

2008年10月28日

現場調査ならびに、その報告書の公開について

独立行政法人労働安全衛生研究所(以下研究所と略記)では、ナノテクノロジー関連作業において、労働者がナノ材料に曝露する可能性について、調査・研究をおこなっている。2008年7月現在で、3社の4事業場(9カ所)の現場測定を行い現在結果解析中である。ナノテクノロジー関連産業は、競争が激しい最先端産業であるため、作業現場には製造のノウハウ等・他社に公開していない情報が多数存在しており、現場の実態公表も、これら企業秘密などとの関係で難しい面がある。

しかし、現在すでにナノ材料の製造・取り扱いを行っている企業は、高度な技術を持つ企業ばかりであり、その企業で行われている作業は、ナノ材料取り扱いを安全に行うための参考事例として貴重なデータである。そこで、相手方企業の下承を得たうえで、順次公開してゆく予定である。

2008年10月28日

ナノテク取り扱い職場の現場例

その1 フラーレン加工

2008年10月28日

独立行政法人 労働安全衛生総合研究所

プロジェクト研究 先端産業における材料ナノ粒子のリスク評価

担当者所属および担当

甲田茂樹¹⁾(統括・ホットスポットの推定),
鷹屋光俊²⁾(SMPS・表面積計測定・結果解析・金属分析),
小野真理子³⁾(試料捕集デザイン・フラレン分析),
芹田富美雄²⁾(測定デザイン・粒子濃度測定・走査電子顕微鏡),
篠原也寸志²⁾(透過電子顕微鏡),
齊藤宏之⁴⁾(現場測定)

1):研究企画調整部, 2)環境計測管理研究グループ, 3)人間工学・リスク管理研究グループ

4)国際情報・研究振興センター

2008年10月28日

目次

1. 本報告書について	2
2. パーティクルカウンターによる予備調査	3
A) 使用機器.....	3
B) 測定内容.....	3
C) 測定場所および作業内容.....	3
D) 結果.....	3
3. 本調査	5
A) 使用機器 (測定器).....	5
B) 使用機器 (サンプリングーラボ分析).....	5
C) 測定およびサンプリング場所.....	6
D) 測定およびサンプリング時間.....	6
E) 測定機器並びにサンプリング状況.....	7
F) 結果.....	11
① 粒子濃度 (静電気量測定も含む).....	11
② サンプリング結果.....	15
③ 電子顕微鏡観察.....	16
④ 化学分析 (フラーレン).....	24
⑤ 化学分析 (LA-ICP-MS/LIBS による元素分析).....	26
4. 結果のまとめ	28
A) 粒子濃度変化および粒子の電子顕微鏡観察について.....	28
B) 化学分析結果について.....	29
5. 結論	30
追記	31

1. 本報告書について

この報告書に記載された調査を行った対象は、株式会社イデアルスター（以下イデアルスター社と略記）の製造事業場である。イデアルスター社は、ナノテク材料の一つフラーレンに金属を内包させる加工を行っている。作業はすべてクリーンルーム内で行われている。フラーレンの加工は、密閉された反応装置内での反応と、化学実験室で行われるような、ろ過、抽出などといった反応装置外での作業にわかれる。ナノ対応ではないが、簡単に持ち運びが可能な空気中粒子濃度測定器を用いた予備試験の結果、反応終了後、反応装置からフラーレン加工品を取り出す作業が粒子発生源として主要なものだと考えその作業を中心に、ナノ粒子の濃度を測定できる装置による測定および、空気中の粒子サンプルの捕集を行い、サンプルは研究所内に持ち帰り、電子顕微鏡観察ならびに各種化学分析をおこなった。

測定は2007年の11月（予備）および12月（本調査）におこない、さらに、追加測定として完全休業日のバックグラウンド測定を2008年4月に行った。

この報告書は、調査対象企業に提出した結果報告書より、対象企業の知的財産等に関わる部分を取り除き再構成したもの。

2008年10月28日

2. パーティクルカウンターによる予備調査

A) 使用機器

- ① クリーンルーム用レーザー散乱式パーティクルカウンター 日本カノマックス 3886 型

B) 測定内容

- ① 空气中的の粒子数 $>0.3\mu\text{m}$ $>0.5\mu\text{m}$ $>1\mu\text{m}$ $>3\mu\text{m}$ $>5\mu\text{m}$

C) 測定場所および作業内容

- ① 反応装置近傍, バックグラウンド (反応装置のふたを閉じて運転中の値) および取り出し作業時
- ② 装置外でのフラーレン加工作業

D) 結果

秤量作業に伴う粒子数の増大は第1実験室の秤量作業時に $3\mu\text{m}$ および $5\mu\text{m}$ の比較的大きな粒子が 2-3 倍程度増加したのが観測されたが, サブミクロン粒子の濃度変化はなかった。

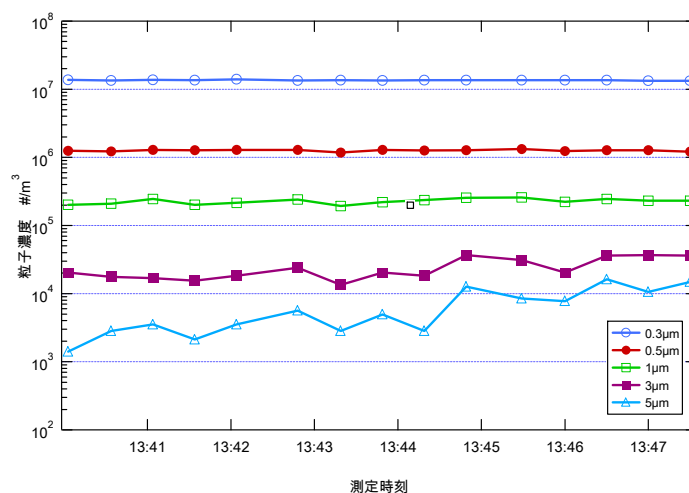


図 1 フラーレン原料の秤量作業時における粒子濃度変化 (粒子数/m³)

取り出し作業は, 反応炉から容器ごととりだし, グローブボックス内で容器から掻き取る作業がある, その掻き取り作業時に各粒径で 2 倍程度の上昇が観測された。

2008年10月28日

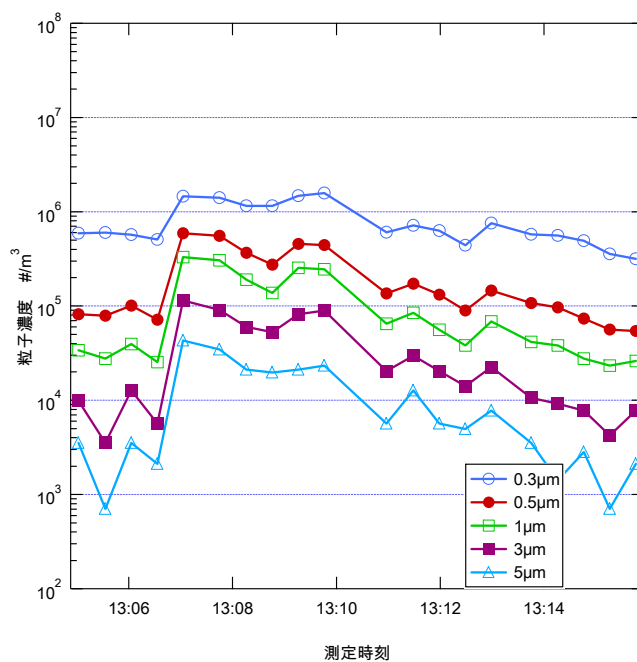


図 2 掻き出し作業にともなう濃度変化

また、掻き出し作業時にグローブボックスの隙間より漏れる空气中的粒子濃度は、バックグラウンド濃度の 100 倍から 10000 倍に達するものであった。

3. 本調査

A) 使用機器 (測定器)

① レーザーパーティクルカウンター

1. 日本カノマックス 3886 型

② 凝縮核カウンター (以下 CNC) 2台+1 (③の SMPS に使用))

ナノ粒子を含む試料空気を過飽和状態のアルコールあるいは水蒸気と混ぜ、ナノ粒子を凝縮核としたアルコール滴または水滴を生成させ、その液滴の散乱光を測定することにより、個数濃度をリアルタイム測定する装置

1. 米国 TSI 社 3007 2-propanol 使用・測定対象 10-1000nm, の粒子

2. 日本カノマックス 3800 2-propanol 使用・測定対象 15-1000nm, の粒子

③ 粒径分布測定装置 (以下 SMPS)

空気中のナノ粒子に静電気を与えた後、高電圧をかけた電極間に試料空気を導入し、静電気力と空気抵抗の釣り合いを利用して特定の粒子径のナノ粒子だけを取り出す微分型粒子解析装置 (DMA) と CNC を組み合わせて、数分程度の時間分解能でナノ粒子の粒子径別個数濃度を計測する装置

1. TSI 3080DMA+3010CNC(1-butanol 使用) 本調査では、サンプリング流量 0.6 lpm, シース (目的の粒径の粒子のみを取り出したエアロゾルの媒体となる清浄空気) 流量 6 lpm の条件で運転し、9.65 nm から 421 nm の範囲を 64 ch/decade(105ch)に分け、120 秒で走査しながら計測、15 秒間で装置条件を 9.65 nm に戻す。計 135 秒毎に 1 データを得る連続測定を行った。また、SMPS には粒子の静電気を制御する中和器が必要だが今回は司測器製のプラズマ型中和器を用いた。

④ 粒子表面積モニター

粒子の総静電気を測定することにより空気中粒子の表面積を推定する装置

1. TSI Aerotek9000

本装置は測定対象粒子を粒径-気道吸着効率曲線で補正して、TB (tracheobronchial 気管・気管支) に吸着する量あるいは A (alveoli palimones 肺胞) に吸着する量を推定し、気中粒子総表面積量でデータを示す。今回は、BG 測定時に TB と A で測定したが TB では殆ど 0 という結果だったので作業時は A で測定した。

