

第4回計測技術ワーキンググループ議事録

1. 日 時 : 平成24年7月24日(火)13:00~15:00
2. 場 所 : 柳屋ビル地下1階 B 会議室
3. 議 題 : (1)第3回WG議事要旨の確認について
(2)第3回WGの論点に関する委員コメントについて
(3)計測技術WGの中間まとめ(案)について
(4)その他

<配付資料>

- 資料1 第3回 WG 議事要旨(案)
- 資料2 第3回WGの論点に関する委員コメントについて
- 資料3 計測技術WGの中間まとめ(案)
 - 参考資料 TEMを用いたナノ粒子径計測の標準化状況
 - 参考資料 平田委員説明資料(メインテーブルのみ)

4. 出席者

<委員及び委員代理>

- 奥田 雅朗 テイカ株式会社 環境品質管理部 部長
- 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 独立行政法人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 国立大学法人京都大学 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 社団法人日本分析機器工業会環境委員会委員長
株式会社堀場製作所 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 独立行政法人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
- 鷺尾 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
株式会社島津製作所 分析計測事業部応用技術部
- 村上 雅志 株式会社住化分析センター 千葉事業所 グループリーダー
(菊地委員代理)

<オブザーバー>

内閣府、環境省、経済産業省担当者

<事務局>

経済産業省製造産業局化学物質管理課

化学物質リスク分析官 及川 信一

化学物質リスク評価企画官 藤沢 久

J F E テクノリサーチ株式会社 調査第一研究部

主幹研究員 大塚 研一

主幹研究員 飯塚 安伸

<欠席委員>

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

5. 議事内容

(1) 第3回WG議事要旨の確認について

事務局から資料1について説明。質疑なし。

(2) 第3回WGの論点に関する委員コメントについて

事務局から資料2について説明。質疑なし。

(3) 計測技術WGの中間まとめ(案)について

事務局から資料3について説明。主な質疑は以下の通り。

<説明中での議論>

【松田委員】 一方的に説明するのではなく、途中で区切り、それぞれに対してコメントを伺ったらどうですか。

【森座長】 あまり時間がないのと、一遍ざっと説明していただいて、あと個別に分けて議論をしていきたいと思っています。まず、酸化チタンの部分に関して話していただき、あとは大体同じような内容ということで簡単に述べて下さい。

【松田委員】 勝手なことで申しわけありません。1時間しか時間がないので。

【森座長】 そのような事情ですと、今のナノ物質の個別の話は後にしまして、ここまでのところで議論をしていただきたいと思います。

【松田委員】 資料2に関してですが、この論点4の2ページ目の「粒径分布の測定結果の不

確実性を低減する技術的対応」と書いてありますが、そこで、遠心沈降法でやったら、不確実性を低減するようなイメージを与えるのですが、必ずしもそうではないと思いますし、はっきり言っておきますと、遠心沈降法は歴史のある方法で、すばらしい方法であります。ナノ粒子を測ろうとすると数時間かかります。しかも何万回転の回転を与えながら測定しなくてはならない。時間がものすごくかかるということと、1万回転で回転していますから、もしこれが破損すればピストルの弾よりも速いスピードで弾が散乱するというリスクも十分分かった上でこういうことを書いておられるのであればいいですが、単なる情報だけでこれを書くというのは大変な危険性を伴うということを思っています。これは、技術の進歩に基づいて技術が流れて、新しい技術を開発していつているのに対して、逆行する提案になります。これに対してちゃんとそういうコメントをしなきゃいけないと思います。

それから、もう一つだけ言わせていただくと、先ほど中身でEUとオーストラリアとフランスと米国と国際団体の比較表を出されましたけど、ここでせめてこれをテーブルに出すのであれば、EUの提案している数平均で50%以上あったときに初めて100nmの領域に入ってきたときにそれをナノ物質だと定義するのだということと、一方で、アメリカはd10ということで、これは重量平均ですけど、重量平均で積算の10%のところが入ってくればナノ物質だと定義するというのを、素人が見たら、全く違う定義の仕方だと思うのではないですか。こちらは50だと言っているし、こちらは10だと言っているから、これを見てほとんど等しい回答を出していると思う人はわかっている人だけです。アメリカとヨーロッパの定義が全く違うと思われる人は素人で、分かっている人は、これは違わない、ほとんど同じ定義をしていると思う。なぜならば、数平均の分布と重量平均の分布は、重量平均の分布のほうが大きい粒子径にずれる。数平均の50%径と重量平均の10%径というのは限りなく近いです。

