

Frigivelse af nanomaterialer fra blæk- og tonerpatroner til printere

Miljøprojekt nr. 1738, 2015



Titel:

Frigivelse af nanomaterialer fra blæk- og tonerpatroner til printere

Redaktion:

Kathe Tønning
Christian Holst Fischer
Manja A. Behrens
Thomas Nørregaard Jensen
Morten Køcks
Peter Bøgh Pedersen

Udgiver:

Miljøstyrelsen
Strandgade 29
1401 København K
www.mst.dk

År:

2015

ISBN nr.

978-87-93352-57-5

Ansvarsfraskrivelse:

Miljøstyrelsen vil, når lejligheden gives, offentliggøre rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, finansieret af Miljøstyrelsens undersøgelsesbevilling. Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter. Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Må citeres med kildeangivelse.

Indhold

Forord.....	4
Sammenfatning og konklusion	5
1. Introduktion	6
1.1 Formål	6
1.2 Opgavemetode	6
2. Typeinddeling og udvælgelse af toner- og blækpatroner til undersøgelsen	7
2.1 Udvalgelse af blæk- og tonerpatroner	8
2.2 Litteratur	9
2.3 Kontakt med producenter af blæk- og tonerpatroner	10
3. Forsøgsbeskrivelse- og opstilling	11
3.1 Partikelstørrelsesanalyse af printerpatroner	11
3.1.1 Forsøgsbeskrivelse	11
3.1.2 Instrumentering	13
3.2 Frigivelse ved printning og anden brug af printerpatroner	14
3.2.1 Genopfyldning af toner	15
3.2.2 Instrumentering	17
3.2.3 Skift og anden håndtering af printerpatroner	19
4. Analyseresultater	20
4.1 Analyse af partikelstørrelse i toner	20
4.2 Frigivelse ved printning og anden brug af printerpatroner	21
4.2.1 Printjobs	21
4.2.2 Genopfyldning af toner	23
4.2.3 Skift og anden håndtering af printpatroner	24
4.3 Konklusion	24
Referencer	25
 Bilag 1: Partikelstørrelse – Sort blæk.....	 27
Bilag 2: Partikelstørrelse – Farvet blæk	28
Bilag 3: Partikelstørrelse - Toner	29
Bilag 4: Frigivelse fra printproces.....	30
Bilag 5: Testside sort	31
Bilag 6: Testside farve.....	32

Forord

Projektet ”Frigivelse af nanomaterialer fra blæk- og tonerpatroner til printere” er blevet gennemført i perioden april 2015 til juni 2015.

Projektet er gennemført af Teknologisk Institut med Kathe Tønning som projektleder.

Undersøgelsens kontaktpersoner hos Miljøstyrelsen har været:

Flemming Ingerslev

Katrine Bom

Projektet er finansieret af Miljøstyrelsen for midler under finanslovsindsatsen ”Bedre styr på nanomaterialer”.

Sammenfatning og konklusion

Indeværende projekt har haft til formål at undersøge toner- og blækpatroner til printere på det danske marked, med henblik på at afklare om denne produktgruppe skal indberettes til det danske nanoproduktregister.

Projektet har været inddelt i tre faser, som i det nedenstående er kort opsummeret.

Typeinddeling og udvælgelse af printerpatroner

Indledningsvis blev printerpatroner på danske marked for printerpatroner inddelt i hovedtyper, som overordnet kan opdeles i toner- og blækpatroner, som anvendes til henholdsvis laser- og inkjetprintere.

På baggrund af denne typeinddeling blev der i samarbejde med Miljøstyrelsen udvalgt 12 patroner til nærmere analyse for deres mulige indhold af nanopartikler: seks tonerpatroner og seks blækpatroner. De seks tonerpatroner inkluderede både originale (sorte og farvede) og genopfyldelige/genopfyldte patroner (sorte) til fem forskellige laserprintere, og de seks blækpatroner inkluderede både originale og genopfyldelige/genopfyldte patroner til fem forskellige inkjetprintere.

Analyse af partikelstørrelser i tonerpatroner

Analysearbejdet har haft to formål, dels at undersøge om produkterne indeholder nanomaterialer, og dels at afgøre hvorvidt disse frigives ved almindelig forventet brug.

Indholdet af nanomateriale er blevet bestemt ved brug af dynamisk lysspredning. I analyserne blev påvist nanopartikler i fire ud af de seks undersøgte tonertyper, og det kan ikke afvises, at der også findes nanopartikler i de resterende to tonerpulvere. I de analyserede blækprodukter blev der påvist nanopartikler i alle de undersøgte, originale blæktyper, og det kan ikke afvises, at der også findes nanopartikler i de undersøgte uoriginale blæktyper, da analyserne ikke kunne gennemføres på grund af utilstrækkelig partikelkoncentration i forhold til transmissionen af prøven.

Frigivelse ved printning og anden brug af printerpatroner

Frigivelse af nanomaterialer fra printerpatronerne (både laserpatroner og inkjet-patroner) blev undersøgt i forbindelse med printprocessen og ved udskiftning af patroner. Ved printning blev der ikke målt partikelkoncentrationer, som var højere end baggrundsniveauet målt umiddelbart forinden. Altså blev der ved disse målinger ikke påvist nogen frigivelse af nanomaterialer. Der er dog fundet videnskabelige publikationer, som påviser frigivelse af nanopartikler fra laserprintere.

En af de inkluderede printerpatroner er en genopfyldelig tonerpatron, som forbrugeren selv forestår genopfyldningen af. Almindelig forventet brug af dette produkt inkluderer derfor også genopfyldningssituationen, hvorfor der også blev målt på evt. frigivelse af nanomaterialer i forbindelse med genopfyldning. Partikelkoncentrationerne (af nanopartikler) var her langt højere end baggrundsniveauet, hvorfor det kan konkluderes, at der frigives nanomaterialer ved almindelig forventet brug.

1. Introduktion

I forbindelse med indsatsen ”Bedre styr på nanomaterialer og deres sikkerhed” oprettedes nanoproduktregisteret, som skal være med til at skabe et overblik over forekomsten af produkter, som indeholder og frigiver nanomaterialer. For flere produkttyper foreligger der dog kun begrænset viden om evt. frigivelse af nanomaterialer, hvorfor det kan være vanskeligt at afgøre, om produkttypen skal registreres i nanoproduktregisteret.

1.1 Formål

Indeværende projekt har haft til formål at undersøge om toner- og blækpatroner til printere på det danske marked indeholder og frigiver disse nanopartikler. Undersøgelsen sker med henblik på at afklare om denne produktgruppe skal indberettes til det danske nanoproduktregister.

1.2 Opgavemetode

Projektet har været opdelt i tre faser:

- Typeinddeling og valg af toner- og blækpatroner til undersøgelsen (kapitel 2)
- Analyse af toner- og blækpatroners indhold af nanopartikler (kapitel 3)
- Analyse af frigivelse af nanopartikler ved anvendelse af printerpatroner (Kapitel 4)

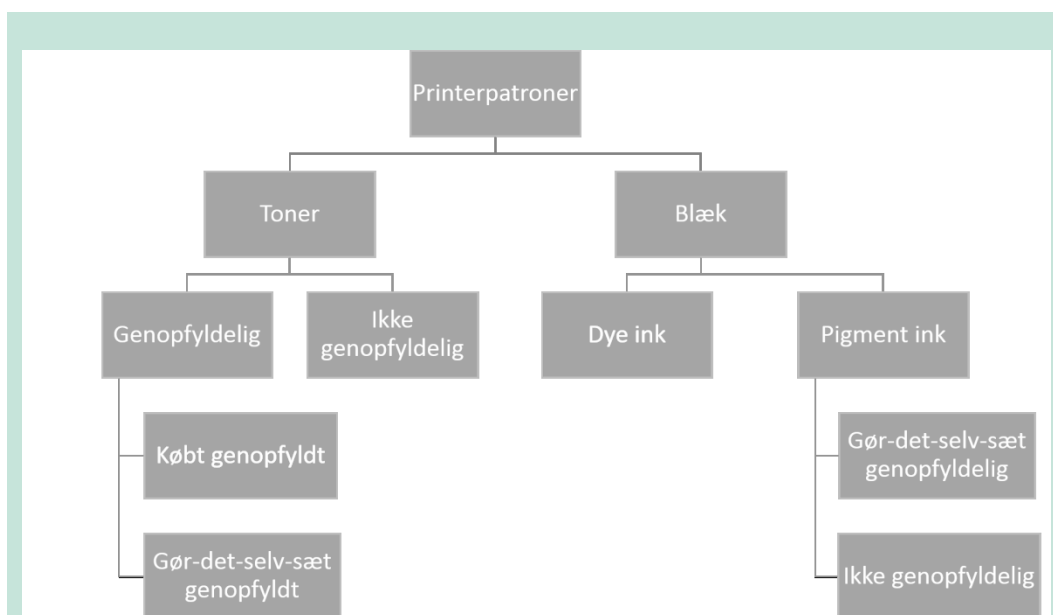
2. Typeinddeling og udvælgelse af toner- og blækpatroner til undersøgelsen

Indledningsvis blev printerpatroner på danske marked for printerpatroner inddelt i hovedtyper, for herigennem at sikre at de væsentligste produkttyper blev inkluderet i undersøgelsen.

Markedet for printerpatroner kan overordnet opdeles i to produkttyper: 1) toner og 2) blæk, se Figur 1. Toner bruges i laserprintere og blæk i inkjetprintere. Begge produkttyper produceres af en lang række producenter til brug i forskellige printere.

