

元素状炭素を含む粉じんの作業環境における測定法について
多層カーボンナノチューブ (MWCNT) とカーボンブラック

1. 背景

空気中のナノマテリアルの分析には、光散乱を利用した個数濃度測定装置が用いられるが、大気中に存在する他の粒子と分別して測定することは難しく、定性には電子顕微鏡観察が必要である。定性・定量する方法としては、粒子を捕集して化学分析を行う方法がある。しかしながら、炭素系のナノマテリアルであるカーボンナノチューブ（CNT）とカーボンブラックは主成分が炭素であることから、作業環境測定で用いられている方法では分析できないため、炭素を分析する方法が必要である。大気中に存在する燃焼由来の粒子に含まれるグラファイト性の炭素は炭素分析に対して正の妨害となるため、正味の CNT やカーボンブラックを分別定量することは難しい。CNT についてはアスベストのように本数で評価することがしばしば提案されるが、アスベストとは異なり、単独の繊維で存在することは少なく、本数で評価することは現実的ではない。

CNT については暫定的な作業環境に対するばく露限界値が産業技術総合研究所により 0.030 mg/m^3 と提案されている¹⁾が、この濃度は大気中の $\text{PM}_{2.5}$ の基準値に匹敵する数値であり、粒子の質量濃度だけで作業環境の評価を行うことはできず、CNT を分離して測定する方法が必要である。一方、カーボンブラックについては、以前から許容濃度等が示されており、吸入性粉じんとして環境測定がなされてきている。ナノマテリアルとして管理を行うかどうかについては、明確な方向性は無い状況である。現実には CNT やカーボンブラックを分別定量する方法が求められている。そこで、大気中に存在するディーゼル排気粒子中の炭素成分を推定するために使用されている炭素分析法を用いて、作業環境空気中の CNT およびカーボンブラックをバックグラウンドに存在する炭素と分離して定量する方法を検討した。ここでは、CNT のうち工業的な使用量が多い MWCNT の定量について述べる。MWCNT やカーボンブラックはグラファイト性の炭素である。これらは主に凝集体としてミクロンサイズ粒子として存在する。一方、大気中のグラファイト性の炭素は $0.5 \mu\text{m}$ 以下の粒子中に存在していることから、粒径とグラファイト性の炭素量のスペクトルを見れば、MWCNT やカーボンブラックの存在を確認することができる。また、MWCNT やカーボンブラック由来の炭素量は、ミクロンサイズ粒子中のグラファイト性炭素から $0.5 \mu\text{m}$ 以下の粒子中の炭素量を引くことで求めることが可能である。以下に、炭素分析の原理と、MWCNT やカーボンブラック量の求め方をまとめ、それぞれの測定法を提示する。

2. 炭素分析の原理

大気中の粒子には、一般的にはすすと呼ばれる、内燃機関による化石燃料の不完全燃焼に由来する元素状炭素（EC、黒鉛状の炭素）があることが知られている。典型的なものにディーゼル排出粒子がある。米国ではディーゼル排出粒子の粉じん全体への寄与を推定するために、粉じんに含まれる炭素成分の測定が行われている^{2,3)}。今回の測定では米国国立労働安全衛生研究所の Birch 博士らにより開発され、NIOSH 分析マニュアル No.5040⁴⁾で使用されている Sunset Laboratory 社の炭素分析装置を用いて測定を行った。装置の概要

を図 1 に示す.

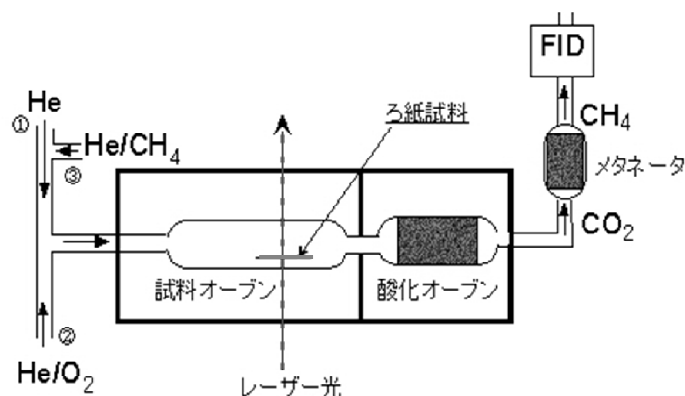


図 1 炭素分析装置

本測定の実理は、粒子を捕集したフィルターを試料オープンに入れ、ヘリウム気流下で、続いて酸素共存下で加熱し、気化あるいは燃焼して生成する炭素成分を酸化触媒により二酸化炭素に酸化した後、還元触媒であるメタネータで還元して得られるメタンを水素炎イオン化検出器 (FID) により測定するものである。一連の測定終了後に一定量のメタンガスが添加され、キャリブレーションが行われ、各炭素成分が定量される。炭素分析の温度と雰囲気プログラムの例を表 1 に、そのプログラムを使用して大気試料を分析した際のチャートを図 2 に示す。

