

ナノ粒子酸化チタンの測定手法検討結果 (表面コーティングチタンの分析法追加検討)

1. はじめに

気中酸化チタン濃度の測定・分析方法については、厚生労働省平成20年度「化学物質等による労働者の健康障害防止に係るリスク評価」事業における本測定手法検討分科会において、検討・開発されたものがある（別紙2）。当時開発された方法は、総粉じん中の酸化チタン（アナターゼ型・ルチル型）を対象としており、今年度のばく露実態調査の対象となっているナノ粒子酸化チタンは当時、捕集方法等が確立していなかったことから、対象とはしていなかった。さらに、今年度のばく露実態調査を実施していく際に、ナノ粒子酸化チタンには表面処理されたものが多く、それらの一部は硫酸には溶けないとの情報を得た。そのため、従来の方法（平成20年度開発）では、表面処理された一部のナノ粒子酸化チタンを分析できない可能性がでてきたことから、従来の方法での分析の可否及び新たな分析法の検討を行った。

2. 従来の分析法の概略

平成20年度に検討・開発された測定・分析方法の概略は以下のとおりである。（詳細は「別紙2 酸化チタン（アナターゼ型・ルチル型）標準測定分析法」を参照。）

- ・ 気中酸化チタンをオープンフェイスホルダーを用いてメンブランフィルター（37mmφ・AAWP03700・日本ミリポア㈱）に捕集し、超純水 3mL・硝酸 1mL・硫酸 3mL を加え、260℃ホットプレート上で1時間加熱して、溶解。冷却後、超純水で 50mL に定容し、黒鉛炉原子吸光法にて分析。

定量下限：気中濃度 0.001mg/m³（採気量 960L 2.0L/分×480分の場合）
絶対量 0.0007mg

3. 従来の方法での分析の可否

メーカーより提供された下記の表面処理されたナノ粒子酸化チタンを1mg及び10mgを秤取り、メンブランフィルターと併せて従来の方法で溶解した。

- ① シリコンコート酸化チタン（酸化チタン含有率：92.54%）
- ② ステアリン酸アルミコート酸化チタン（酸化チタン含有率：81.7%）

その結果、シリコンコート酸化チタンは硫酸表面に浮いてしまい、熱硫酸による処理ができず、溶け残ってしまった。ステアリン酸アルミコートのものは表面に浮くことなく、溶解した。このことから、シリコンコート酸化チタンのような一部のナノ粒子酸化チタンは従来の方法では分析できず、新たな方法を検討する必要性が出てきた。

4. 新たな分析法の検討

新たな分析方法として、メーカーによる品質分析の方法を参考にしたところ、試料を500℃で数時間加熱処理後、硫酸により溶解していた。しかし、今年度のばく露実態調査ではすでにメンブランフィルターにより捕集済みであり、これを高温で加熱するとメンブランフィルターが激しく燃焼し、捕集された酸化チタンが飛散することによって誤差を生ずる可能性が考えられた。また、シリコンを溶解する脂肪族系の有機溶剤により、表面処理を事前に除去する方法も検討したが、有機溶剤が硫酸と混合せず、処理を進めることができなかった。

そのため、その他の方法として、界面活性剤を用いて試料を硫酸中に分散させ、処理する方法を考えた。

5. 界面活性剤を用いた方法の検討

メーカーより提供された2種の表面処理されたナノ粒子酸化チタンを1mg及び10mgを秤取り、メンブランフィルターと併せて、以下の界面活性剤を用いて、図1に示したフローチャートにより溶解が可能かどうか確認した。

・ 使用した界面活性剤

ポリオキシエチレン(10) オクチルフェニルエーテル(トリトン X-100)

和光純薬工業(株)化学用 (PRTR 法含量表示 99%)