Tonerpatronerne kan yderligere inddeles i genopfyldelige tonerpatroner og ikke-genopfyldelige tonerpatroner. Ikke-genopfyldelige (nye) tonerpatroner er udviklet med henblik på kun at skulle anvendes én gang. I udgangspunktet er tonerpatroner ikke-genopfyldelige, dog findes der adskillige virksomheder, som markedsfører genopfyldelige tonerpatroner. Genopfyldelige tonerpatroner kan enten købes som allerede genopfyldte tonerpatroner, eller de kan hjemkøbes som gør-det-selv-sæt, hvor forbrugeren selv forestår genopfyldningen af patronen.

Den anden produkttype, blæk, kan inddeles i to underkategorier, dye ink og pigment ink. Dye defineres som oftest som værende opløselig i det anvendte solvent, hvorimod pigment er uopløseligt. I indeværende projekt er der derfor kun blevet fokuseret på pigmentbaseret blæk, da dye (farve)-baseret blæk, ikke forventes at indeholde nanopartikler. Blækpatronerne er, ligesom tonerpatroner, udviklet med henblik på at kunne anvendes én gang, dog findes der adskillige virksomheder, som markedsfører genopfyldelige blækpatroner.



FIGUR 1
OVERSICHT OVER SEGMENTERING AF TONER- OG BLÆKTYPER. DE MATTE SEGMENTER REPRÆSENTERER OMRÅDER, HVOR DER IKKE ER ANALYSET PRØVER (FORSIMPLET OVERSICHT).

2.1 Udvalgelse af blæk- og tonerpatroner

På baggrund af ovenstående segmentering af patron typer til printer er der i samarbejde med Miljøstyrelsen udvalgt 12 patroner til analysearbejdet. Kriterierne for udvælgelsen var at der blev valgt:

- både toner- og blækpatroner
- originale og genopfyldelige/genopfyldte patroner
- farvede og sorte patroner
- produkter fra bredt anvendte printerproducenter

På baggrund af ovenforstående udvælgelseskriterier blev der udvalgt seks tonerpatroner, deriblandt både originale (sorte og farvede) og genopfyldelige/genopfyldte patroner (sorte) til fem forskellige laserprintere af mærkerne HP, Brother og Samsung, og seks blækpatroner, deriblandt originale og genopfyldelige/genopfyldte patroner til fem forskellige inkjetprintere af mærkerne HP, Brother og Canon. De 12 patroner kan opsummeres således:

Forkortelse	Printer	Patron	Nr.
L1	Laserprinter	Original sort toner	1
		Uoriginal sort toner	2
L2	Laserprinter	Original sort toner	3
L3	Laserprinter	Original sort toner	4
L4	Laserprinter	Original sort toner	5
L5	Laserprinter	Original sort toner	6
P1	Inkjet	Original sort blæk	7
		Original farvet blæk*	8
		magenta	
		yellow	
		cyan	
		Uoriginal sort blæk	9
		Uoriginal farvet blæk*	10
		magenta	
		yellow	
		cyan	
P2	Inkjet	Original sort blæk	11
P3	Inkjet	Original sort blæk	12

TABEL 1

OVERSIGT OVER UDVALGTE PRINTERE OG PATRONER. I OVERSIGTEN ANGIVER 'L', AT DET ER EN LASERPRINTER, OG 'P', AT DER ER EN INKJETPRINTER. *FARVEPATRONERNE BETRAGTES SOM ÉN PATRON OG ER TESTET SOM ÉN PATRON VED ANALYSE AF FRIGIVELSE FRA PRINTPROCES, DA DISSE OFTEST KØBES I EN SAMLET PAKKE.

Ovenforstående nummerering af patronerne vil blive anvendt i den resterende del af rapporten.

2.2 Litteratur

Inden for de seneste år er der gennemført en række studier omhandlende partikelfrigivelse fra laserprintere. Disse inkluderer bl.a.:

- Consumer exposures to laser printer-emitted engineered nanoparticles: A case study of lifecycle implications from nano-enabled products; 2014; Pirela et al.
- Physicochemical and morphological characterisation of nanoparticles from photocopiers: implications for environmental health; 2013; Bello et al.
- Characterization of Laser Printer Nanoparticle and VOC Emissions, Formation Mechanisms, and Strategies to Reduce Airborne Exposures; 2011; Wang et al.
- Brief Review on Health Effects of Laser Printer Emissions Measured as Particles; 2011; Safe Work Australia
- Particle Emission from Laser Printers; 2008; Morawska et al.
- Indoor air quality for chemical and ultrafine particle contaminants from printers; 2006; Kagi et al.

De tidligere gennemførte undersøgelser adskiller sig i forhold til indeværende undersøgelse på flere punkter. Således fokuseres der i nogle artikler udelukkende på flygtige partikler, herunder bl.a. ozon og volatile organic compounds (VOC'er), i andre måles der på professionelle printere/trykkerier og endelige måles der med forskelligt udstyr i forskellige afstande fra printeren. I flere

undersøgelser, eksempelvis Pirela et al., er der detekteret frigivelse af partikler i nanostørrelse fra de 11 undersøgte laserprintere.

I forbindelse med litteratursøgningen er der ikke identificeret litteratur som indikerer, at der frigives nanopartikler fra Inkjet-printere.

Den indsamlede litteratur er blevet anvendt i forbindelse med udvælgelsen af printere. Således er der i indeværende undersøgelse anvendt en laserprinter, som i en tidligere undersøgelse er karakteriseret som "medium-emitter" af VOC'er.

2.3 Kontakt med producenter af blæk- og tonerpatroner

Der er taget kontakt til to førende producenter af blæk- og tonerpatroner med henblik på at indhente information om producenterens viden om indhold af nanomaterialer og evt. frigivelse af disse ifm. printprocessen. Dialogen med producenterne havde også til formål at bygge videre på deres vidensgrundlag og erfaringer ift. frigivelse af nanopartikler. Kun den ene af de kontaktede virksomheder svarede på henvendelsen. I det detaljerede svar fremgår det bl.a. at både blæk- og tonerpatroner indeholder materialer, som kan karakteriseres som nanomaterialer. Ifølge respondenterne er det dog meget usandsynligt, at der i forbindelse med almindelig forventet anvendelse frigives nanomaterialer fra produkterne.

3. Forsøgsbeskrivelse- og opstilling

Analyseprogrammet havde til formål at undersøge, om blæk- og tonerpatroner skal indberettes til det danske nanoproduktregister. Således blev det undersøgt om de udvalgte blæk- og tonerpatroner indeholder nanomaterialer, og hvorvidt disse frigives ved normal, forventet brug (Bekendtgørelse 644 af 13. juni 2014). I indeværende projekt er der primært blevet fokuseret på frigivelse af nanopartikler i forbindelse med printprocessen, men der er også foretaget målinger ved opfyldning af toner og under udskiftning af patroner, idet dette vurderes at være normal, forventet brug. Endvidere er der foretaget en overordnet (visuel) vurdering af, om blæk- og tonermaterialet kommer i kontakt med forbrugeren ved eksempelvis udskiftning af patronen.

Analyseprogrammet har været inddelt i to dele, hvor den første del skulle afklare om de pigmenter som anvendes i henholdsvis blæk- og tonerpatroner indeholder nanomaterialer, og anden del skulle undersøge om disse nanopartikler frigives ved brug af printerpatronerne:

Oversigt over metoder

Analyse af partikelstørrelse i printerpatroner.

Den foreslåede metode til bestemmelse af nanomaterialer i blæk og toner, inden disse anvendes i selve printeren, er i korte træk baseret på bestemmelse af størrelsesfordelingen af partikler med en størrelse under 1.000 nm, målt i væskefase. Fraktionen af partikler med en størrelse over 1.000 nm filtreres fra, inden størrelsesfordelingen bestemmes.

Frigivelse af nanomaterialer fra printprocesser ved normal, forventet brug.

Den foreslåede metode til bestemmelse af frigivelse af nanomateriale fra patronerne ved normal, forventet brug består i korte træk af, at antals- og størrelsesfordelingen af faste nanopartikler i luften måles.

TABEL 2
OVERSIGT OVER ANALYSEMETODER.

3.1 Partikelstørrelsesanalyse af printerpatroner

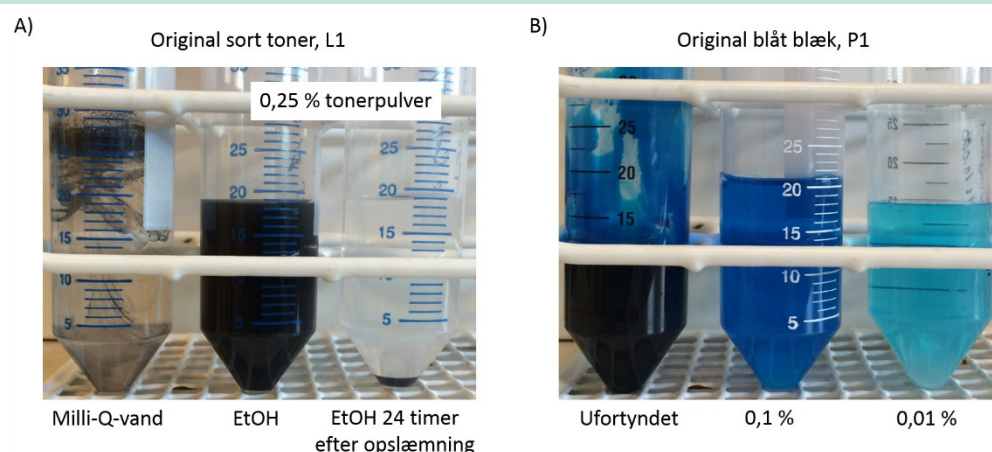
3.1.1 Forsøgsbeskrivelse

Prøveforberedelsen til DLS-målingerne er forskellig for blæk og toner. De undersøgte blækprodukter blev alle fortyndet med demineraliseret, filtreret og UV-behandlet vand (herefter benævnt milli-Q-vand), og en fortyndingsrække bestående af 1 % (1:100), 0,1 % (1:1.000), 0,01 % (1:10.000) blev fremstillet, hvorefter den prøve, der havde den højeste blækkoncentration, og som samtidig havde tilstrækkelig transmission af lysstrålen gennem prøven, blev anvendt til analyse. Den valgte fortynding for de individuelle blækprøver findes i Tabel 5. Milli-Q-vand blev valgt til

fortyndingsmiddel, da der ikke var nogen synlig forandring af blækopløsning efter fortynding (fx ændring i viskositet, faseseparation eller udfældning) ud over øget transparens af prøven, hvilket er den ønskede effekt af fortynding. Fortynding af blækprøverne var nødvendig, da koncentrationen af partikler ellers ville være for høj, hvilket kan give anledning til multiple-spredning, et fænomen, hvor lyset spredes mere end en gang i prøven og derved forstyrrer/forvrænger resultatet. Endvidere vil en alt for farvet prøve ikke tillade, at lyset slipper igennem prøven, hvilket er nødvendigt for målingerne.