OC1~OC4 はヘリウム気流下であり、揮発した有機性炭素 (OC) が図 2 に観察される。一部の OC は炭化され、酸素が添加された後に、主に EC1 として観察される。一般大気ではこの炭化生成物により EC を実際より多く見積もることを除外するために、試料にレーザー光を照射して光の透過が低下した分に相当する炭素分を EC の測定値から減算するが、

表 1 炭素分析の温度と試料オープン
雰囲気のプログラム

	Time (sec)	Temperature (°C)	Atmospheric gas
OC1	180	120	He
OC2	180	250	He
OC3	300	450	He
OC4	300	550	He
EC1	360	550	2% O ₂ /He
EC2	600	700	2% O ₂ /He
EC3	360	920	2% O ₂ /He

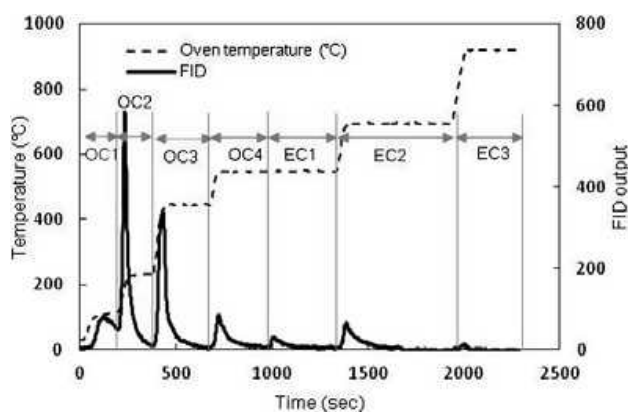


図 2 典型的な炭素分析チャート

MWCNT 測定に使用する EC2 と EC3 については炭化成分の寄与が少ないので、本分析ではレーザー光補正を行わないこととした。

3. MWCNT の炭素分析

3.1 MWCNT の炭素分析による定性・定量の考え方

MWCNT はグラファイト構造を持ち、燃えにくいので、高温で燃える EC, 特に表 1 の EC3 を指標として MWCNT が測定できる. 繊維径が異なる (=層数の異なる) MWCNT の燃焼のパターンは図 3 のようになる. 外径が 100 nm 以上になるような MWCNT はその 90%以上が EC3 の温度で燃焼する (図 3①). それに対してグラフェン層が数層であるような外径が 20 nm 以下の MWCNT は 90%以上が EC2 として観察される (図 3②). 中間の太さ (およそ 20~100 nm) の MWCNT は, EC2 と EC3 の和として観察されるが, ピークの形は二山になることもあり, ピークの形状は MWCNT により異なる (図 3③). 一方,

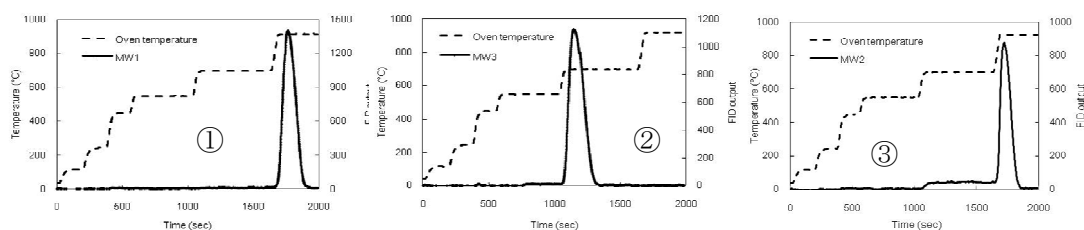


図 3 MWCNT に対する燃焼温度の影響

(左から①外径>100 nm, ②外径<20 nm, ③外径 20~100 nm)

Adv Powder Technol 24, 263–269 (2013)⁶⁾より引用

大気中に存在する炭素成分は燃焼生成物由来であり, 燃焼温度等の違いから, 結晶性の異なる炭素であると考えられている. 非晶質な EC は EC1 で検出され, 結晶性の EC は EC2 で検出されると言われている⁵⁾. EC3 は図 2 に示すように大気中の存在量が少ないため, MWCNT 測定時にバックグラウンドの EC3 の影響をあまり受けない.

