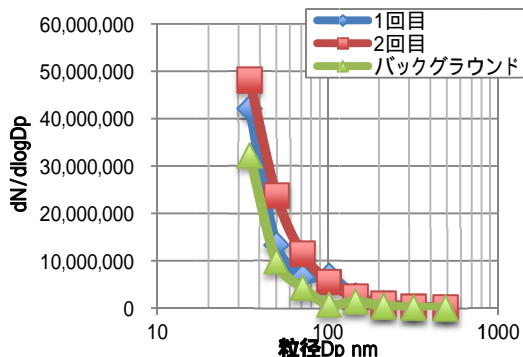


図 1.90 フラレーン  $1.0 \times 10^{-6}\text{wt}\%$  の粒度分布

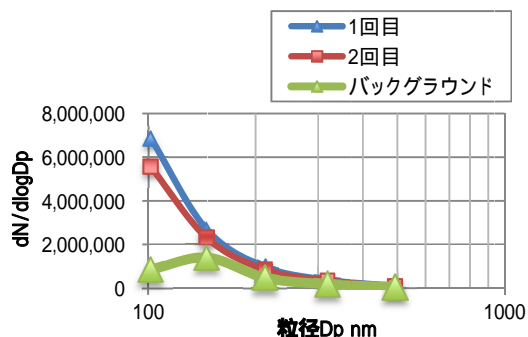


図 1.91 フラレーン  $1.0 \times 10^{-6}\text{wt}\%$  の粒度分布(100~500nm)

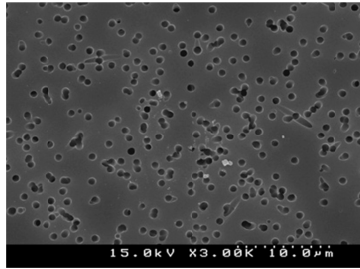


図 1.92 フラーレン  
1.0 × 10<sup>-6</sup>wt%の FE-SEM  
観察結果(3000 倍)

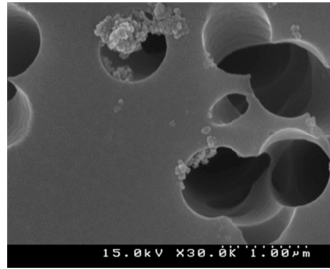


図 1.93 フラーレン  
1.0 × 10<sup>-6</sup>wt%の FE-SEM  
観察結果(30000 倍)

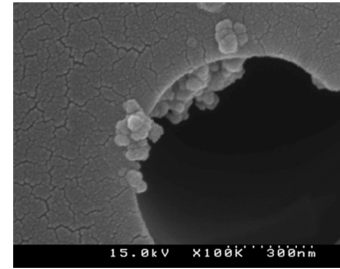


図 1.94 フラーレン  
1.0 × 10<sup>-6</sup>wt%の FE-SEM  
観察結果(100000 倍)

1.0 × 10<sup>-4</sup>wt%、1.0 × 10<sup>-6</sup>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<sup>-4</sup>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 μm 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<sup>-6</sup>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<sup>-4</sup>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<sup>-6</sup>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。

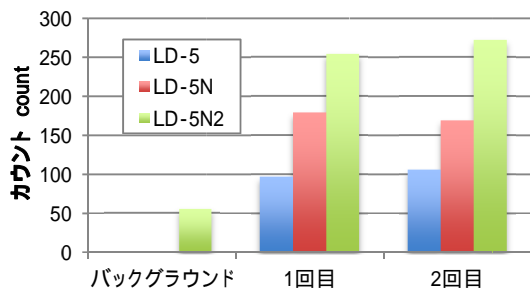


図 1.95 LD-5、LD-5N、LD-5N2 による計測値 (フラーレン, 1.0 × 10<sup>-4</sup>wt%)

