

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—

鷹屋 光俊*¹, 山田 丸*¹, 篠原 也寸志*¹

軽量で、電池による駆動が可能なハンドヘルド型蛍光X線分析計（HHXRF）を用い、作業環境空気中の二酸化チタン濃度を迅速に測定する方法を検討した。二酸化チタンのブタノール懸濁液をメンブランフィルターでろ過して調製した模擬試料を測定試料とし、精密測定可能な卓上型蛍光X線分析計（卓上型）とHHXRFの測定結果を比較した。HHXRF測定は、合金種判定用のファンダメンタルパラメータ（FP）計算を行う機種を使用し、フィルター試料をチタンを含まない金属板（補助金属板）の上ののせ、チタンを補助金属板の微量不純物と装置に認識させ測定する方法で測定を試みた。予備検討により、補助金属板として銅を選択した。卓上型とHHXRFの測定結果はほぼ一致した。HHXRFによる測定結果は、メンブランフィルターの素材の影響を受けたが、二酸化チタンの粒径、ルチル型とアナターズ型の違いによる有意な結果の差はなかった。HHXRFの測定値の相対誤差が10%未満となる点を定量下限とすると、フィルターあたり25 μg のチタンの分析が行えた。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 mg/m^3 を超えているかどうかをばく露濃度測定用の2.5L/min サンプラーを用い、33分の捕集時間で判定可能であることを示しており、HHXRFによる測定によりばく露リスクのスクリーニングが十分可能であるという結論が得られた。

キーワード: ハンドヘルド蛍光X線, 蛍光X線, ナノマテリアル, 二酸化チタン, FP法

1 はじめに

有害物質を取り扱う職場においては、労働者の有害物質へのばく露を低減する対策の必要性・有効性を評価するため、有害物質の濃度測定を行い、ばく露リスクを評価することは不可欠である。理想的なばく露リスク評価法は労働者が呼吸する空気中の有害物質濃度を即時に連続的に測定する常時リアルタイム測定である。粉じんや一部のガス状化学物質濃度については、リアルタイム計測は可能ではあるが、装置の価格や重量などの点から常時リアルタイム測定は困難である^{1,2)}。さらに粒子状化学物質のほぼすべてとガス状化学物質の多くの気中濃度を知るには、粒子あるいは蒸気を捕集した後、実験室で種々の化学的操作を伴う分析を行うしかその濃度を知る術がなく³⁾、測定点数も多くは取れない。そのため、作業空間中の複数の地点の濃度測定結果を統計的に処理し、有害物質濃度の空間分布・時間分布を推定する場の測定や、作業態様を専門家が分析し、ばく露リスクが高いと考えられる作業者にサンプラーを取りつけ、その作業者の呼吸域近傍の濃度をばく露リスクの代表とする個人ばく露濃度測定などの方法が用いられている⁴⁻⁶⁾。そのどちらの方法をとるにしても、測定の点数を増やすこと、より早く測定結果が得られる分析方法が、精密かつ速やかなばく露防止対策を実施するために必要である。著者らは、多くの化学物質のうち、金属およびその化合物の気中濃度を迅速に測定する方法として、蛍光X線分析（以下XRF）に着目した。

XRFは、物質にX線を照射すると、その構成元素に特有の波長の別のX線（蛍光X線）が発生し、その強度は構成元素の濃度に比例することを利用した分析方法で、他の金属元素分析方法（原子吸光法や誘導結合プラズマ発光分光法（ICP-AES））が、試料を酸などで分解して液体とする前処理を必要とするのに対し、固体のまま測定可能であるため、気中粒子を捕集したフィルターに直接X線を当てることにより前処理を行わず濃度を知ることができる⁷⁾（図1）。

従来、XRFは感度が十分でないという問題点があったため、作業環境管理への応用例⁸⁾が少なかったが、近年新しい検出器の開発、光学系の改良などのXRF装置の性能向上が進み、大気環境中の無機成分の分析方法として採用されている⁹⁾。その測定マニュアルに示されている検出下限値によれば、労働環境中における多くの金属元素の許容濃度や管理濃度として定められている0.01-0.1 mg/m^3 程度の気中濃度であれば、その1/10の濃度の測定が可能である。

一方、装置の小型化も顕著であり、図1に示すような

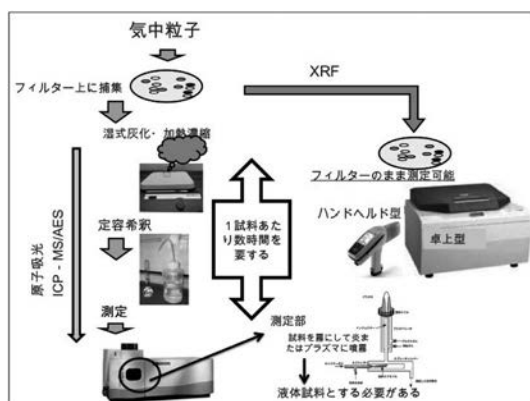


図1 原子吸光・ICP-AES（従来法）とXRFの測定手順の違い

原稿受付 2014年12月 1日 (Received date: December 1, 2014)

