

製品中に含まれるMWCNTの 同定方法の検討

小野真理子

(独) 労働安全衛生総合研究所

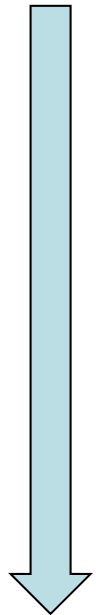
ナノマテリアルには 環境濃度測定法が必要である

- ナノマテリアル(サイズが100 nm以下の材料)は、同じ組成の大きな粒子に比べて毒性の高い可能性がある
- 発じん質量が小さいため、質量濃度以外の測定法が必要である
- 個数や表面積の測定が曝露を評価するために有効であると言われているが、共存する他の粒子と分けて測定するのは困難である

→化学分析(定量)や電子顕微鏡観察(定性)が必須

ナノマテリアルに曝露する可能性のある労働環境とは？

上流



下流

- ナノマテリアルの合成・製品の袋詰め・合成装置のメンテナンス
- ナノマテリアルの取り扱い
 - 樹脂や塗料の合成(釜への投入)
 - 糸や紙の製造(分散液への混合、浸漬・乾燥作業)
- ナノマテリアル含有製品から二次製品を製造
 - 塗膜を作る・塗膜を削る
 - 布を織る・紙を切る

下流ユーザーでは取扱量が減るが、安全性に関する情報量も少ない。下流ユーザーでの曝露評価をどうするか？

3

本研究の目的

- 作業場で使用する原料に、樹脂や紙その他の有機物がMWCNTと混在する場合には、有機物が炭素測定結果を妨害する
- 妨害物質が多い環境で、MWCNTの有無の確認とある程度の定量を可能にする