そういうことをただ単なる比較表を出すのであれば、もう一步突っ込み、この違いは一見違うように見えるけどほとんど同じですよとか、分布を仮定してこのナノは違いがあるとか、ないとか、そういうことをはっきり言ってあげる。もっとはっきり言うと、ヨーロッパの考え方というのは電顕に基づいた考え方です。アメリカの考え方というのは、電顕なんてもう大変だから使わないで、今まさにこの委員会で議論している電顕を使わないで、簡易な方法でその代案を出そうとしている。そういう方向に近い方法。だから、重量分布を持ってきているのです。だから、どういう平均で持ってくるか、どういう数値を持ってくるかによって、彼らが何を考えているかというのがわかるわけです。要するにこれを見ただけで、アメリカのほうはより現実的な世の中の流れに沿ってこうしていることが見てとれます。そういうことを説明してあげないで、これだけのこんな事実だけ述べたって、素人が見たら全然違うなと思うだけではないですか。だから、もう一步突っ込んだ議論が必要だという感じがします。

以上です。

【森座長】 よろしいでしょうか。

【増田委員】 今のちょっと言い過ぎではない？

【松田委員】 修正いただきたいですね。

【増田委員】 個数50%重量の10%になるのは分布によるわけだね。

【松田委員】 もちろんですよ。

【増田委員】 全然ずれている場合もあり得るわけだから。

【松田委員】 それはもちろんそうなのですが、僕の言いたかったのは、ヨーロッパの言っている提案とアメリカの言っている提案は、大ざっぱに言えば変わらないのではないかということが言いたい。

【増田委員】 まあ、方向はね。

【藤本委員】 大きな違いは、一次粒子に限定しているか否かだと思います。アメリカの方はレーザー一回折ですから、二次粒子、又は凝集して大きくなっていけば、大きくなったものを測ればいい。そこが大きな違いになっていますね。松田委員おっしゃるとおり、現実的な解をとっているのだと思いますけど。

【森座長】 そのとおりだと思います。皆さんがレーザー一回折・散乱法として話されていますが、資料3ではレーザー光散乱測定となっています。レーザー光散乱測定はレーザー一回折・散乱法と違うのかどうかを原文を当てる必要がありますが、レーザー一回折・散乱法とすれば、まさしく一次粒子を測定するかしないかという違いが大きい。松田委員の発言の趣旨はわかりますが、一概に結論付けられないと思います。小さな粒子が100%あった場合、それがすべて凝集体になって100 nm以上であれば、これは全然話が違います。全部が一次粒子の状態であれば、今おっしゃったように、粒子径分布を仮定すれば、個数基準と質量基準の粒子径分布が合うとか、合わないとかいう話ができます。凝集あると、ちょっとなかなか難しいという気がします。他にご意見はありませんか。

【松田委員】 私が言いたかったのは、この比較表でとまったら、見ている人にとっては、今、何もわからない。もう一歩進んで、EUの考え方なり方向性なり、アメリカの考え方なり方向性なり、その実用性なりをそれこそもう一歩進んで比較表をつくってあげないと、このままであれば、自分で勝手に考えろというのは不親切であると思います。

【森座長】 わかりました。この定義の後で何か……。

【松田委員】 仮定でもいいですけど。

【森座長】 コメントを追加するなり、何かもう少し考えることで今のところは結論とさせて下さい。

他ありませんか。今の松田委員からの提案で、個別の話ではなく、今まである程度議論してきた部分の領域といいますか、11ページあたりまでの所で何かコメントありましたら。

1つ気がついて既に事務局に申し伝えているのは、言葉がJIS規格に載っていないものとか、通常使われている言葉ではないものがありますので、それはJIS規格に合わせていただきたい。例えば粒径は、粒子径が正しいと思いますし、コールターカウンター法は電氣的検知帯法という言葉を使っています。