Tonerne, som blev undersøgt for indhold af nanopartikler, blev opslæmmet i 96 % ethanol. Det var tydeligt, at milli-Q-vand ikke kunne anvendes som opløsningsmiddel, da toneren blot lagde sig som en hinde i grænsefladen mellem væske og luft, se Figur 2A. Den endelige tonerkoncentration, som blev anvendt til målingerne, var 2 g tonerpulver til 1000 ml ethanol svarende til 0,25 %.

De målte prøver både for toner og blæk blev filtreret gennem et 0,22 μm filter, inden målingen blev foretaget, for at fjerne store partikler, som ellers ville 'skærme' signalet fra mindre partikler under DLS-målingerne. Der kan dog godt forekomme partikler over 0,22 μm i prøven efter filtreringen, da dette ikke er en eksakt porestørrelse af filteret. Filtrering af prøverne inden en DLS-måling er en videnskabelig anerkendt praksis, når komplekse, væskebaserede systemer undersøges for nanopartikler.⁵



FIGUR 2

FORTYNDING AF PRØVER TIL DLS-MÅLING. A) TONER I MILLI-Q-VAND (VENSTRE), TONER I ETHANOL LIGE EFTER BLANDING (MIDT) OG TONER I ETHANOL 24 TIMER EFTER BLANDING (HØJRE). B) UFORTYNDET (VENSTRE) 0,1 % (MIDT) OG 0,01 % (HØJRE).

Målingerne blev foretaget i 10 mm polystyrencuvetter indeholdende 2,5 ml, som kun anvendes én gang. Der blev foretaget dobbeltbestemmelser af alle prøver, dvs. der blev fremstillet to af samme type prøve og målt på dem begge. I en DLS-måling må der gøres antagelser omkring det refraktive indeks af solventet og stoffet, som partiklerne består af, samt om viskositeten af solventet for at opnå en partikelstørrelse. Der blev anvendt følgende refraktive indicier for vand, ethanol og karbonbaserede partikler, på henholdsvis 1,333, 1,361 og 2,420 (standardværdier).

Desuden blev der anvendt en viskositet af vand på 0,8872 cP og ethanol på 1,0400 cP. Hvis disse værdier ikke er korrekte, kan det give anledning til fejl på den absolutte partikelstørrelse bestemt ved brug af DLS, som beskrevet tidligere. Desuden kan der, som tidligere nævnt, ikke skelnes mellem partikler af flygtig, semiflygtig og fast karakter ved brug af denne teknik eller mellem partikler bestående af forskelligt stof.

3.1.2 Instrumentering

Til de praktiske målinger af nanopartikler i blæk og toner anvendes dynamisk lysspredning (DLS) til bestemmelse af størrelsesfordelingen af nanopartikler i toner suspendering og blækvæsken. Til opgaven er der anvendt dynamisk lysspredningsudstyr af typen Zetasizer Nano ZS fra Malvern Instruments (Figur 3); instrumentspecifikationer findes i Tabel 3. Instrumentet virker ud fra princippet om, at ultrafine partikler i en væske altid vil være i bevægelse på grund af væskens "puffen" til partiklerne (Brownian motion). Ved at relatere graden af en partikels bevægelse i væsken over tid, opnås der information om partiklens størrelse; deraf navnet dynamisk lysspredning.

Partikelstørrelsesanalyse i printerpatroner – instrumentspecifikationer

Zetasizer from	<i>Model:</i> Nano ZS
Malvern	<i>Måleområde:</i> Partikelstørrelsesfordeling med en nedre
Instruments	koncentrationsgrænse på 0,01 % og i størrelsesintervallet 0,3 nm – 10 µm

TABEL 3

INSTRUMENTSPECIFIKATION FOR INSTRUMENT BRUGT TIL ANALYSE AF PARTIKELSTØRRELSE I PRINTERPATRONER.

Zetasizer Nano ZS-instrumentet er kommercielt tilgængeligt og benyttes til størrelsesbestemmelse af diverse partikler i væske.^{6,7} Denne form for måleprincip kan ikke skelne mellem partikler af flygtig, semiflygtig og fast karakter. Desuden kan der ved brug af denne metoden ikke skelnes mellem partikler bestående af forskelligt stof, fx kan man ikke skelne mellem en blanding af karbonbaserede partikler og titandioxidpartikler eller en ren opløsning af den ene af disse. Det kan alene antages, hvad det refraktive indeks af partiklerne er, hvorefter størrelsesfordelingen i opløsningen kan bestemmes. Ved metoden kan der således angives en størrelsesfordeling af partiklerne i væskefasen, men det kan ikke præciseres, hvad partiklerne består af. Instrumentet kan måle størrelser (diameter) af partikler i intervallet 0,3 nm til 10 µm og med en nedre detektionsgrænse på 0,01 %¹ (Tabel 3). Måleusikkerheden på instrumentet bliver jævnlige verificeret ved brug af en standardopløsning af latexpartikler, hvor usikkerheden er +/- 2 % på størrelsesfordelingen. En ekstra usikkerhed på de målte størrelsesfordelinger er den usikkerhed, som opstår på grund af den antagelse, der er gjort omkring det refraktive index af partiklerne i opløsningen og opløsningsmidlet samt om viskositeten af opløsningsmidlet. Fx vil en 1 %-fejl på det refraktive index af solventet give en fejl på 2 % på partikelstørrelsen.

¹Bestemt ved brug af lysozym og kan variere beroende på, hvor meget partiklerne spreder lys (refraktive index). Lysozym har lavt refraktivt index, og der vil være bedre kontrast ved partikler som er karbonbaserede og spreder lyset bedre, hvilket sandsynligvis vil give en lavere detektionsgrænse.



FIGUR 3
ZETASIZER NANO ZS FRA MALVERN INSTRUMENTS ANVENDT TIL DLS-MÅLING.

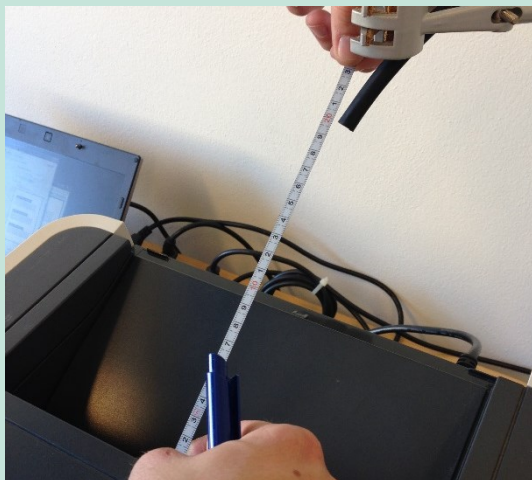
3.2 Frigivelse ved printning og anden brug af printerpatroner

Forsøgene vedrørende mulig partikelfrigivelse i forbindelse med printjob er gennemført i et kontorrum, dedikeret til opgaven, uden eksterne forstyrrelser fra kontorphonale eller fra potentielle andre forsøg. Rummet er uden automatisk ventilation og med de fysiske dimensioner (bredde x længde x højde) 3,0 m x 4,4 m x 2,6 m. Dette setup giver mulighed for at sikre repeterbare forsøg. Rummet har med succes tidligere bl.a. været brugt til test af elektrostatisk filter (effektivitet) over for hhv. cigaretrøg og partikelemission fra levende lys.

Printjob er foretaget af en varighed på 3 minutter, hvilket svarer til 3 scan med NanoScan SMPS per printjob. Denne varighed er valgt for at sikre, at printerens når at blive varmet ordentlig op, og at tidshorizonten samtidig er plausibel i forhold til forventede virkelige forhold. Parallelt hermed foretages en kontinuert partikelantallstælling hvert sekund (med CPC), hvilket giver større følsomhed over for eventuelle udsving i antalskoncentration over tid. Målingerne er foretaget i en afstand af $20 \text{ cm} \pm 0,5 \text{ cm}$ fra printerens papirudmunding, og printerne er i alle tilfælde placeret på et bord i rummet. Temperatur og relativ luftfugtighed (RH) logges desuden kontinuert under forsøgene.

Alt testmateriale er testet som dobbeltbestemmelser mht. partikelfrigivelsen fra printer. Dvs. at der er målt partikelfrigivelse to gange på hver printer med hver enkelt toner- eller blækpatron. Som fast procedure før måling af partikelfrigivelse foretages altid nulmåling ved opstart af instrumenterne (ved brug af HEPA-filter) samt baggrundsmålinger før og efter de egentlige partikelfrigivelsesmålinger på printere. Baggrundsmålingerne foretages bl.a. med henblik på at kunne korrigere for baggrunds niveauet af ultrafine partikler i rummet, hvilket har speciel relevans for de printere, som kun frigiver få/ingen partikler. Udeladelse heraf vil kunne føre til stor bias på resultaterne. Under baggrundsmålinger verificeres også, at baggrunds niveauet er acceptabelt for egentlige partikelmålinger. Til målingerne er der anvendt "almindeligt" papir, hvorpå der er printet testside, se Bilag 5 (sort) og Bilag 6 (farve). Testsiderne indeholder både en stor mængde tekst samt

en række udfyldte felter for at sikre en høj mængde af toner/blæk på hver side. Testsiden i farver indeholder tekst og udfyldte felter i de tre grundfarver: cyan, magenta og yellow (CMY).



