

ナノマテリアル二酸化チタンの一次粒径判定法の検討及び疎水性処理済材料の分析に有効な蛍光 X 線分析の検討

鷹屋 光俊*1 山田 丸*1 篠原也寸志*1

二酸化チタンは、使用に当たり粒径が異なる二酸化チタンを併用する場合がある。また使用目的により様々な表面加工が施された材料が使用されている。そこで、ナノマテリアル二酸化チタンとナノマテリアルでない二酸化チタンの粒子が混合している場合にナノマテリアル二酸化チタン濃度を把握する方法と表面加工などにより、酸分解などの溶液化処理が困難な二酸化チタン材料由来の気中粉じんを蛍光 X 線分析により測定する方法の 2 種類の測定を検討した。粒径別測定については、粉末 X 線回折 (XRD) と、紫外-可視吸収 (UV-VIS) スペクトル測定による方法を試みたが、一次粒子径の推定、あるいはナノマテリアルのみを区別して定量することは、困難であった。

一方、蛍光 X 線分析によるフィルター試料中のチタン分析については、塩化ビニールメンブランフィルター上で、 $6\mu\text{g}$ のチタンを測定可能であった。これは、現在提案されているナノ二酸化チタンの日本産業衛生学会の許容濃度 $0.3\text{mg}/\text{m}^3$ の $1/10$ の $0.03\text{mg}/\text{m}^3$ を 200L の空気捕集で測定可能であることを示しており、定点測定用の $20\text{L}/\text{min}$ で 10 分、ばく露濃度測定用の $2\text{L}/\text{min}$ で 100 分の捕集時間であり、XRF による測定で作業環境管理が十分可能であるという結論が得られた。

キーワード: 一次粒径別分析, 蛍光 X 線, ナノマテリアル, 二酸化チタン, 表面処理.

1 はじめに

二酸化チタンは現在実用化されているナノマテリアルの中では、生産・使用量がシリカやカーボンブラックと並んで最も大きいものの一つであり、関連する労働者数も多いと予想される。二酸化チタンの使用の歴史は長く、生体に対する影響はないと考えられてきたが、近年一次粒径が小さいナノの二酸化チタンについて、生体影響が指摘されている^{1,2)}。二酸化チタンを取り扱う労働者数の多さを考え、本研究プロジェクトにおいても労働環境中のナノマテリアル二酸化チタンの分析法を検討することとした。その際以下に示す 2 点について検討を行うこととした。

① 一次粒子径の判定方法の検討

前述のとおり二酸化チタンについてはその使用の歴史も長く、また健康障害の例も知られていなかったため、ナノマテリアルでない通常の二酸化チタンとナノ二酸化チタンについてはハザードが異なると考えられ、ナノマテリアル二酸化チタンと非ナノマテリアル二酸化チタンで異なる許容濃度が設定されている場合が多い。一方、二酸化チタンは、粒径によってその光学的性質などが大きく異なることが知られており、実際の使用時にも複数の一次粒子径の二酸化チタン材料を同時に、つまりナノマテリアルと非ナノマテリアルを同時に使用する場合もあり、作業環境気中における二酸化チタンをその一次粒