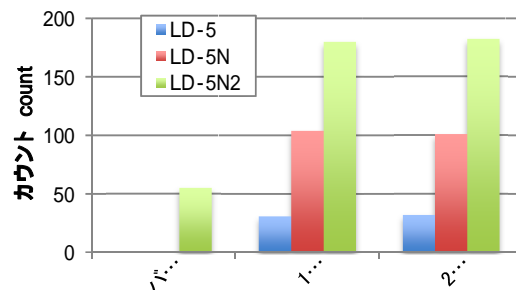


図 1.96 LD-5、LD-5N、LD-5N2 による計測値 (フラーレン, 1.0 × 10<sup>-6</sup>wt%)

表 1.24 LD-5N 及び LD-5N2 の感度比  
(フラレーン,  $1.0 \times 10^{-4}$ 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  
(フラレーン,  $1.0 \times 10^{-6}$ wt%)

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

$1.0 \times 10^{-4}$ wt%、 $1.0 \times 10^{-6}$ 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  $\mu$ m 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。 $1.0 \times 10^{-4}$ 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 フラレーンに対する作業環境管理フローの検討

フラレー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。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、現状のままフラレー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ー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、現状のままフラレー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ー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ー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、フラレー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  $0.39\text{mg}/\text{m}^3$  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、現状のままフラレー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、 $0.39\text{mg}/\text{m}^3$ 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。