B) 使用機器 (サンプリング-ラボ分析)

① シュータスインプクター (SKC 社製) × 3

粒子を空気動力学径で >2.5 μm, >1.0 μm, >0.50 μm, >0.25 μm, <0.25 μm の粒径別にサンプリングする装置

2008年10月28日

空気動力学径:粒子の形状を球形と見なし、その粒子径を粒子の密度の平方根で除した値。空気中の粒子の挙動は大きさ・形状・質量に依存するが、球形粒子の場合、空気動力学径が同じなら同じ挙動をすることが知られている。呼吸器での挙動(肺胞まで到達するか否か)は空気動力学径で記述することができるが、電子顕微鏡観察や光散乱計が求める粒子径(幾何学的粒径)とは異なる。

試料の分析

1. 液体クロマトグラフ (HPLC)
2. 走査電子顕微鏡(SEM)観察
3. 元素分析 (LA-ICP-MS, LIBS)

② 静電捕集装置

粒子を静電気で捕集する装置

1. TSI3090

試料の分析

1. 透過電子顕微鏡(TEM)観察

③ DPM 粒子サンプラ

空気中の粒子のうち 1 μ m 以下の粒子を選択的に捕集する装置

試料の分析

1. HPLC

④ Wipe サンプル

ろ紙を用いて機器に付着している物質を拭い、付着した物質について分析をおこなった。

試料の分析

1. HPLC

C) 測定およびサンプリング場所

- ① 反応装置近傍でおこなった。

サンプリング場所から各機器へは、導電性シリコンチューブで接続

wipe サンプリング

D) 測定およびサンプリング時間

- ① 1日目 作業なし (バックグラウンド測定)
- ② 2日目 2回反応炉より取り出し作業あり

2008年10月28日

E) 測定機器並びにサンプリング状況

測定機器の配置，サンプリングポイント概略図などを図及び写真で示す。下図は，サンプリングポイントを示した平面図である。

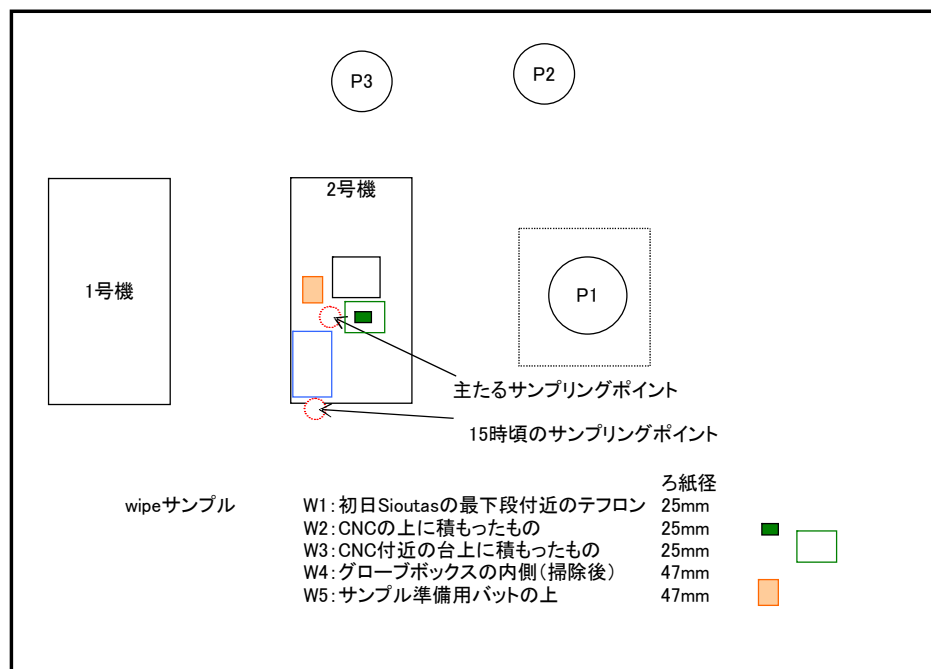


図 3 サンプリングポイント概略図

2008年10月28日

以下サンプリング風景の写真を示す。

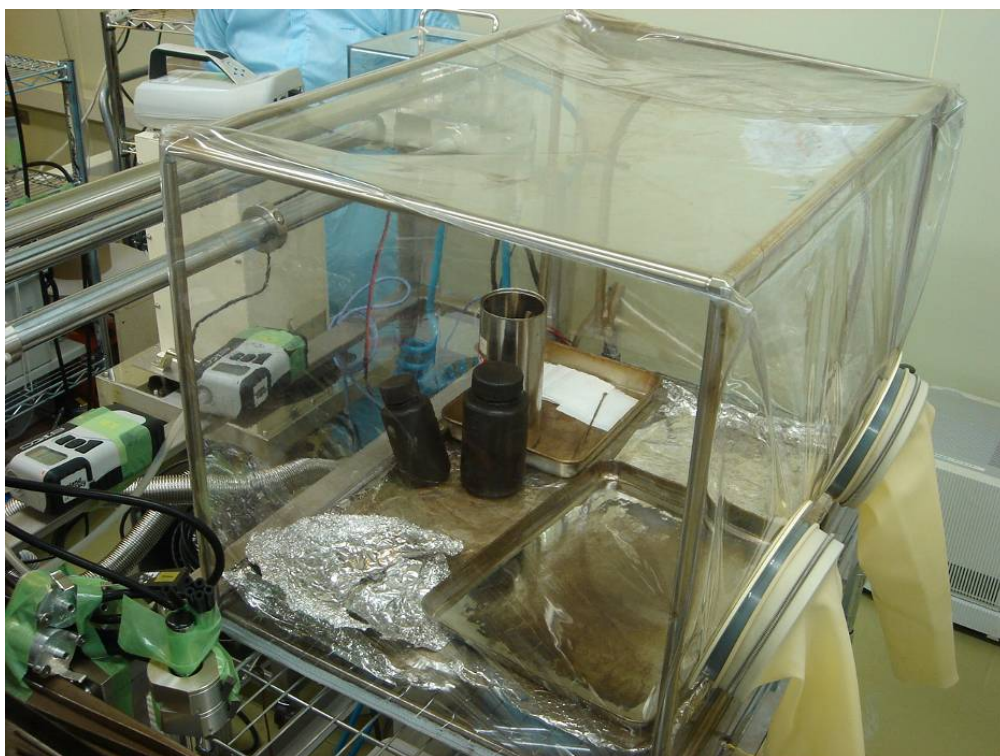


図4 サンプリングポイント

2008年10月28日

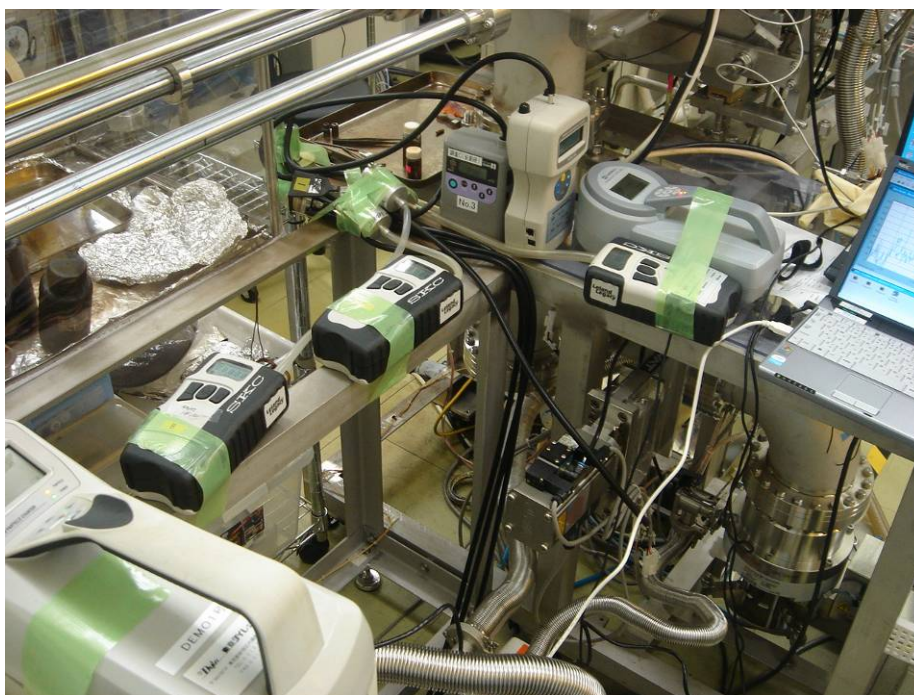


図 5 サンプラ類：白黒で SKC とあるのがシュータス用ポンプ (SKC) 紫色の走査パネルは respirable サンプラ用Σポンプ(柴田科学), 手前が CNC 3007 奥にポンプとともに束ねられているのが 3880 CNC , Σポンプの横に立ててあるのが 3886 粒子カウンター



図 6 Aerotrek9000

2008年10月28日



図 7 測定装置 上段手前は 静電気捕集器 奥は SMPS の制御 PC 中段は SMPS 用中和器 下段は SMPS 用 DMA

2008年10月28日

F) 結果

① 粒子濃度(静電気量測定も含む)

1. パーティクルカウンター

バックグラウンド測定を目的とした1日目の測定では、予備調査と同様に、 $0.3\mu\text{m}$ で 10^6 個/ m^3 $1\mu\text{m}$ で 10^4 個/ m^3 程度の粒子が観測された。