検討方法

例として、作業環境中に浮遊するMWCNTを含有する
ポリエステル繊維の定量方法を検討する

共存する粒子

MWCNT含有ポリエステル繊維粒子

ポリエステル繊維粒子

一般大気粒子

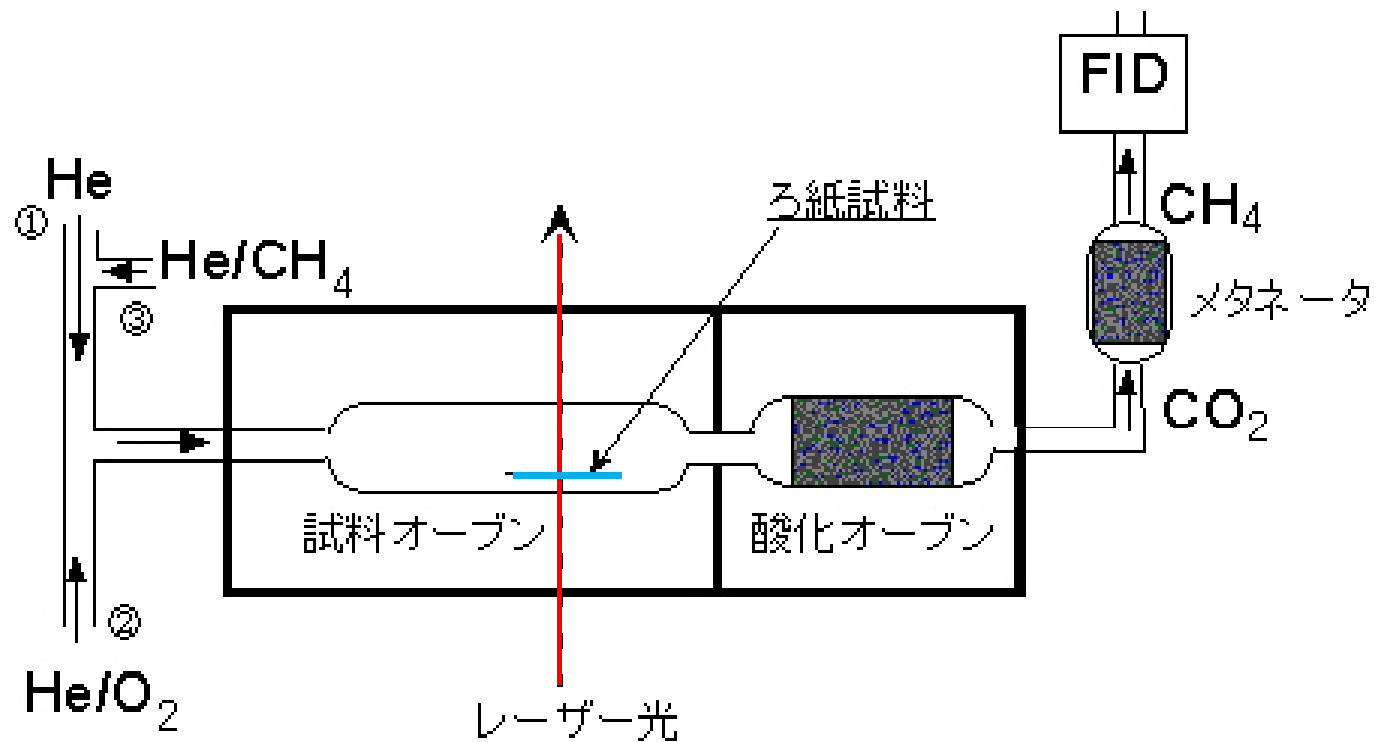
} 分別可能か？

本研究では、炭素分析の際の温度設定を変化させることで、
樹脂とMWCNTとを分離して定量する方法を検討した

炭素の測定法

カーボンエアロゾルモニター：構成

Sunset Laboratory社



測定条件 (IMPROVEプロトコル)

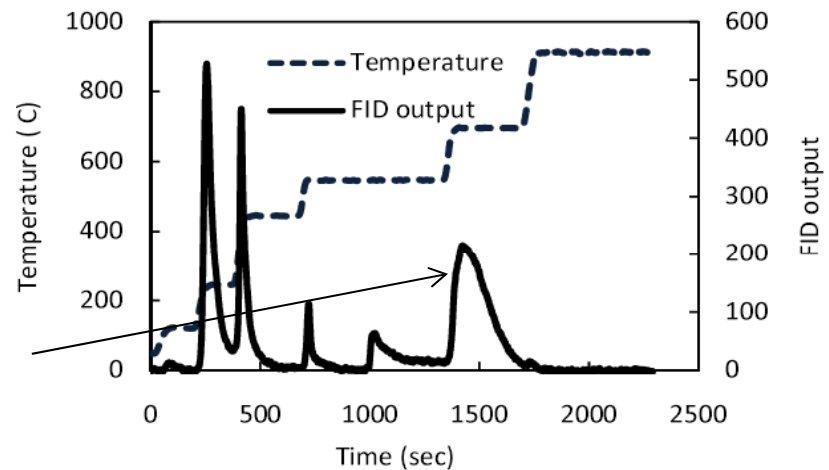
	時間 (秒)	温度 (°C)	雰囲気ガス	
	OC1	180	120	He
	OC2	180	250	He
	OC3	300	450	He
バインダー	OC4	300	550	He
ポリエステル →	EC1	360	550	He/5% O ₂
	EC2	360 - 600	600 or 700	He/5% O ₂
MWCNT	EC3	600	920	He/5% O ₂

