

# 第3回計測技術ワーキンググループ

## 議事次第

日時： 平成24年6月22日(金) 15:00～17:00

場所： 経済産業省別館11階 各省庁共用 1111号会議室

議題：

- (1) 前回議事要旨の確認について
- (2) 業界におけるナノ材料の粒径計測の状況について
- (3) ナノ材料の粒径分布測定法の絞込みについて
- (4) ナノサイズを含むシリカ粒子の計測実例の紹介
- (5) EUのナノマテリアルに関する定義への対応について
- (6) 中間まとめの目次について
- (7) その他

<配付資料>

- 資料1 第2回 WG 議事要旨(案)
- 資料2 現在工業的に使用されているナノ材料の計測に関する調査
- 資料3 ナノ材料の粒径分布測定法の絞込み(案)
- 資料4 ナノサイズを含むシリカ粒子の計測実例
- 資料5 EUのナノマテリアルに関する定義への対応について
- 資料6 中間まとめの目次(案)

## 計測技術ワーキンググループ委員名簿

- 遠藤 茂寿 技術研究組合単層CNT複合新材料研究開発機構 主任研究員
- 奥田 雅朗 テイカ（株） 環境品質管理部 部長
- 菊地 亮一 （株）住化分析センター 取締役
- 熊本 正俊 一般社団法人日本化学工業協会 化学品管理部 部長
- 平田 一郎 一般社団法人ナノテクノロジービジネス推進協議会 事務局次長
- 藤本 俊幸 （独）産業技術総合研究所 計測標準研究部門 副研究部門長  
兼ナノ材料計測科長
- 増田 弘昭 京都大学 名誉教授  
一般社団法人 日本粉体工業技術協会 ISO対応委員会 委員長
- 松田耕一郎 一般社団法人日本分析機器工業会環境技術委員会委員長  
（株）堀場製作所 産業活性化推進室 室長
- ◎ 森 康維 同志社大学理工学部化学システム創成工学科 教授
- 山本 和弘 （独）産業技術総合研究所 計測フロンティア研究部門 主任研究員
- 鷲尾 一裕 一般社団法人 日本粉体工業技術協会 計装・測定分科会代表幹事  
（株）島津製作所 分析計測事業部応用技術部

◎：座長

※敬称略、五十音順。

オブザーバー：内閣府、厚生労働省、環境省、（独）産業技術総合研究所 等

## 第2回計測技術ワーキンググループ議事要旨(案)

日時：平成24年3月8日(木)15:00～17:00

場所：柳屋ビル地下1階 A 会議室

議題：

- (1) 前回議事の確認等について
- (2) ナノ粒子の計測のための検討項目について
- (3) その他

## 出席者

## 委員

- 遠藤 茂寿 技術研究組合単層CNT複合新材料研究開発機構 主任研究員
- 村上 雅志 (株)住化分析センター 千葉事業所 グループリーダー(菊地委員代理)
- 熊本 正俊 一般社団法人日本化学工業協会 化学品管理部 部長
- 平田 一郎 一般社団法人ナノテクノロジービジネス推進協議会 事務局次長
- 藤本 俊幸 (独)産業技術総合研究所 計測標準研究部門 副研究部門長  
兼ナノ材料計測科長
- 松田耕一郎 一般社団法人日本分析機器工業会環境技術委員会委員長  
(株)堀場製作所 産業活性化推進室 室長
- 森 康維 同志社大学理工学部化学システム創成工学科 教授
- 山本 和弘 (独)産業技術総合研究所 計測フロンティア研究部門 主任研究員
- 鷲尾 一裕 一般社団法人 日本粉体工業技術協会 計装・測定分科会代表幹事  
(株)島津製作所 分析計測事業部応用技術部

## &lt;欠席&gt;

- 増田 弘昭 京都大学 名誉教授  
一般社団法人 日本粉体工業技術協会 ISO 対応委員会 委員長

## オブザーバー

内閣府、厚生労働省、環境省、(独)産業技術総合研究所 等

## 事務局

経済産業省製造産業局化学物質管理課  
JFE テクノリサーチ株式会社

## ＜配付資料＞

- 資料1 計測技術 WG 委員名簿
- 資料2 第1回 WG 議事要旨(案)
- 資料3 計測技術WGの検討課題(案)
- 資料4 検討項目の抽出と測定法の絞込み(案)
- 参考資料1 EC のナノマテリアル定義において粒径分布で個数ベースを採る根拠について
- 参考資料2 RIP-oN2 における粒径と粒径分布測定に関する記述
- 参考資料3 「Nanomaterials in REACH」の計測技術
- 参考資料4 超遠心沈降法について
- 参考資料5 ナノ粒子計測技術/装置に関する業界意見

## 議事要旨

(1) 議事要旨に対して、

3. で、「定義対応の計測技術については、リスク評価 WG の議論を受けて・・・」を「安全衛生管理、定義対応の計測技術については、リスク評価 WG の議論を受けて・・・」に修正することとなった。

(2) 参考資料2の説明に対して、

12頁で、TEMの粒径範囲: <0.1~10 $\mu$ mの0.1が誤記されていないか確認する(確認の結果、誤記されていなかった)。

(3) 資料4の説明を受けて、以下のフローチャートに関する議論があった。

- ①フローチャート中への分散操作の挿入の必要性(通常ナノ製品は凝集しており、一次粒子情報の入手が困難)
- ②フローチャートのフローの最初に TEM・SEM がある理由
- ③BET 法で得た比表面積情報によるスクリーニングに有効性
- ④TEM・SEM に頼らないで、試料が EU 定義のナノマテリアルに該当することを確認できる高い可能性をもったフローになっているか否か
- ⑤TEM・SEM で信頼性を確保できる測定をするために検討すべきこと(プロトコル作成の必要性、内容)

なお、上記の項目のさらなる検討の参考にするため、実際に企業で行なわれている生産管理、商取引に関連した計測方法を調査することを決めた。

以上

## 現在工業的に製造・使用されているナノ材料の計測に関する調査

第2回WGにおいて、今後の検討の参考にするため、実際に企業で行なわれている生産管理、商取引に関連した分析方法・作業の実態を調査することが決められ、化学物質管理課から、ナノ材料メーカー各社、業界団体等にアンケートが出された。その結果を、一覧表にして示した。まとめは以下の通り。

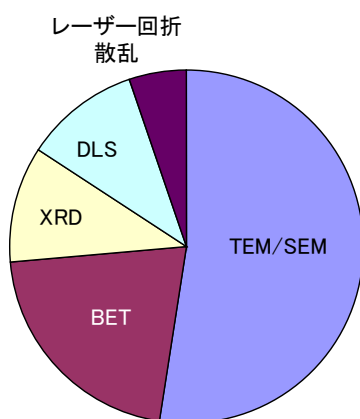
1. TEM・SEM 以外では、殆どがレーザー回折散乱法または動的光散乱法よって、工業ナノ粒子の測定を行っている。