原稿受理 2015年 3月 5日 (Accepted date: March 5, 2015)

J-STAGE Advance published date: July 1, 2015

*1 (独) 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
(独) 労働安全衛生総合研究所 環境計測管理研究グループ 鷹屋光俊
E-mail: takaya@h.jniosh.go.jp
doi: 10.2486/josh.JOSH-2015-0007-GE

ハンドヘルド型XRF装置（HHXRF）がスクラップ工場における合金の種類判定，土壤汚染測定，鉱床探索，プラスチック中の鉛・カドミウム測定等の特定目的用測定装置として実用化されている。

現場で測定できるHHXRFは，作業環境管理でも有用であると考えられる。気中粒子を捕集したフィルターをHHXRFで簡易測定することにより，リスクの高い作業の洗い出しを行うスクリーニング，精密測定の場合・対象作業者の選定を精度よく行う目的で行う予備測定等への応用等が考えられる。一方，HHXRFは小型の装置で必要な性能を得るため，目的別にハードウェア・ソフトウェアとも最適化されているため，気中粒子を捕集したフィルターの測定を行うには，装置の改造も含む何らかの工夫が必要である。

本研究では，すでに広く製品化されている合金種判定用のHHXRFを改造することなくフィルター測定に応用する方法を考案し，最初の応用例として，作業環境測定の対象とはなっていないが，その健康影響が懸念¹⁰⁻¹²される一方で，溶解が困難でありXRFによる分析が有用な二酸化チタンの分析法を検討することとした。その際，測定可能な濃度レベルの目標としては，二酸化チタンのうち一次粒子径が100nm以下の二酸化チタンについて日本産業衛生学会が許容濃度¹²として提案している $0.3\text{mg}/\text{m}^3$ とし，模擬試料を用い，リスクを迅速に見積もるためのスクリーニングに加え作業環境管理を行うための精密測定への適用可能性を実験的に評価した。

2 補助金属板FP法

フィルター上に空気中粒子を捕集したものは，非常に薄い形状をしている。幾何学的に薄いだけでなくX線との相互作用の強さからみても非常に薄い試料だといえる。

図2は，フィルターをHHXRFで測定した際の蛍光X線スペクトルの例である。測定目的元素であるチタンやフィルターの成分である塩素よりも遥かに大きな信号で，測定時にフィルターを置いた実験台の成分である亜鉛が検出されている。微量成分であっても測定値に影響を及ぼす可能性が高い。このような，フィルターの反対側からの影響をなくすために理想的な条件は図3(A)に示すようにフィルターの反対側に何も置かないことである。この場合，装置のX線放射面を上方におき，検出器に反射や散乱X線が到達しない十分な大きさをもつX線遮蔽容器を用意することとなり，HHXRFの利点を著しく損なうこととなる。したがって現実的な解決策としては，測定目的元素を含まない測定台の上において測定することとなる。現場の作業台等の成分をX線で測定して測定目的元素を含まないことを確認してからその上で直接測定することも不可能ではないが，フィルターの反対側からの条件を一定にするためには，十分な厚みを持ち，フィルター反対側の影響を常に一定にできる専用の補助測定板を台として使用の方が望ましい。補助板に軽元素を用いた場合は補助板のコンプトン散乱による励

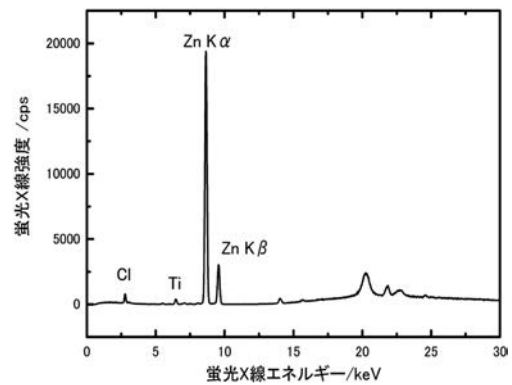


図2 フィルター試料の蛍光X線スペクトル例，塩化ビニールメンブランフィルター（Pall GLA5000, 25mmφ）に和光純薬製二酸化チタン500μgを添加した試料をろ紙の上におき，ハンドヘルドXRF（Innoc-X）で測定。実験台の難燃剤の成分である亜鉛が強く検出されている。