元素状炭素をより詳細に検討できる

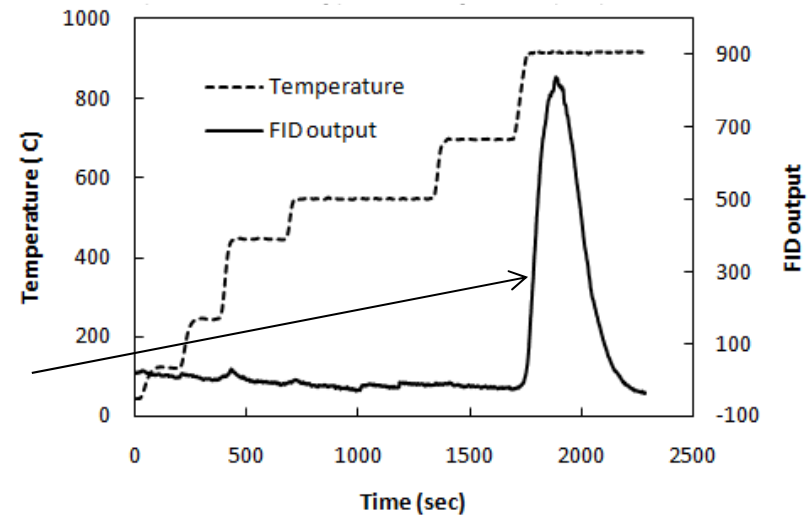
炭素分析によるWCNT測定の背景

MWCNTは高温で燃焼する
→大気中のグラファイト炭素と
分離できる

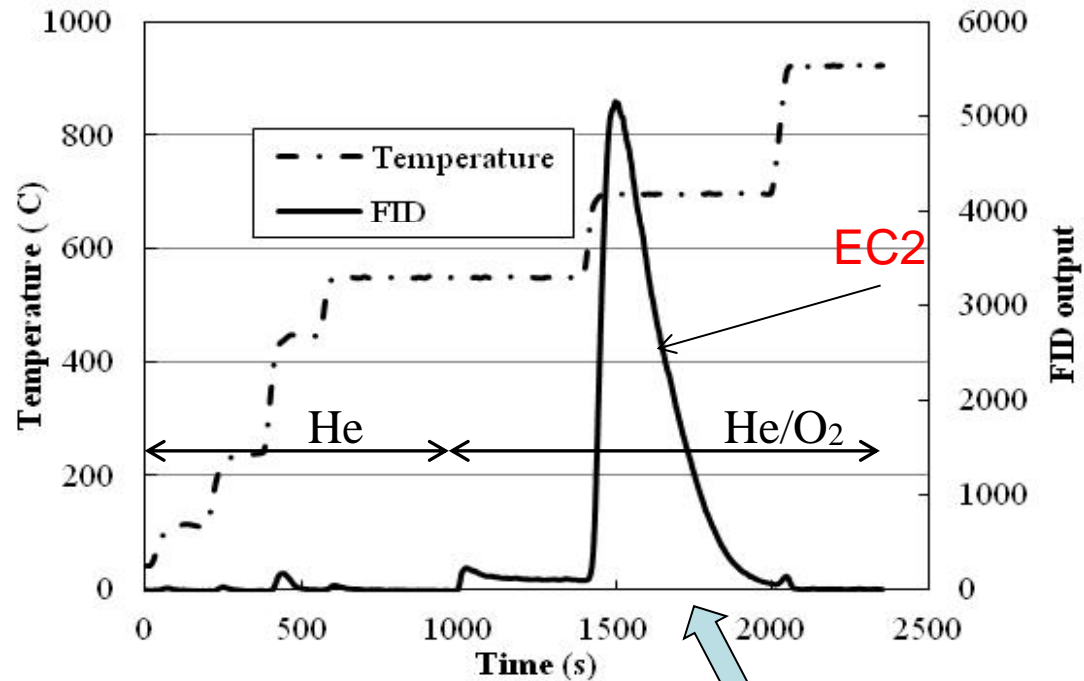
大気中のグラファイト炭素



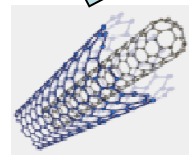
径が太いMWCNT



対象のポリエステル繊維に添加されたMWCNT 条件：EC2の燃焼温度700°C

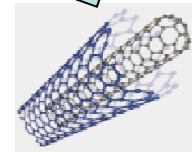
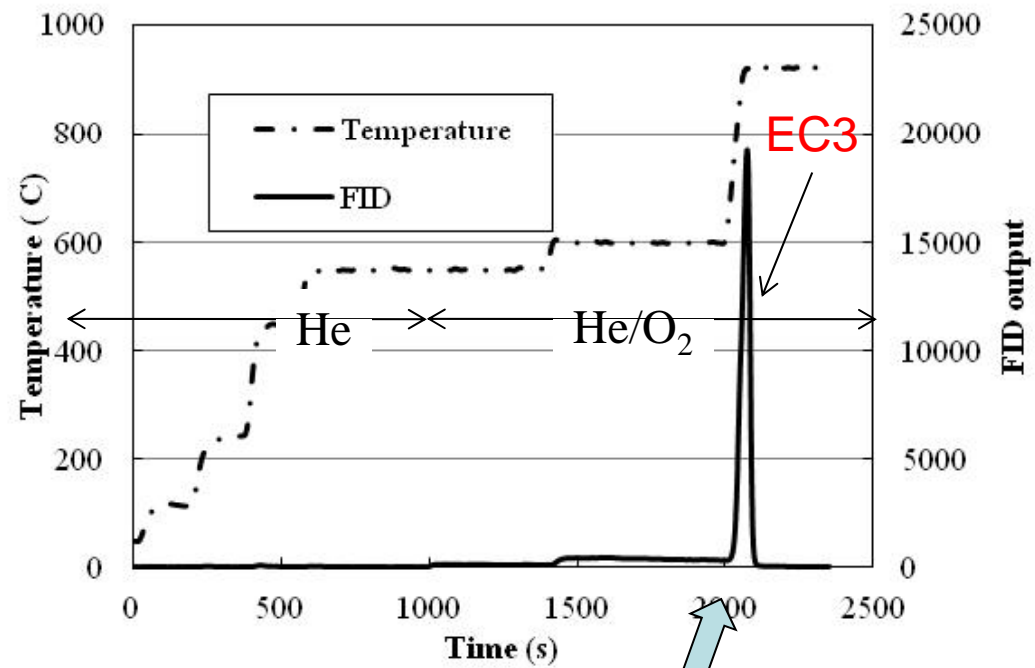