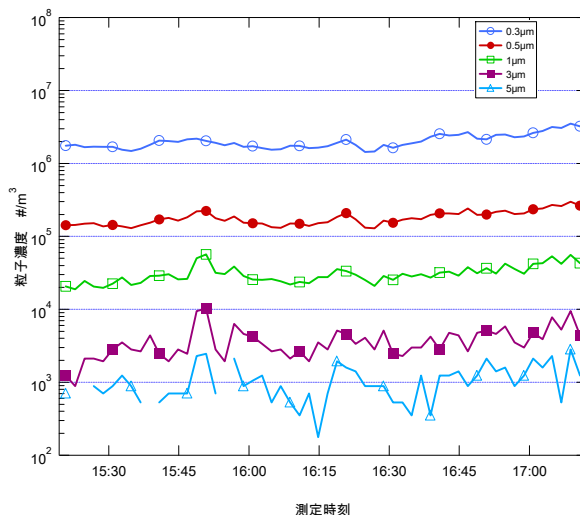


図 8 1日目(作業なし)の気中粒子濃度変化 (粒子数/ m^3)

2日目

2回の掻き出し作業を挟んで測定を行った。掻き出し作業時の粒子濃度の上昇は予備試験日同様明瞭に観測された。2回いのいずれの作業時も粉じん濃度の上昇は2回観測された。予備試験のデータを見直してみると、サンプリング条件などが同一ではないので単純に比較できないがやはり2つのピークを観測している。

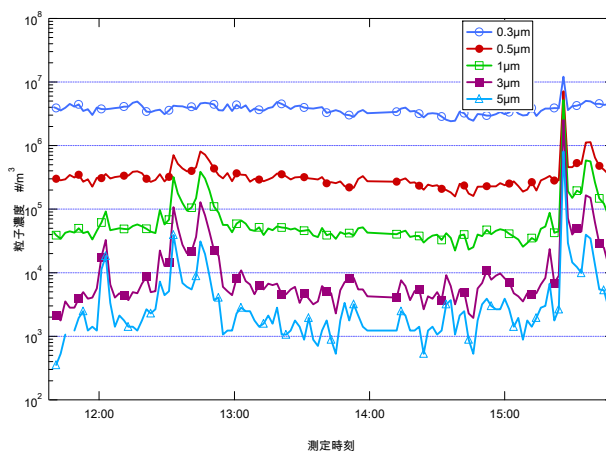


図 9 12月18日の気中粒子濃度変化 (粒子数/ m^3)

2008年10月28日

2. CNC

パーティクルカウンターでは、バックグラウンド濃度が高い小さい粒子の濃度変化は鋭敏には観測されていない。CNCでは、その傾向はより強くなった。TSI 3007は両日とも第2実験室、カノマックス3800は、17日は第1実験室、18日は第2実験室で測定を行った。

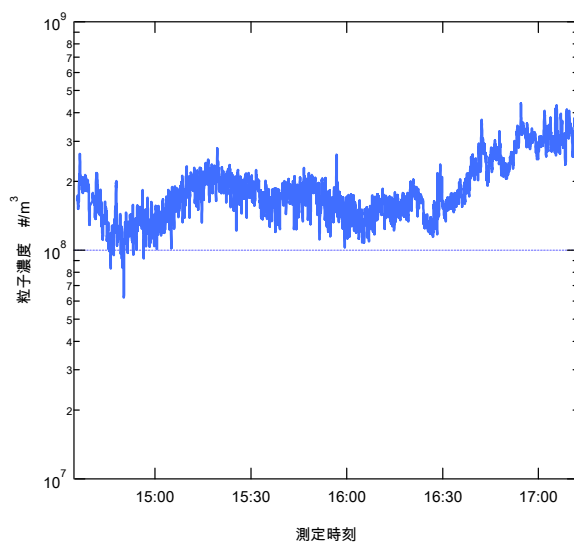


図 10 作業なし日の CNC3007 の計測値 10-1000nm (粒子数/m³)

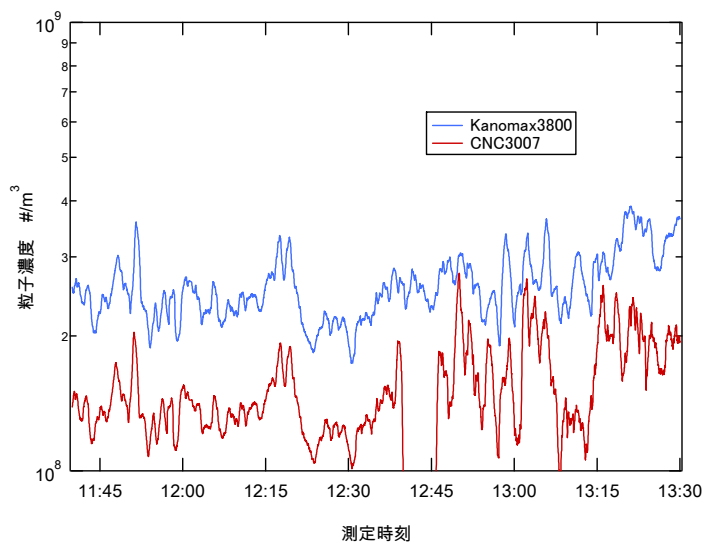


図 11 作業あり日の CNC 計測値 (粒子数/m³)

2008年10月28日

12:20 頃掻き出し作業に伴う濃度上昇が観測されたが、粒子径が大きな粒子に比べ明瞭なピークはみられない。しかし、ナノ粒子レベルでも作業による粒子濃度の上昇はあると考えられる。2度目の掻き出し作業時はより呼吸域に近い位置でのサンプリングを試みたが、両機器とも製造装置の高電圧由来と思われる影響で正常なデータを得ることはできなかった。

3. 静電気表面積測定

表面積測定では、電気的なノイズと思われるピークが複数計測されたものの掻き出し作業時は、1回目はピークがほとんど観測されず、2回目はピークを生じたが、実際に粒子濃度が上昇したのか、電気的なノイズかはこのデータだけでは判断できない。

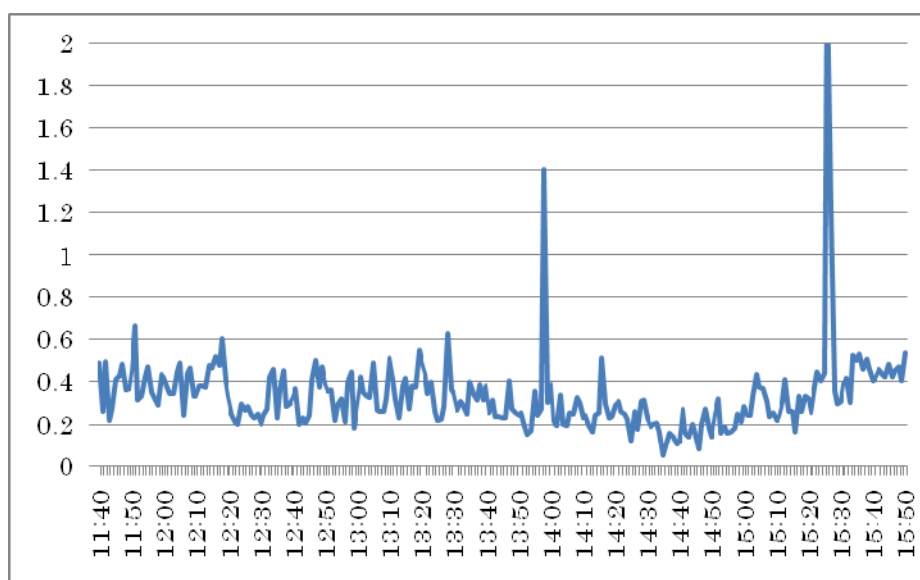


図 12 表面積測定(作業あり日)

4. SMPS

SMPS は、装置の一覧で述べたとおり、9.65 nm から 421 nm の範囲を 64 ch/decade(105ch)に分けて測定している、今回の測定はクリーンルーム内で行った。このため各チャンネルの計数値は数カウントとなり、時に 0 カウントの ch を生じる不連続なスペクトルが得られた。ただし、9.65 nm から 421 nm の濃度を積分した値の時間変化は CNC と同等のデータが得られており、問題なく測定できていると考えている。図 13 に、積分値の時間変化を示す。

2008年10月28日

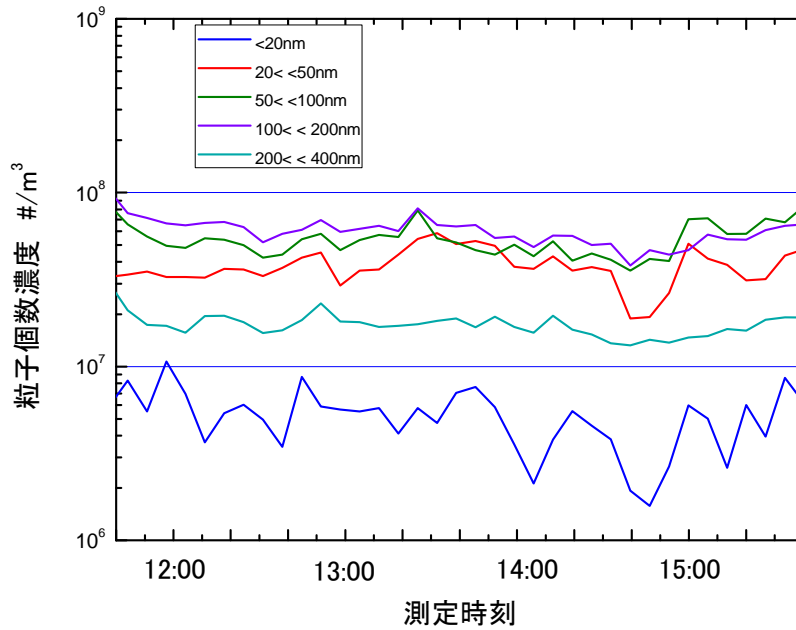


図 13 SMPS の測定値を各粒径の濃度を積分し粒子濃度を求めたもの (粒子数/m³)

12:20 分頃の掻き出し作業時に <20nm, 20~50nm の粒子においてもわずかながらピークが観測されておりナノ粒子発生の可能性があるのでないかと考えられる。