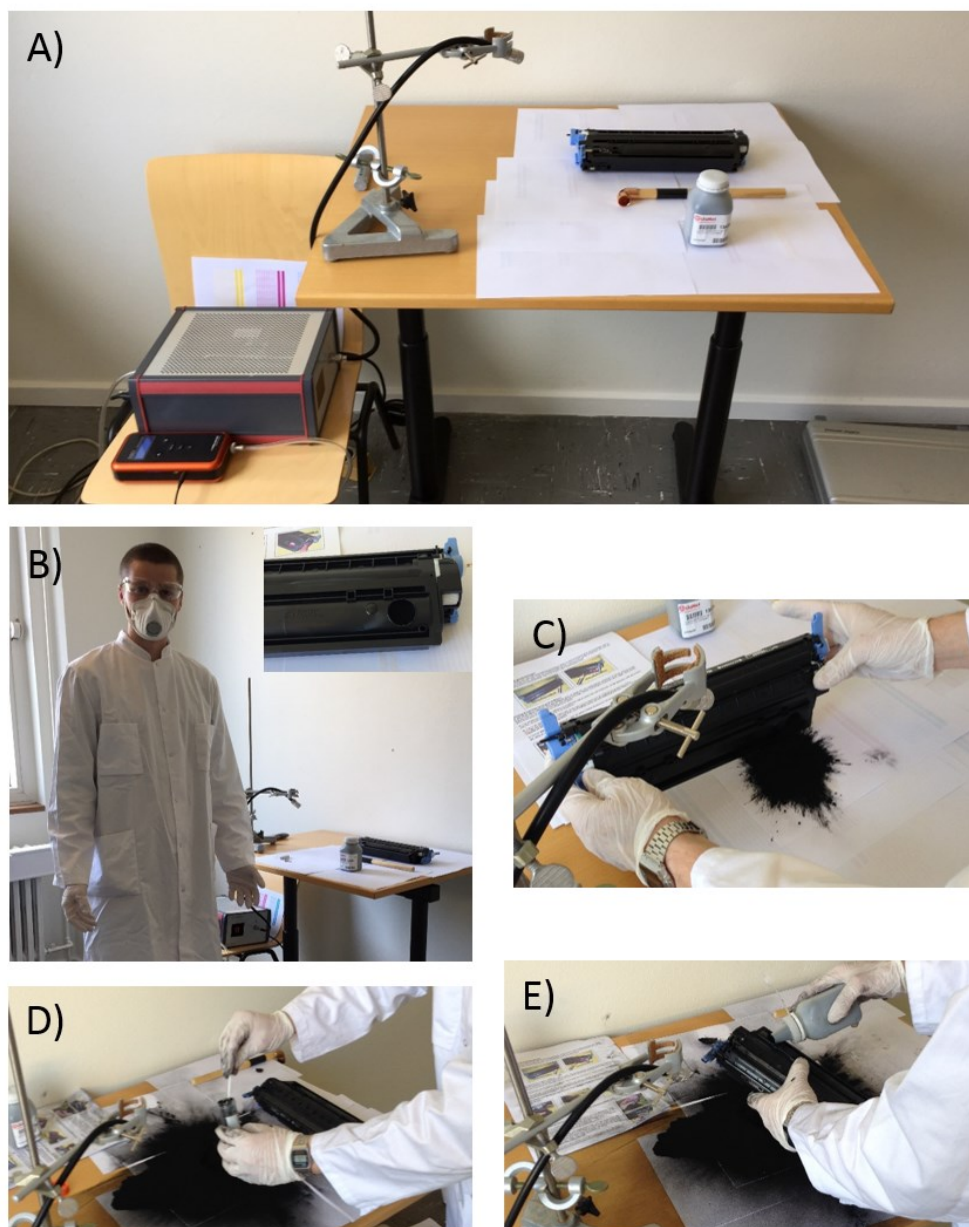
FIGUR 4

ALLE FORSØG BLEV FORETAGET MED EN AFSTAND PÅ 20 CM FRA PRINTERENS PAPIRDMUNDING TIL MÅLESLANGEN.

3.2.1 Genopfyldning af toner

Ud over de deciderede forsøg i måleprogrammet med måling af partikelfrigivelse fra printprocesser er der samtidig foretaget et enkelt, indledende forsøg, hvor mulig nanopartikelfrigivelse ved manuel genopfyldning af toner er undersøgt. Til dette forsøg blev anvendt et ikke tidligere afprøvet målesetup bestående af den katalytiske stripper efterfulgt af DiSCmini.

Målingerne er, som ved printprocessen, foretaget i en afstand på ca. 20 cm fra det punkt, hvor selve omhældningen foretages. Dette punkt er dog svært entydigt at definere. Processen er vist på Figur 5. Før omhældning smeltes et hul i selve patronen via medfølgende probe, som ses på Figur 5A.



FIGUR 5

A) FORSØGSOPSTILLING TIL GENOPFYLDNING AF TONER MED KATALYTISK STRIPPER OG DISCINI. TONERPATRON OG MEDFØLGENDE PROBE TIL AT SMELTE ET HUL I PATRONEN SES PÅ BORDET. B) SIKKERHEDSUDSTYR BRUGT VED GENOPFYLDNING AF TONER. INDSAT BILLEDE: DER FÅS ADGANG TIL TONEREN VED AT SMELTE ET HUL I PATRONEN MED MEDFØLGENDE PROBE. C) TØMNING AF TONER. D) TONERPATRON FULDSTÆNDIG TØMT OG PRØVE UDTAGES TIL VIDERE ANALYSE. E) GENOPFYLDNING AF TONERPATRON MED NY TONER.

3.2.2 Instrumentering

Til de praktiske målinger med henblik på at undersøge mulig nanopartikelfrigivelse fra printprocesser er anvendt følgende instrumenter med tilhørende specifikationer. Instrumenter og målemetoder er alle veldokumenterede og publiceret i den videnskabelige litteratur samt bredt anerkendt i partikelmålebranchen.^{8,9,10,11}

NanoScan SMPS (model 3910, TSI)

Instrument til antals- og størrelsesfordelingsmåling, målt som hhv. antal partikler/cm³ og partikelstørrelse i 13 fraktioner i størrelsesintervallet 10-420 nm. Tidsopløsningen er 1 minut. Partikelkoncentration måles i intervallet $\sim 10^2$ - 10^6 partikler/cm³.

Condensation Particle Counter (CPC) (model 3776, TSI)

Instrument til antalsmåling af partikler målt som antal partikler/cm³ i størrelsesintervallet 2,5 nm-3 µm (min.). Tidsopløsningen er 1 sekund. Totalkoncentration af partikler måles i koncentrationsområdet 0- 3×10^5 partikler/cm³. CPC er referenceinstrumentet, som stort set alle kommercielt tilgængelige og mere simple partikeltællere kalibreres op imod.^{8,9,10,11}

DiSCmini (Matter Aerosol)

Instrument til antals- og størrelsesmåling målt som hhv. antal partikler/cm³ i intervallet 10-700 nm og partikelstørrelse (modal diameter) i intervallet 10-300 nm. Tidsopløsningen er 1 sekund. Partikelkoncentration måles i intervallet $\sim 10^3$ - 10^6 partikler/cm³.

Katalytisk stripper (model CS015, Catalytic Instruments)

En katalytisk stripper består grundlæggende af et opvarmet katalytisk element og anvendes til at fjerne (oxidere) den semiflygtige del samt gasfasefraktionen af en aerosol.¹² Herved er der kun den faste partikelfraktion tilbage (*solid particles*). Det er fx vist, at oxidationseffektiviteten for propan er >99 % ved brug af en katalytisk stripper.¹³ Instrumentet er kommercielt tilgængeligt, og studier viser som minimum sammenlignelige egenskaber med den mere traditionelle termodenuder og overlegne egenskaber i det lave måleområde.^{14,15,16}

Specifikationer for de anvendte instrumenter er sammenfattet i Tabel 4. **Fejl! Henvisningskilde ikke fundet.** Alle instrumenter er kalibrerede efter gældende forskrifter, enten hos leverandøren eller via interne ringkalibreringer med forskelligt partikelmåleudstyr på Teknologisk Institut.