3.2 MWCNT とバックグラウンド炭素との分離の考え方

粒径分布で考えると, MWCNT は凝集して存在する可能性が高いため, ミクロンサイズ粒子に EC2 あるいは EC3 が検出される. 一方, 大気中の炭素は一般的にサブミクロンサイズ粒子に多く検出される^{6,7)}. EC2 と EC3 の定量と粒度分布の関係, スペクトラムを考慮することで, 以下のように MWCNT の存在を確認することができる.

Sioutas Cascade Impactor⁸⁾ (SCI、末尾の用語集参照) により捕集した試料の EC2 と EC3 計測によるスペクトラムについて述べる. 図 4 に MWCNT 粉じんと一般大気粉じんの, 図 5 に MWCNT 製造工場の例を示した. 図 4 から MWCNT 粉じんは EC3 で 2.5 μm より大きい粒子に, 一般大気粉じんは EC2 で 0.25 μm 以下に中心があり, スペクトルは大きく異なる. 現実の作業場所では図 5 のように MWCNT 粉じんと同じ (b) 場合, MWCNT 粉じんに近い (d) 場合と, MWCNT 粉じんと大気じんの中間の場合 (a,c) に分けられる. 工場の場合, 作業がない工場内でもある程度の汚染があると推定されるが, 確定には電子顕微鏡観察が必要である.

従って, MWCNT 濃度の算出は, 吸入性粉じんの EC2+EC3 から, 0.5 μm 以下の EC2

を引くことで可能である。バックグラウンド値としては $1\mu\text{m}$ 以下の EC2 を用いることが、4および $1\mu\text{m}$ カットのサンプラーで捕集した試料でも同様の結果が得られると期待される。

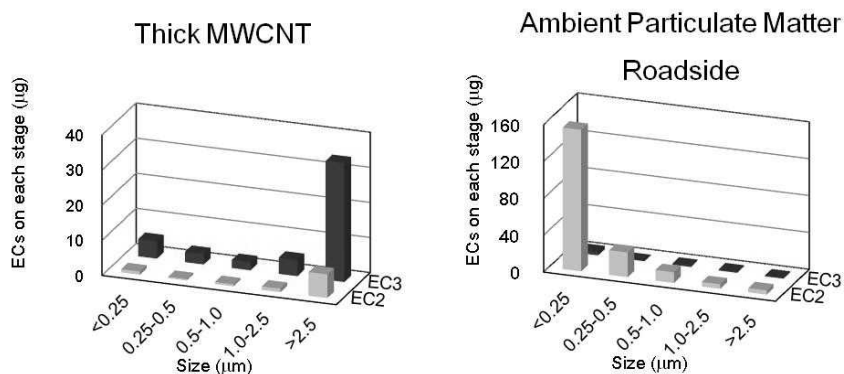


図 4 実験的に発生した径 100 nm 以上の MWCNT 試料と交通量の激しい交差点で捕集した試料のスペクトラム (文献 7)