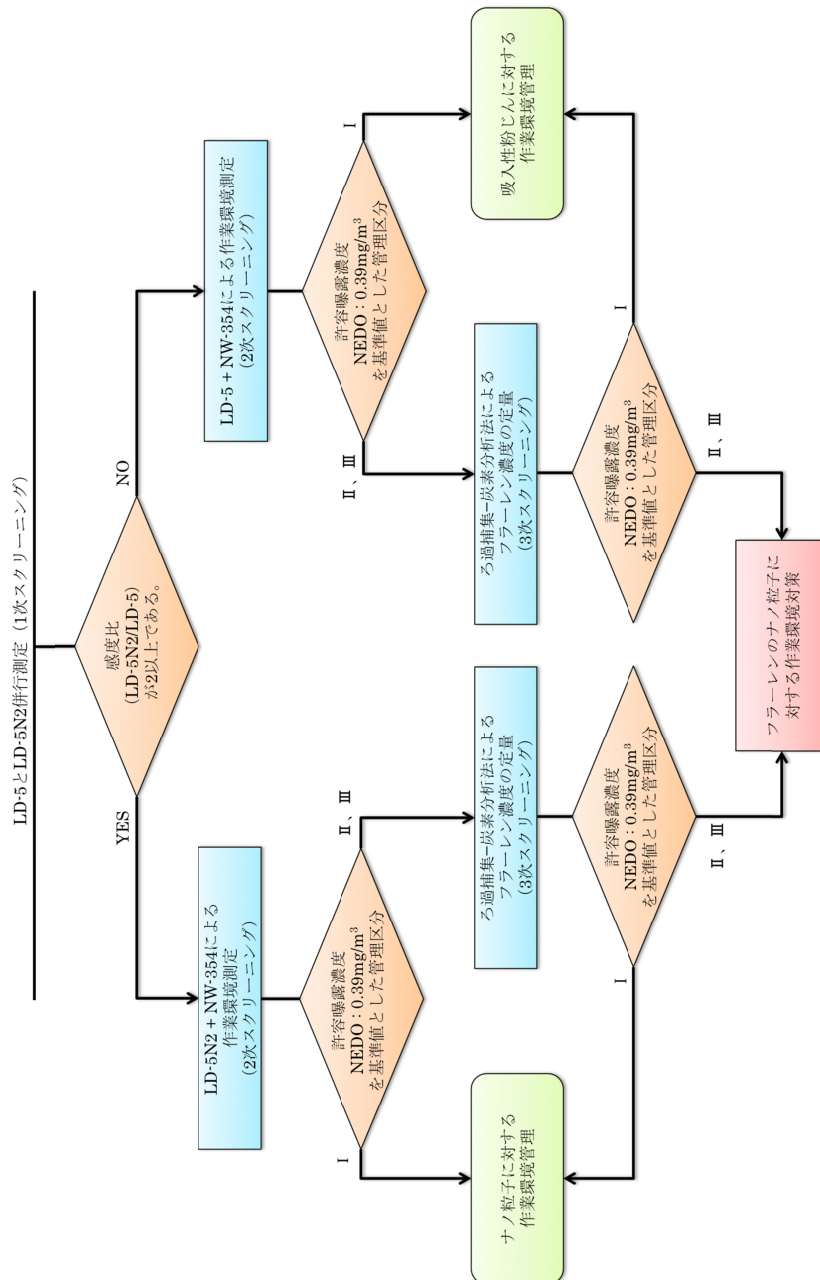


図 1.97 フラレン取扱い作業現場における作業環境管理フロー

## 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<sup>4)</sup>

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

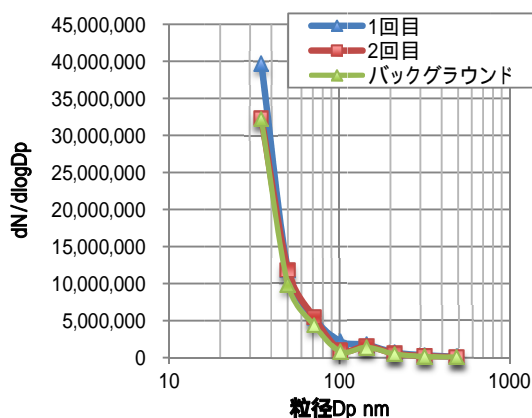


図 1.98 銀ナノ粒子  $1.0 \times 10^{-6}$ wt% の粒度分布

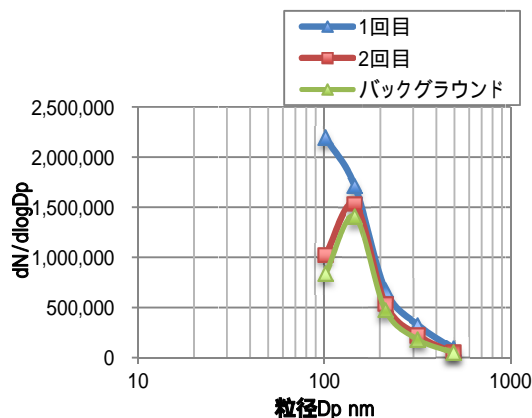


図 1.99 銀ナノ粒子  $1.0 \times 10^{-6}$ wt% の粒度分布 (100~500nm)

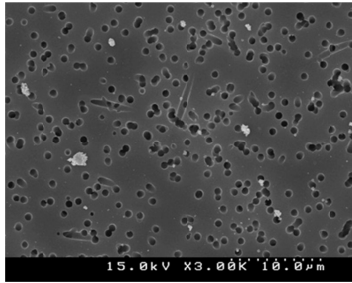


図 1.100 銀ナノ粒子の  
 $1.0 \times 10^{-6}$ wt%の FE-SEM  
観察結果(3000 倍)

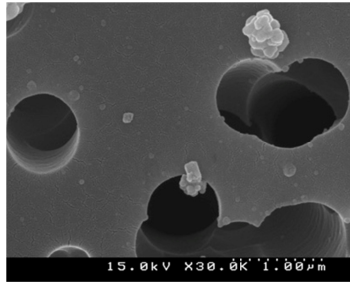


図 1.101 銀ナノ粒子の  
 $1.0 \times 10^{-6}$ wt% FE-SEM  
観察結果(30000 倍)