- ・ 生化学分析等でよく用いられる
- ・ 分解温度 200℃以上、引火点約 270℃

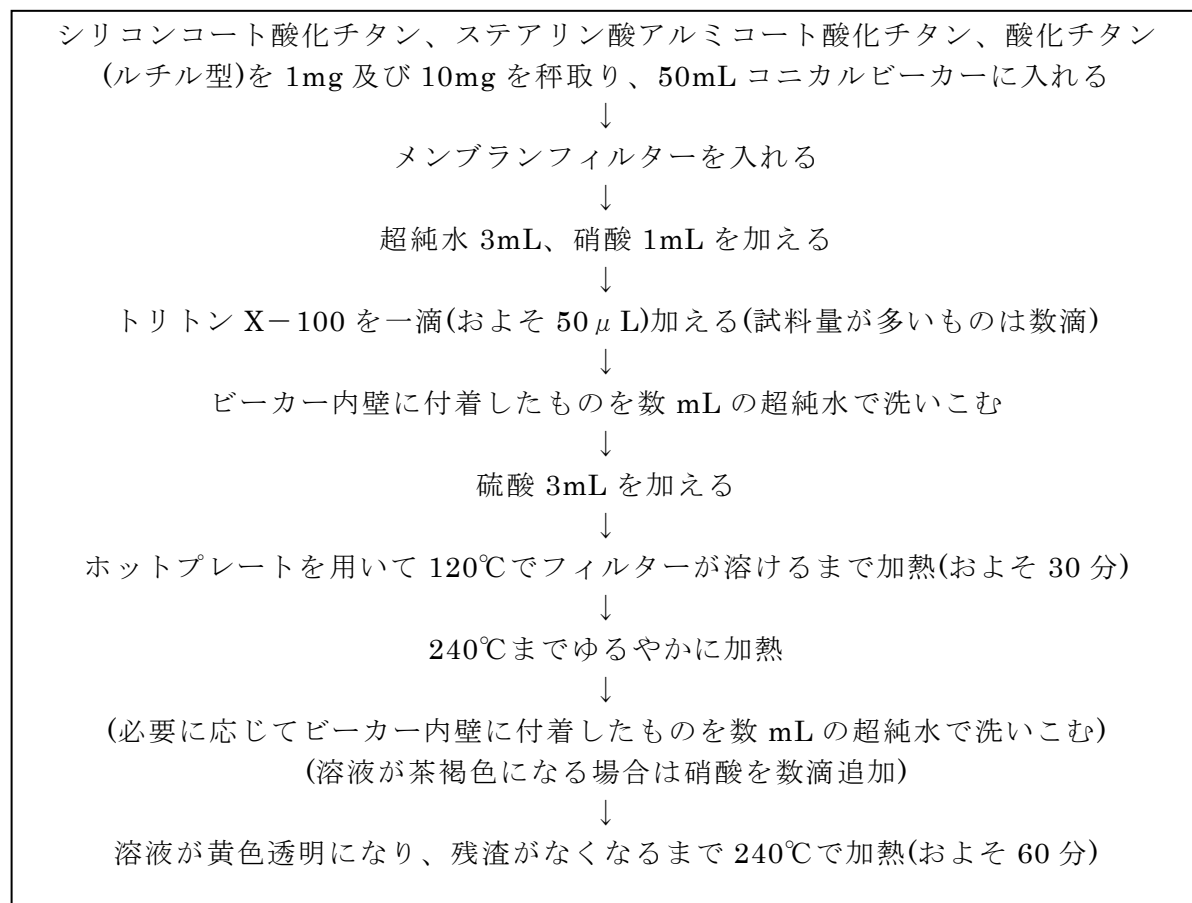


図1 界面活性剤を用いた分析方法

その結果、シリコンコート酸化チタンは硫酸中に分散し、硫酸表面に浮くことはなかった。同様にステアリン酸アルミコート、酸化チタン（ルチル型）も分散した。そして、その状態で加熱したところ、目視では、全ての試料が溶解した。