MWCNTは700°Cで燃焼してしまう
→大気中のバックグラウンド炭素との分離が困難



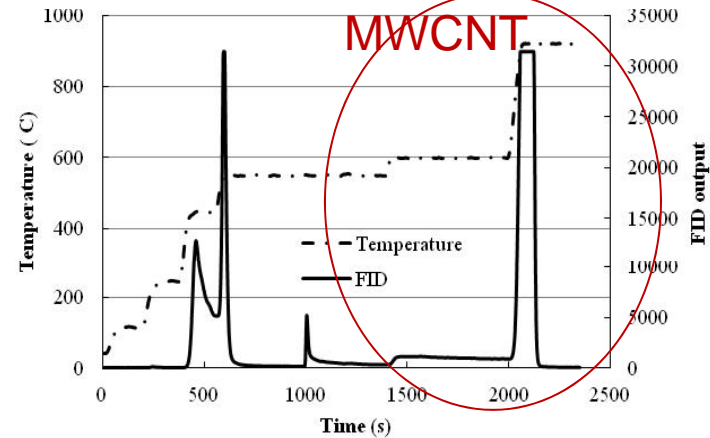
今回のポリエステル繊維に添加されたMWCNT

条件: EC2の燃焼温度600°C



樹脂中のMWCNTの燃焼パターン

ポリエステル繊維染色用MWCNT溶液



ポリエステルからも僅かに