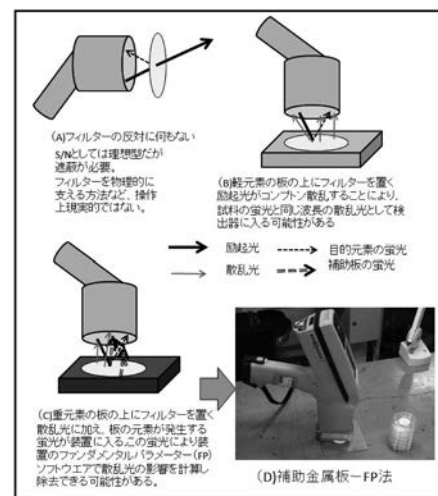


図3 補助金属板FP法の原理

起光の後方散乱光が，重元素を用いた場合は加えて補助金属板そのものの蛍光が，目的元素の蛍光とともに装置の検出器に到達する。(図3(B)，(C))このうち，コンプトン散乱光は連続したエネルギー分布を持ち，目的元素の蛍光測定に影響を与える。このような散乱光の影響は通常の試料測定の場合にも起こるが，蛍光X線測定では，励起光，蛍光，散乱光などの関係を，多数の既知の試料測定値や関連する物理量をもとに計算をするファンダメンタルパラメーター(FP)法と呼ばれる方法で求めることが可能である。FP法の計算プログラムは試料の種類毎に必要なが，フィルター試料は薄いため，補助金属板にフィルターを載せれば，XRF装置は，測定対象元素を不純物として含む金属板と認識するのではないかと考えた。これによりHHXRF装置の多くが有する金属分析用のFPプログラムを用いてフィルター試料の測定が行えるのではないかと考え，実験的に検証することとした。この方法を以下補助金属板FP法と呼ぶこととする。

3 実験

1) 装置

本研究では，以下の装置を用いて実験を行った。

HHXRF Innov-X OMEGA SDD OSD-2000 (管球: Rhターゲット, 40kV-100 μ A, シリコンドリフト検出器, オリンパス, 東京)

卓上型XRF EDXL300 (3次元光学系, X線管球Rh 50kV, 2次ターゲットCu, シリコンドリフト検出器, リガク, 昭島), フィルター上のチタン量の測定を行いHHXRF法の結果と比較するために使用した。

粉末X線回折 (XRD) (Rint2000, X線管球: Cu, リガク, 昭島), 二酸化チタン試料の結晶構造, 結晶子サイズ等を把握するために使用した。

電界放射走査型電子顕微鏡 (FESEM) (S4700, 日立, 東京), 二酸化チタン試料の1次粒子径を測定するために使用した。

2) 二酸化チタン試料の作成

二酸化チタンは, ルチル・アナタース・ブルッカイトの3種の結晶構造をとるが, 産業で最も広く用いられているのはルチル型であり, これに加え近年光触媒作用の強いアナタース型の利用が増えている。また, 目的により様々な一次粒子径の粒子が使用されている。このような二酸化チタンの材料の違いが測定結果に影響を与えるかどうかについて調べるため, 表1に示すように, 一次粒子径が異なるルチル型とアナタース型に加え, これらの混合物およびアモルファスの二酸化チタンについて実験を行った。各二酸化チタンの物性はメーカーのカタログ値のほか, XRD測定とFESEM観察で確認を行った。

これらの二酸化チタンは粉体を秤量してガラスびんに入れ, 1-ブタノールを加えて超音波洗浄器で分散させ約1mg/1mLの懸濁液を調製した。1-ブタノールを分散媒に使用したのは, 一部の二酸化チタンの表面が疎水性であり, 分散媒に水を用いたのでは安定な懸濁液を得ることができなかったからである。懸濁液の一定量をおおむねチタン量100 μ gとなるようにピペットで採取し, 直径25mmのメンブランフィルター (GLA5000塩化ビニール

フィルター孔径5 μ m以下PVC; Pall, Port Washington, NY, USA, Omnipore JHWP02500親水化処理ポリ4フッ化エチレン樹脂以下PTFE; Merck Millipore, Billerica, MA, USA) でろ過をした。ろ過の際, ろ液が濁った状態となり, 懸濁液添加量でフィルター上の二酸化チタン量を決定することはできなかった。そこでフィルター上のチタン量は, フィルター上の粒子状物質濃度測定条件が確立している卓上型のXRFで検量線法にて測定した⁹⁾。検量線の標準系列は表1に示すWRの二酸化チタンの水懸濁液をXRFの液体試料測定用メディア (ウルトラキャリーライト, リガク) に滴下し乾燥して, チタン量0, 10, 25, 50, 100 μ gの薄膜試料を調製した。またEDXL300は, 薄膜の反対側のX線の影響を除去するための専用遮蔽容器を併用して測定を行った。各試料のろ過効率は7-60%であり, フィルター試料のチタン量は7-60 μ gであった。

3) HHXRF測定

HHXRF測定は, 装置の“Analytical” (合金種判定) モードを非アルミニウム合金測定の設定で測定を行った。図3 (D) に示すようにフィルターを補助金属板におき1試料あたり10秒測定を行った。検量線は, 卓上型XRF測定に用いたものと同じ標準系列試料を使用して作成した。補助金属板は, XRFのエネルギーより銅, 亜鉛, スズなどの使用が考えられた。ただし, これらの金属は作業環境中にチタンと共存する可能性がある。そこで環境中にほとんど無いと考えられる貴金属の金・白金も加えて予備検討を行った。その結果, 金・白金では良好な結果が得られなかったため, 銅・亜鉛・スズの中からチタンの蛍光X線強度がもっとも大きかった銅板 (99.95% 2mm厚, ニラコ (東京)) を用いた。