6. 界面活性剤を用いた場合の回収率

5.の検討において、界面活性剤を用いた場合、目視において試料が全て溶解したことから、黒鉛炉原子吸光光度法にて溶解試料液を分析し、その回収率を求めた。分析条件は平成20年度に検討・開発された測定・分析方法と同様とした。(別紙 酸化チタン(アナターゼ型・ルチル型)標準測定分析法 参照) その結果を表1に示す。

表 1 界面活性剤を用いた場合の回収率

試料 種別	添加 試料量 (mg)	回収率 (%)			RSD (%)
		平均		偏差	
シリコンコーティング 酸化チタン (含有率：92.54%, n=3)	1	102.8	±	3.06	3.0
	10	105.1	±	1.23	1.2
ステアリン酸コーティング 酸化チタン (含有率：81.7%, n=3)	1	98.8	±	3.57	3.6
	10	102.8	±	2.46	2.4
酸化チタン (ルチル型) (含有率：99.9%, n=1)	1	101.6			—
	10	99.5			—

このことより、界面活性剤を用いることにより、ほぼ全てのシリコンコート酸化チタンは硫酸中に分散し、溶解したことが確認できた。また、同様にステアリン酸アルミコート、酸化チタン（ルチル型）も全て溶解したことが確認できた。

7. 界面活性剤を用いた場合のブランク値

検討に用いた界面活性剤は 200℃以上で分解する性質を有しており、今回の加熱温度（240℃）では、ほぼ分解していると予想される。しかし、一部の界面活性剤が残留し、ブランク値を高くする可能性が考えられたことから、フィルターのみで溶解させた場合のブランク値を確認した。その結果を表 2 に示す。

表 2 界面活性剤を用いた場合のブランク値

試料 種別	酸化チタン量 (mg)
ブランク (フィルターのみ, n=2)	0.0007 未満 (定量下限未満)

以上のように、ブランク値は定量下限未満となっており、界面活性剤によるブランクへの影響はないと考えられた。

8. まとめ

本検討の結果、今回検討した界面活性剤を用いた方法により、表面処理されたナノ粒子酸化チタン（シリコンコート及びステアリン酸アルミコート）の溶解が可能となった。また、同様の方法にて、表面処理されていない酸化チタン（ルチル型）の溶解も可能であることが確認できた。

以上の検討結果をナノ粒子酸化チタンの標準測定分析法として別紙1にまとめた。

なお、検量線の直線性、定量下限値、試料の保存性等については、平成20年度に検討・開発された測定・分析方法（別紙2）と変わらないと考えられたので、その結果を流用することとした。また、今年度のナノ粒子酸化チタンのばく露実態調査においては、今回検討した界面活性剤を用いた方法で分析を実施することとした。

9. 検討機関

中央労働災害防止協会 労働衛生調査分析センター

別紙 1

ナノ粒子酸化チタン標準測定分析法(表面コーティングあり)