両散乱法共に、試料の前処理の標準化が課題として出され、装置メーカー・機種によりデータが異なるなどの指摘もある。

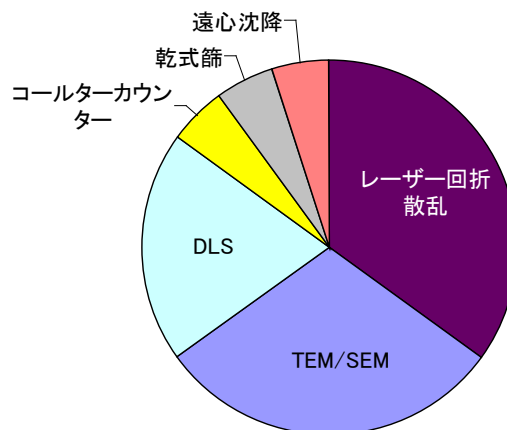
2. TEM・SEM を、研究開発用に使用する企業が多い。

TEM・SEM は、装置価格・維持費高い、習得難しい、観察視野狭い、手間が掛かり測定粒子数を増やすのに苦労する、等の問題点が指摘されている。

粒子径測定



粒子径分布測定



## 現在工業的に製造・使用されている工業ナノ材料の計測に関する調査

ナノ粒子名	団体・企業	生産管理及びユーザーとの取引に使用している方法	測定方法の問題点と課題	それ以外の問題点	定義から見たEUとの商取引での問題点
酸化亜鉛	A社(無機薬品工業会・亜鉛華部会)	・粒子径: BET比表面積 ・粒子径分布: レーザー回折散乱法	・BET: 再現性高く、ランニングコスト・習得問題なし。 ・レーザー回折散乱法(1000万円以下): 習得容易、前処理の分散一定化が必要。	現状取引で一次粒子での規定例はない。	既存の多くの上市測定装置が「体積濃度による粒度分布」であるため、この方が好ましい。数濃度との相関も検討されている。
CNT	B社	・粒子径: 電子顕微鏡 ・粒子径分布: 電子顕微鏡(少なくとも300本繰り返し)	・電子顕微鏡: 手間が掛かり過ぎ。ロット後の品質検査には適さない。測定本数限られており、統計的に妥当な値か不明。	特になし。	将来、長繊維長による規制が掛かる可能性があり、測定方法が問題になると予想している。
シリカ	ホワイトカーボン部会(湿式シリカ)	・粒子径:(一次粒子)BET比表面積 ・粒子径分布: コールターカウンター法・レーザー回折散乱法、乾式篩	・BET比表面積: 一点法は数十万円からあり。 ・コールターカウンター法(数百万円): $\mu\text{m}$ オーダーで信頼性が高いが測定粒子径範囲狭い、熟練要す。 ・TEM: 測定には、撮影した粒子約3,000個程度の直径を画像処理により計測する。この処理を行うソフトウェアは安価であるが、処理に数日が必要である。また、多種のソフトウェアが市販されているが、それぞれを使用した場合に、結果にどの程度差異が生じるかも不明である。	シリカは凝集体構造のため、前処理方法により、測定結果が大きく変わる。	測定装置に依存しない粒度分布測定法の標準化が必要。
酸化チタン	C社	・粒子径(一次径及び形状): SEM・TEM・(結晶子径)X線回折 ・粒子径分布: 動的散乱法・レーザー回折散乱法	・SEM・TEM: サンプル個数と視野の選択。 ・動的散乱法・レーザー回折散乱法: サンプルの前処理方法の標準化。	粒子径といっても、「前提条件」が多くあり、それが特定されないと、数値自体が一人歩きしないか不安がある。	数濃度の50%ではナノ製造を意図しない物質まで定義に該当してしまう可能性がある。市場の実情を調べ、妥当な閾値にすべきと考える。
	A社	・粒子径: BET比表面積 ・粒子径分布: レーザー回折散乱法	・BET: 再現性高く、ランニングコスト・習得問題なし。 ・レーザー回折散乱法(1000万円以下): 習得容易、前処理の分散一定化が必要。	現状取引で一次粒子での規定例はない。	既存の多くの上市測定装置が「体積濃度による粒度分布」であるため、この方が好ましい。数濃度との相関も検討されている。
	D社	・粒子径: TEM(表面コート品が一般的。BET値を一次粒子の参考値として活用) ・粒子径分布: TEM	・TEM: 手間が掛かる(品質規格はBETで取り交わす場合が多い)。	二次粒子径は分散強度の違いで大きく変化するので、それを考慮した議論が必要(ユーザーは承知している)。	一次粒子、二次粒子に関する捉え方の統一見解が必要と考える。
	E社	・粒子径: TEM ・粒子径分布: レーザー回折散乱法	・TEM: 観察視野狭く、再現性に不安あり。 ・レーザー回折散乱法: 実使用時(気中)状態を反映しているか疑問。	特になし。	測定結果が大気中のものと限定されたら、装置が必要。
カーボンブラック	カーボンブラック協会	・粒子径:(二次粒子)BET比表面積・CTAB吸着比表面積・ヨウ素吸着量 ・粒子径分布: 遠心沈降相当径(Dst)	・遠心沈降相当径(Dst): アグロメレート分離に問題あり。	代用指標として、オイル吸着量(二次粒子発達の指標)、比着色力(一次粒子の分布指標)も採用している。	ほとんどのナノ材料では、一次粒子はアグリゲートの一部であり、定義の持つ物理的意味が不明である。一次粒子は手間・コストが掛かり精度が悪いTEM観察以外に適当な手段がなく、商取引を阻害する効果以外ない。
銀	F社	・粒子径: SEM ・粒子径分布: 動的散乱法	・SEM(1千万円): 習得難易度は中程度。 ・動的散乱法(600万円): 習得容易。	特になし。	製品は平均粒径が12nmであり、定義に該当し、販売に障害となる。
	G社	・粒子径: SEM・動的散乱法・X線回折 ・粒子径分布: SEM・動的散乱法	・形状、平均粒径、分散状態などにより使い分け(万能機種なし)。	—	使用機器、測定条件の違いにより、測定値が異なる可能性がある点。
	H社	・粒子径: TEM ・粒子径分布: TEM	・TEM: 外注しているが、測定に時間が掛かる。	—	—
	I社	・粒子径: TEM・SEM・動的散乱法 ・粒子径分布: TEM・SEM・動的散乱法	・機器価格と維持費。計測手順の習得の難易度。	—	取引なし。
	J社	・粒子径: レーザー回折散乱法 ・粒子径分布: レーザー回折散乱法	—	—	—
	K社	・粒子径: FE-SEM ・粒子径分布: FE-SEM 画像解析処理	—	—	数十年前から使用されてきているAgペーストなどではナノ粒子という概念がまだ無い時代に「開発された製品もある。それらのAg粒径は0.05 $\mu\text{m}$ 程度のものも有り、今まで何も影響がなかった実績が有るにもかかわらず、急に規制がかかるという場合にどのような対応をとればよいのか混乱が予測される。
フラーレン	L社	・粒子径: SEM(不定期に実施する、形状を含むラフな検査) ・粒子径分布: レーザー回折散乱法(定量的管理(内部管理用))	・SEM: 簡易レベルであれば、判断可能な粒子は最小20nm直径レベルである。TEMも同様であるが、nmサイズの基準粒子で校正しない限り、スケールは計算上のものであり、また定期的な校正ができない(計測概念上は、不備がある計測)。 ・レーザー回折散乱法: 前処理方法は事業者毎に異なる(ノウハウ・一般的に非開示)。測定装置は、そのセンサー構成・逆計算アルゴリズム等により、測定装置メーカー・機種が変わるとデータが異なると言われ、また同じモデルでも装置間誤差があると言われる。	—	—

## ナノ粒子粒径(分布)測定法の絞り込み(案)

### 1. 検討の前提条件(第2回計測技術WGの資料4、再掲)

#### ①基本的な考え方

この資料に基づく検討の対象は粒子状物質に絞る。

一方、繊維状ナノ物質は、2次元材料であるため、その径の大きさ／分布の計測が必要であり、別途議論する。(具体的な対象はカーボンナノチューブであり、現時点においては電子顕微鏡による計測に限定される等問題がある。)

#### ②重要度が高い技術

ナノマテリアルのキャラクタライゼーションに際しては、一次粒子の粒子径計測が求められることがあるが、表1に掲載した各種技術の内これが可能であるのはTEM/SEMなど限られた計測法のみである。

これらの内、電子顕微鏡(TEM/SEM)は一次粒子1個、1個を認識して、その幾何学的な径を求めることができ、凝集状態も観察できる。測定可能な粒径範囲も十分に広いので、他の計測法の検定にも用いることができ、測定法の基礎となるものであり、必須の技術である。

一方、X線回折(XRD)は、一次粒子(結晶子)の平均径しか求めることができず、粒子径分布は計測できない。このため、TEM/SEMと比較して重要性は低い。

なお比表面積計測(BET)も平均値的な情報(表面積相当径)しか得られないが、二次粒子の情報しか得られない測定法に対して、凝集状態の情報が得られるので補助的な測定法として欠かせない。

#### ③気中計測法と液中計測法の位置づけ

気中計測法は、試料を気中に適切に分散させるという難度の高いプロセスを必要としており、その手順を標準化しなければ計測データの信頼性を確保しがたいという問題があるので、本WGでの検討対象からは除外し、原則的に液中測定法について今後の検討の対象とする。