4 結果

1) HHXRF測定の検量線

図4に二酸化チタン既知量の試料を, 補助金属板FP法

表1 使用した二酸化チタンの物性

略号	入手先 型番	粉末X線回折 結晶相含有率/結晶子サイズ	粒径(SEM) 中央値	粒径カタログ値
P25	Sigma-Aldrich P/N 718467	An:91%/21nm, R:9%/30nm	25.0 nm	25.8 nm
nA	Sigma-Aldrich P/N 637254	An: NA/18.7nm	22.2 nm	29.7 nm
nR	Sigma-Aldrich P/N 637262	An:1.7%/33nm, R:98%/19.9nm	34.0 nm	42.7 nm
smA	高純度化学研究所 TI017PB	An: 100%/66.2nm	141 nm	576.4 nm
smR	高純度化学研究所 TI012PB	An: 2.4%/34nm, R:98%/55nm	203 nm	495.8 nm
mR	高純度化学研究所 TI013PB	An: 8%/NA, R: 92%/65nm	508 nm	2004 nm
W80	和光純薬工業 325-38392	An: 33%/40nm, R: 67%/39nm	50.5 nm	80 nm
WR	和光純薬工業 201-1645	R: 100%/54nm	214 nm	NA
W50	和光純薬工業 208-11271	アモルファス	15 nm	<50 nm

An:アナタース, R:ルチル NA:不明

*P25は試薬としてSigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA) から購入したが, 工業用材料として, Evonik Industries AG (Essen, Germany) が製造し Aerosil® P25として広く流通している材料である。

**高純度化学研究所 (坂戸)

***和光純薬工業 (大阪)

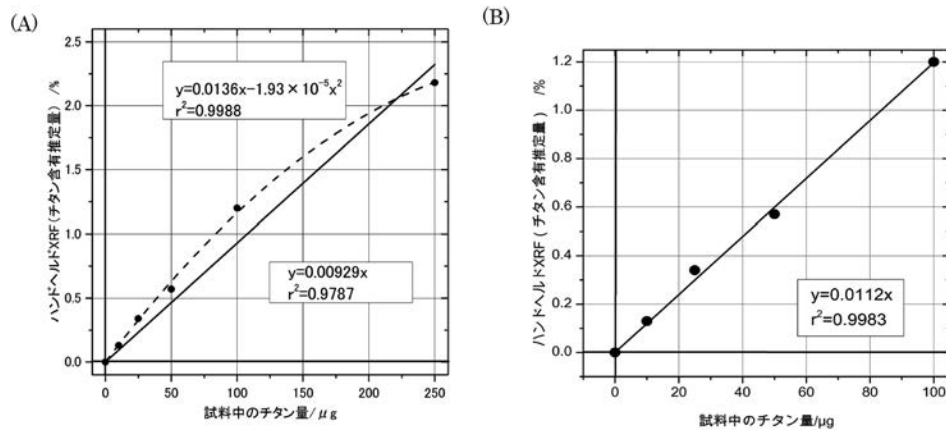


図4 HIXRF-補助金属板FP法によるフィルター上二酸化チタンの検量線，試料：二酸化チタンWRをウルトラキャリアイト上に薄膜形成，補助金属板：銅，X軸：チタン量（0, 10, 25, 50, 100, 250 µg），Y軸：HIXRFがFP法で計算した銅中のチタン含有率/%，(A) 0-250 µgまでのすべて測定点をプロットし，最小自乗法により1次および2次の回帰式をもとめたもの，(B) 同じデータの0-100 µgのデータだけで1次の回帰式をもとめたもの。

で測定することにより作成した二酸化チタンの検量線を示す。図の(A)は0-250 µgまでの試料量-測定値の関係を，(B)は同じデータを用い，250 µgの試料を除いた0-100 µgまでの試料量-測定値の関係を示す。図で示すように，試料中のチタン量とHIXRFがFP法により銅の不純物として認識したチタンの銅中の含有率は，おおむね比例関係を示した。ただし，チタン量が250 µgの試料は，測定結果の数値が低めに出たため，1次式であてはめるよりも2次式であてはめた方がより決定係数が高い結果を得られた(図4(A))。一方，図4(B)に示すとおり250 µgの結果を除外して0-100 µgの範囲で回帰式を求めたところ，250 µgまでよりもより決定係数の高い直線関係が得られた。これは，チタン量が増えることにより試料の厚みによる効果が現れたものと判断し，以後の実験はチタン量を0-100 µgの範囲で行うこととした。

なお，0-100 µgの範囲で良好な直線関係は得られているものの，HIXRF装置が内蔵しているX測定の理論に基づく計算式で求めた測定値の相対誤差が，10 µgで15%，25 µgで8%という結果で有り，相対誤差が10%未満という条件をあてはめれば，定量下限は約25 µgとなる。