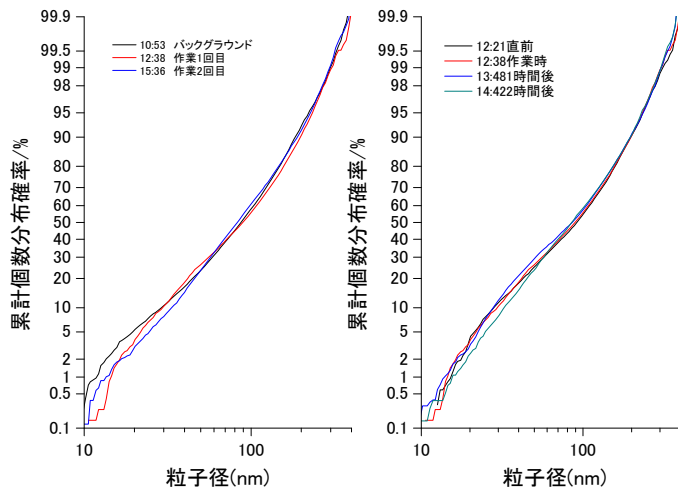


図 14 掻取り作業日の粒度分布変化

2008年10月28日

図 14 は、掻取り作業日の粒度分布測定結果を示している。機械の出力結果（粒子径別個数濃度を、粒径が小さい方から大きい方へ積算してゆき、全体の濃度で正規化した値をもちいた。つまりこのグラフで 100nm の値は 100nm の目の篩いを通して篩の下に落ちる割合を示している。さらに、横軸を対数目盛、縦軸を正規確率分布で表現した。もし、粒径分布が対数正規分布をしていれば、このグラフは直線となる。左図は始業時（これをバックグラウンドとみなした。）と掻き取り作業時、右図は掻き出し作業時と時間変化を示している。このように、作業に伴う粒度分布の大きな変化は観測されなかった。

② サンプルング結果

シュータスサンプラのサンプルング状態を写真に示す。



図 15 シュータスサンプラのサンプルングの状態

写真左上、右上、左下、右下の順に、 $>2.5 \mu\text{m}$ 、 $>1.0 \mu\text{m}$ 、 $>0.50 \mu\text{m}$ 、 $>0.25 \mu\text{m}$ の粒子を示す。シュータスサンプラは、細い溝を空気が通りフィルターにぶつかるときに粒子を捕集するため、粒子がライン状にとれる。フィルターに色がついているのは、SEM 観察をするときに、試料を導電化する必要があるため、予めフィルターに Pt-Pd を蒸着させているためである。

2008年10月28日

③ 電子顕微鏡観察

1. 走査電子顕微鏡

走査電子顕微鏡(SEM)観察は、日立製 S-4700 電界放出型走査電子顕微鏡を用いておこなった。

図 16 から図 18 は、掻き取り作業日に、シュータスによりサンプリングした粒子の SEM 写真である。図 16 は、ステージ A ($>2.5 \mu\text{m}$) とステージ C ($0.5 \mu\text{m} \sim 1.0 \mu\text{m}$) の写真である。どちらの写真とも、捕集された粒子の幾何学的粒子径は空気動学的粒子径より大きく、実験室内に存在する気中粒子の比重が小さいことを示している。フラーレンの比重は1以上あるため、粒子の結合は緩く、生体内でばらばらになる可能性を精査する必要がある。また、ステージ A に捕集された粒子は、フィルター上で粒子が崩れた上で数 μm の粒子の塊として捕集されている可能性が高い。

図 17 と図 18 にそれぞれの粒子の拡大図を示した。いずれの粒子も数 10 nm の球状粒子が固まった構造をしている。この数 10 nm の球状粒子はフラーレンの分子結晶だと推定されるが、それを証明するデータは得られていない。

粒子がかたまり凝集体を作っているがその密度はさまざまで、特に図 18 下図に示すように、密度が低く、極端に表面積が大きい粒子も存在していることがわかった。

2008年10月28日

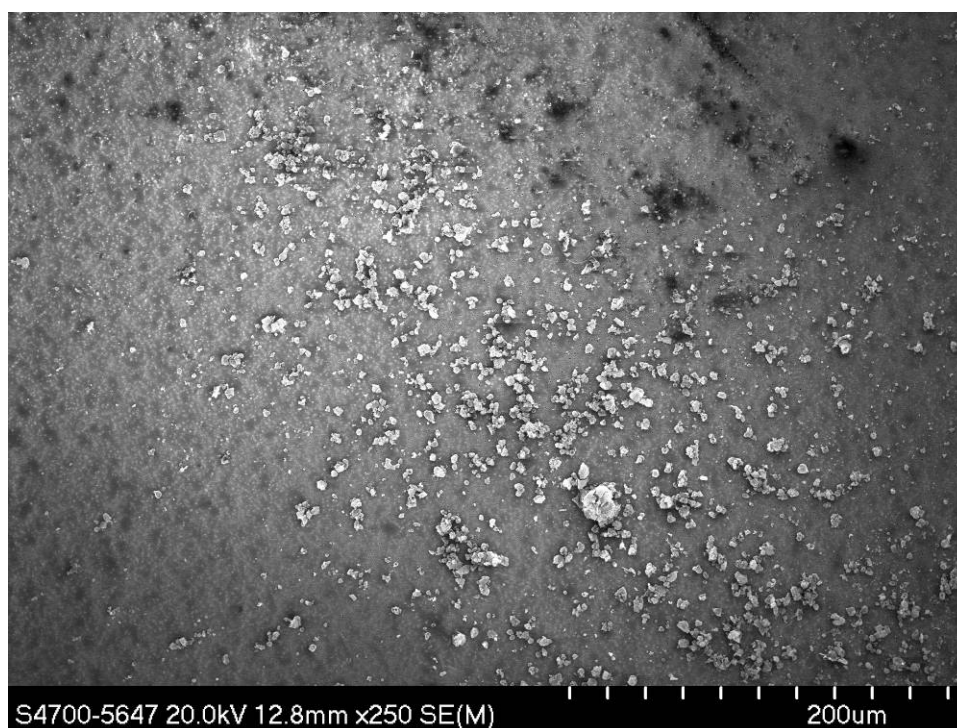
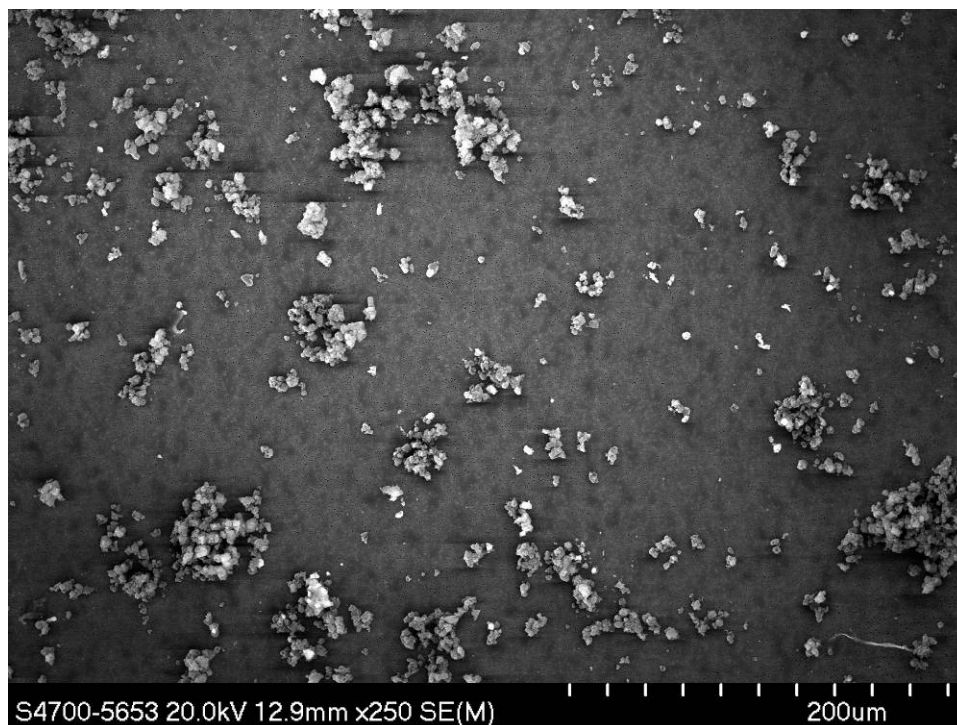


図 16 SEM 写真 シュータス ステージ A(>2.5μm ; 上図)と C(0.5-1.0μm;下図)