子径に分けて濃度を知ることが望ましい。図 1 に示すように電子顕微鏡観察を行えば容易に一次粒子径の判別

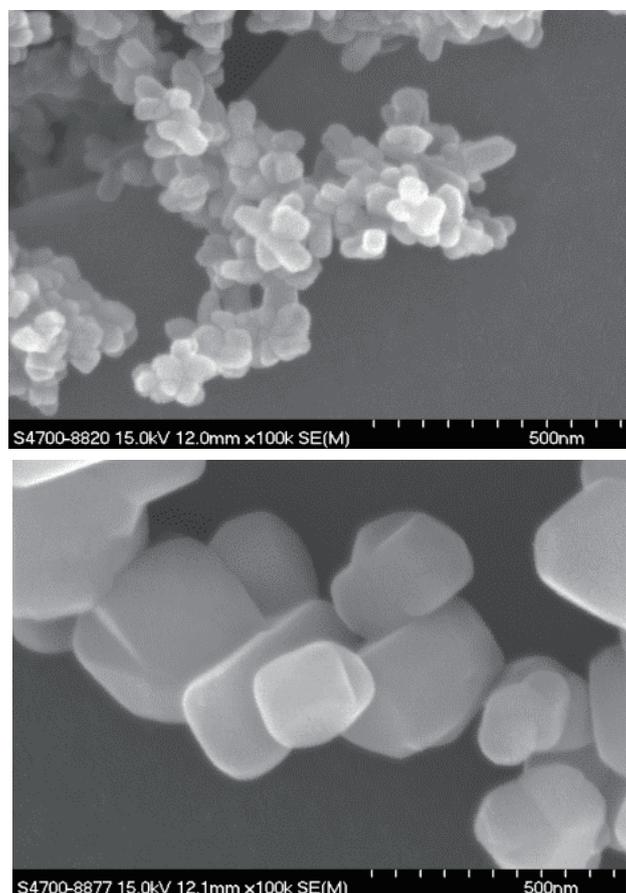


図 1 ナノマテリアルと非ナノマテリアル二酸化チタン

*1 労働安全衛生総合研究所環境計測管理研究グループ。

連絡先: 〒214-8585 川崎市多摩区長尾 6-21-1

労働安全衛生総合研究所作業環境研究グループ 鷹屋光俊

E-mail: takaya@h.jniosh.johas.go.jp

は可能であるが、電子顕微鏡観察は、試料作製などに手間がかかるため、何らかの物理あるいは化学測定で一次粒子径の判定が可能かどうか検討した。

② 疎水性処理を行った粒子の簡易化学分析

一次粒子径にこだわらず、気中粒子中の二酸化チタン量でばく露を評価する方法もあり得る。その場合、粒子を酸などで分解した後、溶液中のチタン濃度を、金属濃度を測定する装置で測定することになる。チタンは、非常に化学的に安定な金属であるため、化学的に分解するのは容易ではなく、濃硫酸中で試料を加熱する酸分解を経て、比較的硫酸濃度が高い硫酸溶液について電気加熱式原子吸光で分析を行う必要がある。このため、分析前処理に手間がかかるうえ、分析操作の安全性の面で難がある。加えて、ナノ二酸化チタンは、塗料や化粧品など非水性溶媒に分散して使用する場合が非常に多く、表面を疎水性処理した材料も大量に使用されている。この場合、界面活性剤添加、硫酸処理、フッ化水素酸による前処理などさらに危険を伴う前処理を必要とする場合がある。一方、ナノマテリアル二酸化チタンの許容濃度は $0.3\text{mg}/\text{m}^3$ が提案されている²⁾が、この濃度レベルであれば粉じんをフィルターに捕集した試料を前処理せずに分析が行える蛍光 X 線分析の使用が十分可能な濃度である。そこで、本研究では蛍光 X 線分析により粒子の定量分析を行うことを試みた。

2 一次粒子径別測定を試み

粉末 X 線回折(XRD)および紫外-可視吸収(UV-VIS)スペクトル測定を行う事により二酸化チタンの一次粒径別測定を試みた。

XRD は、その原理上粉体中の原子の配列が規則正しいほど鋭い回折線が観測される。粒子径が小さいナノ粒子は、連続した配列をとる原子の数が少ない、すなわち規則性が不十分であるため回折線の線幅が広がる。そのため、X 線回折の、その線幅から粒子径を推定可能であり、材料科学