2) HIXRF-補助金属板FP法と卓上型XRFの結果の比較および，フィルター，粒径，結晶構造などの影響

図5に，HIXRF-補助金属板FP法で得たフィルター中のチタン量の測定結果と，卓上型XRFによって得たチタン量の測定結果との関係を示す。

図5(A)は，すべての測定点をプロットして最小二乗法で原点を通る回帰直線を求めたものである。図5(B)から(D)は試料を使用したフィルター，ナノマテリアルか否か，すなわち一次粒径が100 nm未満か100 nmより大きいか，二酸化チタンの結晶構造などで分類したものである。このように試料のカテゴリーで分けると試料の性質が測定値に影響をもたらしている可能性がわかった。そこで，HIXRF(補助金属板FP)の結果と卓上型の結果の比を感度と定義し，同一試料でPVCとPTFE

の両方の測定値がある3種類(P25, nR, W80)の試料をフィルターごと，PVCフィルター試料におけるナノと非ナノ，PVCフィルター試料の結晶構造(ルチル，アナタース，アモルファスまたは混合物)に試料を分類してそれぞれの分類ごとに感度の平均値と標準偏差を求めた。その結果を図6に示す。それぞれの感度の平均値について，一元配置分散分析(ANOVA)，加えて2つのカテゴリーのみのフィルターとサイズについてはt検定で検定した。その結果すべての差について有意水準5%で，統計的には有意ではなかった。図5より，測定の際のばらつきが影響している可能性があったため，DixonのQ-test¹²⁾により棄却検定を行い棄却した値を除いて再度計算した結果を合わせて示す。その結果，フィルターの違いのみ有意水準5%で感度の平均値に違いがあった。

3) 繰り返し測定の再現性

2種類のフィルター試料(WRとnA，いずれもPVCフィルター)を用い，1測定毎にフィルターにHIXRFを置き直す方法と，フィルターにHIXRFを置いたまま測定する方法でそれぞれ10回測定した。その結果を図7に示す。

5 考察

図4に示した検量線の直線性が大変良好であることから，補助金属板FP法で二酸化チタンの分析を行えるといえる。100 µgまでの検量線に比べ，250 µgまでの検量線では，直線性が若干劣り，2次の回帰式のほうが良好な相関を示した。これはチタン量100 µgと250 µgの間でチタン層の厚みによるX線吸収などの影響が異なっているものと考えられる。スクリーニングを目的とした場合は，250 µgまで十分対応できるが，精密な分析を行う場合は，100 µgまでにとどめておいたほうが良いといえる。

一方低濃度側に関して，HIXRF装置の測定値の相対誤差から求めた定量下限は25 µgであった，日本産業衛生学会¹²⁾や米国労働衛生研究所(NIOSH)¹⁰⁾は0.3 mg/m³の許容濃度(いずれも吸入性粉じん中のチタン濃度)