2008年10月28日

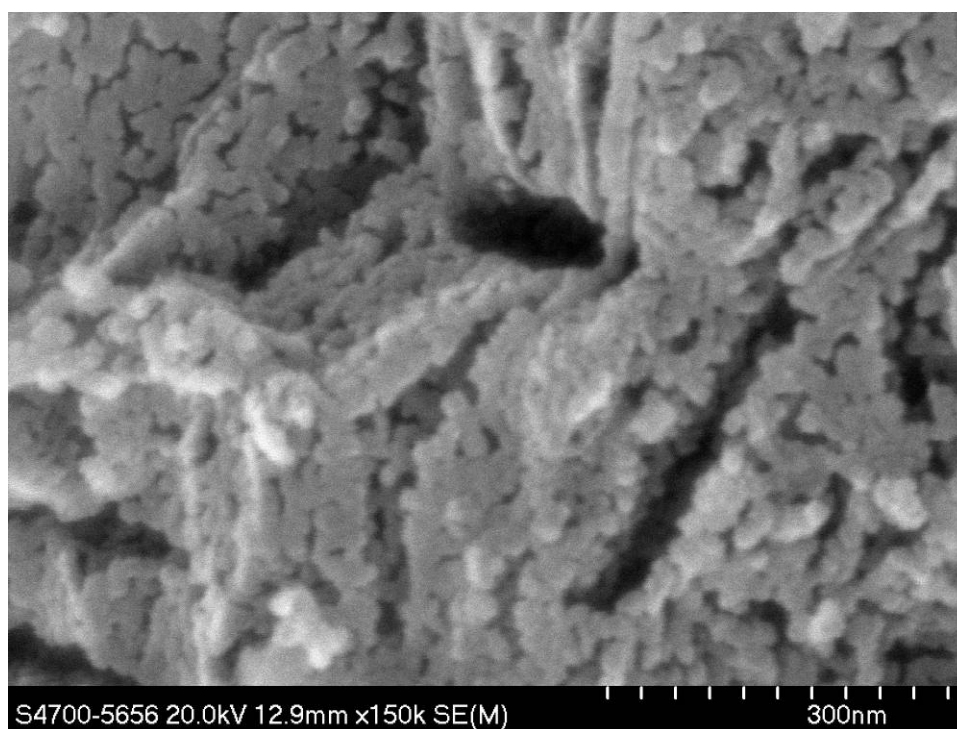
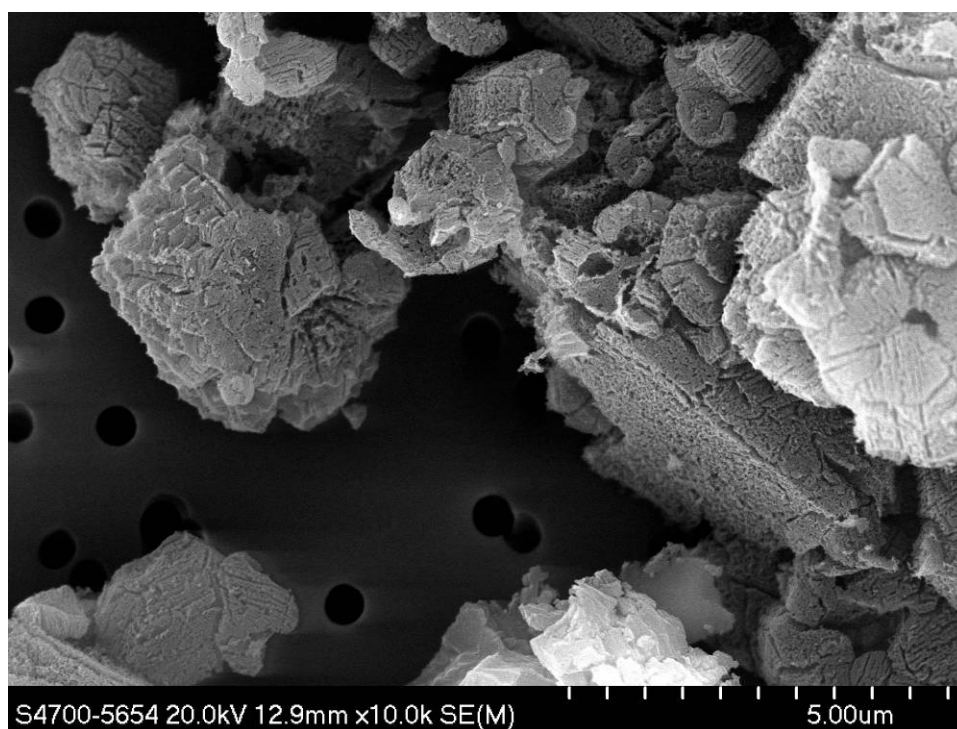


図 17 SEM 写真 シュータス ステージ A の粒子拡大像

2008年10月28日

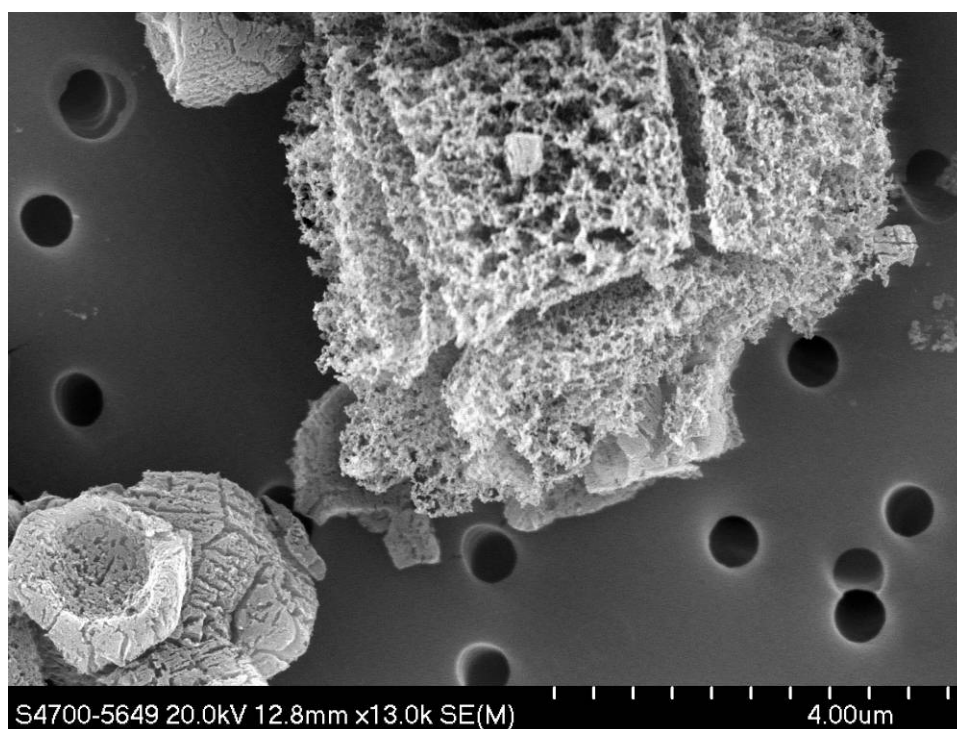
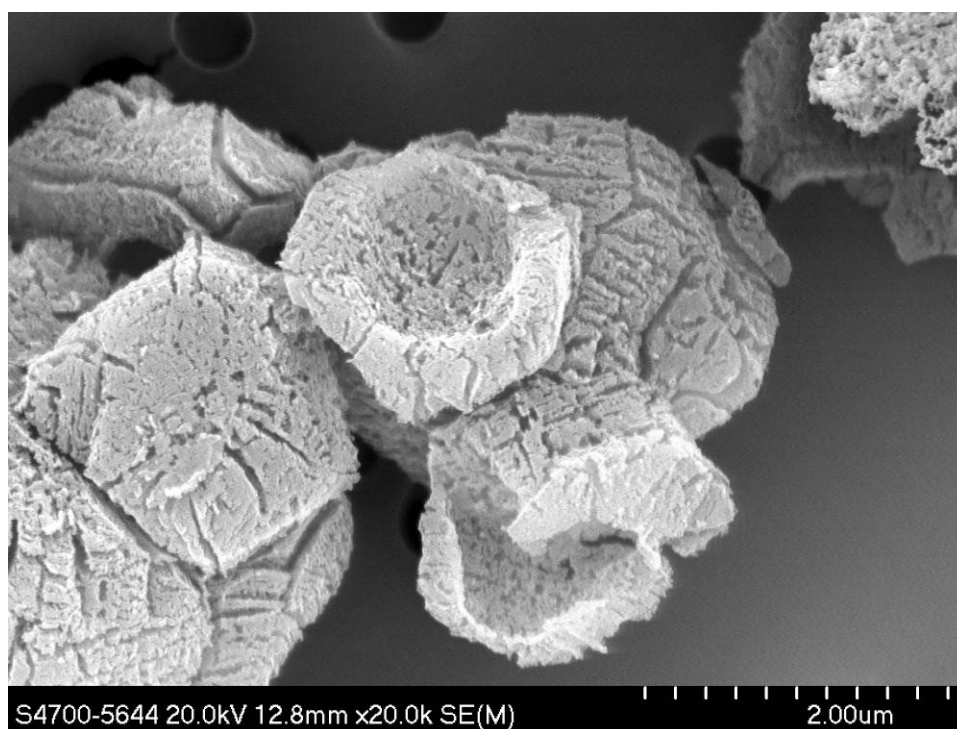


図 18 シュータス ステージ C の粒子拡大像

2008年10月28日

2. 透過電子顕微鏡

透過電子顕微鏡(TEM)観察は、静電捕集装置の捕集電極上に、カーボンメッシュ貼り付けグリッド(日新 EM)を載せ、捕集中の気流で吹き飛ばないように白金板で押さえた状態でサンプルを捕集した。このサンプル捕集方法は、定量的なものではなく、どのような粒子が空気中に存在するかを確認する定性的なものである。写真はいずれも掻き出し作業が行われた日に捕集したものである。用いた TEM は日本電子製 JEM-2100, 加速電圧 200kV で、観察をおこなった。また、電子線照射に伴い粒子から発生する X 線をエネルギー分散型 X 線分光測定装置(EDS)で分析した。X 線分析の結果は、ステージ C 以外は、微量のコンタミと思われる元素しか検出されなかった。(今回フラーレンに内包させている金属はリチウムであるためホウ素より重い元素しか検出できない本装置では検出されない。)

観察の結果、様々な形状の炭素粒子が観測された(図 19~図 24)。低倍率の写真にみられる水玉模様は粒子捕集用のメッシュの形状である。代表的な形状は、シート状のものが多層重なったもの(図 19)、フィルムを丸めたようなもの(図 20)、粒状のもの(図 21)そして、繊維状の粒子も観測された(図 23)(図 24)。一部の粒子では結晶構造を示す縞模様が観測された。粒状粒子の格子縞の間隔を写真上で求めると約 0.3 nm となった。これは、黒鉛の層間距離としてほぼ妥当な値である。主に反応炉内でフラーレンが破壊されて生じた様々な化学形状の炭素粒子の存在を示唆している。