【増田委員】 それと2ポツにある、重量はできればやめてほしい。質量か体積。

【森座長】 質量か体積ですね。それと数というのは個数だと思います。

【増田委員】 だけど、数から体積に直すとかいうのは、形状も同じ、密度分布も同じという仮定が入っているから。

【森座長】 はい。それはまた後で議論したい思います。

【松田委員】 もちろんそうです。

【森座長】 他ございませんでしょうか。

もしなければ、先ほど中断しましたが、大塚さんに15ページ以降の説明をよろしく願います。

<説明後の議論>

【森座長】 ありがとうございます。実はあと1時間程度で議論が終了する話ではありませんが、どこから議論しましょうか。個別的な話ではなくて、ちょっと大ざっぱな話で、ご意見があれば、まずお聞きかせたいと思います。どうですか、松田委員。

【松田委員】 大変失礼なのですがけれども、もう1分で終わりなので、申しわけございません。勝手なことを言わせていただきますが、基本的にこの委員会の意味というのは、大変重要な問題を含んでいるナノ物質に対して、これから10年かけて技術開発するというようなことではなくて、今、世の中にある、ここにいっぱい載っていますけど、その中の技術の中から可能性のあるものを選び出して、それを推奨してあげることが一番いいのではないかなというのが僕の結論です。これから技術開発をやっても、もちろんそれは、技術開発は産総研さんをはじめ色々なところでやっていただくわけですがけれども、今手っとり早くアメリカのような、彼らも明確な結論を持っているわけです。だから、無いものねだりをしないで、今、世の中にあるもので、それをもとにして、ちゃんとみんな何日もかかって結果を出すのではなくて、1時間以内に結果を出すためにどうしたらよいのかということ、を彼らは明確に考えているわけですから、我々もここで、それに近い回答を出せとは言いませんけど、何らかの賢い回答を出していただければありがたいと思います。ありがとうございました。

【森座長】 いかがでしょうか。

【奥田委員】 確かに松田委員おっしゃることも大変重要なポイントだとは認識しております。このワーキンググループの目的というのはこのペーパーに書かれていますように、企業の生産管理やユーザーとの商取引。この商取引というのがヨーロッパとの取引もあれば、アメリカとの取引もあるし、また、オーストラリアもあるという中で、アメリカはオーストラリアに1つの考え方として、10%のd10基準が示されている。これはこれで、1つはいいと思いますけれども、あくまでも考え方。

ヨーロッパの方は規制に結びついていますから、実際、ヨーロッパに物を出すときは、あなたのところの製品はナノですか、そうでありませんかということ判断しないといけな

い。TEMで測定すればいいのですけど、当初の目的がTEMが測れないところに対してどういう簡易的な方法を提供できるのかという中で、この4種類が選ばれているかと思えます。ですから、検討内容にありますように、選ばれた4つの方法について、さらにそれを実証していくということは大切なことだとは思っております。松田委員おっしゃるところは十分賛成できる点はございます。ただ、LDが全てではないなということも、ヨーロッパに対してはあるかと思えます。ですから、いかにその個数で50%というのをどういう代替手段で求めていくのかというのが大変大きなポイントかなとは思っています。

そういう観点から、15ページ以降、いろいろな素材別に○、△、×を事務局が書いた資料を用意していただいておりますけど、これだけを見たら、例えば数基準の一次粒子を測れますかというところがせっかく選んだ4種類の計測方法とも×になっておりますね。これが×になっていたら、せっかく選ばれたのに、代替手法になりません。ですから、この×が何らかの方法によって△とか○になるのか。この検討目的のところに書いていますように、提案された計測方法を工業会や企業の協力を得て適切に計測可能かどうかを確認、検証すると。ですから、この表を埋めるのはまだ早いのかなというような気もいたしました。今後、これら検討項目に関して実際それを検証して、○とか、△とか×をここに入れて完成させるほうがいいのかなという意見でございます。

【事務局(大塚)】 ×ではなくて、換算という言葉になっております。解析上は、換算でできると。

【森座長】 いいえ、一次粒子の粒子径分布に対してです。

【事務局(大塚)】 一次ですね。

【森座長】 一次粒子です。

【松田委員】 一次は、一次粒子に関してLDとか、DLSとか、この前、全部×になったではないですか。それを軽々しくこういう×というのを出すと…。

【事務局(大塚)】 そうですね。

【松田委員】 勘違いです。

【事務局(大塚)】 書き方として確かに、二次が全体的に塊で測ると、例えば単独で一次もあるわけですから、そういったものまでできないような印象を与えてしまうということがちょっとあると思います。