#### ④以上の点を考慮し、本WGの検討対象とする技術を、試料がEU定義に該当するかを決めるフロー(案)の中に示す(図1)。

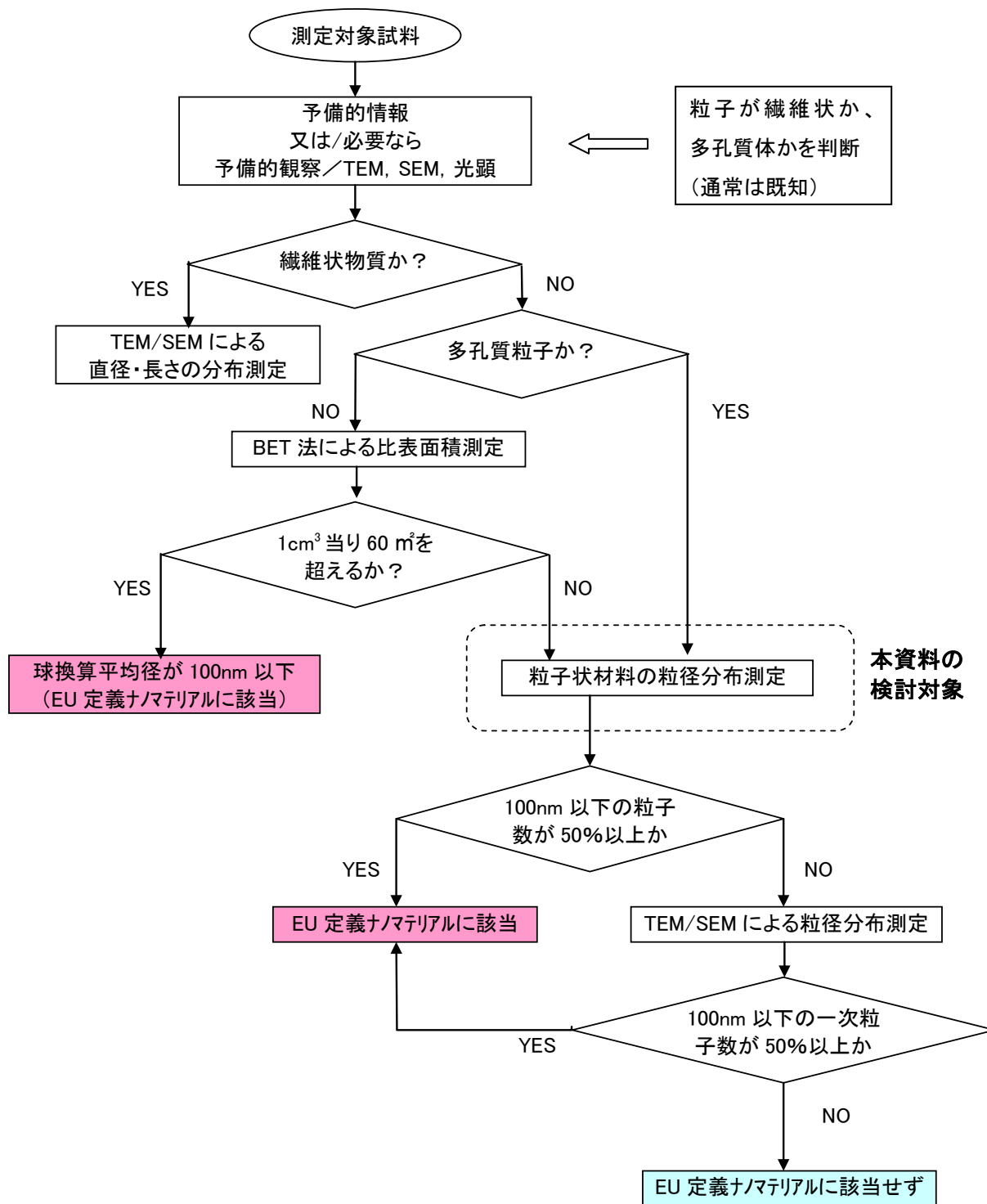


図1 試料がEU定義に該当するか否かを定めるための計測フロー(案)



## 2. 第一段階の検討対象の絞込み(再掲)

- (1)表1から「適用サイズ範囲」の下限が10nm以下・上限が100nm以上で、粒径分布も測定可能で、「平均粒径」の信頼性が◎である測定法を選び出すと共に、分級法のうち粒径分布が測定できる流動場分離(FFF)を検討対象に加えることとした。
- (2)これらの方法について、上記1.(2)の検討項目に関して現時点で得られている知見を整理・記載して表2とした。

## 3. 今回の検討(絞込み)

- (1)表2から、さらに装置価格が高額で、研究用・標準測定用装置を除外する。さらに、2.では、適用サイズを、下限が10nm以下・上限が100nm以上としたが、100nm前後の測定も問題となること、小粒径が存在しない事が分かっている材料に適用できることから、下限は数十nm、上限は200nm以上とする。これにより、動的光散乱、レーザー回折散乱、誘電泳動グレーティング、超遠心沈降法の4方法に絞られることとなる。
- (2)測定時における試料の分散については、液相では、超音波分散が通常であり、分散媒は純水やアルコールが用いられる。物質に応じた分散剤を用いる場合もある。超音波によって分散されない凝集体は、一つの粒子(二次粒子)として測定されることになる。分散状態は、測定値に再現性があるかどうかの判定で、分散時間の管理によっている。分散方法は、物質、製造法によって異なり、一律の標準化は難しい。

(参考)ドイツ化学工業協会(VCI)では、EU定義のナノ材料に該当するか否かの層別のフローについて議論している。図2に示した。ディスク遠心沈降法とDLSが測定法として挙げられ、DLSには適用に問題があるとしている。

表1 ナノサイズ径計測・分級法（第1回WG資料6より）

測定法	対象の状態	測定対象			適用サイズ範囲	信頼性		備考	
	気・液・固	一次・二次粒子*	個数・表面積・体積・光強度	測定物理量	(それぞれの等価径による)	平均粒径	粒径分布		
計測法	透過型電子顕微鏡(TEM)	固	一次粒子・二次粒子	個数	幾何学径	0.05 nm -	○	○	信頼ある平均値を求めるためには大量の測定点が必要
	走査型電子顕微鏡(SEM)	固	一次粒子・二次粒子	個数	幾何学径	1 nm -	○	○	信頼ある平均値を求めるためには大量の測定点が必要
	X線回折(XRD)	固	一次粒子(結晶子)	体積	回折線幅(シェラー法)	3 nm - 100 nm	◎	×	アモルファスに適用できない
	Brunauer-Emmett-Teller比表面積計測(BET)	固	-	表面積	ガス吸着量	1-500 μm	◎	×	多孔質材料ですれが大きい
	動的光散乱(DLS)	液	二次粒子	光強度	拡散係数相当径	3 nm - 1 μm	◎	△	分布はモデル仮定の数値解析
	静的光散乱(SLS)	多角度光散乱(MALS)	液	二次粒子	光強度	レーリー散乱相当径	◎	×	
		単一角度光散乱(OPC)	気・液	二次粒子	個数(=光強度)				
	小角X線散乱(SAXS)	液	二次粒子	光強度	X線散乱相当径	1 nm - 100 nm	◎	△	分布はモデル仮定の数値解析
	磁場勾配核磁気共鳴法(PFG-NMR)	液	二次粒子	個数	拡散係数相当径	- 100 nm	◎	△	分布はモデル仮定の数値解析
	レーザー回折散乱(LD)	液	二次粒子	体積	ミー散乱相当径	30 nm** - 3 μm	◎	△	分布はモデル仮定の数値解析
	誘電泳動グレーティング(IG)	液	二次粒子	体積	拡散係数相当径	1 nm - 200 nm	◎	△	分布はモデル仮定の数値解析
	コールターカウンター	液	二次粒子	体積	電気抵抗換算径	400 nm - 10 μm	○	○	
	(超)遠心沈降法	液	二次粒子	体積	ストークス径	10 nm - 10 μm	◎	△	分布はモデル仮定の数値解析
	超音波減衰分光法	液	二次粒子	体積	超音波散乱相当径	100 nm - 100 μm	○	△	分布はモデル仮定の数値解析・濃厚でないとき計測不可
ナノ粒子画像解析法(NPT)	液	二次粒子	個数	レーリー散乱・拡散係数相当径	10 nm - 500 nm	○	△	希薄でないとき計測不可・アンサンブル量を求めるためには長時間測定が必要	
飛行時間測定(TOF)(APS)	気	二次粒子	個数	空気動力学径	500 nm - 20 μm	○	○	粒径は換算粒径で定性的	
分級法	対象の状態	測定対象			適用サイズ範囲	分離分解能	備考		
	気・液・固	一次・二次粒子 <sup>注1</sup>	---	分級原理	(それぞれの等価径による)				
分級法	流動場分離(FFF)	液	二次粒子	---	並進拡散・熱拡散	1 nm - 1 μm	◎		
	超臨界流体クロマトグラフィー(SFC)	液	二次粒子	---	ゲル孔径・吸着性	- 10 nm	◎	分離サイズレンジが狭い	
	サイズ排除クロマトグラフィー(SEC)	液	二次粒子	---	ゲル孔径・吸着性	1 nm - 50 nm	◎	分離サイズレンジが狭い	
	(ゲル)電気泳動	液	二次粒子	---	(ゲル孔径)・静電気力	1 nm - 100 nm	◎		
	ふるい法	液	二次粒子	---	ふるい孔径	20 nm -	○		
	微分型静電分級(DMA)	気	二次粒子	---	電気移動度	1 nm - 1 μm	◎		
	エアロゾル質量分級(APM)	気	二次粒子	---	遠心力・静電気力	10 nm - 1 μm	◎		
	カスケードインパクター	気	二次粒子	---	慣性・ストークス	10 nm - 10 μm	○		
多段サイクロン	気	二次粒子	---	慣性・ストークス	500 nm - 10 μm	○			

(産業技術総合研究所作成)

\*: 凝集体がない場合は一次粒子も二次粒子と表記。

\*\* : 最近10nmまで拡張された(JFEテクノロジー)