Frigivelse ved printning og anden brug af printerpatroner – instrumentspecifikationer

NanoScan SMPS *Model: 3910*
Tidsopløsning: 1 minut
Måleområde: Partikelkoncentration og -størrelse måles i koncentrationsområdet $\sim 10^2$ - 10^6 partikler/cm³ og i størrelsesintervallet 10-420 nm fordelt i 13 størrelsesfraktioner

Condensation Particle Counter *Model: 3776*
Tidsopløsning: 1 sekund
Måleområde: Partikelkoncentration måles som antal partikler/cm³ i størrelsesintervallet 2,5 nm-3 µm (min.). Tidsopløsningen er 1 sekund. Totalkoncentration af partikler måles i koncentrationsområdet 0- 3×10^5 partikler/cm³

Frigivelse ved printning og anden brug af printerpatroner – instrumentspecifikationer

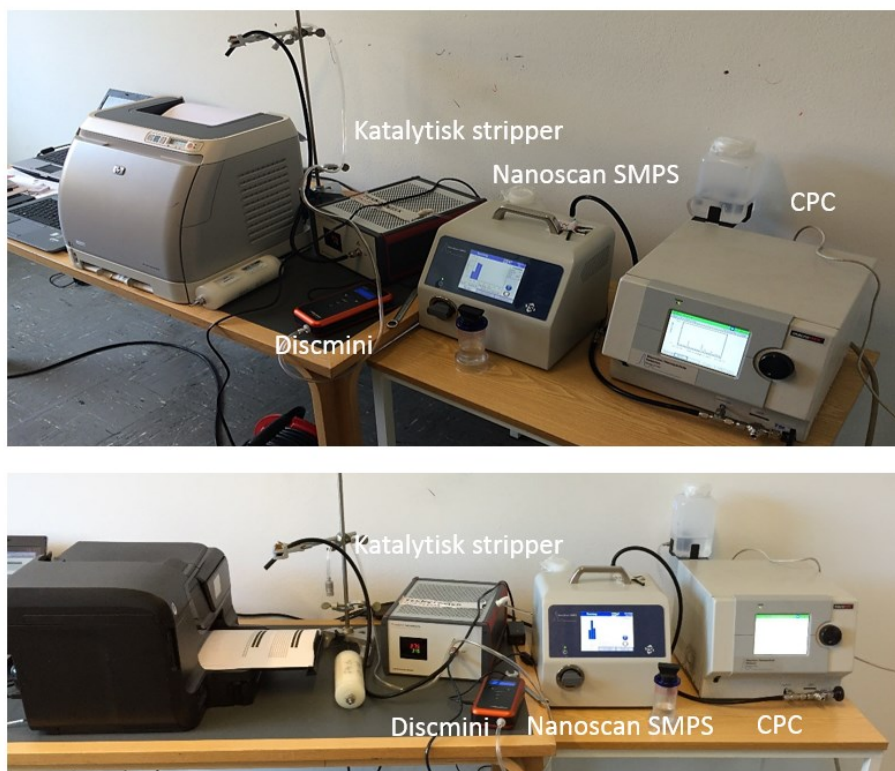
DiSCmini *Model:* DiSCmini
Tidsopløsning: 1 sekund
Måleområde: Partikelkoncentration måles som antal partikler/cm³ i intervallet 10-700 nm i koncentrationsområdet ~10³-10⁶ partikler/cm³ og partikelstørrelse (modal diameter) måles i intervallet 10-300 nm

Katalytisk stripper *Model:* CS015
Instrument til at fjerne (oxidere) den semiflygtige del samt gasfasefraktionen af en aerosol, således at kun den faste partikelfraktion er tilbage

TABEL 4
INSTRUMENTSPECIFIKATIONER FOR ANALYSE AF FRIGIVELSE FRA PRINTPROCESER.

Måleslangen, placeret 20 cm ± 0,5 cm fra printerens papirudmunding, er forbundet direkte til den katalytiske stripper, hvorefter partikelstrømmen deles i to med en fraktion til hhv. NanoScan SMPS og CPC. Al måleslange er fremstillet af elektrisk ledende silikone for at minimere partikeltab.

Ud over målinger foretaget med NanoScan SMPS, CPC og katalytisk stripper i det fastlagte måleprogram er der foretaget parallelle målinger med en DiSCmini. Denne er ikke tilkoblet den katalytiske stripper, hvorved frigivelse af ikke-faste nanopartikler fra printprocesserne kan registreres (data ikke vist i dette notat).



FIGUR 6
FORSØGSOPSTILINGER MED PRINTER, KATALYTISK STRIPPER, DISCMINI, NANOSCAN SMPS OG CPC.

3.2.3 Skift og anden håndtering af printerpatroner

I forbindelse med håndtering af toner- og blækpatroner ved patronudskiftning er der foretaget løbende partikelmålinger med NanoScan SMPS, DiSCmini og CPC, da denne håndtering er en del af normal, forventet brug. Endvidere registreres det visuelt, hvorvidt patronerne smitter af på hænderne. Disse målinger har dog ikke været sat i system som under målingerne selve printprocesserne (jf. 3.2.1), og der konkluderes derfor kvalitativt på målingerne.

4. Analyseresultater

I dette afsnit præsenteres resultaterne af analyserne i de to faser af analyseprogrammet:

- Analyser af partikelstørrelse i toner
- Frigivelse ved printning og anden brug af printerpatroner

4.1 Analyse af partikelstørrelse i toner

Analyserne af de originale blækpatroner, både farvede og sorte, viste, at der fandtes partikler under 100 nm i prøverne. Til forskel fra analysen af frigivelse fra printprocesser, hvor de tre farver blev analyseret under ét, blev de individuelle farver analyseret enkeltvist i analysen af partikelstørrelsen.

I nedenstående tabel er gennemsnitspartikeldiameteren for prøverne vist, og i Bilag 1 og 2 er der vist intensitetsvægtet partikelstørrelsesfordeling, hvilket vil sige, at alle partikler vægtes med den intensitet, hvormed de spreder lys. Disse størrelser må ikke tages for den absolutte størrelsesfordeling, men som partikelstørrelsesfordeling baseret på de i afsnit 1.1.2 omtalte antagelser. Her skal det endnu engang understreges, at man i analysen af partikelstørrelsen med DLS ikke kan skelne mellem partikler af flygtig, semifygtig og fast karakter. Desuden kan der, som tidligere nævnt, ikke skelnes mellem partikler bestående af forskelligt materiale; fx kan der ikke skelnes mellem karbonbaserede og titandioxidbaserede partikler. Det kan derfor ikke afgøres, om nanopartiklerne fundet i blækprøverne stammer fra pigment eller andre stoffer i prøven.

Det var ikke muligt at opnå brugbare data for DLS-målinger på de uoriginale blæktyper, hverken for sort eller farvet blæk. For at opnå brugbare data i forbindelse med en DLS-måling kræver det, at opløsningen tillader en tilstrækkelig mængde af lys at trænge igennem, samtidig med at partikelkoncentrationen er tilstrækkelig til, at der kan måles en spredning af lyset. For de uoriginale blæktyper var det ikke muligt at finde en koncentration, hvor begge disse kriterier var opfyldt, og det var derfor ikke muligt at gennemføre analysen. Således kan der på baggrund af disse analyser ikke udledes noget om partikelstørrelsen af disse prøver.

BLÆK Printer	Patron nr.	Patron	Koncentration (%)	Størrelse (nm)
P1	7	Original sort	0,01	114 ± 49
P2	11	Original sort	0,01	119 ± 45
P3	12	Original sort	0,01	98 ± 34
P1	9	Uoriginal sort	0,01	----
P1	8	Original magenta	0,01	103 ± 54
P1	10	Uoriginal magenta	0,01	----
P1	8	Original yellow	0,01	95 ± 44
P1	10	Uoriginal yellow	0,01	----

BLÆK Printer	Patron nr.	Patron	Koncentration (%)	Størrelse (nm)
P1	8	Original cyan	0,01	85 ± 46
P1	10	Uoriginal cyan	0,01	----

TABEL 5

ANALYSE AF PARTIKELSTØRRELSESFORDELINGEN AF DE 10 ANALYSEREDE BLÆKPATRONER. STØRRELSESFORDELINGEN ER ANGIVET SOM EN MIDDELSTØRRELSE MED STANDARDAFVIGELSE.

Toneren i tonerpatronerne blev også undersøgt ved brug af DLS-målinger. Her blev der fundet nanopartikler i fire ud af de seks undersøgte tonere, se Tabel 6. Alle tonerpulvere blev suspenderet i ethanol, men det kan ikke udelukkes, at et andet solvent ville have resulteret i en anden partikelstørrelsesfordeling. For de fire tonerpulvere, for hvilke der kunne opnås brugbare data, blev der observeret brede størrelsesfordelinger. Det var ikke muligt at opnå brugbare data for DLS-målinger på to af de seks undersøgte tonere, L2 og L5, da partikelkoncentrationen var for lav for prøver med tilstrækkelig gennemsigtighed. På baggrund af de gennemførte analyser kan det derfor hverken be- eller afkræftes, om disse indeholder nanopartikler.

I prøverne L1 original sort og L4 original sort er de mindste partikler ikke under 100 nm, når én gange standardafvigelsen anvendes, som angivet i Tabel 6. Dog skal det bemærkes, at det i en normalfordeling kun er 68 % af fordelingen, som ligger inden for én standardafvigelse. Ses der derimod på en normalfordeling med to standardafvigelser, hvormed 95 % inkluderes, indeholder L1 (original sort) og L4 (original sort) begge nanopartikler. På baggrund af undersøgelsen kan det dog ikke afgøres, om de undersøgte tonerpulvere indeholder materialer, som kan karakteriseres som nanomaterialer iht. den nuværende EU-definition (2011/696/EU).

I nedenstående tabel er gennemsnitspartikeldiameteren for prøverne vist og i Bilag 3 er der vist intensitetsvægtet partikelstørrelsesfordeling.

TONER Printer	Patron nr.	Patron	Koncentration (%)	Størrelse (nm)
L1	1	Original sort	0,25	299 ± 156
L1	2	Uoriginal sort	0,25	313 ± 159 54 ± 14
L2	3	Original sort	0,25	----
L3	4	Original sort	0,25	153 ± 58
L4	5	Original sort	0,25	196 ± 51
L5	6	Original sort	0,25	----

TABEL 6

PARTIKELSTØRRELSESFORDELINGEN AF DE SEKS ANALYSEREDE TONERPATRONER. STØRRELSESFORDELINGEN ER ANGIVET SOM EN MIDDELSTØRRELSE MED STANDARDAFVIGELSE.

4.2 Frigivelse ved printning og anden brug af printerpatroner

4.2.1 Printjobs

I Tabel 7 er vist en oversigt over de målte partikelkoncentrationer samt middelpartikeldiameter for de anvendte printere/patroner. Efterfølgende er antalskoncentrationer visualiseret i søjlediagram i Figur 7. Antalskoncentration er angivet/vist på basis af data fra størrelsesintervallet ~10-100 nm, hvilket er opnået ved at udelukke de data, som ligger over ~100 nm, dvs. i intervallet ~100-420

nm.^{II} I alle tilfælde var det dog en meget lille andel af de målte partikler, som havde en diameter på over 100 nm. Data er desuden korrigeret for tab i den katalytiske stripper, hvor diffusionstabet kan forudsiges meget præcist som funktion af partikelstørrelse, hvilket er almen praksis.