EC3が検出される

ポリエステル繊維

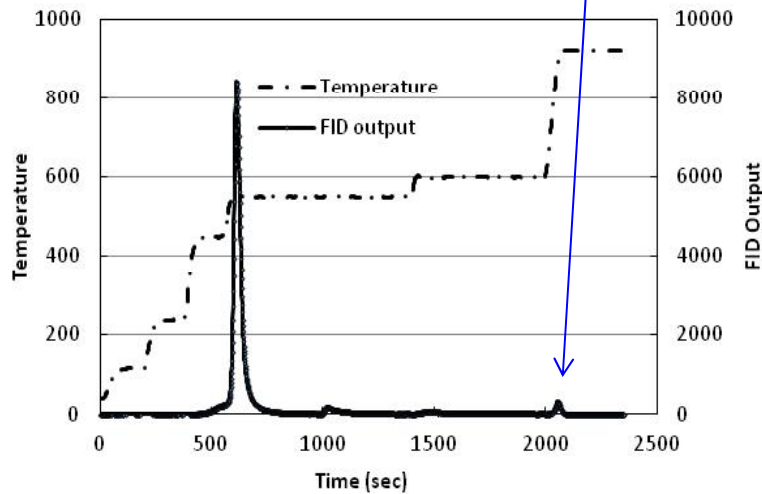
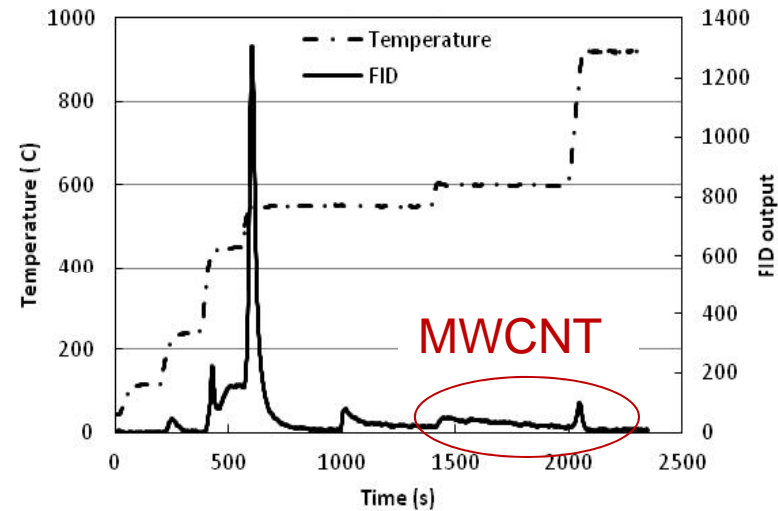
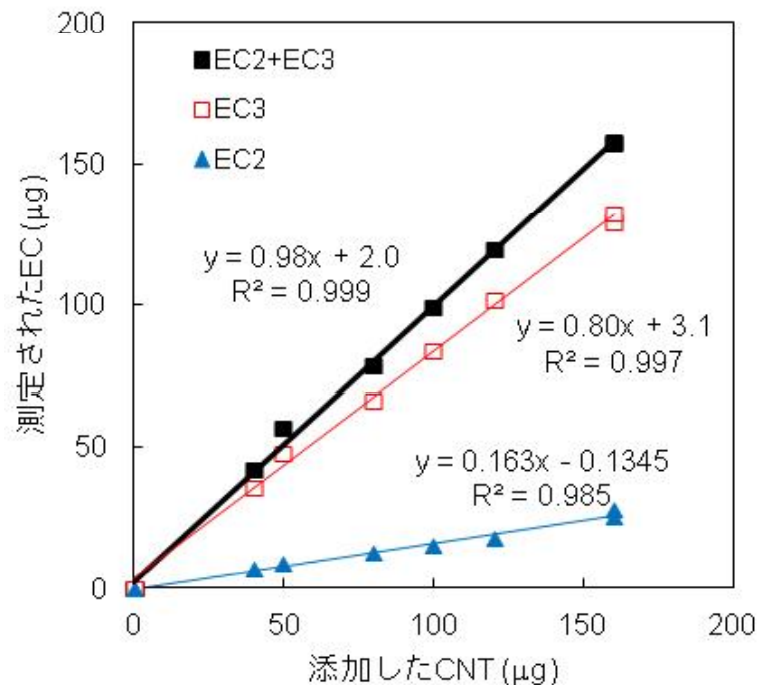
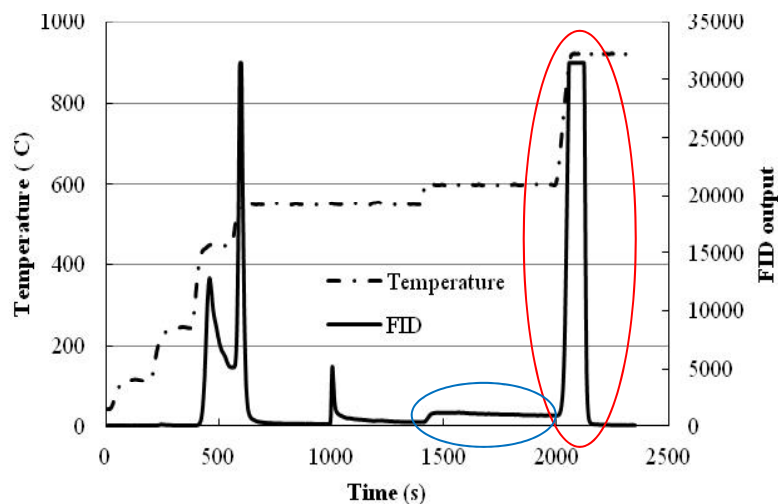