表2 検討対象ナノ粒子粒径/粒径分布測定法

測定法	測定原理	粒子径範囲	測定の難易度	信頼性	機器/測定コスト	外注分析の可否	総合判定
動的光散乱 (DLS)	粒子にレーザー光を照射し、互いに干渉しあう散乱光を光子検出器で観測する。このとき粒子の位置はブラウン運動により変化するため、散乱光の干渉による強度分布も揺らぐ。このブラウン運動の様子を散乱光強度の揺らぎとして観測する。観測される散乱光の時間的な揺らぎの変動は粒子の大きさによって変化するため、この散乱強度の揺らぎをある時間内における散乱強度の変化を観測し、光子相関法により自己相関関数を求め、拡散係数を算出する。重量当りの拡散係数相当径が求められる。	3-1000nm	装置の使用方法が非常に簡便で、液中粒径計測汎用装置として現在大量に販売されており、液中粒子の品質管理などの観点から需要性は高く、ナノ粒子における液中粒径・粒径分布計測装置として最も汎用的な装置。	規格化された「電場自己相関係数」の解析法によって粒径分布は容易に変化してしまう。小さな粒子の存在が大きな粒子の散乱に隠されてしまう弱点がある。ブラウン運動が支配的な系の信頼性は高い。	710~780万円、国産あり。 測定時間数分。 大きさ; W:320× D500× H310程度	可	絞込み対象となる; 但し解析法の明確化、大粒子が有れば分級が必要。
小角 X 線散乱 (SAXS)	入射したX線の粒子内の異なる位置の電子の散乱から生ずる光路差による位相のずれの散乱角度に対する散乱X線の強度が減衰する散乱プロファイルを解析する。X線散乱相当径が求められる。	1-100nm	材料に応じた解析が必要。ソフトウェア。	主として構造解析に用いられる。結晶子等規則的な構造を持つもの。比較的狭い粒度分布に対応。	650万円から。 国産あり。		適用対象が狭い。
磁場勾配核磁気共鳴法 (PFG-NMR)	通常のNMR測定にパルス磁場を印加し、粒子の拡散移動距離に関する情報を取り出し、個数当りの拡散係数相当径を求める。	0.5-100nm	専門性が高い。測定に長時間の積算が必要。	大粒子の影響が無い。	(産総研開発)装置が巨大で、維持管理が困難。		市販品がない
レーザー回折散乱 (LD)	液中分散の粒子により回折した光をレンズで集光するとレンズの焦点面に回折パターンができ、光の回折角度は粒径の小さいものほど大きく、粒径の大きいものほど小さい。このためにレンズ焦点面での光強度分布はさまざまな大きさの粒子からの回折光が混ざり合った結果となり、粒子サイズが小さくなるにつれて角度に対する回折パターンの変化が小さくなっていくことを利用して回折光強度分布から Fraunhofer の回折理論を用いる	30nm-3mm	ルーチン化。短時間で測定可能。	レーザー回折散乱法は光の回折現象と Mie の散乱現象の双方を利用して粒径を求めるため、極めて広い粒径範囲での測定が可能である。温度や流れ場の影響が少ない。	980万円 国産あり。	可	絞込み対象となる; 但し解析法の明確化が必要。

	ことにより粒径分布, 平均粒径を算出する。また散乱光も Mie 散乱理論に基づき同様に粒径に依存した各角度における散乱強度パターンを示す。このため観測される光強度パターンは粒子による回折光と散乱光の混合したパターンとして観測され, 角度依存の光強度パターンを解析することにより, 平均粒子径だけでなく粒子径分布を同時に得ることが可能である。			粒径分布は数学的解析法を用いて算出しているため, 測定結果が解析装置に大きく依存する。また解析には測定粒子自身の屈折率を必要とする。			
誘電泳動 グレーティング (IG)	外力により媒質中に粒子の周期的な濃度分布を形成すると, 回折格子を形成, 外力を停止すると拡散により回折格子は消滅する。この粒子密度回折格子の消滅過程を, 回折光の強度変化で計測し, 拡散係数を求める。	1- 200nm	ルーチン化。30 秒で測定。	粗大粒子の影響を受けない。シングルナノ領域での粒子測定における不安・あいまいさ解消。屈折率不要。	1,000 万円 ～。 国産。	可	価格がやや高い。
(超)遠心沈降法 (AUC)	大きく分けて沈降速度法と沈降平衡法の 2 通りの測定方法がある。沈降速度法では沈降係数や拡散係数が得られ, 粒子径や粒度分布が求められる。沈降平衡法では比較的低速でローターを回転させ, 溶質の沈降と拡散が平衡に達した時点における濃度分布を観測する。光検出系でセル全体を走査し, 位置による粒子濃度分布パターンを得て, 経時変化による沈降パターンを解析し, 粒度分布を得る。Stokes 径が求まる。	10nm- 10mm	測定はルーチン化されている。測定時間は若干必要。(粒子密度による)	粗大粒子の影響を受けず, 高分解能である。	AUC は 2,000 ～ 3,000 万円。 国産なし。 比較的大型装置。 ディスク型はより小さい。 国産あり。	可	価格が高い。
流動場分離 (FFF)	粒子のサイズに依存した自己拡散現象と外部から拡散と逆方向に力を与えることにより, 粒径によるサイズ分離を行う。このとき外部から与える力として流れ, 遠心力, 熱, 磁場, 静電エネルギー, パルスなど多々あり, それぞれの装置において分離条件の最適化を行っていくことで広い粒径領域・物性を持つ粒子をさまざまな物理化学パラメータを元に多種多様な分離を行うことができる可能性を持っている。	1- 1000nm	測定装置自身の汎用性が非常に低く, また理論通りに粒径分離が進まないことが多く, 測定条件の決定や最適化の困難さが課題。	平均粒径や解析的手法で求められた粒径分布ではなく, 直接分級した粒径分布を求めることが可能。	1,000～ 5,000 万円。 国産無し。	可	測定が難しく, 価格が高い。

本表は下記の技術資料を参考として, 一部追記したものである。

加藤晴久; 産総研計量標準報告 Vol.6, No.4 p185-200(2007 年 12 月)「ナノ粒子粒径分布標準物質に関する調査研究」

## ナノ材料の層別と測定のVCIの階層的アプローチ

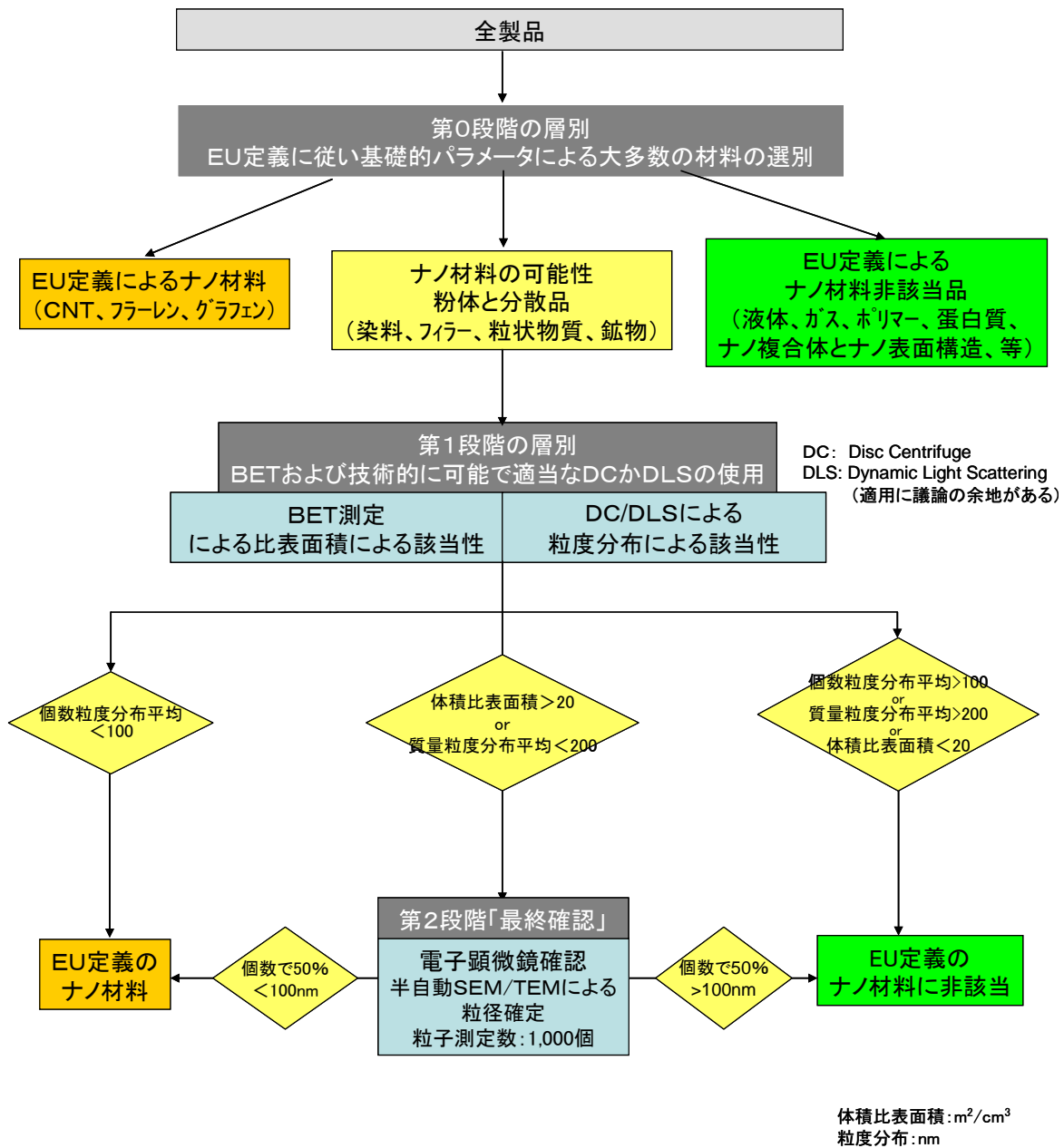


図2 VCIによるナノ材料の層別と測定の階層的アプローチ

## ナノ粒子を含むシリカ粒子の粒径分布測定例 —ナノ物質の計測等技術的課題等に関する調査(抜粋)—

### 1. 実施機関(期間)

独立行政法人産業技術総合研究所 (2011年12月～2012年3月)