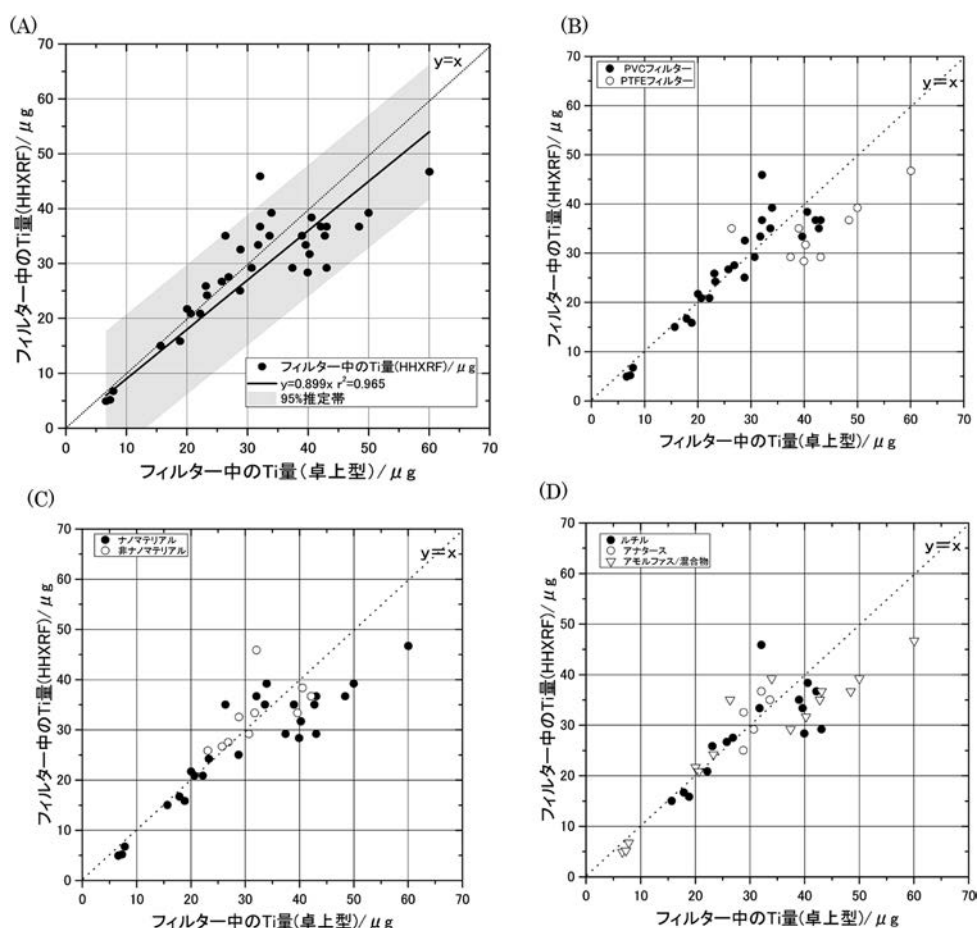


図5 二酸化チタンのフィルター捕集模擬試料の卓上型XRFと本方法の結果の比較、各点は、フィルター1枚あたりのチタン量 (μg)。すべての図で破線は $y=x$ の線。試料はPVC (Pall GLA5000) およびPTFE (Millipore Ominipore-JH) メンブレンフィルターで二酸化チタンのブタノール懸濁液をろ過-風乾で調製。フィルター上のチタン量は7-60 μg 、各試料は2ないし3試料調製した。(A) 全データの測定点および原点を通る直線とした回帰直線および95%推定帯。(B) メンブレンフィルターの感度への影響をみたもの、●: PVC; P25, nR, nA, W80, W50, WR, mR, smR, sMA, ○: PTFE; P25, nR, W80, (C) 粒径の感度への影響をみたもの、フィルターはすべてPVC, ●: P25, nR, nA, W80, W50, ○: WR, mR, smR, sMA, (D) 結晶構造の感度への影響をみたもの、フィルターはすべてPVC, ●: nR, WR, mR, smR, ○: nA, sMA, ▽: P25, W80, W50。

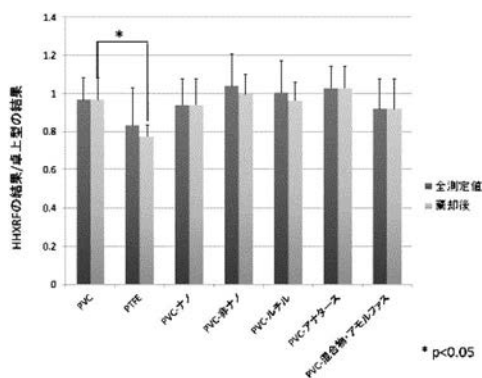


図6 HHXRFの測定値を卓上型の測定値で正規化した値の平均、エラーバーは標準偏差。■全測定値、▨Q-TESTによる外れ値を棄却後、*5%有意水準で違いが認められた。

を提案している。気中濃度が $0.3\text{mg}/\text{m}^3$ を超えているかどうかの判定を、 $25\mu\text{g}$ の定量下限の分析法で行うためには、個人ばく露濃度測定用のサンプラー（捕集流量 $2.5\text{L}/\text{min}$ ）を用いた場合、捕集時間は33分となり、分析時間をいれても1時間以内に判定が行え、補助金属板FP法はリスクのスクリーニングとして十分な性能を有している。定量下限を下回っているが、実際には最もチタン

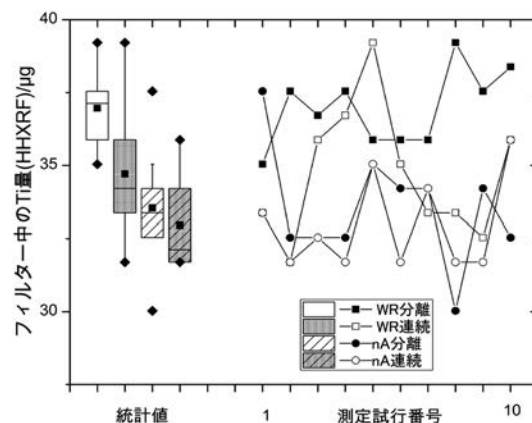


図7 2種類の試料による繰り返し測定の結果、■/□: WR, ●/○: nA、いずれもフィルターはPVC、■/●: 1測定毎にHHXRFをフィルターに置き直して10回測定した結果、□/○: HHXRFをフィルターに置いたまま10回測定した結果。グラフ左端のボックスチャートは、記述統計値、Q1: 25, Q2: 50, Q3: 75パーセンタイル、■: 平均値、◆: ボックス外の値。ヒゲは1.5 (Q3-Q1) の範囲に値がある場合。

量の少ない $7\mu\text{g}$ の試料についても卓上型の装置の測定結果とほぼ一致しており、スクリーニングを目的とした簡易法として精度を求めないのであれば、さらに短時間で

多数の測定が行える。スクリーニングにとどまらず、本測定法で作業環境管理を完結する可能性を考えた場合、場の管理であれば、より捕集流量の大きいサンプラーの使用、個人ばく露測定によるリスク管理であれば、捕集時間が確保できるため、 $0.3\text{mg}/\text{m}^3$ より低い気中濃度であっても測定に必要な量の粉じん捕集は可能である。一方、測定結果の正確度や精度の検証が必要である。