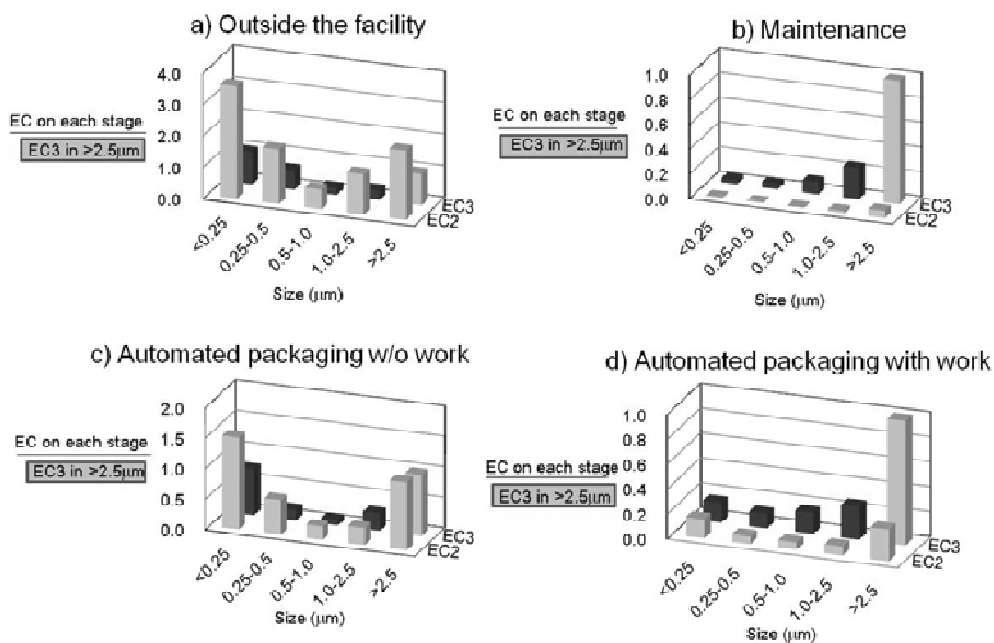


図 5 MWCNT 製造工場での試料のスペクトラム。

$2.5\ \mu\text{m}$ 以上の EC3 を 1 として表示

a) 工場の外, b) 装置メンテナンス作業中, c) 自動袋詰め作業, 休止中, d) 自動袋詰め作業中 (文献 7)

4. カーボンブラックの炭素分析

カーボンブラックはグラファイト性の炭素からなり、電子顕微鏡で観察すると粒状の粒子が連なっており、ディーゼル排出粒子に類似した形状である。カーボンブラックの一次粒子はその一粒一粒の粒径が 100 nm 以下のものが多く使用されており、定義の上ではナノマテリアルに入る。実際には、一次粒子が連なったミクロンサイズの粒子が中心であり、温度と雰囲気を制御した状態で生産しているため、結晶性も安定している。

従って、カーボンブラックも上記の MWCNT と同様の方法で炭素分析を行うことができる。分析例を図 6 A1,A2)に示す。

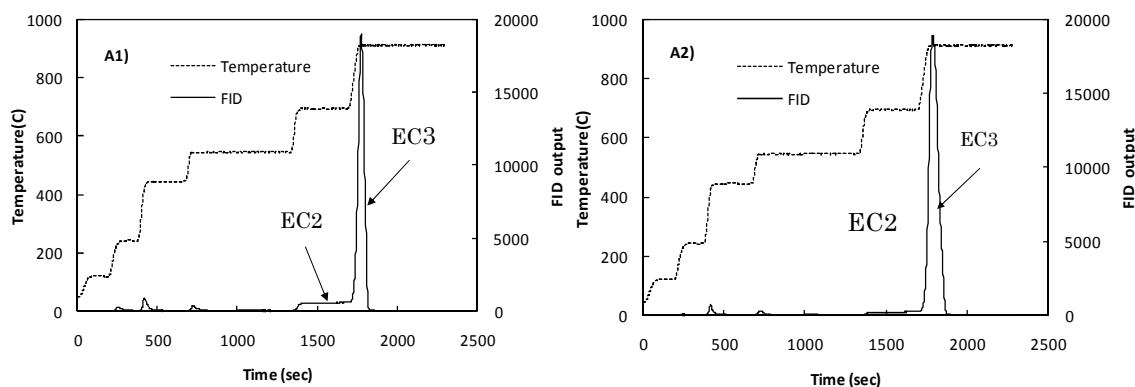


図 6 一次粒子径が異なるカーボンブラックの炭素分析例
A1) 一次粒子径 14 nm, A2) 一次粒子径 42 nm

EC2 が EC2+EC3 に占める割合は一次粒子径の影響を受け、粒子径 14 nm と 42 nm でそれぞれ 20%と 5%程度である。EC2 での加熱時間を延長しても全てのカーボンブラックが EC2 で燃焼することはなく、EC3 のシャープなピークが観察されることから、カーボンブラックの定量には EC2+EC3 の値を用いるのが適切である。

図 5 c,d)と同様に同一の作業場で、袋詰め作業ありと作業無しのデータを測定し、2.5 μ m 以上の粒子の EC3 を基準(1.00)として結果を整理したものが図 7 である。