### 2. 調査内容

透過型電子顕微鏡(TEM)および電界放射型走査電子顕微鏡(FE-SEM)による測定対象粒子の粒径分布測定を行い、動的光散乱(DLS)等計測器、流れ流動場分離(FFFF)等粒径分級法と濃度測定法の組み合わせによる粒径分布測定装置による粒径分布測定を行い、各結果を比較する。

### 3. 実験

#### 3-1 測定対象試料

試料は、凝集体のない分散されたシリカ粒子である。試料 A、B(A社製)、試料 C(B社製)、試料 D(C社製)、試料 E(D社製)で、TEM測定は試料 A-C、FE-SEM、DLS、FFFF測定では試料 A-E を使用して測定を実施した。

#### 3-2 測定装置

- ・透過型電子顕微鏡(TEM); 日立製 H7100FA、スケール/TEM カーボングレーティング(17-1022 Oken)
- ・電界放射型走査電子顕微鏡(FE-SEM); 日立製 S-4800(SEM(A))及び FEI 製 Quanta250FEG(SEM(B))、スケール/AS100P-D 測長スケール
- ・動的光散乱(DLS)測定 DLS 装置 A(ホモダイン系光子相関法(90度散乱)①)  
DLS 装置 B(ホモダイン系光子相関法(90度散乱)②)  
DLS 装置 C(ヘテロダイン系周波数解析法(後方散乱))
  - ・本測定前にラテックス標準試料を用い、計測装置の妥当性検証を実施
  - ・得られた時間相関関数はそれぞれの装置に予め組み込まれているプログラムソフトを用いて解析を行った。  
光子相関法に基づく本測定結果のベースとなる解析法としては Cumulant 法ならびにヒストグラム法(マルチディスペース)、逆ラプラス変換法を解析方法として使用した。
  - ・DLS によって求めた個数平均粒径値は、光強度平均粒径値から粒径分布・形状などの一定の仮定を踏まえた数学的処理により算出した。
- ・流動場分離法(FFFF)測定; 流動場分離部は AF2000 (Postnova, Germany)システム、散乱光を検出する多角度光散乱(MALS)装置は Wyatt Technology 社製 DAWN-EOS、オンライン UV 検出器は紫外吸収検出器(TOSOH UV-8010)を用いた。  
MALS 検出器の校正については、トルエンの散乱角 90° での散乱を測定して装置定数を決定、

#### 4. 測定結果

##### 4-1 TEM

図 1、2 に実測された TEM 画像とその解析結果の例を示す。解析には赤線で囲われた粒子について粒径値を計測し、画像の端で粒子が切れているもの、粒子の重なり境界が不明瞭で一つの粒子か複数の粒子かの判定が難しいもの、粒子が壊れているものは粒子径算出から除外している。粒径の算出は粒子画像の重心から、角度の範囲を 0- 179°、間隔 1° で算出された粒径値の平均値を評価値とした。

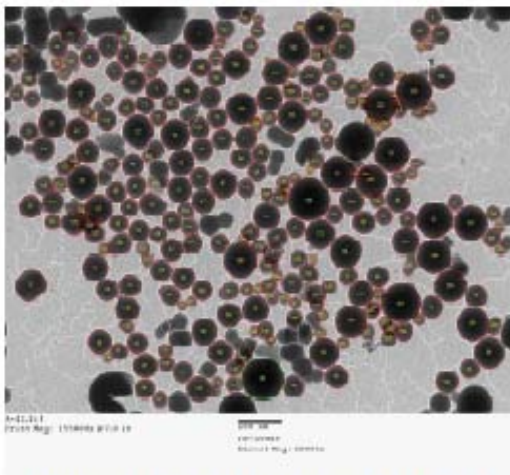


図 1. TEM による試料 A の実測結果と解析結果例。

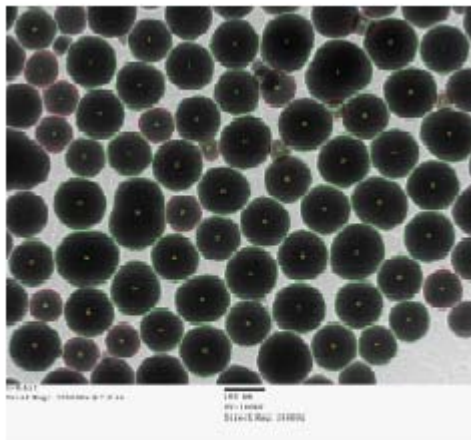


図 2. TEM による試料 C の実測結果と解析結果例。

図 3 に試料 A、B、C における TEM 測定結果の個数、体積、光散乱強度濃度基準の累積粒径分布評価結果を表示した。図 3b については粒子が真球仮定での換算、図 3c については粒子からの散乱光がレーリー散乱のみであるという仮定を用いての換算値となる。試料 A については 2523 個、試料 B については 996 個、試料 C については 607 個を解析した結果を示している。

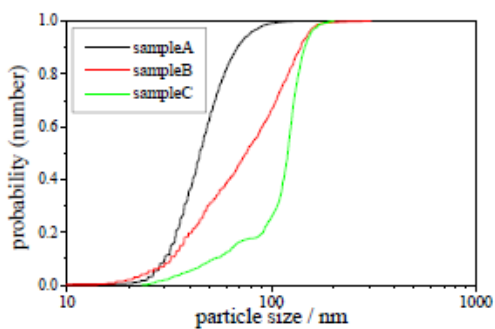


図 3a. TEM による各試料の個数濃度基準の累積粒径分布評価結果

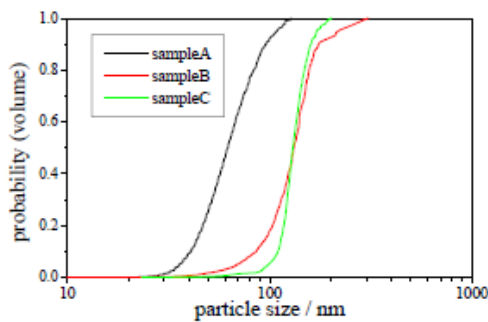


図 3b. TEM による各試料の体積濃度基準の累積粒径分布評価結果

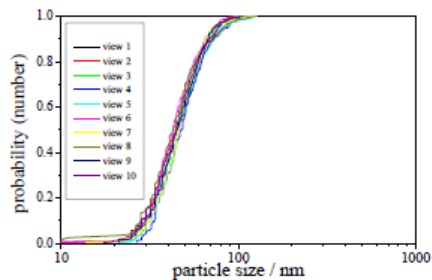
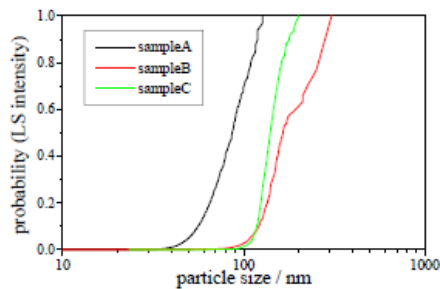


図 3c. TEM による各試料の光散乱強度濃度基準の累積粒径分布評価結果 図 4a. TEM による試料 A の各視野における個数濃度基準の累積粒径分布評価結果。

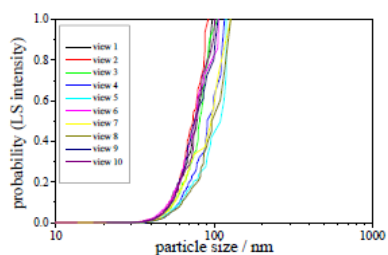
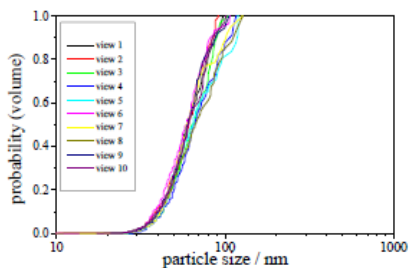


図 4b. TEM による試料 A の各視野における体積濃度基準の累積粒径分布評価結果。図 4c. TEM による試料 A の各視野における光散乱強度濃度基準の累積粒径分布評価結果。

また、図 4 に試料 A について 10 枚の TEM 画像(一画像に 200 個以上の粒子を含む)をそれぞれ解析した際の、個数、体積、光散乱強度濃度基準の累積粒径分布評価結果を表示した。個数濃度ではほぼ差がないように見えるが、光強度濃度まで変換すると換算粒径分布値が視野に大きく依存することがわかる。このため、DLS 等の非常に多数の粒子群を重量(体積)or 光強度濃度基準で一括に計測している測定法による結果と、TEM 計測による個数基準濃度に基づいた粒径分布計測結果を比較する際には、注意が必要であることが改めて確認できる。

#### 4-2 FE-SEM

図 5 に計測された FE-SEM 画像を示す。測定用の試料調製の問題から分散性が悪く、十分な精度での粒径分布解析を可能とする測定結果が得られない。一方で、電顕による粒径分布計測には当問題が常に存在していることがわかる。また図 6 に示されるように、測定用試料がうまく調整されていても画像における粒子の外郭がノイズや濃淡表現となるため、粒径算出に一定の不確かさをもつことが確認される。