構造式:TiO ₂		CASNo.: 13463-67-7	
許容濃度等: 日本産業衛生学会: 未設定 ACGIH TLV: 10mg/m ³		物性等 分子量: 79.9 比重: 3.9~4.3 沸点: 2500~3000℃ 融点: 1855℃	
別名 二酸化チタン			
サンプリング		分析	
サンプラー : PM4.0として捕集する ろ紙: 37mmφメンブランフィルター (AAWP03700・日本ミリポア(株)) サンプリング流量: 2.0L/min サンプリング時間: 2.0L/min 10min以上 採気量: 20L以上 保存性: 溶解後14日間程度まで常温で変化がない事を確認 ブランク: 検出せず		・分析方法: 黒鉛炉原子吸光法 ・溶解: 試料を採取したメンブランフィルターに超純水 3mL と硝酸 1mL を加え、界面活性剤(トリトン X-100)を一滴加えて軽く攪拌した後、硫酸 3mL を加え、120℃ホットプレート上でメンブランフィルターが溶けるまで加熱。その後、240℃までゆるやかに加熱後、溶液が黄色透明になるまで加熱。冷却後、超純水で 50ml に定容。チタンとして定量。 ・機器: HITACHI Z-5010 HITACHI チタン中空陰極管 パイロチューブ A ・測定条件 測定波長 364.3nm 試料注入量 10μL 乾燥温度 1 70-110℃ 25 秒 乾燥温度 2 110-310℃ 25 秒 灰化温度 1000℃ 15 秒 原子化温度 2800℃ 5 秒 ・検量線: チタン標準液(1000ppm・原子吸光分析用)を 3%硫酸溶液で希釈 0.000 μg/mL、0.025 μg/mL 0.050 μg/mL、0.100 μg/mL 0.150 μg/mL、0.200 μg/mL 0.300 μg/mL、0.400 μg/mL ・定量法: 絶対検量線	
精度			
回収率 シリコンコート酸化チタン 添加量 1mg の場合 102.8% 10mg 105.1% ステアリン酸アルミコート酸化チタン 添加量 1mg の場合 98.8% 10mg 102.8% 酸化チタン(ルチル型) 添加量 1mg の場合 101.6% 10mg 99.5% 定量下限(10σ) 0.0007mg (溶解液中の酸化チタン絶対量として) 0.054mg/m ³ (酸化チタンとして、採気量 20L・溶解液量 50mL の場合) 0.001mg/m ³ (酸化チタンとして、採気量 960L・溶解液量 50mL の場合)			
適用 本法はシリコンコート酸化チタン、ステアリン酸アルミコート酸化チタン、酸化チタン(ルチル型)について、確認したものである。			
妨害			

構造式:TiO ₂		CASNo.: 13463-67-7	
許容濃度等: 日本産業衛生学会: 未設定 ACGIH TLV: 10mg/m ³		物性等 分子量: 79.9 比重: 3.9～4.3 沸点: 2500～3000℃ 融点: 1855℃	
別名 二酸化チタン			
サンプリング		分析	
サンプラー: 総粉じんとして捕集 ろ紙: 37mmφメンブランフィルター (AAWP03700・日本ミリポア(株)) サンプリング流量: 2.0L/min サンプリング時間: 2.0L/min 10min以上 採気量: 20L以上 保存性: 溶解後14日間程度まで常温で変化がない事を確認 ブランク: 検出せず		・分析方法: 黒鉛炉原子吸光法 ・溶解: 試料を採取したメンブランフィルターに超純水 3mL・硝酸 1mL・硫酸 3mLを加え、260℃ホットプレート上で1時間加熱。冷却後、超純水で 50mlに定容。 チタンとして定量 ・機器: HITACHI Z-5010 HITACHI チタン中空陰極管 パイロチューブA ・測定条件 測定波長 364.3nm 試料注入量 10μL 乾燥温度1 70-110℃ 25秒 乾燥温度2 110-310℃ 25秒 灰化温度 1000℃ 15秒 原子化温度 2800℃ 5秒 ・検量線: チタン標準液(1000ppm・原子吸光分析用)を3%硫酸溶液で希釈 0.000μg/mL、0.025μg/mL 0.050μg/mL、0.100μg/mL 0.150μg/mL、0.200μg/mL 0.300μg/mL、0.400μg/mL ・定量法: 絶対検量線	
精度			
回収率 アナターゼ型 添加量 0.117μgの場合 95.9% 1.010μg 95.4% 10.006μg 99.8% ルチル型 添加量 0.109μgの場合 98.8% 1.017μg 96.5% 10.010μg 103.7%			
定量下限 (10σ) 0.0007mg (溶解液中の酸化チタン絶対量として) 0.054mg/m ³ (酸化チタンとして、採気量 20L・溶解液量 50mLの場合) 0.001mg/m ³ (酸化チタンとして、採気量 960L・溶解液量 50mLの場合)			
適用			
妨害			

作成日 2009/02/27

中央労働災害防止協会 労働衛生調査分析センター