【松田委員】 だから、サイエンスとして出すということと実社会で使うためにあるものをどう工夫して使うかということは別になります。だから、それをサイエンスとしては、これは正しいから、これやというのは幾らも言えますけど、そのところを注意してあげないと、何も使うものなくなりますよ。だから、定義の出し方というのは、ものすごい戦略的に出さないと、意思を持って出さないといけない。事実を羅列したというのはダメですよ。自分はどうしたいから、どういう方法を使いたいから、こういうテーブルを使うということをしなないと。だから、どこか教科書から選んできたやつを並べて出すようなやり方というのはよくない。

【藤沢企画官】 ですので、その辺を工業会として、このようにやっていけば大丈夫ですよというのを言ってほしいのです。

【松田委員】 ええ、もちろん。

【藤沢企画官】 ぜひ我々としては、事務局のほうから、今考えられるのは、我々はこうですよと提案していますので、それに対して産業界のほうから、こういうふうによればこの方法というのは可能ですよということを書いていただければ、そこは盛り込んでいくということになりますので、よろしく願いいたします。

【奥田委員】 もう一つ、4番の今後の課題のところ①から③までありますけど、このもとの検討内容、スコープにある、今おっしゃいました提案された計測方法を検証するところを④として入れておくべきではないかなというのが1つ、意見です。

【森座長】 今後の課題ですね。最後の37ページのところです。それはその上の2番の課題をどのように拡張するか依存します。

【増田委員】 今までの議論が全部壊れるかもしれないですが、当事者が測ることで済むのですか。要するに自分たちのところでつくった粒子はナノ粒子ですよと言って、自分で電顕でもいいですから測りましたということで。海外へ出すときにそれで認められますか。だから、第三者機関でやらないと、どんなにうまく測ったって信用されないということはないですか。

【森座長】 それは増田委員の仰るとおりであって、32ページの下のほうに文章として書いてあります。要するに、粉体メーカーの測定値がそうであっても、EU側と合わないということもあり得るだろう。だから、少なくとも今、増田委員がおっしゃったように、どこか第三者機関で測るというのも1つでしょうけども、それをEUが認めるかどうかというのもまた別問題だということになると思います。

【増田委員】 産総研あたりに測定してもらうことになるのでは。

【奥田委員】 1つは、実例ですけれども、EUの定義が出た以降、私ども、ヨーロッパと取引するときの、私どもの製品がナノに該当するかどうかというのを求められるケースが増えています。その場合は、私どもはTEMで測って、あくまでもこの条件で測ってこの結果ですというのを出しています。

【増田委員】 それでいいわけ？

【奥田委員】 いいです。将来的に、REACHの規制に結びついてきたら、それは何らかのプロトコルを提案されるか、第三者機関の測定結果でないと信用しないとか、それは出るかどうかわかりませんが、今は B to B でのやりとりで、私どものデータで対応しています。

【森座長】 今おっしゃっているように、私の推測として、結局EUに対応しようと思えば、TEM、SEMしかないと思います。TEM、SEM で測っておいて、製造管理を他の測定法で測るとというのが現実的だと思います。ですから、確かに表の中で×になっておるのは大変とおっしゃるけれども、そこでは学問的に一次粒子は測定できないで良いと思います。

製造されているものがどの程度の粒子径分布であるかはいつも同じという仮定のもとで、他の装置で測定したデータと、TEM、SEMで測定したデータを比較する。そういうのを作らざるを得ないのではないかという気はします。いかがですか。

【藤本委員】 各機関が測った測定値がばらつくというのは必ず起こり得ることで、それは容認されていると思うのです。ただ、それぞれの測った結果というのがどれくらい再現性がある、どれくらい許容値の中に入っているかというのを具体的に示すことが必要であって、それがこの今後の課題の1番のところですよ。標準化支援というのがありますけれども、例えばナノ材料をこういう形で測ったら、値をみんなで共有できますよという方法の1つがISOなどの標準だと思うのです。手続を標準化することによって、ある範囲で値の共有が可能となります。更に安全率を掛けて、例えばこの方法で測って100ナノメートル、プラス・マイナス幾つのもものが何%以上のものはこうするという取り決めになっていくのだと思います。その後、国際的にもう一步進んで、国際的に認証されている機関が測ったデータで裏打ちをとるとかいう方法がまた次にあります。