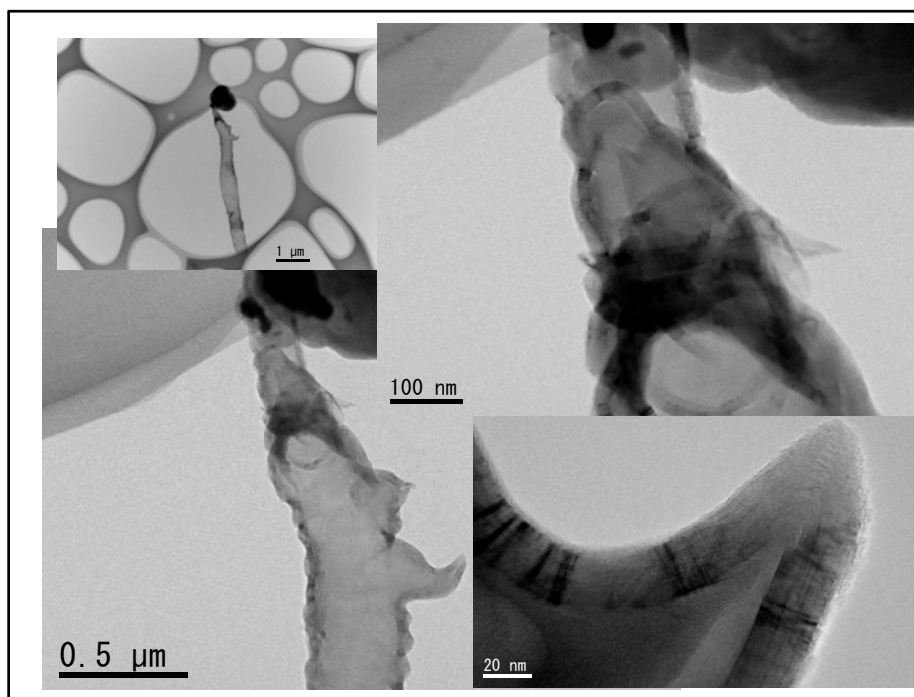


図 19 TEM 写真 シート状の粒子例

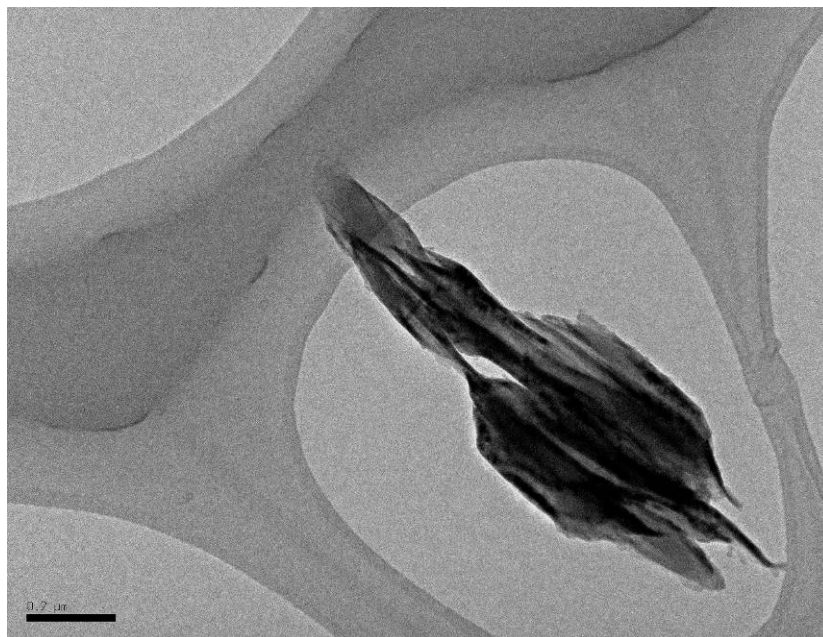


図 20 TEM 写真 シート状粒子の例 スケールは 200nm

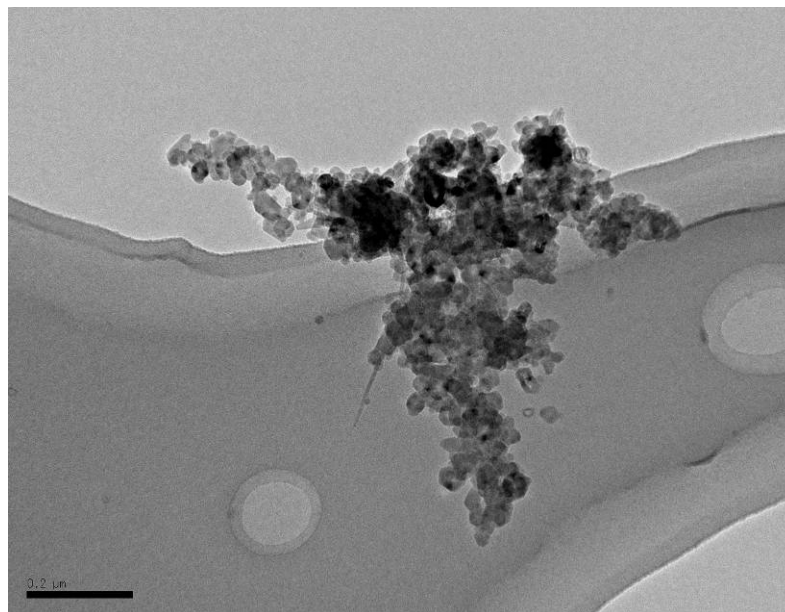


図 21 TEM 写真粒状の粒子 スケールは 200nm

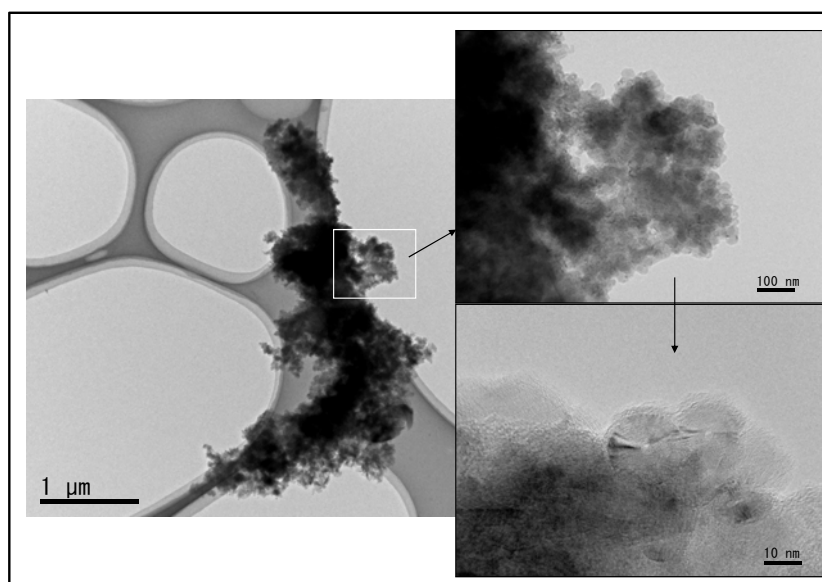


図 22 TEM 写真 粒状粒子およびその拡大像

2008年10月28日

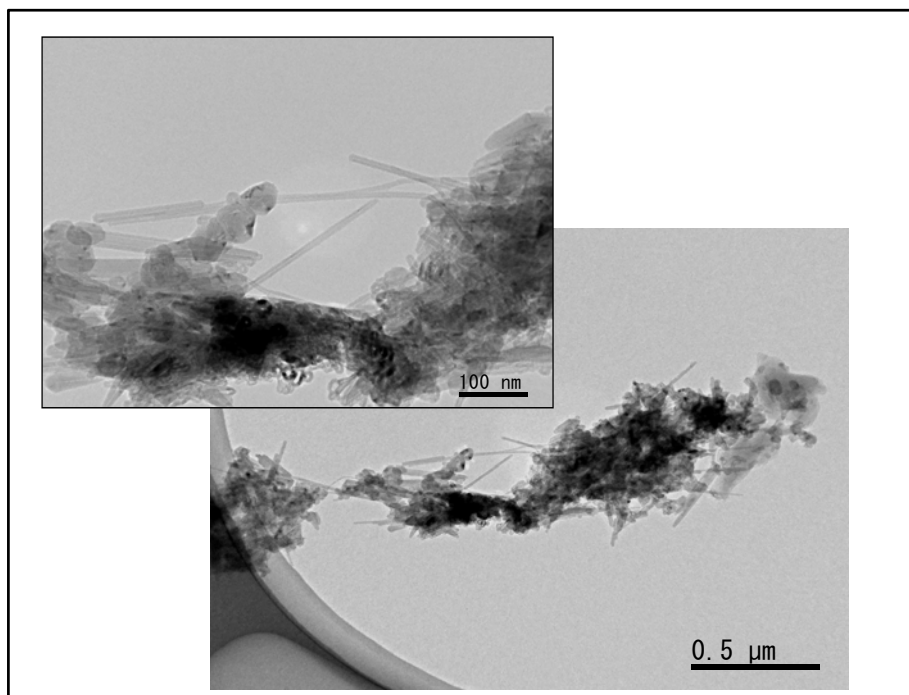


図 23 TEM 写真 繊維状粒子

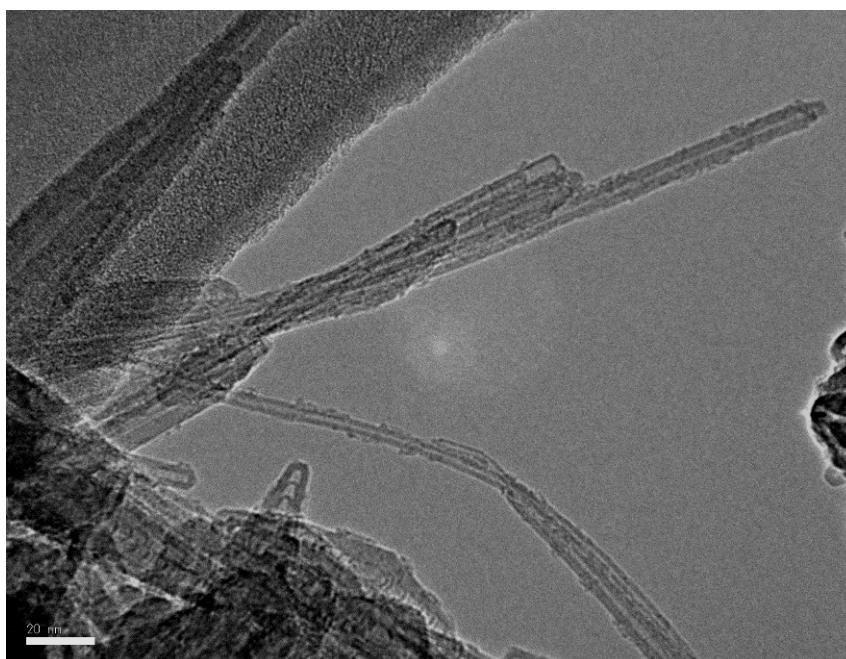


図 24 TEM 写真 繊維状粒子の拡大図 (図 23 とは別の粒子) スケールは 20nm

2008年10月28日

④ 化学分析(フラーレン)

分析方法：

【抽出】粒子を捕集した石英ろ紙の一部をくり抜きガラス瓶に入れ、一定量のトルエンを添加して5分間の超音波抽出を行い、溶液中のろ紙碎片等をろ過して取り除いた後に分析した。

【HPLC の条件】分析には HP1050 システムを用い、カラムは Develosil RPFULLERENE 4 mm x 150 mm とガードカラム Develosil C30-UG-5 4 mm x 10 mm(野村化学株式会社)、溶離液にはトルエン/アセトニトリル=70/30、流速 1.0 mL/min、紫外分光検出器の検出波長は 335 nm とした。検量線の作成には C₆₀ 試薬 (Sigma-Aldrich) をトルエンに溶解した標準溶液を用いた。定量下限付近の濃度の溶液を 10 回測定し、その 3σ を検出限界、10σ を定量限界とした。尚、リチウム挿入後の製品のトルエンへの溶解度ならびに HPLC での溶出位置や検出感度が不明のため、結果は全て C₆₀ として示した。また、フラーレンは酸化しやすいことが知られているが、今回の測定では酸化フラーレンの量を測定していないために、現場での酸化の程度と分析時に使用した C₆₀ の酸化の程度の差は明らかではない。今回の結果では、原材料よりも純度が低いと考えられる試薬で検量線を作成しているため、結果を高く見積もっている可能性がある。

結果：

1. シュータスサンプル

表 1 シュータスで捕集された粒子中フラーレンの空气中濃度への換算値

粒子径 (μm)	空气中の濃度 μg/m ³	
	18 日 (作業あり)	17 日 (作業無し)
2.5 μm 以上	1.65	0.04
1.0-2.5 μm	0.32	ND