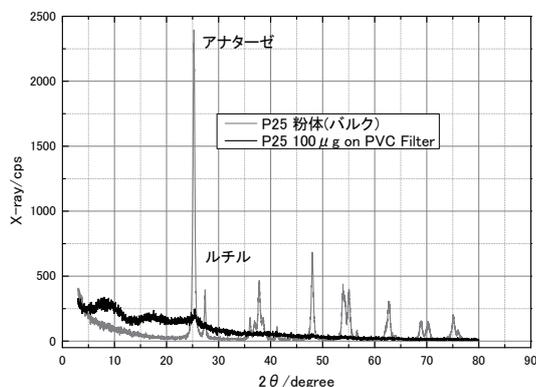


図2 ナノ二酸化チタンの XRD パターン

や製造現場では広くこの方法が用いられている。そこで、気中粒子についてこの方法が適用可能かどうか評価した。

図2は、ナノ二酸化チタンの代表的な材料である P25 と呼ばれる材料の XRD パターンである。粉体そのものを試料としたもの(バルク)では、明瞭な回折パターンが得られ、この回折パターンから計算される粒子径は、電子顕微鏡観察で計測した粒子径と矛盾しない値であった。しかし、気中粒子試料を模擬した塩化ビニール(PVC)フィルター上に $100\mu\text{g}$ の P25 を捕集した試料では、明瞭な回折パターンが観測されていない。この他、実際の作業現場から収集した二酸化チタン粉じん試料についても計測を試みたが、粒子径を評価できるほどの回折パターンを得ることはできなかった。従って XRD を用いる方法は、ナノ二酸化チタンのばく露評価には不相当であると判断した。

ナノと非ナノの二酸化チタンを混在使用する主な目的はその光学特性が異なるからである。そこで、分光吸光度計を用い、試料の紫外線の吸収パターンを測定することによりナノ二酸化チタンと非ナノ二酸化チタンを区別する方法の検討を行った。二酸化チタンは屈折率が 2.5 と大きく、フィルターの屈折率(約 1.5)とも大きくかけ離れているため、高屈折率浸液の添加による透明化は行えない。このため透過による吸収測定は、粉体の乱反射による影響をうける。そこで、本研究では、積分球を用いた拡散反射を測定することにより二酸化チタン粉体の UV 吸収を評価した。用いた装置は吸光度計が、島津製作所 UV-3600、積分球サンプラーが同社の MPC3100(積分球内径 60mm, 内部は硫酸バリウムコート)である。予備的に同装置の測定可能範囲(200-780nm)の吸収を測定した後、二酸化チタンの吸収が特徴的に観測できる 200nm から 500nm の波長範囲を測定した。図3は、各種の二酸化チタン粒子を 2-ブタノール懸濁液とした後、PVC メンブランフィルターでろ過することにより調製した模擬フィルター試料を作成し、その試料について、積分球-拡散反射測定により紫外線(UV)吸収を測定した結果を、フィルター上のチタン濃度で正規化したものである。この結果、結晶系が同じルチル型なら粒径に応じて UV 吸収の強度が違一方で、アナターゼ型については粒径の違いが UV 吸収の強度にあまり影響を与えない傾向が見られた。この結果だけからは、ルチル型に限れば、UV 拡散反射で一次粒径が推定できることになるが、図4に示すように、1次粒径(●)だけではなく、凝集粒径(■)とも紫外線吸収量について相関がみられた。つまり、1次粒径ではなく、凝集粒径が UV 吸収に影響を与えた可能性がある。従って、UV 吸収スペクトル測定を用いて、1次粒径を推定するのは困難であると考えられる。

以上 XRD と分光吸光度計という比較的、普及率の高い2種類の装置では、二酸化チタンフィルター採取試料の二酸化チタン1次粒子径を明瞭に推定するのは困難であった。1次粒子径を把握するには、現在のところ電子顕微鏡観察が実質的に唯一の方法であると言える。