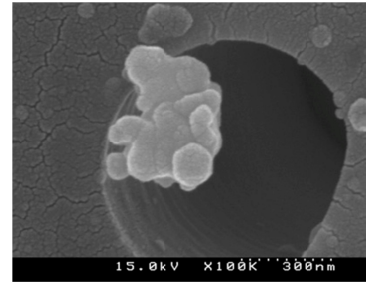


図 1.102 銀ナノ粒子の  
 $1.0 \times 10^{-6}$ wt% FE-SEM  
観察結果(100000 倍)

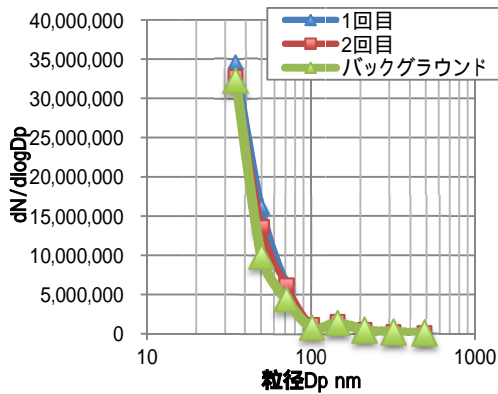


図 1.103 銀ナノ粒子  $1.0 \times 10^{-8}$ wt%  
の粒度分布

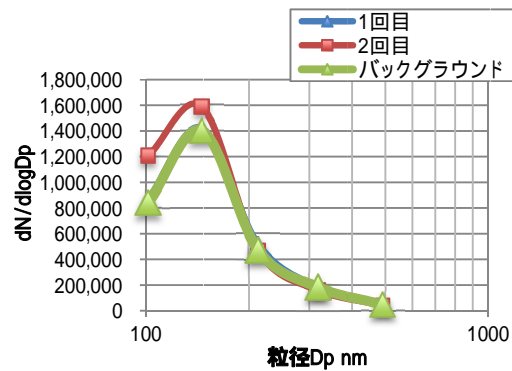


図 1.104 銀ナノ粒子  $1.0 \times 10^{-8}$ wt%の  
粒度分布 (100~500nm)

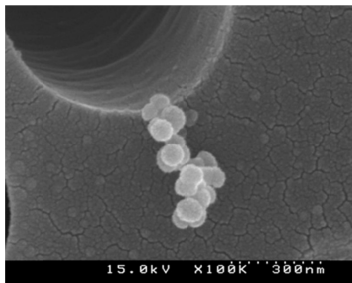


図 1.105 銀ナノ粒子の  
 $1.0 \times 10^{-8}$ wt%の FE-SEM  
観察結果(3000 倍)

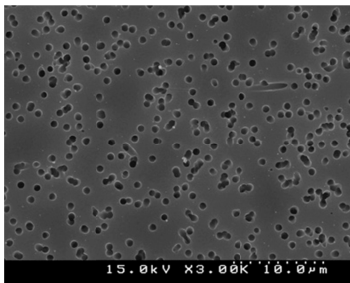


図 1.106 銀ナノ粒子の  
 $1.0 \times 10^{-8}$ wt%の FE-SEM  
観察結果(30000 倍)

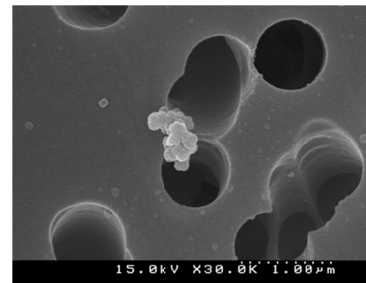


図 1.107 銀ナノ粒子の  
 $1.0 \times 10^{-8}$ wt%の FE-SEM  
観察結果(100000 倍)

$1.0 \times 10^{-6}$ wt%、 $1.0 \times 10^{-8}$ 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、 $1.0 \times 10^{-6}$ 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、 $1.0 \times 10^{-6}$ 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、電氣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<sup>4)</sup>。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  $1.0 \times 10^{-6}\text{wt}\%$  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 1.108 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。