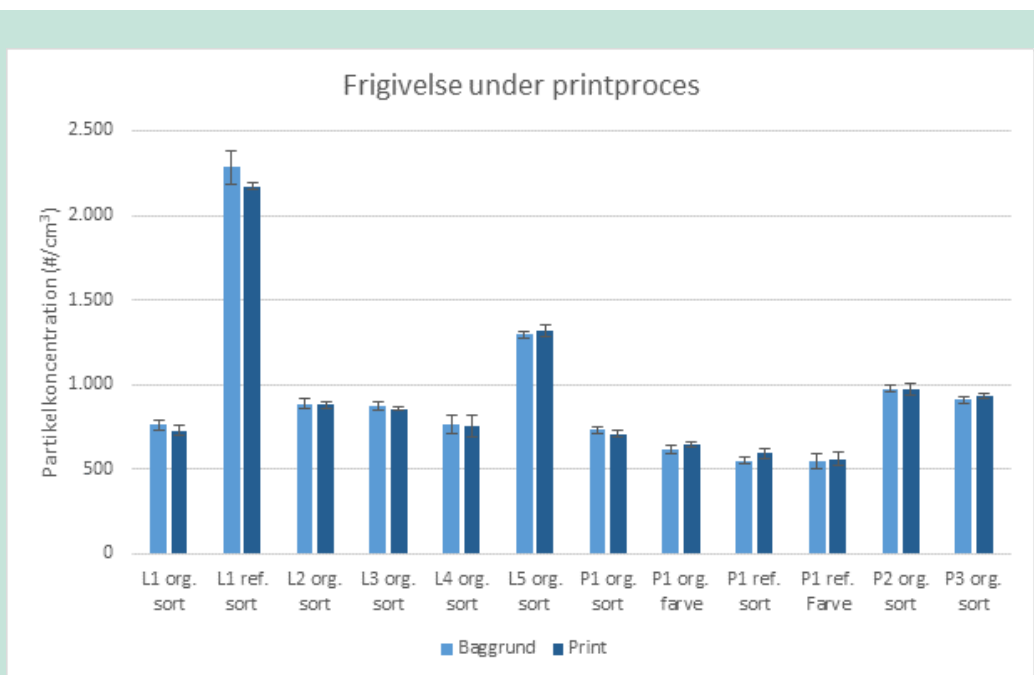
Temperatur for alle målinger blev målt til at være 21 ± 1 °C, og den relative luftfugtighed (RH) blev målt til 46 ± 4 %. Begge parametre blev logget kontinuerligt gennem alle forsøg.

Printer	Patron nr.	Patron	Koncentration Baggrundsniveau i lokale (antal/cm ³)	Koncentration Printproces (antal/cm ³)	Middeldia. Baggrunds niveau i lokale (nm)	Middeldia. Printprocess (nm)
L1	1	Original sort	760 ± 34	729 ± 27	60 ± 2	61 ± 2
L1^{III}	2	Refill sort	2.283 ± 98	2.173 ± 23	41 ± 2	40 ± 2
L2	3	Original sort	886 ± 27	881 ± 22	56 ± 2	55 ± 2
L3	4	Original sort	875 ± 25	857 ± 11	50 ± 2	50 ± 2
L4	5	Original sort	763 ± 54	757 ± 64	44 ± 2	44 ± 2
L5	6	Original sort	1.295 ± 18	1.317 ± 33	48 ± 2	47 ± 2
P1	7	Original sort	732 ± 19	708 ± 21	57 ± 2	59 ± 3
P1	8	Original farve	620 ± 26	644 ± 16	57 ± 3	58 ± 2
P1	9	Refill sort	551 ± 22	592 ± 29	61 ± 2	59 ± 3
P1	10	Refill farve	548 ± 44	562 ± 38	62 ± 4	58 ± 3
P2	11	Original sort	977 ± 24	973 ± 37	56 ± 2	56 ± 3
P3	12	Original sort	909 ± 22	935 ± 15	57 ± 2	57 ± 2

TABEL 7
OVERSIGT OVER PARTIKELANTALSKONCENTRATION I STØRRELSESINTERVALLET 10-100 NM SAMT
MIDDELDIAMETER ANGIVET PÅ BASIS AF HELE MÅLEOMRÅDET (10-420 NM). ALLE DATA ER MÅLT MED NANOSCAN
SMPS. USIKKERHEDER ER ANGIVET SOM ± EN STANDARDAFVIGELSE PÅ BASIS AF DE FORETAGNE SCAN.

^{II} Der er benyttet de otte første størrelseskanaler ud af i alt 13 størrelseskanaler på NanoScan SMPS

^{III} Der er for denne patron set bort fra et enkelt scan (ud af i alt seks scan), i hvilket der blev målt en koncentration på over 400.000 partikler/cm³. Denne måling skyldes med meget stor sandsynlighed en artefakt omkring 10 nm genereret af den katalytiske stripper. Samtidig blev der på det pågældende tidspunkt ikke observeret nogen stigning i koncentration på DiSCmini'en, med hvilken der blev foretaget parallelle målinger uden om den katalytiske stripper. En tilsvarende høj koncentration er ikke på noget andet tidspunkt observeret under nogen af de øvrige printjobs.



FIGUR 7
SØJLEDIAGRAM OVER FRIGIVELSE AF NANOMATERIALER VED 12 FORSKELLIGE PRINTPROCESSER. HHV. BAGGRUNDSNIVEAU OG FRIGIVELSE UNDER PRINTJOB ER VIST FOR HVER ENKELT MÅLING. PARTIKEL-ANTALSKONCENTRATION ER ANGIVET FOR STØRRELSESINTERVALET ~10-100 NM.

I Bilag 4 er vist eksempler på opnåede størrelsesfordelinger med NanoScan SMPS.

Jf. Figur 7 blev der ikke målt frigivelse af nanopartikler, som var over baggrundniveau i lokalet (inden for én standardafvigelse). Det bemærkes desuden, at koncentrationerne er meget lave og alle indenfor, hvad man vil forvente at se i et normalt kontormiljø, hvor det ikke er unormalt at se op mod 5.000 partikler/cm³.

I Tabel 7 og Figur 7 er udelukkende vist data fra NanoScan SMPS, da dette instrument alene giver mulighed for at se på data <100 nm, hvilket ikke er muligt med CPC, jf. afsnit 1.2.1. CPC-målingerne gav ikke anledning til signifikante udsving i antalskoncentration over tid, og som med NanoScan SMPS blev der ikke observeret nogen signifikant forskel på antalskoncentration hhv. før (baggrund) og under printjobs. CPC-data er derfor ikke vist i dette notat.

4.2.2 Genopfyldning af toner

Ved det ene forsøg, der blev foretaget med genopfyldning af toner (uoriginal toner til L1), blev der, jf. afsnit 3.2.1, anvendt et helt nyt og ikke tidligere afprøvet målesetup med katalytisk stripper efterfulgt af DiSCmini. Det skal understreges, at hele processen omkring genopfyldning af toner er forbundet med stor usikkerhed, idet udrystning og genopfyldning er meget personafhængig, ligesom det er svært at holde en veldefineret afstand fra måleslange til det faktiske sted for genopfyldningsprocessen. Der blev samtidig tømt en helt ny tonerpatron, hvilket må give anledning til et worst case-scenarie for tømningprocessen, idet det må forventes, at en tonerpatron normalt ikke genopfyldes, før den er tom. Desuden blev vinduet holdt lukket, der blev ikke anvendt støvsuger til at opsamle tonerpulveret, og der blev ikke rystet ud i en plasticpose, som foreslået i vejledningen fra forhandleren; alt sammen for at sikre at forsøgsforholdene var så kontrollerede som muligt, og for at sikre at der blev undersøgt worst case-scenarie for tømningprocessen.

Ved målingen i forbindelse med tømning af patronen, som varede i alt otte minutter, blev der med DiSCmini målt en meget høj koncentration på i gennemsnit omkring 10⁶ partikler/cm³ efterfulgt af en genopfyldningsfase, som varede tre minutter, og som gav anledning til en gennemsnitlig

antalskoncentration på omkring 10^5 partikler/cm³. Disse værdier skal sammenlignes med et baggrunds niveau på ca. 10^3 partikler/cm³, målt umiddelbart inden forsøget blev igangsat, og de målte værdier er behæftet med stor usikkerhed.

Idet processen omkring genopfyldning er meget personafhængig, skal resultaterne fra denne måling højst ses som vejledende. Hertil kommer, at den partikeldiameter, der blev målt med DiSCmini ofte var helt nede omkring instrumentets nedre specifikationsgrænse på 10 nm. Omkring og under 10 nm kan der opstå artefakter ved brug af den katalytiske stripper (falske høje koncentrationer). Det skal i denne forbindelse samtidig understreges, at det ikke er trivielt at måle partikler omkring 10 nm, og særligt ikke når det kun er den faste partikelfraktion, der har interesse.

Målingen kan indikere, at yderligere undersøgelser med flere gentagelser af lignende forsøg under kontrollerede og veldefinerede forsøgsbetingelser og med flere instrumenter potentielt kunne give mening. For at vurdere hvorvidt der frigives faste nanopartikler under genopfyldning af toner.