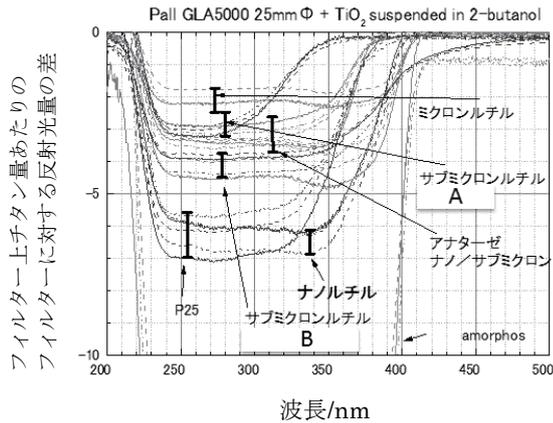


図 3 塩化ビニールメンブランフィルター上の二酸化チタンの UV 拡散反射スペクトル

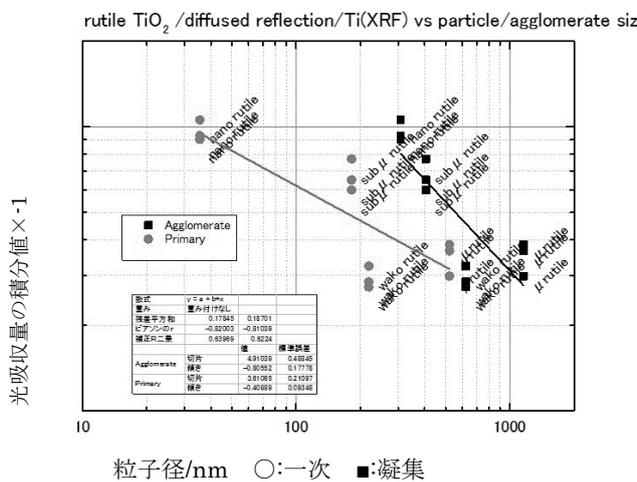


図 4 粒子の一次粒径および凝集粒子径と UV 吸収拡散反射スペクトル吸収量の関係

3 蛍光 X 線分析による二酸化チタン測定

二酸化チタンは、化学的に安定な化合物であるため、金属分析によく用いられる原子吸光法による分析を行うためには、濃硫酸を用いて試料を分解する必要がある。さらに、ナノ二酸化チタンは、各種の表面処理がなされている場合が多く、濃硫酸に加え、フッ化水素酸や界面活性剤の添加なども必要となり、試料の前処理に大変な労力を有する。一方で、現在各種機関が提案しているナノ二酸化チタンの許容濃度は概ね 0.1 mg/m³ のオーダー (例えば日本産業衛生学会は、0.3 mg/m³) であり、気中粒子をフィルター上に捕集した場合、標準的な個人ばく露の捕集量である 240 L (半日) から 480 L (1日) の捕集を行った後、フィルター上で数十 μg 程度の二酸化チタンの定量が可能であれば、労働環境の気中のナノ二酸化チタンの測定としては十分で、比較的感度

が低い分析方法も適用可能だと考えられる。そこで、本研究では原子吸光法よりは測定感度に劣るが、フィルター上の粒子を酸分解などの前処理を行うことなく分析することができる蛍光 X 線 (XRF) 法による二酸化チタンの簡易分析を検討することとし、XRF 法の利点をより生かすため、現場に持ち込むことが可能であり、スクリーニング分析を行うことにより速やかにナノ二酸化チタンのばく露管理が行えるハンドヘルド型 XRF (HHXRF) を用いた分析条件を検討した。

本法は、学術論文として労働安全衛生研究誌に発表³⁾しているため、詳細については、同論文を参照していただくこととし、以下にはその概要を示す。

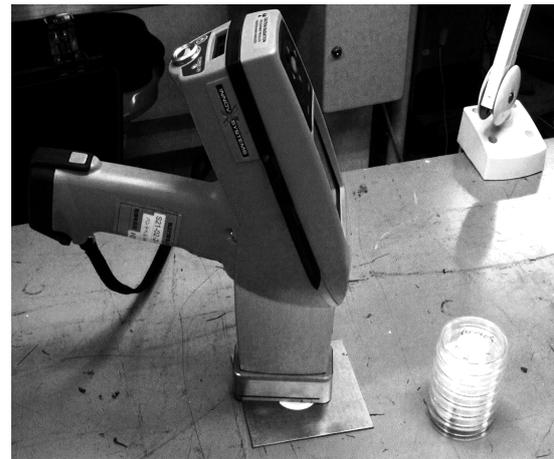


図 5 HHXRF を用いたフィルター測定

HHXRF は、小型・軽量化のために、ハードウェア、内蔵解析ソフトの両方が、特定の目的に最適化してあるため、そのままでは、粒子を捕集したフィルターの測定を行うのは困難である。そこで、合金分析用の HHXRF を使用し、金属板 (本研究では銅を使用) の上にフィルターをのせて分析を行い、チタンを銅合金の微量成分として HHXRF に認識させる方法を考案した。