もう一步、さらに進んでいくと、各国の国立標準研というのがあるので、産総研もそうですけれども、そういったところ同士がお互いの数値がどれだけ正しい値を出せているか、大もとにある基盤がどれくらい正しいかというのを比較測定するような枠組みもあります。まずはISOなり何なりで手続を標準化して、みんながある程度の数値を共有できる環境をつくるというのが一番ではないかと私は考えています。

【熊本委員】 大塚さん、この表の中に短期間で使えるようになりそうな、TEM、SEMにかわる可能性があるものは、今のところ、ないということですね。私は本当にそうなのかなという気がして、今後、継続して調査してTEM、SEMに代わる測定法を調査していくべきだと思います。

【山本委員】 この中でEUの定義作りに関わっていて、またオランダの国立衛生研というレポートが出ていますが、その取りまとめをやっていたフレミングス・カーシーさんという人が日本に今月来ていて、ちょっとディスカッションする機会がありました。EUの定義がこのようなものでヨーロッパの企業はどんな反応か、かなり困っているのではないかと聞いたら、やはりそのとおりでということを書いていました。すごい文句もいっぱい出ています。ただ、このカーシーさんというのはトキシコロジストで、研究所のトキシコロジーの責任者で、個数ベースでやらなくてはいけないというのはトキシコロジーサイドからの意見です。かなり強い意見を言っていて、それは安全性という意味でそうですけれども、とりあえず計測、電子顕微鏡もかなり不利な点もあるし、だから、それだけではなくて、オランダのレポートに書いてあるように、2つ以上、複数の方法で現実的に計測していくしかないだろうというようなことを書いていました。そういう意味で、このDLCだとか、色々出ていますけれども、その中で彼が言っていたのは、ディスクセンターフェージというのが1つ、いい方法なのではないかということで検討していると。他のアメリカの情報とかも聞いています。NISTでもディスクセンターフェージを比較しているのですね。だから、危険だと

か、時間がかかるとか、そういうようなこともあるとおっしゃっていますけれども、世界的にはそういうような流れというのはあるようです。

【増田委員】 回転数を1万2,000とか、1万3,000。

【松田委員】 そんなになったら、もう全然、何時間も。何十時間にもなりますよ。

【森座長】 そんなにかかりません。

【松田委員】 いや、1万以上でも2時間以上になります。

【増田委員】 距離がものすごい小さくなって。

【山本委員】 だから、松田さんの研究ではそうだけれども、違うということもあるのかもしれないね。

【森座長】 どの大きさのナノ粒子を測定したいかに依ります。TEM で測ろうとしている、数ナノだとか、10数ナノという粒子を遠心沈降法で測るのは大変だと思います。私は、今、山本委員がおっしゃった6万回転まで回転できる超遠心分析機を所有していますが、2 nm のナノ粒子を測定しようとするれば6時間近くかかります。50 nm ぐらいが下限というような試料を測定するのであれば、松田委員がおっしゃっているような、そんな速度は要らないです。数千回転で1時間か2時間回転すれば測定できます。試料によると思います。

【増田委員】 それに、それから以下の量さえ分かればいいのだったら。

【森座長】 そうです。ところが、個数でと言われると分からないですね。

【松田委員】 そうです。

【森座長】 だから、超遠心分析機の苦しい所です。

【増田委員】 質量でいいのであればね。

【森座長】 質量分布でいいのであれば、もう簡単な話です。

【増田委員】 そうです。

【藤本委員】 1回目の議論のときに、個数でやるのか、それとも一次粒子を対象とするのかと結構大きな議論になったと思います。それぞれ必要であれば、測らなければならないですが、それがリスクサイドから本当に必要なのか否か未だに不明瞭な状態だと思います。そのため、EUの定義に合致するか、合致しないかの評価方法を考えていきたいと思いますという結論でここまで来ていると理解しています。