4.2.3 Skift og anden håndtering af printpatroner

På baggrund af løbende NanoScan SMPS, DiSCmini- og CPC-partikelmålinger gav selve håndteringen af toner- og blækpatronerne ikke anledning til nogen målt partikelfrigivelse. Håndteringen af printerpatronerne forårsagede desuden ingen læk eller afsmitning af toner eller blæk på engangshandskerne målt visuelt med det blotte øje. Det skal her understreges, at selve kontaktfladen mellem printer og patron ikke blev berørt i håndteringsfasen.

4.3 Konklusion

Der blev påvist nanopartikler i fire ud af de seks undersøgte tonerpatroner, og det kan ikke afvises, at der også findes nanopartikler i de resterende to tonerpatroner. I de analyserede blækpatroner blev der påvist nanopartikler i alle de undersøgte, originale blæktyper, og det kan ikke afvises, at der findes nanopartikler i de undersøgte, uoriginale blækpatroner.

I modsætning til nogle tidligere studier, er der ved de i nærværende projekt gennemførte analyser, med det anvendte målesetup, ikke målt frigivelse af faste nanopartikler for de inkluderede laserprintere.

For de inkluderede inkjet-printere er der ikke målt frigivelse af faste nanopartikler, ligesom der i forbindelse med litteratursøgningen ikke blev identificeret litteratur som indikerer, at der frigives nanopartikler fra inkjet-printere.

Ved genopfyldning af én tonerpatron blev der målt en betydelig frigivelse af nanopartikler.

Referencer

[1] Miljørapport 1638 2015

[2] Gore, M. P. (2000). Stable compositions of nano-particulate unmodified pigments and insoluble colorants in aqueous microemulsions, and principle of stability and methods of formation thereof, Google Patents.

[3] Nejad, F. M., S. Baghshahi, et al. (2011). "Advantages of Nano Pigments Over Micro Pigments in Obtaining Larger Spectra of Colours in CMYK System." Transactions of the Indian Ceramic Society 70(2): 93-99.

[4] Miljørapport 1638 2015

[5] R. Pecora Journal of Nanoparticle Research 2(2), 123-131 (2000) 'Dynamic Light Scattering Measurement of Nanometer Particles in Liquid'

[6] R.C. Murdock et al. Toxicol. Sci 101(2), 239–253 (2008)

[5] D.B. Warheit et al. Toxicology 230(1), 90-104 (2007)

[8] Fx Bin Zhao et al, Analysis of Soot Nanoparticles in a Laminar Premixed Ethylene Flame by Scanning Mobility Particle Sizer, Aerosol Science and Technology, Volume 37, Issue 8, 2003

[9] Fx Bin Zhao, A comparative study of nanoparticles in premixed flames by scanning mobility particle sizer, small angle neutron scattering, and transmission electron microscopy, Proceedings of the Combustion Institute, Volume 31, Issue 1, January 2007, Pages 851–860

[10] Fx Constantinos Sioutas, Evaluation of the Measurement Performance of the Scanning Mobility Particle Sizer and Aerodynamic Particle Sizer, Aerosol Science and Technology, 30:1, 84-92, 1999

[11] Fx C. Van Gulijk, Measuring diesel soot with a scanning mobility particle sizer and an electrical low-pressure impactor: performance assessment with a model for fractal-like agglomerates, Journal of Aerosol Science, Volume 35, Issue 5, May 2004, Pages 633–655

[12] Abdul-Khalek, I.S.; Kittelson, D.B. (1995). Society of Automotive Engineers, 950236

[13] <http://www.catalytic-instruments.com/4.html>

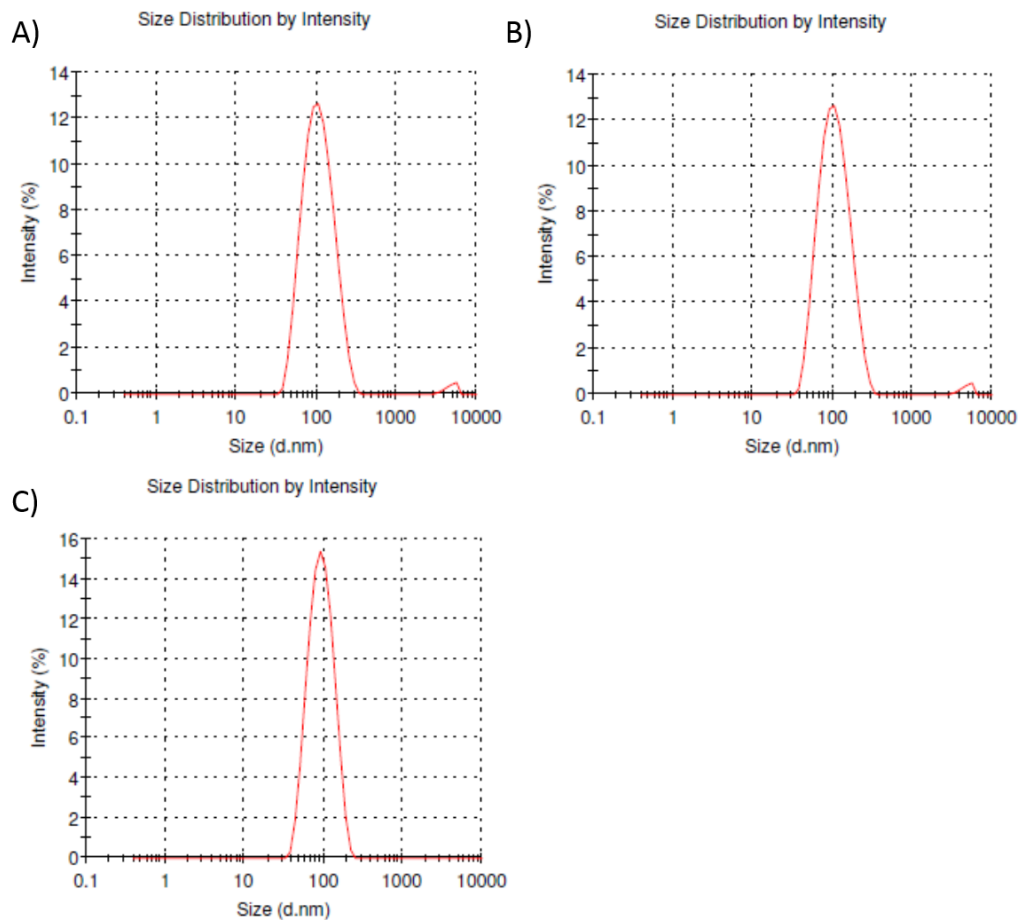
[14] Swanson, J.; Kittelson, D. (2010). J. Aerosol Science, 41:12, 1113 – 1122.

[15] Zheng, Z. et al. (2011). J. Aerosol Science, 42, 883 – 897.

[16] Catalytic stripper anvendes fx allerede i TSI's relativt nye instrument til karakterisering af den faste partikelfraktion i udstødningsgas (Model 3975 NPET). TSI er ledende instrumentleverandør inden for partikkelkarakterisering.

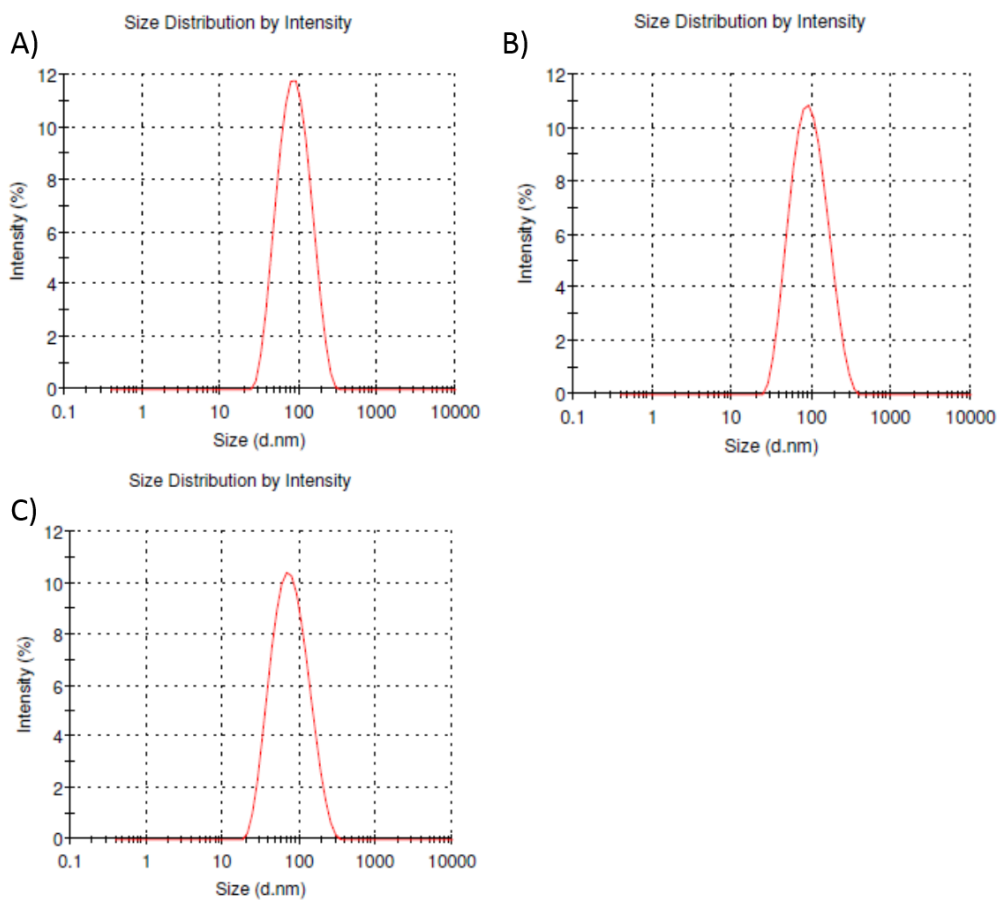
- [17] Morawska, L. et al. (2008) Particle Emission from Laser Printers. In Proceedings 11th International Conference on Indoor Air Quality and Climate Paper ID -1024.
- [18] Kagi, N. et al. (2007) Indoor air quality for chemical and ultrafine particle contaminants from printers. *Building and Environment* 42, 1949–1954.