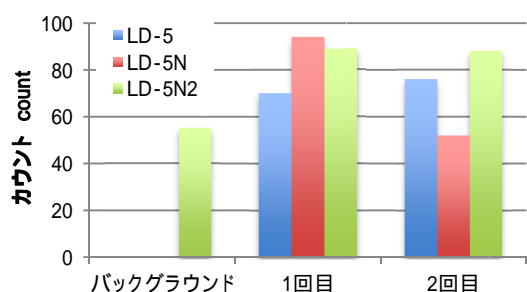


図 1.108 LD-5、LD-5N、LD-5N2 による計測値 (銀ナノ粒子  $1.0 \times 10^{-6}\text{wt}\%$ )

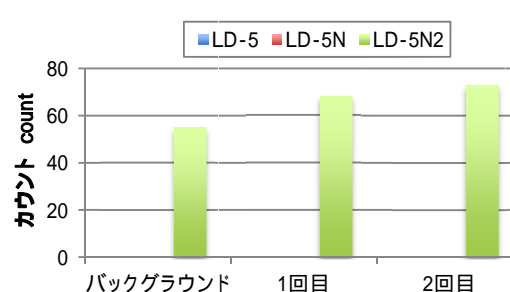


図 1.109 LD-5、LD-5N、LD-5N2 による計測値 (銀ナノ粒子  $1.0 \times 10^{-8}\text{wt}\%$ )

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 より、 $1.0 \times 10^{-6}\text{wt}\%$  の濃度における実験 1 回目では、LD-5N が一番高い値を示し、次いで LD-5N2 が高い値となったが、バックグラウンドを差し引くと、LD-5 の方が高い値となった。粒径 300nm 以上の凝集体が比較的多かったことから、理論通りの結果であると考えられる。WPS の個数濃度では検出されずに、相対濃度としては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物質質量であり、Ag の比重は 10.51 で、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ことが考えられる。

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 のみがかウントを示した。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。

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 1.108 及び図 1.109 より、銀ナノ粒子の濃度のことをふまえると濃度の低い方に良好な感度を持っている LD-5N2 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-5N2 と NW-354 で作業環境測定を行なう。作業環境測定から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。