TEMIに比べ他の方法が及ばないのか、他の簡便な方法があるのではないのかという御意見ですが、私は将来的にはきっと簡便な計測技術が開発されると思いますし、そのための研究開発を鋭意進めるべきと私は考えています。しかし早晩導入される規制に対応するためには、現在利用可能な方法を駆使して評価手法を確立することがだと思えます。凝集体を含む材料の一次粒子を測るのであれば、現状ではTEM、あるいはSEMしかないです。しかし、何トンという材料の平均的な粒径をTEMで出そうとすると、これは大変な作業で、DLSとか、LDとかの方が断然優れています。TEMが優れている。他が悪いというわけではないというのをコメントしたいと思えます。

【森座長】 ありがとうございます。もう一つは、後で山本委員からお話があると思ってちょっと

差し控えていたのですけれども、TEM場合、例えば 100nm だとか、300nm とかいう大きい粒子を測定できるかという問題が出てきます。それもまた、粉体の粒子径分布がどの範囲であるのかによって、実はこれは個数基準で、TEMで測定できない場合も出てきます。SEMで測定すれば良いという話になるとは思いますが、測定できない場合もあると思います。

【藤本委員】 それは材料全体としての代表性のお話ですか。それとも中倍率の倍率構成の話と2つ被ってくると思いますけれども。

【森座長】 私は材料と中倍率、同じことを言っているのだと思いますけど、50 nm 以上から数百 nm の領域の凝集粒子中の一次粒子として数える場合です。

【増田委員】 それは製品によるでしょう。作られた製品によって。だから、上限と下限はどうしても決めなくてはならないですね。それをEUに決めてもらわなければしょうがない。EUで決めてもらわないと、何をしようとしているのかがよく分からない。重量だったら問題ない。質量でいいですよということだったら問題ある。それは個数と言われると、もうそれは無限にある。

【山本委員】 そういう意味で、EUの勧告というの、トキシコロジーのサイドから来ている側面が強いので、計測の方が追いついていない印象です。それもあって、JRCがレポートをまとめることになっていて、まだそれが今月ということが出ていないですけれども、日本と同じようなディスカッションをしていると思います。それで、彼らもTEMをベースに相関をとって、DLSだとか、何か他の方法で日常的なプロセスみたいな管理して、それでやっぺいこうと思っている。何トンというようなところはやっぺいこうと考えているのだと思います。

【奥田委員】 今回の山本委員のご説明に補足しますと、私もB to Bの取引をする中でもいろんな話が入ってきます。ご指摘のように、TEMだけに拘わっていたら、話は前に進みませんから、もうちょっとできるところから、相関性高いところから採用していてもいいのではないのかというような話があって、具体的には、LDとか、遠心沈降とかいうのは大変有望な手段だという話は聞いております。もう少し具体的に言いますと、例えばLDでとった数字、これは何か換算しているかどうか分かりませんが、ほぼ85%の確率でTEMと相関があるとかというようなデータも、ヨーロッパサイドは色々とっていますから、何も全く新しい装置を今から作るわけではなくて、今あるものをどうやって使いこなせばTEMに近い相関性が高いとか、中とか、低いとかいう形になってこざるを得ないのかなというふうには考えております。

【増田委員】 そういうLDとか、レーザーとかで測るときには、少なくとも球形粒子については測れる範囲では、確かに測れますよというのをどこかで示しておかないとあまり意味ないような気がします。

【森座長】 私が一番懸念していることは、材料ごとに測定はケース・バイ・ケースと言わざるを得ないことです。つまり、凝集体を測定することだと思えます。一次粒子まで完全に全部

分散しているのであれば、何かで質量基準で測定しても、換算することは十分できます。しかし、一次粒子が凝集していますから、一次粒子が何個ありますかということ調べなさいと言われると、凝集状態というパラメーターに入ってくると思います。この点をどうすればよいかはよく分からないところです。例えば奥田委員がおっしゃったように、この粒子はこういう製法で作ったら、この程度が凝集しており、いつも出荷している状況であるとします。この凝集した粒子をレーザー回折・散乱法で測定するとこのような分布で、その粉体の一次粒子を TEM で測定すれば、これぐらいになるという相関はとれると思います。製法を変えるとか、出荷のときの湿度が変わるとかすると、相関データが変わると思います。従って、我々のプロトコルとしては、「このようなことに注意を払いなさい」としか書けないのかなという気がします。