作業中の試料 a)では、EC2, EC3 共にミクロンサイズの粒子に偏在した。一方、夜間で作業が無い時間帯の試料 b)では EC3 は殆ど存在せず、多くは EC2 であり、粒径が小さくなるにつれて EC2 の濃度も少なくなった。作業場では複数種のカーボンブラックの袋詰め作業が行われること、建屋内に粉じんが堆積している状態であることから、EC2 と EC3 の割合が変化し、作業の無い時間帯でも EC2 と EC3 が観察されると考えられる。

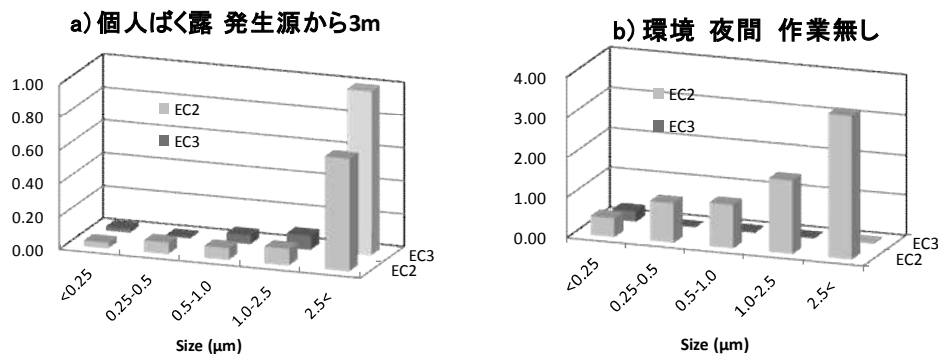


図7 カーボンブラック袋詰め作業場での炭素濃度；
縦軸は $2.5 \mu\text{m}$ 以上の EC3 濃度を 1 として表示
a) 作業中発生源近傍 b) 夜間作業無し

図7の試料では EC2+EC3 濃度が a) $250 \mu\text{g}/\text{m}^3$, b) $8.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。カーボンブラックについて提案されているばく露限界値は、日本産業衛生学会では総粉じんで $4 \text{mg}/\text{m}^3$ 、吸入性粉じんで $1 \text{mg}/\text{m}^3$ であり、現状の規制の範囲では環境中の炭素の影響は無視できる。仮に、ナノマテリアルとしてのカーボンブラックのばく露限界値が低く設定されると、 $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度存在すると予想されるバックグラウンド濃度が測定値に影響を及ぼすことになる。しかしながら、現状ではカーボンブラックの作業環境の測定は、吸入性粉じんについて炭素分析を行うことにより、金属や土壌等の炭素以外の粒子とは分別して行うことが可能である。

5.まとめ

熱-光学補正法による炭素分析装置を使用して、作業環境中の MWCNT やカーボンブラックを測定することが可能である。MWCNT、カーボンブラック共にグラファイト性炭素として定量できる。MWCNT は製品によりグラファイトの結晶性が異なることから、分析の温度と雰囲気のプログラムを分析前に検討する必要がある。また、MWCNT とカーボンブラックは主に凝集体として存在し、大気由来(ディーゼル排出粒子など)の炭素は 250nm 以下の微小粒子に多く存在することから、炭素分析を行う試料は吸入性粉じんと微小粒子(便宜的に $1 \mu\text{m}$ 以下)に分けて捕集し、分析する。MWCNT は現在提案されているばく露限界値が $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下であることから、大気由来のバックグラウンド粒子中の炭素の影響が大きいため、粒径別の捕集は必須である。ナノマテリアルとしてのカーボンブラックのばく露限界値は提案されていないが、日本産業衛生学会の許容濃度では吸入性粉じん $1 \text{mg}/\text{m}^3$ であり、大気由来のバックグラウンドの炭素の寄与は少ないため、カーボンブラックについては微小粒子の分級捕集は必ずしも必要ではない。カーボンブラック取扱作業場では、バックグラウンドにカーボンブラックが含まれることが多いため、適切なバックグラウンドを測定できない可能性が高い。ばく露限界値が引き下げられる場合、またはバック

クグラウンドのカーボンブラック濃度を知りたい場合には、本法が適している。

以上の知見をもとに、それぞれの測定法を付録 1, 付録 2 として添付する。本文末尾の別表には、それぞれの方法の概要を示す。MWCNT については、バックグラウンドを減算する必要があるため SCI を使用する測定法としたが、PM₄ と PM₁ あるいは PM_{0.5} を同時にサンプリングできるサンプラーがあれば、SCI の使用は必須ではない。