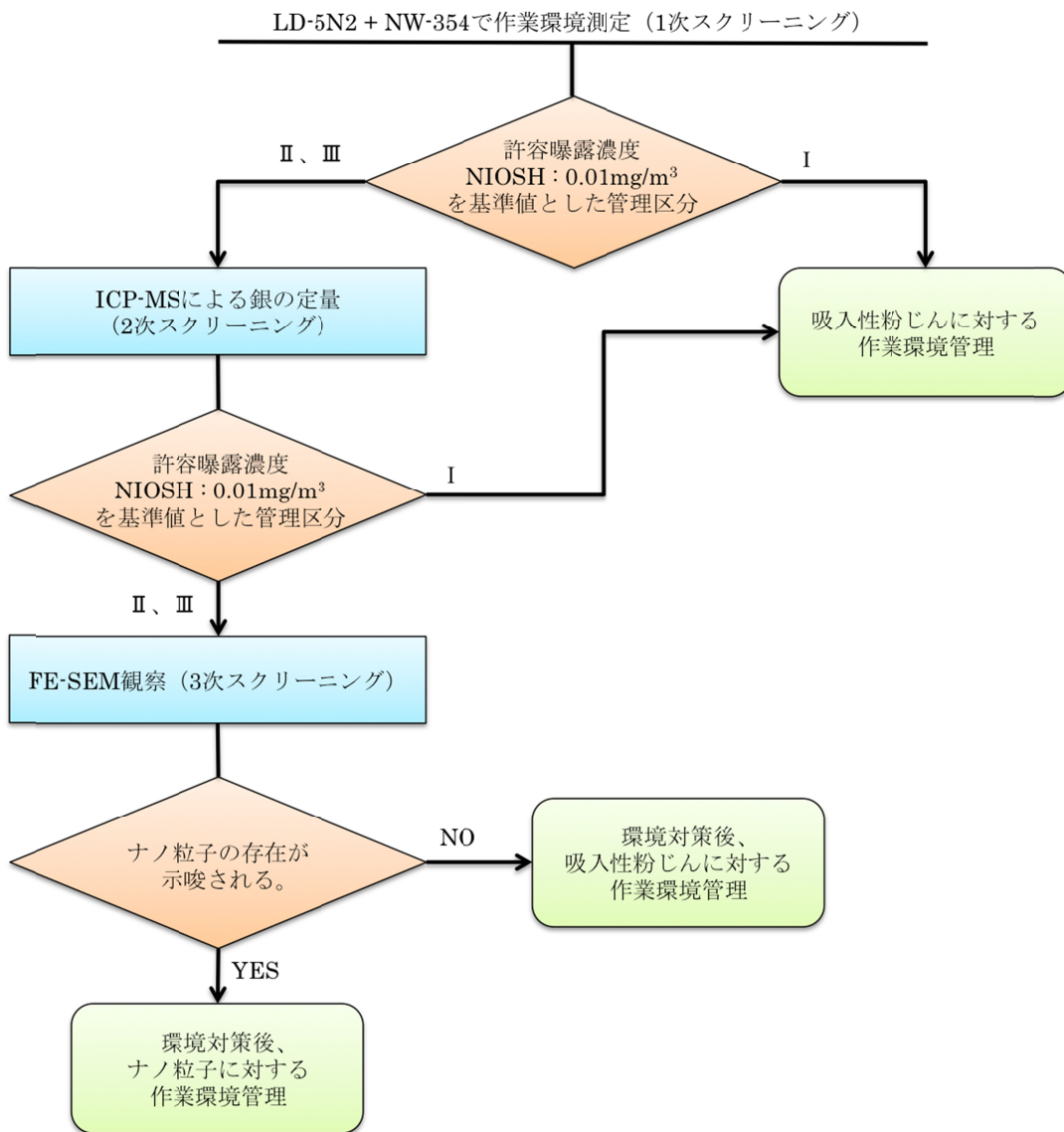


図 1.110 銀ナノ粒子取扱い作業現場における作業環境管理フロー

## 1.10 総括

デジタル粉じん計 LD-5、LD-5N 及び 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、各デジタル粉じん計は、その特性に応じた感度特性を示し、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  $\mu\text{m}$  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。

本研究により、デジタル粉じん計 LD-5N2 が開発できたことで、従来のもので高価で且つ現場測定用には不向きであったナノ材料対象測定器から解放され、本研究の大目的である「ナノ材料の簡易測定方法」が可能となった。今後、さらに現場適用試験を実施し、提案した作業環境管理フローの検証を行う事が必要と考える。さらに、メーカーと協力し、現在市販されているデジタル粉じん計 LD-5 より少し高く、ナノ材料対象測定器より遙かに安い 50 万程度の価格のデジタル粉じん計 LD-5N2 を市販出来る様にする事で、ナノ材料取扱い現場の作業環境管理が飛躍的に前進することが期待できると考える。

#### 参考文献

- 1) 中沢 広美/卒業論文 各種粉末光触媒の分解特性の比較に関する基礎的研究 /2001/P.19,51
- 2) 金岡千嘉男 他/研究報告 電気移動度、拡散法による気中微粒子の測定と分級/粉体工学会誌 1984 Vol.21 No.12/P.12
- 3) 研究評価委員会「ナノ粒子特性評価手法の研究開発」(事後評価)分科会議事録、2011.12.1/P.15
- 4) Steven J. Oldenburg, Ph.D.、銀ナノ粒子、  
<http://www.sigmaaldrich.com/japan/materialscience/nano-materials/silver-nanoparticles.html> (閲覧 2013/01/21 06:06)
- 5) 産業衛生学雑誌/許容濃度の勧告(2011 年度)/産衛誌 53 巻、2011/P.179