図5 ポリエステル7mm

MWCNT含有ポリエステル繊維



MWCNTの定量性

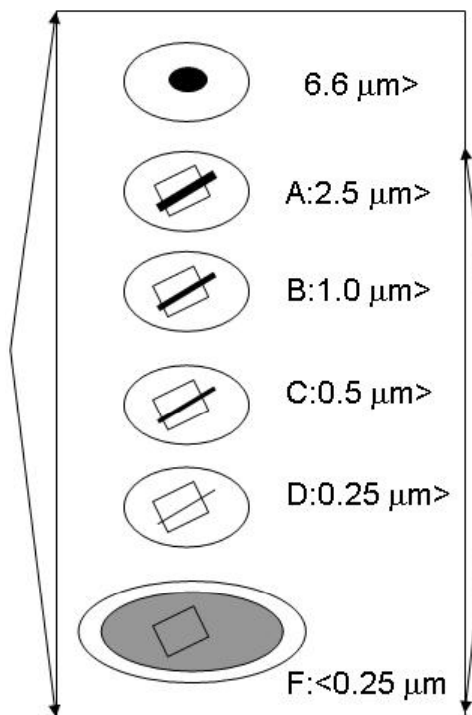
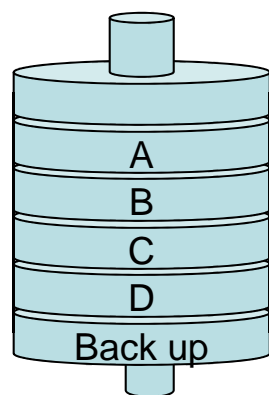