本測定法の結果の正確度や精度に与える要因を調べるため、捕集するフィルター素材の違い、二酸化チタンの一次粒径の違い、二酸化チタンの結晶構造の違いなどで、補助金属板FP法の感度に違いが出るかどうかを調べた。すべての試料について評価した図5 (A) に示すとおり、34点の測定のうち、95%推定帯を外れた値は1点しかなく、フィルター、粒径、二酸化チタンの結晶構造の違いに関係なく、チタン量に比例した測定結果を得ることができた。簡易測定では、特にこれらの試料の性質の違いを気にすることなく標準的な検量線で十分分析が行える。より精密な分析を本方法で行うことを考え、試料の性質毎に細かく解析を行った。

フィルターの材料についてはPVCフィルターを使用した場合にPTFEフィルターより高い測定値を示した(図5 (B), 図6)。

PTFEフィルターの平均が外れ値により大きくなっている可能性があり、この値を棄却検定を行い実際に棄却可能であることを確認したうえで外れ値を除いて検定を行ったところ、PVCとPTFEフィルターを用いた試料の感度の平均値の差は、5%有意水準で有意であった。フィルターの違いが感度に影響した理由として、PVC ($\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ mw=62.5) よりもPTFE (C_2F_4 mw=100) の方がフィルター構成材料の分子量が大きいこと、今回用いたフィルターの孔径がPVCは $5\mu\text{m}$ だがPTFEは $0.45\mu\text{m}$ で樹脂の密度もPTFEの方が高いことなどが関係している可能性があるが、今回の測定結果からだけでは、理由を決定することはできない。いずれにしる、フィルターの影響はあるので精密分析を行う際には、試料捕集に用いるのと同じフィルターを用いた感度補正用の試料を用意することが必要である。

粒子径の違いに関しては、外れ値の棄却を行った後も、統計的には有意ではなかったが、ナノマテリアルの方が非ナノマテリアルよりもわずかだが感度が低かった(図5 (C), 図6) フィルター材料と同様に感度に違いがでた原因は不明である。二酸化チタンは、ナノマテリアルについて健康影響が懸念されている一方で、非ナノマテリアルは、粉じんとしての管理を行えば、十分とされている。使用目的によってはナノマテリアルと非ナノマテリアルが混在使用されている場合があるが、ナノマテリアルを基準として感度を補正した測定でナノマテリアルと非ナノマテリアルの二酸化チタンをすべてナノマテリアル二酸化チタンだと考えて評価すれば、測定誤差があっても、その誤差は安全側、つまり管理をより厳しくする方向となる。

結晶系の違いによる測定結果の影響については、図5

(D)、図6に示すように、外れ値の影響を考慮しても、結晶構造による感度の違いは統計的に有意な差はなかった。結晶構造が違っていてもチタンと酸素の比は同じであり、原子間の距離も大差ないためではないかと考えられる。ただし、アモルファス・混合物については、統計的には有意ではないが感度が低い傾向があった。その理由は不明である。

以上の結果より、HHXRFの正確さは本測定に使用するためには、さらに条件の検討が必要であるが、捕集に使うフィルターと測定対象材料と同じ二酸化チタンを用いた感度補正試料を用いて、結果の正確さを向上させることができるといえる。また、測定対象材料が入手できない場合は、感度が低めとなるナノマテリアルを基準にすることにより測定誤差を安全側にすることができる。

2種類の異なる操作による繰り返し測定を行って、測定結果の再現性を見た。図7にその結果を示す。いずれの測定も10回測定の間には2点外れ値が入り、全体のばらつきを大きくしている。実際の試料測定を行う際に1回測定では、偶然外れ値となり測定結果がずれる可能性がある。当初、測定値のばらつきはフィルターとHHXRFの位置関係が一定にならないためだと予想したが、実際にはフィルターにHHXRFを置いたままで連続測定を行っても、外れ値は生じた。この点は逆にとらえれば、HHXRFを置いたままで連続測定することにより容易に外れ値を排除することができるともいえる。本法では1回の測定が10秒しかかからないので仮に1試料につき10回繰り返し測定を行っても、2分弱しか要しない。

今回の試料は、懸濁液を元に調製した試料を用いて実験を行った。今回用いたろ過による試料調製方法は、特に空気捕集用の孔径の大きなフィルターの場合、粒子捕集率が十分でないため、定量的に試料を作成できないという欠点がある。一方で、懸濁液をフィルター上に滴下して調製する方法に比べ、フィルター上に均一に捕集されより気中粒子を捕集したフィルターに近い試料が得られると考えている。しかし、それでも気中粒子を捕集したフィルターとは同一ではなく、今後実際に空気中粒子を捕集したフィルターで実験を行う必要がある。

完全に同一ではないものの、懸濁液を用いた方法は、空気中に粒子を発生する方法より容易に試料を調製できるという利点がある。本研究でもこの特徴を活かしてフィルター2種類、二酸化チタン9種類の多種類の組み合わせのデータを得ることができた。今後他の元素についてHHXRF(補助金属板FP)法をはじめとした蛍光X線分析法による気中粒子分析法を検討する場合においても懸濁液-ろ過による試料調製は有用であると考えている。

6 結論

気中粒子をPVCメンブランフィルターで捕集した試料について、補助金属板にフィルターを置き、金属種判定用のHHXRFで測定を行うというきわめて簡便な方法で、二酸化チタンの測定が行えることを示した。許容濃