0.5-1.0 μm	0.08	ND
0.25-0.5 μm	0.03	ND
0.25 μm 以下	ND	ND

青字は定量下限以上の測定値、細字は検出限界以上かつ定量下限以下の参考値

ND は微かに検出されるが、検出限界以下

2008年10月28日

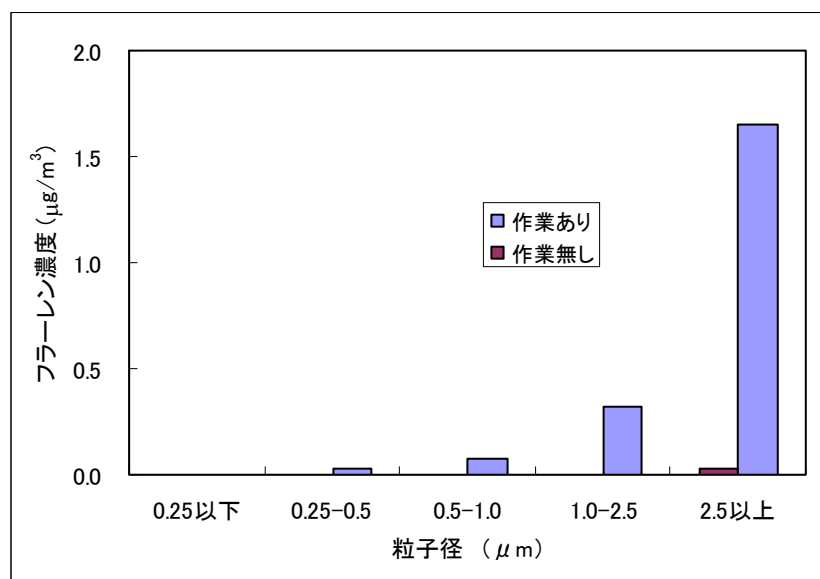


図 25 シュータスで捕集された粒子中フラーレンの空气中濃度

2. DPM サンプラ (1 μm 以下の粒子をサンプリング)

17日,18日両日とも検出限界以下の濃度であった。

3. 拭き取りサンプル

表 2 拭き取りサンプル中のフラーレン量

拭き取り場所	粉じん量 (μg)
①測定器 (CNC) の上の粉じん	3.0
②測定器付近の台上の粉じん	79.2
③グローブボックスへの付着物	55.4
④装置前の金属バットの付着物	261.0

①は装置設置後4時間程度が経過した時点で葉書大程度の面積の拭き取りを行った試料であるが、充分定量できるフラーレンが存在していた。②の台上の粉じんは、CNC測定器の周囲を20cm四方程度を拭き取ったものであるが、多くのフラーレンが観察された。これらが捲き上げ粉じんとなって、作業がないときのバックグラウンド値になっている可能性がある。特に④の作業を行うバットからフラーレンの最大値が観察された。

2008年10月28日

⑤ 化学分析 (LA-ICP-MS/LIBS による元素分析)

SEM/TEMに装備したEDS装置では、リチウム(以下Li)の検出が行えないため、LIBSおよびLA-ICP-MS/による元素分析を行った。LIBSは、試料に赤外線レーザー(1065nm)を照射し試料をプラズマ化して生じる発光を測定する装置である。

LA-ICP-MSは、試料表面に紫外線(213nm)の紫外線を照射し、試料を蒸発させたのち、高周波誘導プラズマ質量分析装置(ICP-MS)に導入して元素分析を行う装置である。いずれも、定性分析は可能であるが、定量分析を行うためにはレーザー照射時に試料と同様の挙動をする標準物質を用意する必要があり定性分析にとどまる。

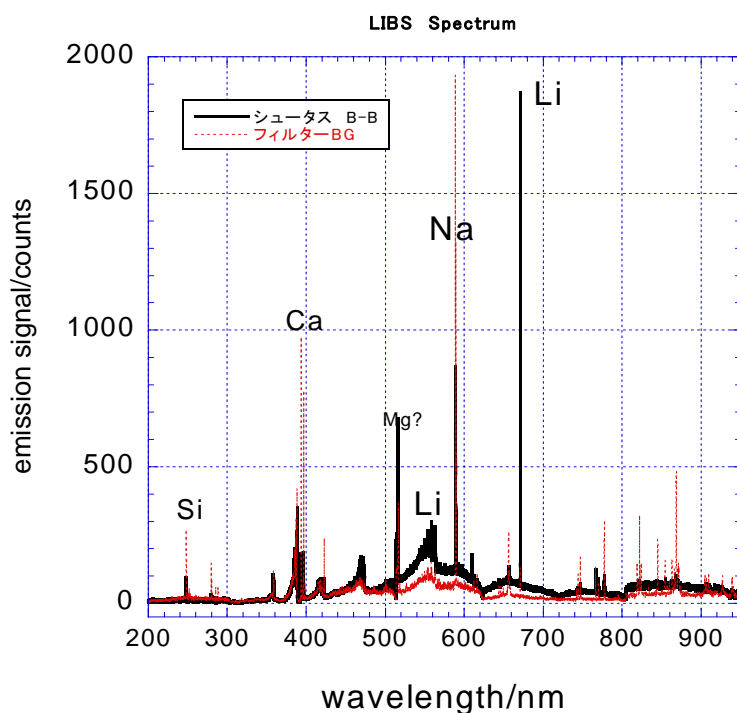


図 26 LIBS スペクトル測定結果

黒 : 1.5-25 μ m, 赤 : フィルターのバックグラウンド

掻き取り作業日のシュータスサンプルのフィルターの一部を切り取り、レーザーによる衝撃で粒子が吹き飛ばないようにコロジオンで固定した試料に関してLIBS計測を行ったところ、すべてのサンプルで1.0 μ m~2.5 μ mの粒子を捕集したステージBのフィルターでLiの発光信号を明瞭に観測できた。スペクトルの例を、フィルターのバックグラウンドの