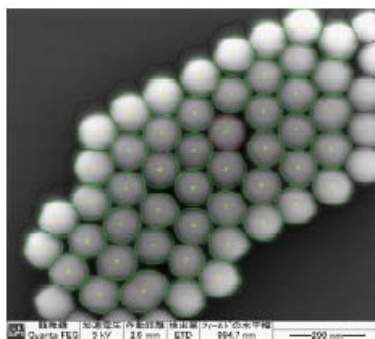
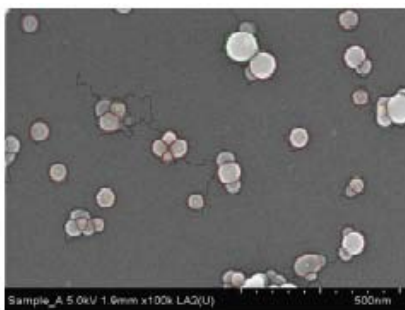


図 5. FE-SEM による試料 A の実測結果例と解析結果例。図 6. FE-SEM による試料 D の実測結果例と解析結果例。



図 7 に試料 A、C、D、E における FE-SEM 測定結果の個数、体積、光散乱強度濃度基準の累積粒径分布評価結果を表示した。図 7b については粒子が真球仮定での換算値となる。試料 A については 491 個、試料 C については 2242 個、試料 D については 1394 個、試料 E については 1057 個を解析した結果を示している。

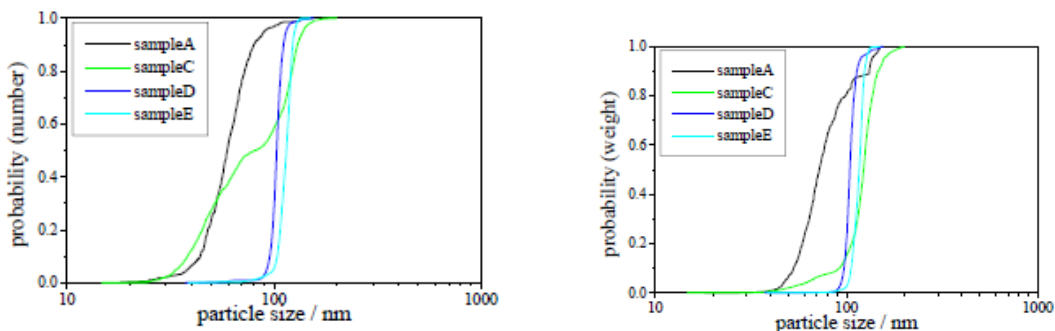


図 7a. FE-SEM による各試料の個数濃度基準の累積粒径分布評価結果、図 7b. FE-SEM による各試料の体積濃度基準の累積粒径分布評価結果。

#### 4-3 DLS

異なる測定原理に基づく DLS 装置を使用し、各試料について粒径分布測定を実施した結果を図 8-10 に示す。DLS 装置により測定粒径分布が大きく異なることが確認できる。ここでは、個数濃度基準の累積粒径分布測定結果のみを示した。

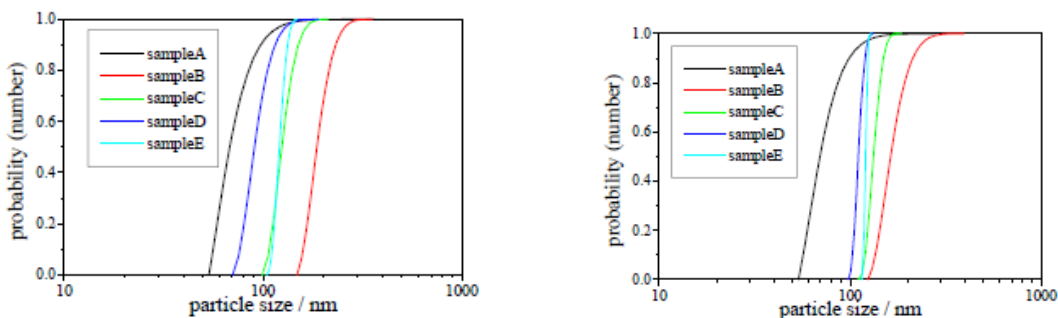


図 8e. DLS 装置 A による各試料の個数濃度基準の累積粒径分布評価結果、図 9e. DLS 装置 B による各試料の個数濃度基準の累積粒径分布評価結果。

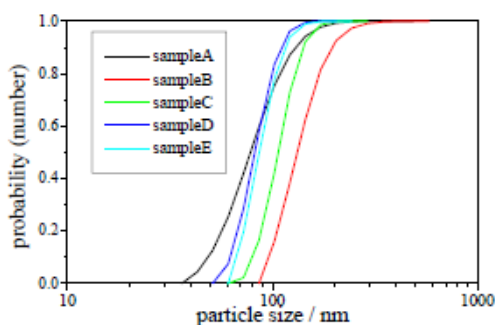


図 10e. DLS 装置 C による各試料の個数濃度基準の累積粒径分布評価結果

#### 4-4 FFFF

流動場分離法により粒径分画した試料について多角度光散乱検出器で各分画成分の粒径をそれぞれ評価し、濃度検出器にて粒径分布を求めた結果を図 11 に示す。傾向としては TEM や SEM と類似していることが確認できる。

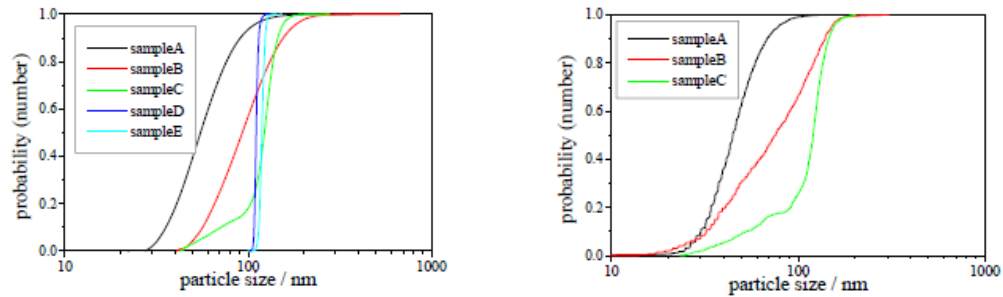


図 11c. FFFF-MALS 装置による各試料の個数濃度基準の累積粒径分布評価結果。図 3a. TEM による各試料の個数濃度基準の累積粒径分布評価結果。

#### 5. 測定結果のまとめ

図 12-15 に同一試料における測定結果を比較した結果をまとめた。測定結果の概観として、以下のことが確認された。

- 1) DLS は装置により粒径分布が大幅に異なる、
- 2) TEM・SEM の結果は他の測定方法と比較すると粒径分布が広く且つ粒径が小さい、
- 3) FFFF と TEM・SEM の粒径分布の傾向は類似しているが一致はしない、
- 4) 狭い粒径分布の試料ならば、ほぼ全ての計測法は比較的類似した結果を得ることが出来る、

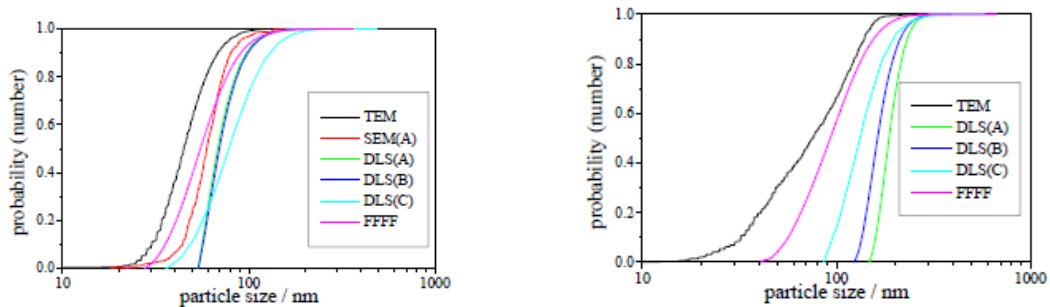


図 12c. 各測定装置による試料 A の個数濃度基準の累積粒径分布評価結果。図 13c. 各測定装置による試料 B の個数濃度基準の累積粒径分布評価結果。

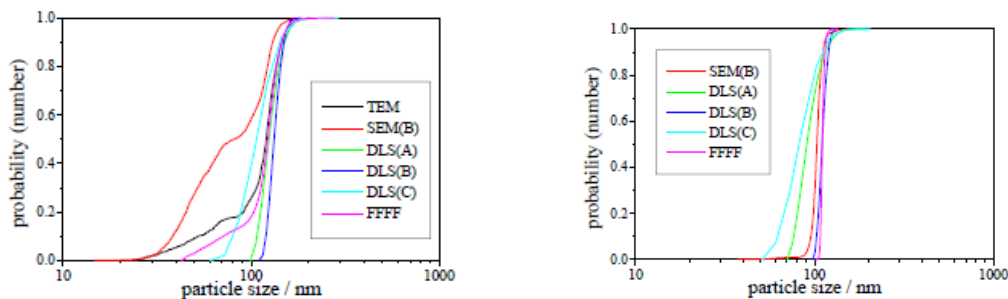


図 14c. 各測定装置による試料 C の個数濃度基準の累積粒径分布評価結果。図 15c. 各測定装置による試料 D の個数濃度基準の累積粒径分布評価結果。

6. 粒径 100nm 以下の粒子の個数割合評価に関する考察

6-1 本測定における不確かさの考え方と評価

本節の紹介は、省略するが、TEM、SEM における不確かさ評価(スケール、粒径算出の不確かさによる)のみ示す。

表 1. TEM・SEM による本評価手法において測定した粒径値算出における相対標準偏差(表内の単位は%)

	sampleA	sampleB	sampleC	sampleD	sampleE
TEM	2.5	0.2	1.8	-	-
FE-SEM	1.7	-	1.9	1.6	1.6