度を超えているかどうかについて、個人ばく露測定に用いられる低流量 (2.5L/min) のサンプラーであっても33分の捕集で判定可能であり、リスクのスクリーニングに適用するためには十分な感度であった。

一方、この方法だけで作業環境管理を行うには、繰り返し再現性・確度について改良する必要があった。この点について、感度補正用の試料の併用・HHXRFの測定時間が短いという特長を活かした多数回の繰り返し測定などの検討が必要である。

謝 辞

本研究は独立行政法人労働安全衛生総合研究所の運営費交付金による研究 (「N-F-23-03金属および無機化合物の作業環境管理に簡易測定手法を導入するための基礎研究」, 「N-P25-01ナノマテリアル等の高機能化工業材料を使用する作業環境気中粒子状物質の捕集・分析方法の研究」) で行った。

なお、結果の統計的解析に関して独立行政法人労働安全衛生総合研究所作業条件適応研究グループの土屋政雄博士および同健康障害予防研究グループの北條理恵子博士に助言を得た。

文 献

- 1) 名古屋俊士. 環境測定方法講座10 粉じんのリアルタイムモニタリング. 作業環境. 2012; 33: 98.
- 2) 山田憲一. 環境測定方法講座14 化学物質のサンプリング3 リアルタイムモニター (1). 作業環境. 2013; 34: 70.
- 3) 公益社団法人日本作業環境測定協会. 作業環境測定ガイドブック4 金属類. 公益社団法人日本作業環境測定協会; 2010.
- 4) 保利一. 作業環境測定士のための個人ばく露濃度の測定と評価1 作業環境測定と個人ばく露濃度測定. 作業環境. 2013; 34: 85.
- 5) 保利一. 作業環境測定士のための個人ばく露濃度の測定と評価2 欧米における個人ばく露測定の方法. 作業環境. 2013; 34: 90.
- 6) NIOSH. Occupational Exposure Sampling Strategy Manual; U.S. Department of Health and Welfare, CDC, NIOSH: Cincinnati, OH, 1977. <http://www.cdc.gov/niosh/docs/77-173/pdfs/77-173.pdf> (2015/1/6取得)
- 7) 日本分析化学会X線分析研究懇談会監修, 中井泉 (編). 蛍光X線分析の実際. 朝倉書店; 2005.
- 8) NIOSH. NIOSH Manual of Analytical Methods method 7702:LEAD BY FIELD PORTABLE XRF, 1998. <http://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/7702.pdf> (2015/1/6取得)
- 9) 環境省. 無機元素測定法 (大気中微小粒子状物質 (PM2.5) 成分測定マニュアル (平成25年6月28日改定). 環境省; 2013. <http://www.env.go.jp/air/osen/pm/ca/manual/manual-3.pdf> (2015/1/6取得)
- 10) NIOSH. Occupational Exposure to Titanium Dioxide, NIOSH CURRENT INTELLIGENCE BULLETIN 63; U.S. Department of Health and Welfare, CDC, NIOSH, 2011. (2015/1/6取得)
- 11) 厚生労働省. 酸化チタン (ナノ粒子), 化学物質のリスク評価検討会報告書 (第2回) (平成24年度ばく露実態調査対象物質に係るリスク評価) 別冊04. 厚生労働省; 2013. <http://www.mhlw.go.jp/stf/shingi/2r985200000375tx-att/2r9852000003765g.pdf> (2015/1/6取得)
- 12) 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.

Using handheld X-ray fluorescence analyzer for
workplace air-quality assessment
—Titanium dioxide analysis using “sample and platform’s fluorescence
bundle fundamental parameter method”—

by

Mitsutoshi TAKAYA*¹, Maromu YAMADA*¹ and Yasushi SHINOHARA*¹

Titanium dioxide dust was analyzed using a hand-held X-ray fluorescence analyzer (HHXRF). Titanium dioxide powders were suspended in 1-butanol, and the suspended solutions were filtered through membranes. The titanium masses on the membrane filters were measured using XRF through the conventional procedure and our newly proposed procedure. In the new method, the membrane filter samples were shifted to a copper plate and analyzed using an HHXRF analyzer designed for metal alloys. Titanium was regarded as an impurity in the copper plate, and the HHXRF device used the fundamental parameter (FP) program for the analysis. The values obtained through this method were nearly equal to those obtained by the benchtop X-ray fluorescence analyzer. There were some differences between the values obtained for the PVC membrane filter sample and PTFE membrane filter sample. However, the measured values were independent of the crystal structures and the primary sizes of the titanium dioxide powders. According to our proposed method, 25 µg of titanium was found in the filter sample. Our results indicate that a sampling period of only 33 min is sufficient to assess whether the airborne concentration of nano titanium dioxide is above its recommended OEL (0.3 mg/m³); and therefore, this method is effective as a screening technique for nano titanium dioxide.

Key Words: Handheld X-ray fluorescence analyzer, XRF, nanomaterial, titanium dioxide, fundamental Parameter method

*1 Working Environment Research Group, National Institute of Occupational Safety and Health