なお、MWCNT およびカーボンブラックの吸入性粉じんの質量濃度が暫定的なばく露限界値を超えない試料については、この測定法によらず、質量濃度をそれぞれの濃度とすることができる。

6. 謝辞

MWCNT の測定法については、産業医科大学教授 明星敏彦委員との共著の論文を元に作成しました。原案作成にあたっていただいたご意見に感謝します。また、測定法の簡便化に関する考え方は、検討会における議論を採用させていただきました。

炭素分析用語集

元素状炭素 (Elemental carbon, EC) : 熱-光学補正式炭素分析装置において、酸素/ヘリウム雰囲気下で加熱することにより酸化する炭素のうち、ヘリウム雰囲気下で加熱することにより有機性炭素が炭化して生成する元素状炭素を、光学的に補正して得られる元素状炭素。例えば、ディーゼル排気粒子 (すす) が元素状炭素の典型である。

熱-光学補正炭素分析 (Thermal-Optical Carbon Analysis) : 炭素を含む試料を、ヘリウム雰囲気下または酸素/ヘリウム雰囲気下で加熱することにより、有機性炭素と元素状炭素を分離する装置。レーザー光を試料に当て、透過光または反射光を連続的にモニターし、光の透過率または反射率を測定する。試料の分析開始時の透過率または反射率が試料の炭化により低下するが、酸素を添加して炭化した炭素が酸化することにより透過率または反射率は測定開始時の値に復帰する。その時点から後に酸化された炭素のみを、元素状炭素と称する。

有機性炭素 (Organic carbon, OC) : 試料をヘリウム雰囲気下で加熱することにより、揮発・分解する炭素。

シウタスカスケードインパクター (Sioutas Cascade Impactor: SCI) : Misra ら⁸⁾により開発された PM_{2.5} 用の分級捕集が可能なインパクターである。50%カット粒径は 2.5, 1.0, 0.5, 0.25 μm である。

参考文献

- 1) J Nakanishi (2011) Risk Assessment of Manufactured Nanomaterials: "Approach"-Overview of Approaches and Results- Final report issued on Aug 17, 2011. NEDO project (P06041) "Research and development of Nanoparticle characterization method." available at https://www.aist-riss.jp/projects/nedo-nanorisk/nano_rad2/download/download.cgi?ES_e
- 2) M.E. Birch, R.A. Cary, EC-based method for monitoring occupational exposures to particulate diesel exhaust, *Aerosol Sci. Technol.* 25 (1996) 221–224.
- 3) J.C. Chow, J.G. Watson, L.C. Pritchett, W.R. Pierson, C.A. Frazier, R.G. Purcell, The DRI thermal/optical reflectance carbon analysis system: description, evaluation and applications in US air quality studies, *Atmos. Environ.* 27A (1993) 1185–1201.
- 4) NIOSH (2003) Manual of Analytical Methods (NMAM). in: PC. Schlecht, PF. O'Connor (Eds.), Method 5040 update DHHS (NIOSH) Publication No. 2003-154, Third Supplement to NMAM, fourth ed., National Institute for Occupational Safety and Health, Cincinnati, OH, USA, 2003.
- 5) Y.M. Han, J.J. Cao, S.C. Lee, K.F. Ho, Z.S. An, Different characteristics of char and soot in the atmosphere and their ratio as an indicator for source identification in Xi'an China, *Atmos. Chem. Phys.* 10 (2010) 595–607.
- 6) M. Ono-Ogasawara, T. Myojo, Proposal of method for evaluating airborne MWCNT concentration, *Ind. Health* 49 (2011) 726–734.
- 7) M. Ono-Ogasawara, T. Myojo, Characteristics of multi-walled carbon nanotubes and background aerosols by carbon analysis; particle size and oxidation temperature. *Adv. Powder Technol.* 24 (2013) 263–269.
- 8) C. Misra, M. Singh, S. Shen, C. Sioutas, P. M. Hall, *J Aerosol Sci* 33 (2002) 1027–47

(別紙) 炭素分析による MWCNT (多層カーボンナノチューブ) 測定法 (EC 法)