6-2 手法間の粒径 100nm 以下の粒子の割合評価

表 2 に各試料における粒径 100nm 以下の粒子の割合を異なる測定手法で測定した結果をまとめた。6-1 に基づく不確かさ評価の元、評価される“粒径 100nm 以下の粒子の割合”についての分布幅を表示している。TEM・SEM では粒径分布がある程度広いと評価値の幅は小さいが、試料 D のように粒径分布の狭く対象平均粒径が 100 nm 近辺であると、評価値の幅が非常に大きくなる。

表 2. 各試料における粒径 100nm 以下の粒子の割合の評価結果 (単位は個数%)

	TEM	SEM-A	SEM-B	DLS-A	DLS-B	DLS-C	FFFF
sampleA	99.3-99.0	97.3-96.5	-	92.0-91.0	90.8-89.9	74.6-72.6	94.5-92.5
sampleB	68.0-64.1	-	-	0.0	0.0	14.9-12.9	59.9-53.7
sampleC	27.8-23.9	-	59.8-56.8	2.0-0.0	0.0	40.1-37.0	20.0-16.5
sampleD	-	-	51.5-13.1	73.1-69.6	3.9-1.7	81.3-78.2	0.0
sampleE	-	-	4.0 - 7.2	0.0	0.0	75.7-72.2	0.0

7. まとめ

- 1) 5 種類のシリカ粒子それぞれについて、TEM および SEM による粒径分布測定を行い、その個数平均粒径・個数粒径分布・粒径 100nm 以下の粒子の個数割合を求めた。結果を表 3 にまとめた。

表 3. 各試料における TEM および SEM による評価結果のまとめ

試料名	測定法	個数平均粒径	分布の標準偏差	CV値 (%)	100 nm 以下の個数%
A	TEM	47.5 nm	18 nm	38	99.3-99.0
	SEM	61.5 nm	19.8 nm	32	97.3-96.5
B	TEM	81.1 nm	45.1 nm	56	68.0-64.1
	SEM	111.7 nm	28.7 nm	26	27.8-23.9
C	TEM	111.7 nm	28.7 nm	26	27.8-23.9
	SEM	83.8 nm	38.1 nm	45	59.8-56.8
D	SEM	103.2 nm	8.0 nm	8	51.5-13.1
E	SEM	113.5 nm	7.7 nm	7	4.0 - 7.2

(注) CV 値 (標準偏差変動係数) (分布の標準偏差÷平均粒子径) ×100%

2) 5 種類のシリカ粒子それぞれについて、DLS ならびに FFFF による計測評価を実施し、各測定間の粒径 100nm 以下の粒子の個数割合評価結果と比較した(下記図 17)

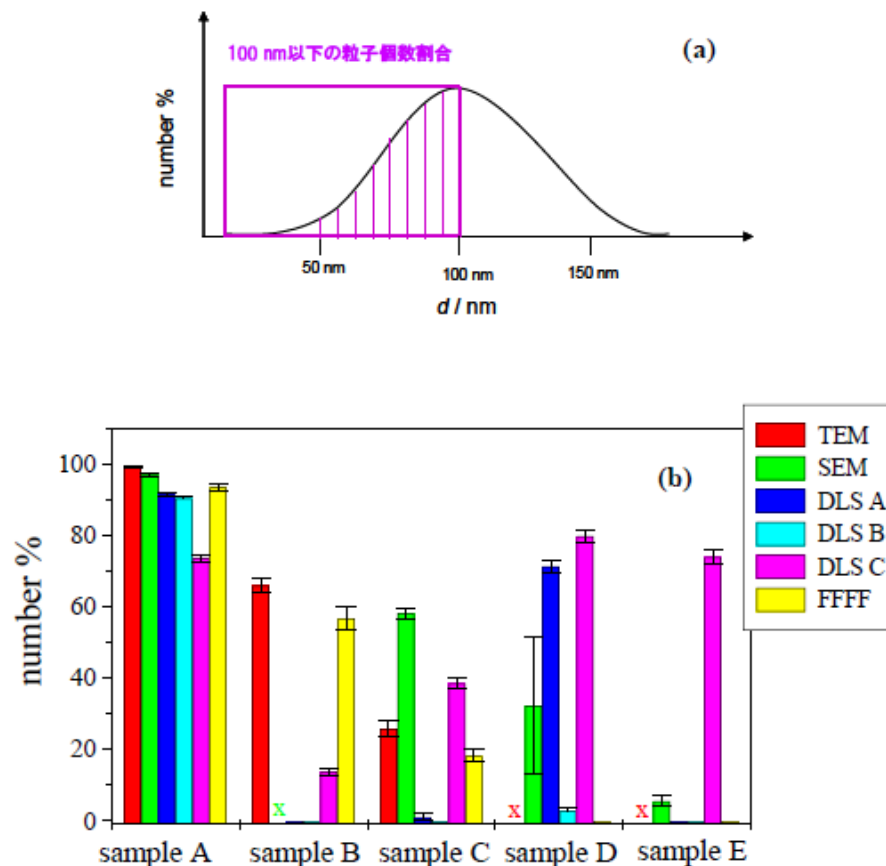


図 17. (a) 100 nm 以下の粒子個数割合評価数値のイメージ図、(b)各測定手法による粒径 100nm 以下の粒子個数割合評価結果の比較。

3) 以上より、下記のことが確認された。

- ・ 個数平均粒径が 50–60 nm、CV 値が 40–50%程度の試料(試料 A)では、一部の DLS による評価結果を除き、粒径 100nm 以下の粒子の個数割合評価における測定方法での大きな差異はない。
- ・ 個数平均粒径が約 80 nm、CV 値が 50%程度の試料(試料 B)では、DLS で評価される粒径 100nm 以下の粒子の個数割合は、0–10%程度であり、TEM や FFFF で評価された 60–70%より過小評価された。
- ・ 試料 A、B、C の評価において、TEM と FFFF は個数割合評価において類似した結果を与えることが確認された。
- ・ 個数平均粒径が約 100 nm、CV 値が 10%程度の試料(試料 D)について、100 nm 以下の個数割合でナノ材料の適否を判定する場合、測定の不確かさを考慮すると、実際には 100 nm 以下の個数割合が 50%未満であるにも拘わらず、ナノ材料として判定せざるを得ない試料の割合が増加する。これは、測定の不確かさを考慮することに起因する評価結果の中心径からの僅かな変動が、粒径 100nm 以下の粒子の個数割合の変動に大きな影響を与えるためである。(図 17 の試料 D の

- SEM による評価結果参照)。
- ・ 個数平均粒径が約 110 nm、CV 値が 10%程度の試料(試料 E)では、一部の DLS による評価結果を除き、粒径 100nm 以下の粒子の個数割合評価における測定方法での差異はない。
  - ・ 検討した 5 種類の粒子について、粒径分布が広い場合(CV 値が 30-50%)・狭い場合(CV 値が 10%程度)において、TEM・SEM・FFFF は粒径分布の違いを反映した評価結果を得ることができる。一方、DLS では 100 nm 以下の個数割合評価値における装置間差が大きく、個数割合評価の信頼性が低い。
  - ・ 当評価は液中で一次粒子として分散している試料であることが必要条件であることを付記する。

【参考】異なる FE-SEM 測定結果の比較

電子顕微鏡における測定結果は測定試料調製方法や倍率等により、評価される平均粒径値・粒径分布が大幅に変化してしまう可能性がある。そこで当問題点を明確化することを目的とし、別委託会社に測定評価を実施した結果を比較検討した。