2008年10月28日

スペクトルとともに図 26 に示す。Ca, Mg, Na, Si などは、環境由来のコンタミネーション、あるいは、フィルターを貼り付けたガラスからの信号だと考えられる。ステージ B 以外でも Li とと思われる信号は観測されたが、LIBS だけで、Li の存在を確定できなかった。LA でのレーザー照射後のフィルターの拡大図を図 28 に示す。画面上から斜めに降りてきている茶色い線がサンプリングされた粒子、透明の円は、固定用コロジオンに気泡がはいった痕である。画像中程に水平に 3 本線がある。上の 2 本は深く、一番下は浅い。これは最初一番下のラインに沿ってレーザーを $0.3\text{J}/\text{cm}^2$ のエネルギーで照射したものの、Li が検出されなかったため、さらに $9\text{J}/\text{cm}^2$ まで出力をあげて、照射したのが上の 2 本の線である。この条件で、ベースのガラス由来の Na まで検出されたが、Li は観測されず、シュータスサンプルが線状に捕集する 4 段階の粒径の粒子のうち、もっとも小粒径である $250\sim 500\text{nm}$ の粒子には Li が含まれていないという結果が得られた。他の粒径の粒子では、レーザーが、粒子が捕集されている線を横切る際に明瞭な Li のピークが観測できた。図 27 にその変化を示す。 $0.5\text{-}1\ \mu\text{m}$ ($500\text{-}100\text{nm}$) および $250\sim 500\text{nm}$ は Li の信号が弱かったためグラフの Y 軸を拡大して表示している。(青い目盛り)。拡大表示しても $250\text{-}500\text{nm}$ の粒子からは Li の信号が検出されない。ピーク位置が異なるのは、レーザー照射開始点からサンプリングした粒子までの距離が一定ではないため。複数のピークが観測されるのは、フィルター上の粒子密度が均質ではないためである。この結果より、 500nm より大きな粒子には Li が含まれており、粒径の大きな粒子のほうが Li を多く含んでいるという結果が得られた。

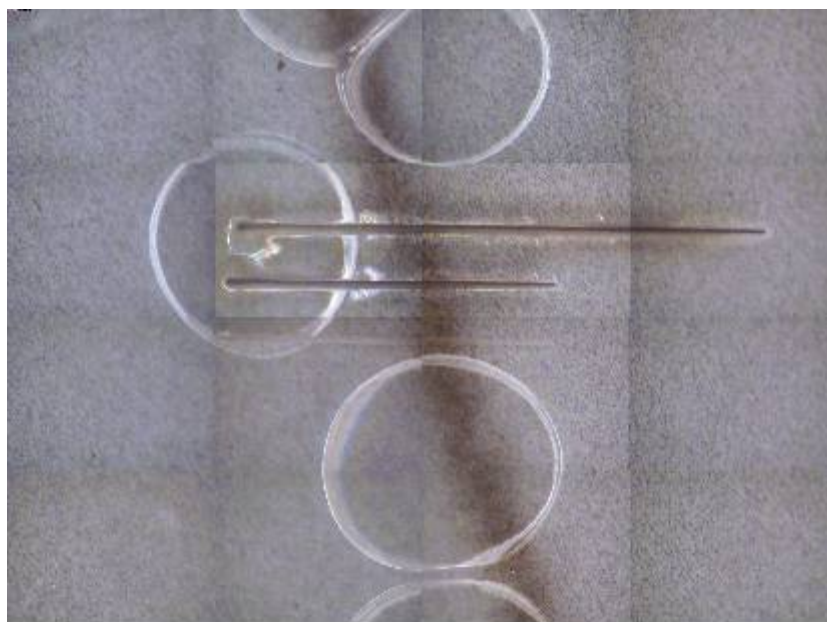


図 28 LA-ICP-MSでのレーザー照射後の拡大画像 シュータス ステージDで捕集した粒子をコロジオンで固定したもの

2008年10月28日

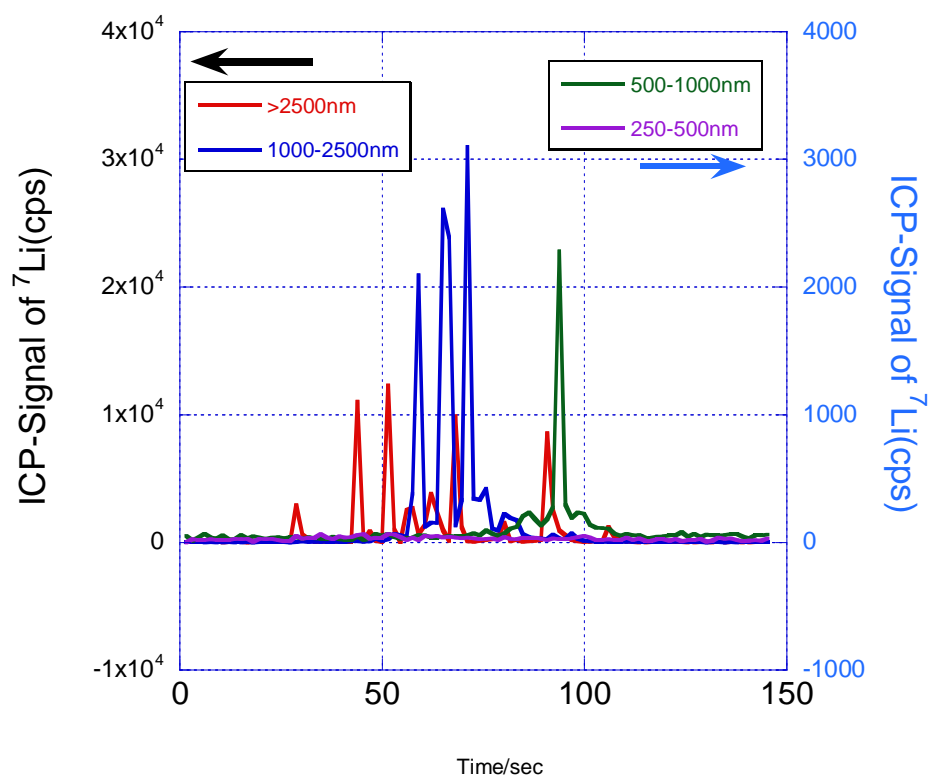


図 29 LA-ICP における Li 信号の変化

4. 結果のまとめ

A) 粒子濃度変化および粒子の電子顕微鏡観察について

個別の測定装置の結果のところでも述べたが、粒子カウンターの結果より、掻き取り作業にともない、フラーレンあるいはリチウム内包フラーレン由来の粒子が室内に放出されているのは間違いないと考えられる。ただし、数 μm 径（この粒子径であっても肺に到達する。）の粒子の発生は顕著に観察されたが、100nm 以下のナノスケール粒子の発生はそれほど明瞭ではなかったが、CNC および SMPS でもわずかながらピークが観測された。

電子顕微鏡観察の結果、実験室内に存在している粒子の一次粒子の粒径は数 10nm である可能性が高く、その粒子がさらに集まり数 μm まで集合した形で存在していると考えられる。呼吸保護具、換気対策を考える際には、数 μm の粒子のほか、一次粒子の粒子径である数十 nm の粒子についても考慮するのが望ましいと考えられる。追加で完全休業日にバックグラウンド値の測定をおこなった。完全休業日では、大粒径の粒子の

2008年10月28日

濃度が下がっており、人の出入り、および作業が発じんに影響していることがわかる。一方、小粒径の粒子濃度は、さほど影響がない。これは、

- ① 作業では、小粒径の粒子の発生がない
- ② 小粒径の粒子は相当量クリールールのフィルターユニットではとれない

の2つの可能性がある。直接飛散するにしろ、大粒径の粒子が徐々に小粒径粒子として再飛散するにしろ、フラーレンの室内空気への供給源は、掻き出し作業時とみて間違いなく、この部分の作業改善を行うことにより、室内のフラーレン濃度は粒度に関わりなく下げることができると考えられる。

B) 化学分析結果について

作業無し日については、フラーレンは痕跡程度しか観察されなかった。

作業あり日についてはフラーレンが充分定量できる濃度で存在していた。粒子径毎にサンプリングできるシュータスの結果では粒子径が1 μm より大きな粒子中にフラーレン濃度が高く、ナノ粒子ではなく塊が多いと思われる。この結果は1 μm 以下の粒子を捕集するDPM サンプラの結果で、ほとんどフラーレンが観察されなかったことと矛盾しない。目視でもまた拭き取りサンプルでも測定器上に粒子が観察されたことから、大きめの粒子が顕著であると言える。

分析の標準として使用した試薬の純度は99.5%であるが、分析用に試薬を調製した時点で変化している可能性もあり、今後の測定を行う際には、実際に現場で使用している原材料を分析の標準とする必要がある。一度、試薬と原材料の純度の差、ならびにその結果として生じる濃度の差を確認しておくことにより、見積もる誤差が小さければ、一般試薬を標準とすることも可能と考えられる。

検出限界以下となる濃度のサンプリング点が多かったことから、捕集時間や分析のための前処理溶媒の量等に知見の蓄積を要する。元素分析の結果、大きな粒子に関してはリチウムが検出されたが、小さな粒子ではリチウムが検出されなかった。フラーレン測定結果同様、掻き取り作業で飛散する粒子の粒子径が大きいことを示している。

2008年10月28日

5. 結論

前項までの測定結果をもとに、イデアルスター社の製造工程における「ホットスポット」(もっとも発生が高いと考えられる場所と作業内容)が「掻き出し作業」であると判断した。粒子濃度の測定結果により、粒子濃度の上昇は作業中に限られ、作業に伴い室内の粒子濃度が長時間にわたり上昇するようなことはなく、発生は限定的であることも確認した。一方空気中フラーレンの分析結果より、粒子濃度としては、速やかに定常状態にもどるものの、掻き出し作業がある日の空気中フラーレン濃度は、作業がない日よりも高くなっており、掻き取り作業時に作業者が防塵マスクなどの保護具を使用するほか、掻き出し作業に使用しているグローブボックス(図4参照)を、粒子が室内に飛散しない構造に変えることが望ましいと考えられる。

2008年10月28日

追記

現在イデアルスター社では、工程の見直しを行い、今回測定を行ったグローブボックス内では、掻き取り作業は行われていない。工程改良後の再評価に関して、現在同社と調整中であり、新たな知見が得られれば改めて報告する。

本報告書は現場調査先企業，株式会社イデアルスターに提出した調査結果報告書のうち，製造装置の構造が判る写真など，一般に公開することが不適當な部分を除き再構成したものを同社の了承を得て公開するものである。

(禁 無断複製・転載)