構造式: C	分子量:	CAS No.:
ばく露限界提案値: NIOSH 7 $\mu\text{g-C}/\text{m}^3$ (TWA) NEDO 30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (TWA)		物性等: 物理的状态: 繊維状, 細い繊維が集合した毛玉状など 繊維径は 10~150 nm, 繊維長は数 μm ~100 μm 比重: 2.0 g/cm^3 凝集体として <1.0 g/cm^3 以下 化学成分: C: 90%以上 (製品により異なる) 遷移金属不純物 ~10%
別名:		
サンプリング	分析	
サンプラー: シウタスカスケードインパクト (SCI) または吸入性粉じん捕集装置 (PM ₄) フィルター: 石英ろ紙 QAT-2500 (事前に 550°C 3 時間の前処理を行ったもの) サンプリング流量: SCI 9.0 L/min 採気量: 10 分捕集で 90 L 保存性: 安定 (ろ紙のまま保存) バックグラウンド: 1 作業の測定につき 1 試料を, 作業場への流入空気に相当する場所で, 1 時間程度のサンプリング	分析方法: 熱-光学補正炭素分析法 前処理: 捕集フィルターの一部 (1x1.5cm) を切り抜く SCI の A-D 段: 2 枚 (試料の線を含めるように切り取る) SCI のバックアップ: 2 枚 PM ₄ と PM ₁ : 各 1 枚 測定: 酸素/ヘリウム気流下で 700°C で燃焼する EC2 と 920°C で燃焼する EC3 を測定 定量は全段の EC3 と 1 μm 以上の EC2 の和で行う 機器: Sunset laboratory 社製または同等品 キャリブレーション: ・スクロース溶液を作成し, 炭素濃度として 42, 4.2, 0.84 μg を添加したフィルターを分析して, 感度を確認する. ・測定毎に装置内のメタンを用いたキャリブレーションを行う.	
精度		
定量下限: 炭素分析について SCI の 1 段につき 1.0 μg SCI 捕集試料の場合 10 分捕集 11.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 120 分捕集 0.92 $\mu\text{g}/\text{m}^3$		
適用: この方法は, 粉じんに含まれる MWCNT を分離して測定する方法であるが, MWCNT は多岐に渡るため, 各 MWCNT 毎に測定プログラムを確認して測定する.		
妨害: 大気中の炭素が妨害となる. 炭素の燃焼温度と分級サンプリングにより MWCNT と大気中の炭素を分離して定量する.		

(別紙) 炭素分析によるカーボンブラック測定法 (EC 法)

構造式: C	分子量:	CAS No.:
許容濃度等: ACGIH 3.5 mg/m ³ (総粉じん) 産衛 4 mg/m ³ (総粉じん) 1 mg/m ³ (吸入性粉じん)		物性等: 物理的状态: 一次粒子の凝集体 一次粒子径は 10~100 nm, 一次粒子が連なったストラクチャは数 μm 化学成分:
別名:		
サンプリング	分析	
サンプラー: 吸入性粉じん捕集装置 (PM ₄ , PM ₁) フィルター: 石英ろ紙 QAT-2500 (事前に 550°C 3 時間の前処理を行ったもの) サンプリング流量: 2.5 L/min 採気量: 10 分捕集で 25 L、120 分捕集で 300 L 保存性: 安定 (ろ紙のまま保存) バックグラウンド: 1 作業の測定につき 1 試料 を、作業場への流入空気に相当する場所で、1 時間程度のサンプリング	分析方法: 熱-光学補正炭素分析法 前処理: 捕集フィルターの一部 (1x1.5cm) を 1 枚切り抜く 測定: 酸素/ヘリウム気流下で 700°C で燃焼する EC2 と 920°C で燃焼する EC3 を測定 定量は EC3 と EC2 の和で行う 機器: Sunset laboratory 社製カーボンエアロゾ ルモニターまたは同等品 キャリブレーション: ・スクロース溶液を作成し、炭素濃度として 42, 4.2, 0.84 μg を添加したフィルターを分析して、 感度を確認する。 ・測定毎に装置内のメタンを用いたキャリブレー ションを行う。	
精度		
定量下限: 炭素分析について フィルター一枚につき 1.0 μg 捕集試料について 10 分捕集 40 μg/m ³ 120 分捕集 3.3 μg/m ³		
適用: この方法は、粉じんに含まれるカーボンブラックを分離して測定する方法であるが、カー ボンブラックは多岐に渡るため、製品毎に測定プログラムを確認して測定する。		
妨害: 大気中のバックグラウンド炭素が妨害となる。濃度が 0.1mg/m ³ 以上の場合にはバックグラ ウンドの影響は無視できる。		