この方法を用いて、各種の二酸化チタン (1 次粒径が 100 nm 以下のナノ二酸化チタン、200 nm 程度のサブミクロンの二酸化チタン、それぞれルチル型およびアナターズ型の結晶構造をもつもの) のブタノール懸濁液を、気中粒子捕集用のメンブランフィルター (ポリ塩化ビニール製およびポリフッ化エチレン製) でろ過して作成した模擬試料を用い、実際にフィルター上のチタンの定量が可能かどうか実験的に確認した。

図 6 は、ルチル型で一次粒径が 200 nm 程度のサブミクロン二酸化チタン懸濁液をフィルター上に滴下・乾燥して調製したチタン量既知の試料により作成した検量線である。図に示すように、チタン量と HHXRF の測定結果は、チタン量 10-100 μg/filter の範囲で非常に良好な直線関係が得られた。

図 6 の検量線により、検量線作成に用いた二酸化チタンとは異なる 1 次粒径・結晶形・フィルター材料が異なる模擬試料の分析結果を解析した結果、フィルターの種類による影響のみ、わずかながらも統計的に有意となる差がみられた。

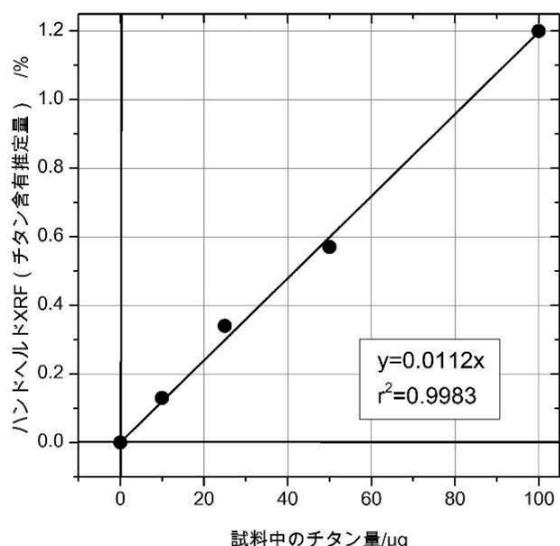


図 6 銅板上にチタン既知量のフィルター試料をのせて作成した HHXRF 測定の検量線

従って、実際に測定に用いるのと同じフィルターを用いた標準試料により検量線を作成するのが望ましいと考えられる。なお、HHXRF は試料の粒径や結晶系の情報は得られない測定法であり、今回の実験でもそれらの違いにより結果に差はみられなかった。

HHXRF 装置の解析プログラムは、蛍光 X 線の強度等のデータを元に測定値の誤差を計算する機能を有している。その誤差が 10%となるフィルター上のチタン量を本測定法の定量下限として設定した場合、現在提案されている許容濃度を超えているかどうかの判定は、個人ばく露濃度測定用のサンプラーを用いて 40 分程度の捕集時間で可能であっ

た。捕集後のフィルター測定は、HHXRF 測定の精度を高めるために、10 回の繰り返し測定を行っても 2 分程度の時間しか要しない。捕集と、測定を併せても 1 時間以内で結果が得られることを確認した。

4 まとめ

ナノマテリアル二酸化チタンのばく露を評価するために、二酸化チタンの粒径別測定法と、表面処理などを行った二酸化チタンの分析を簡易的に行える蛍光 X 線によるチタン分析法を検討した。XRD および UV 反射では粒径別分析を行うのは困難であるという結論を得た。一方で蛍光 X 線によるチタン分析は、二酸化チタン取扱職場でのばく露評価法として有用であり、現在提案されているナノ二酸化チタンの許容濃度レベルまで十分対応可能であるという結論を得た。

参考文献

- 1) NIOSH. Occupational Exposure to Titanium Dioxide, NIOSH CURRENT INTELLIGENCE BULLETIN 63; U.S. Department of Health and Welfare, CDC, NIOSH, 2011.
- 2) 日本産業衛生学会. 許容濃度の勧告.産業衛生学雑誌. 2014, 56: 162.
- 3) 鷹屋光俊, 山田丸, 篠原也寸志. ハンドヘルド蛍光 X 線分析計の作業環境管理への応用 — 補助金属板 FP 法による二酸化チタン測定 —, 労働安全衛生研究 2015, 8(2), 71-78.