- ・ 電界放射型走査電子顕微鏡(FE-SEM)装置; Carl ZEISS 製 ULTRA55(SEM(C))  
倍率の校正未実施

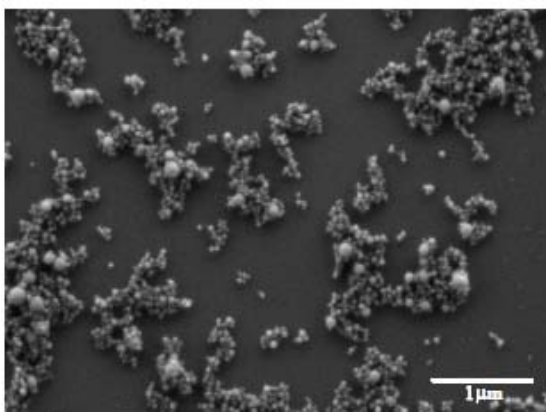


図 A-1. FE-SEM による試料 A の実測結果例。

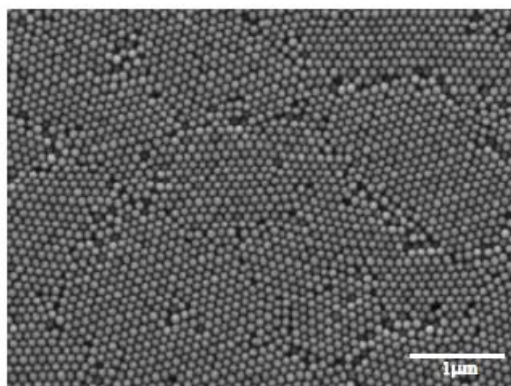


図 A-2. FE-SEM による試料 D の実測結果例。

代表的な測定結果を図A-1、A-2 に示す。双方の試料において試料調製方法が異なることに起因して、特に試料A については粒径解析が非常に困難であることがわかる。また、試料D についても多層の試料調製となっており、解析に不確かさを与える。さらに測定では倍率校正が未実施であり、また倍率が低いため、各粒径値算出(本文8-1-5-2 に該当)において使用される相対標準偏差が、大きいケースでは50%を超えてしまう結果が得られた。

比較のため、各測定結果を累積分布で並べた結果を図A-3～A-5 に示す。分布の狭い試料D、E についても粒径分布が大幅に異なる結果が得られた。

結論;

FE-SEM 測定についての測定結果を比較したが、測定試料調製方法や使用するスケール、測定倍率により計測不確かさが非常に大きくなり、測定結果を同軸で比較することが困難であること

がわかった。このことは電子顕微鏡、とくにSEM 測定においては試料調製法に関する標準化が非常に重要であることを意味している。

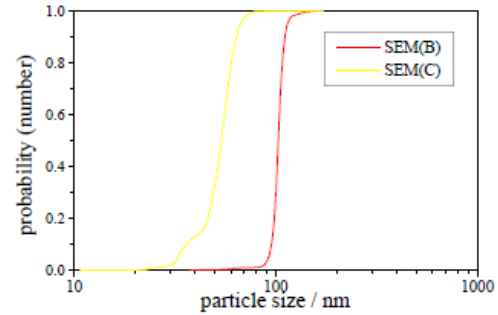
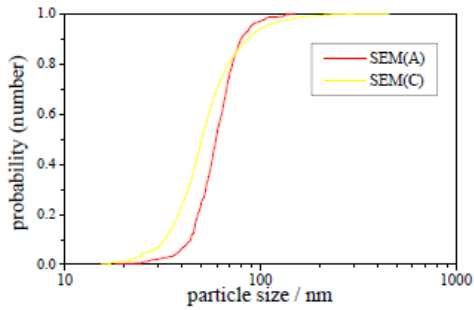


図 A-3. FE-SEM による試料 A の個数濃度基準の累積粒径分布評価結果 図 A-4. FE-SEM による試料 D の個数濃度基準の累積粒径分布評価結果。

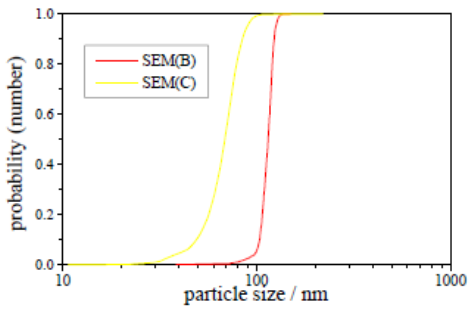


図 A-5. FE-SEM による試料 E の個数濃度基準の累積粒径分布評価結果。

## EU のナノマテリアルに関する定義への対応について

### 1. EU のナノマテリアルに関する定義と規制

欧州委員会は10月18日、ナノマテリアルの規制上の定義(※)を「ナノマテリアルの定義に関する欧州委員会勧告」の中で発表した。ナノマテリアルは通常、サイズ分布を持つために、国際標準化機構(ISO)による「1~100nm」という内容だけでは規制行政上の定義としては十分とは言えない。そこで「規制目的での定義」が新たに必要とされたため新しい定義が公表されたもの。

#### ※:ナノマテリアルの定義:

「ナノマテリアル」とは、非結合状態、または強凝集体(アグリゲート)または弱凝集体(アグロメレート)であり、個数濃度のサイズ分布で50%以上の粒子について1つ以上の外径が1nmから100nmのサイズ範囲である粒子を含む、自然の、または偶然にできた、または製造された材料(マテリアル)を意味する。

ナノマテリアルの規制目的で、2014年にナノマテリアルの規制目的でナノマテリアルに関する定義を導入するという非公式情報がある。なお、仏国では、2013年1月から上記定義に該当するナノマテリアルの届出を義務付ける意向を示していたところ(引き続きEU当局と調整が続いている模様)(100g/年以上)。

### 2. 規制の導入による我が国粉体材料メーカー(原料粉体及び加工粉体を含む。以下「製品」と言う)への影響

#### (1)自社の製品にナノマテリアルが含まれると認識しているメーカー

- ・EUへの輸出に対して、水際での判定を受ける。
- ・届出(多分、現地代理人を利用)、商取引(受入検査)の2通りで定義該当性を調べることになる。
- ・大手メーカーは、TEMによる測定を製品開発時、または、商取引時に実施している場合が多いと予想。

#### (2)製品に含まれるナノマテリアルが実際にはナノサイズでないにも拘わらず、「ナノ」として自称(過大宣伝?)しているメーカー

- ・上記ナノマテリアルと自認しているメーカーと同様の影響がある。
- ただし、実際に測定すると、ナノマテリアルに該当する可能性はあす。

#### (3)製品に含まれる材料がサブミクロン領域と思い込んでいるが実際にはナノサイズであるメーカー

- ・従来慣れ親しんでいる重量粒子径分布でサブミクロン領域に該当していても、個数粒子径分布で判定した場合は該当することが起こる可能性が高まる。

・メーカーは、ナノ領域の粒子径測定は想定していないので、測定(装置)が必要になる。

#### **(4)製品を予期せずにナノマテリアルとされてしまうメーカー**

・製造時、運搬時の微粒子化等により、重量では極く僅かでも、数にすると 100nm 以下が 50%を超えてしまう。分級操作などが必要になる。

### **3. ナノ領域の粒子径・粒子径分布の測定法の現状**

EU のナノマテリアルに関する定義に自社のナノマテリアルが該当するか否かを判定するためには、一次粒子の個数粒子径分布を測定する必要がある。

現状では、種々の粒子径測定方法があるが、一次粒子の測定が可能な測定方法は電子顕微鏡(TEM/SEM)に限られる。

一般的に、BET 測定や2次粒径測定法で1次粒子のサイズまで測定することはできず、EU 定義に該当しないことを証明するためには現状では TEM/SEM を用いる以外の方法はない。

ドイツでは平均粒径が 100nm よりはるかに大きい場合に TEM を使用しない測定方法が検討されている。(ドイツ化学工業会(VCI)の議論)

#### **(1)TEM の課題**

**1次粒子のサイズ測定にはTEMでしか対応ができないものの、TEMにも課題がある。**

- ・TEMのための標準物質がない。
- ・1次粒子の明確な界面を持つものでなければ測定が困難(例えばカーボンブラックなどは測定困難、誤差が大きくなる)。
- ・電子線による試料へのダメージがある場合がある。
- ・装置価格、維持費が高額
- ・計測には高度な技術習得が必要
- ・観察視野が狭くサンプリング方法や分散方法により結果が異なる。方法の標準化が必要。
- ・実試料の粒子径分布情報を精度高く得るには、相当量の粒子数を、試料の代表性を損なうことなく、測定する必要があり、手間と費用が嵩む。(同一装置での繰り返し測定間でも測定差が生じる)。

#### **(2)現状の TEM 測定結果に基づく定義該当性の判定**

我が国粉体メーカー側の測定値が定義に非該当であっても、EU 側の測定値が定義に該当するケースが考えられる。

EU 登録の際に使用する代理人が委託する測定機関の測定値とEU側の測定値の間でも同じことが言える。



#### **4. 考えられる今後の対応策**

##### **(1)当面EUでの規制動向の情報収集に努める。**

現状ではTEM測定でも実務的に対応が可能とは言い難く、これは日本企業だけの問題ではなくEU域内の企業も同じ状況であることから、TEM の位置付け・課題については当面EU当局の動きを見極めつつ整理していくこととする。

##### **(2)定義の 50%に対して安全代を持って対応するメーカーが出てくる。**

ナノマテリアルに該当しない場合でも、規制に従う。

TEM 測定も含め費用が嵩み、規制を受けることにより諸影響がある。

##### **(3)測定の不確実性を低減させる技術開発を行う。**

## 計測技術WGの中間まとめ目次(案)

1. 計測技術WGの検討範囲
2. ナノ物質の計測技術をめぐる状況
  - (1) ナノマテリアルの定義及び欧米における規制動向
  - (2) 現状のナノ物質計測技術
  - (3) 我が国のナノ物質メーカーにおける計測の現状
3. ナノ材料の計測技術における課題
  - (1) EC の定義と計測技術
  - (2) 問題・課題と対応の方向
4. 今後の課題
  - (1) WG活動以降に進めるべき取り組み