Bilag 1: Partikelstørrelse – Sort blæk



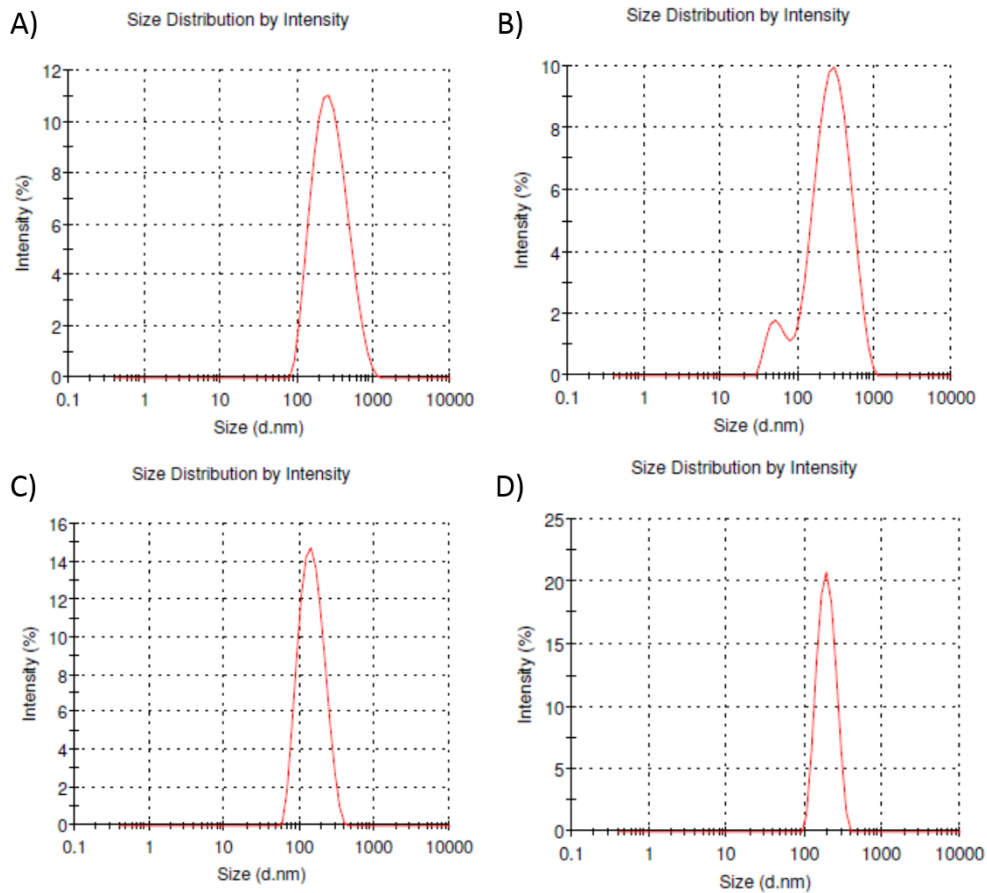
Figur: Intensitetsvægtet størrelsesfordeling for P1 original (A), P2 original (B) og P3 original (C). På de enkelte grafer ses størrelsesfordelingen opnået ved DLS-målinger for de enkelte prøver. Størrelsen, som ses, er en partikeldiameter, og størrelsesfordelingen er intensitetsvægtet, hvilket vil sige, at alle partikler vægtes i størrelsesfordelingen med den intensitet, hvormed de spreder lyset.

Bilag 2: Partikelstørrelse – Farvet blæk



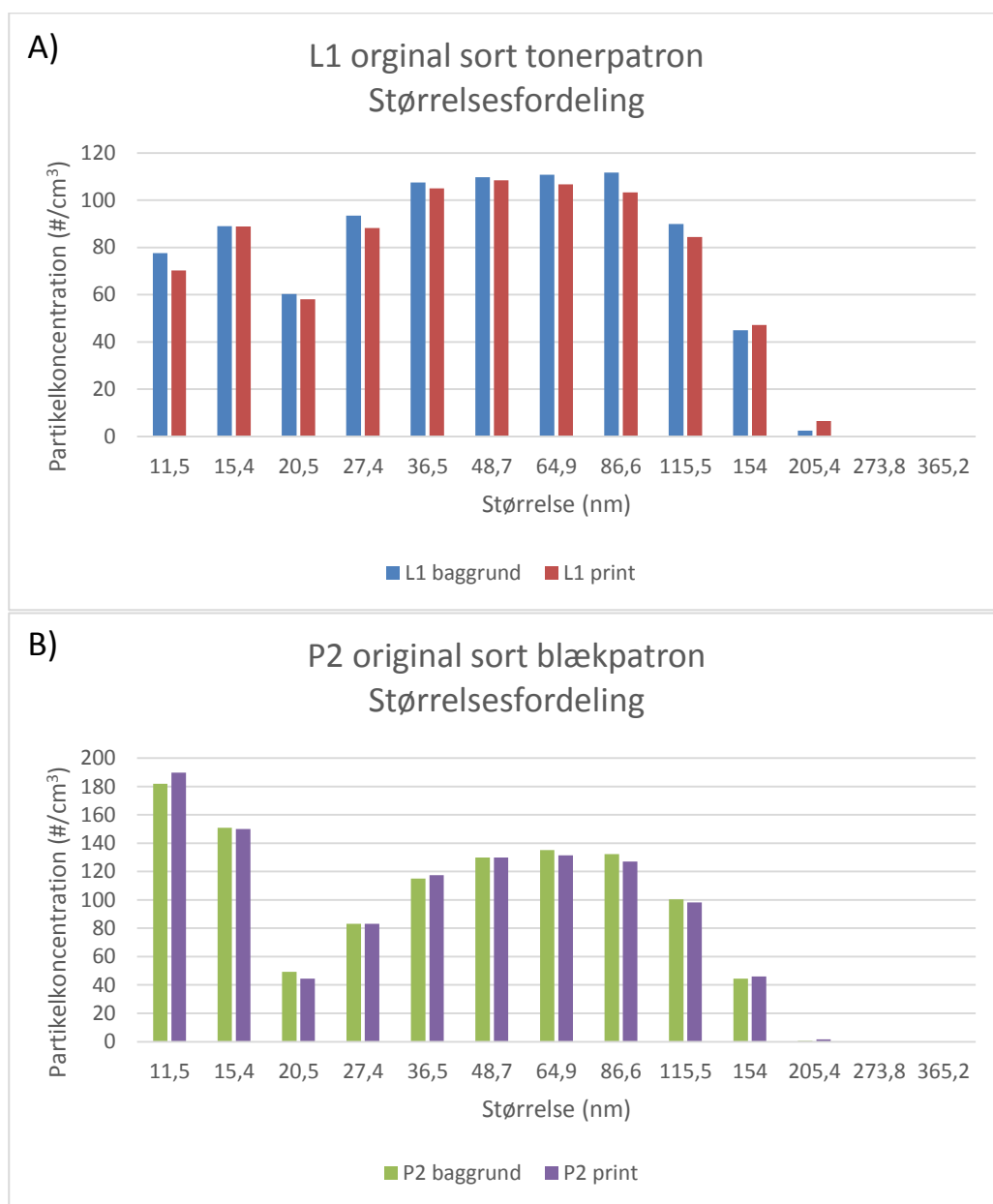
Figur: Intensitetsvægtet størrelsesfordeling for P1 original cyan (A), P1 original magenta (B) og P1 original yellow (C). På de enkelte grafer ses størrelsesfordelingen opnået ved DLS-målinger for de enkelte prøver. Størrelsen, som ses, er en partikeldiameter, og størrelsesfordelingen er intensitetsvægtet, hvilket vil sige, at alle partikler vægtes i størrelsesfordelingen med den intensitet, hvormed de spreder lyset.

Bilag 3: Partikelstørrelse - Toner



Figur: Intensitetsvægtet størrelsesfordeling for L1 original (A), L1 uoriginal (B), L3 original (C) og L4 original (D). På de enkelte grafer ses størrelsesfordelingen opnået ved DLS-målinger for de enkelte prøver. Størrelsen, som ses, er en partikeldiameter, og størrelsesfordelingen er intensitetsvægtet, hvilket vil sige, at alle partikler vægtes i størrelsesfordelingen med den intensitet, hvormed de spreder lyset.

Bilag 4: Frigivelse fra printproces



Figur: A) Størrelsesfordeling for L1 med original sort tonerpatron. B) Størrelsesfordeling for P2 med original sort tonerpatron. De to figurer viser antalskoncentration (antal/cm³) som funktion af partikelstørrelse, målt med NanoScan SMPS for den faste partikelfraktion (målt efter den katalytiske stripper). Data er opdelt i 13 størrelsesfraktioner og dækker størrelsesområdet ~10-420 nm. Der ses ingen signifikant forskel på målingerne på hhv. baggrund og under printjob, jf. afsnit 4.2.1.

Bilag 5: Testside sort

[illegible]

[illegible]

[illegible]

Testside sort indeholdende tekst og udfyldte felter.

Bilag 6: Testside farve

[illegible][illegible]

Testside farve indeholdende tekst og udfyldte felter i de tre grundfarver: cyan, magenta og yellow (CMY).

Frigivelse af nanomaterialer fra blæk- og tonerpatroner til printere

I rapporten er frigivelse af nanomaterialer fra toner- og blækpatroner til printere på det danske marked undersøgt for at afklare, om denne produktgruppe skal indberettes til det danske nanoproduktregister.

Miljø- og Fødevareministeriet
Miljøstyrelsen

Strandgade 29
1401 København K
Tlf.: (+45) 72 54 40 00
www.mst.dk