MWCNT分散液を滴下した
石英ろ紙を分析して検量線を作成

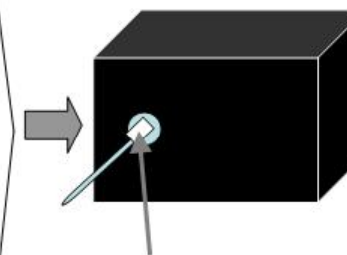
滴下したCNTとECの測定値は直線性を示した
☆EC3をMWCNTとみなす

現場での粒子の捕集と分析

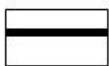
シウタスカスケードインパクター
で粒径別に捕集する



炭素モニターで、
高温で燃焼する炭
素(EC3)の測定



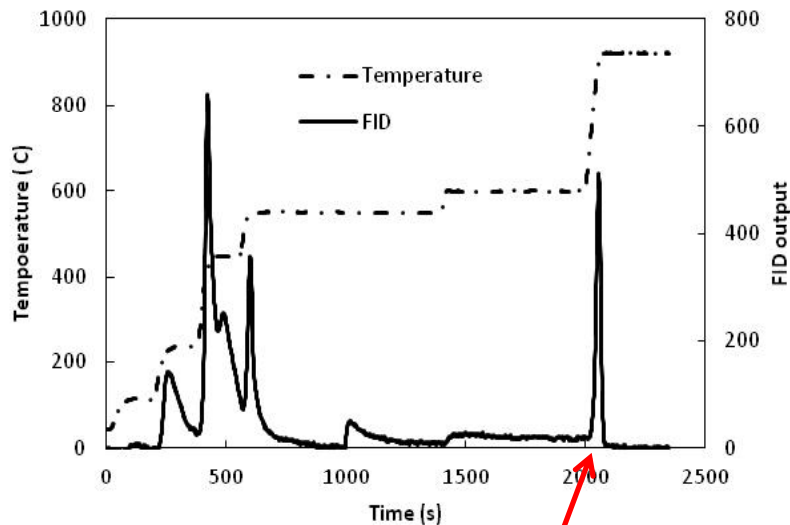
Punched sample

Punched sample of A-D  15mm x 10 mm
75% of original mass

Punched sample of F  15mm x 10 mm
20% of original mass

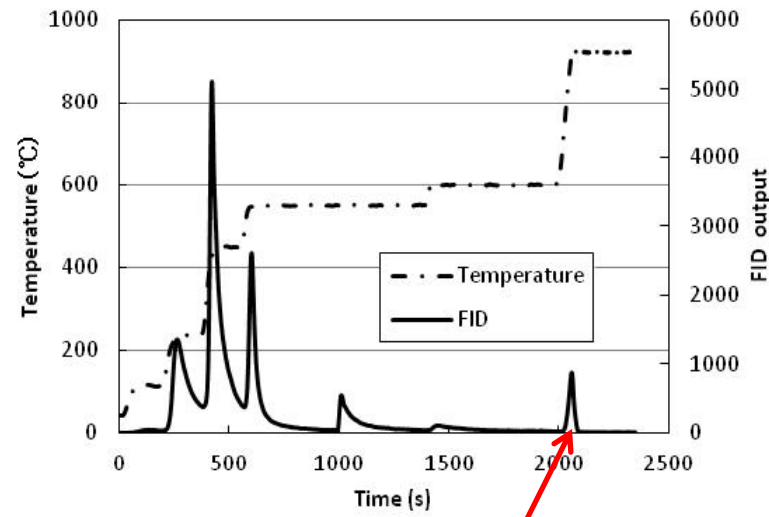
現場の粒子の燃焼パターン

MWCNT存在の判断は難しい→電子顕微鏡観察は必須



MWCNTとポリエステル混合物のピーク

織機の製織部から0.3 m離れた地点で採取した2.5 μ m以上の粒子



MWCNTとポリエステルの混合物のピーク

織機の後側、糸に張力の掛かる場所の拭き取り試料

シウタスインパクター全段に含まれる EC3の濃度 (ポリエステルの誤差分を含む)

- EC3濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
 - バックグラウンド(夜間) 1.2
 - バックグラウンド(昼間) 2.7
 - 織機周囲
(2 m程度離れた位置) 4.4-4.6
 - 織機製織部の近く 5.4 (μm 粒子に多い)

まとめ

- IMPROVE法で測定した炭素成分のEC3に注目することで、製品中のMWCNTを測定できる
- ポリエステル成分との分離が難しいが、電子顕微鏡観察を組み合わせることで、粒子の状態を把握すれば、ある程度の定量は可能である
- 課題：環境と製品ごとに測定法を検討する必要がある