【増田委員】 分かっている方法がないといけないね。インパクトか何かで分ければ、例えばその各段を一次粒子にまた分散していけば、どの粒子はどれと凝集しているかという分布が一応は出るのは出ますね。それは、だけど、いつもできると限らない。

【森座長】 いつもできるとは限りません。

【増田委員】 それをどうしますかね。

【藤本委員】 難しさといった意味では、この報告(案)にもありますけれども、例えば大半のカーボンブラックは融着しています。これを一次粒子の融着した凝集粒子と考えるのか、全体を一次粒子として考えるのかというのは、大きな問題です。ある一定の力を与えたときにフラグメントするものまでを一次粒子としますとかいう定義があればいいですけども、今、定義がないですね。一次粒子、二次粒子、明確な定義になっていないので、そこが問題として残ってしまいます。

【増田委員】 だから、やっぱり分散法、ダストネスでは分散法入れますからね。だから、こういう強さの分散法では、もうそこから凝集がばらけないやつは、そのまま。そういうのをどこかに入れなくてはしょうがないのではないですかね。テフロン粒子、見られたことはありますか。テフロンの粒子も中にずっと小さいのが入っていますよ。電顕で見たら普通の粒子に見えても、それをずっと拡大していくと、もっともっと小さい粒子が中に入っているのです。到底分散できない。

【熊本委員】 それは分散剤で振って動かないのですか。

【増田委員】 分散できない。

【山本委員】 それはテフロン分子のそういう構造体ということですか。

【増田委員】 そうのことね。

【森座長】 それは何も有機粒子だけではなくて、無機粒子でも、実は粒子は階層構造になっているという研究があります。一次粒子でもそうなのですが、2、3 nm ぐらいの径の超微粒子が凝集し、それが固まって、その固まったものが幾つか集まって、ある大きさの粒子ができているということが結構調べられています。シリカ粒子もそうですし、それから、今おっしゃったテフロンは知りませんが、ポリスチレンラテックス粒子も階層構造を取って

いると言われています。

【増田委員】 だって、原子がそうなのだ。

【森座長】 シリカやポリスチレンについては特殊な話題ですが、カーボンブラックの凝集体の場合でも測定はかなり難しいと思います。

【増田委員】 だから、前処理として、こういう方法で分散した。それを基準にしてということをごここで決めてあげる必要があるのでは。

【事務局(大塚)】 事務局から質問で恐縮ですけど、山本委員にお伺いしたいのですが、先ほど事務局(大塚)トキシコロジーサイドから、カーシーさんが言われているのは、例えば今までの経験の中で、生体内に入ると一次粒子にばらけるから、凝集体も一次粒子で測らなければいけないという考え方なのでしょうか。

【山本委員】 いや、そうではなくて、やはり小さなものをボリュームで管理しても仕方ないだろうという単純なこと。

【増田委員】 だけど、影響が少ないのではないですか。表面積とか言われていることもありますけれども、だけど、体重対質量で、体重、それで聞いてくるなら、質量でいい、トキシコロジー。

【山本委員】 そう。だから、トキシコロジーもちょっとナノになってくると投与量自体は重量で見てるわけです。けども、実際の材料としては……。

【増田委員】 そっちの都合で決められても困るね。

【熊本委員】 我々が恐れているのは、トキシコロジーに関し、今までのデータ、我々がお出しする色々な安全性データのベースになっているのは全部、重量ベースになっているのではないですか。そこにこのナノのこれが本当にEUはそこでやってしまって、それが波及する影響たるやものすごいです。だから、その辺をしっかりと考えないといけない。彼らは別に危ないからと言っているわけではなくて、ただ、NGOとか、色々出ていて、そういうことでやむにやまれず出している面もあるわけです。だから、危ないから、ナノという表示があるということでは全然なくて、それは今から皆さんが詰めていくのですが、その辺を非常に心配しています。

【山本委員】 まさに同じことをヨーロッパとかでも言っていると思う、化学メーカーの人たちとかも。ただ、またヨーロッパのトキシコロジーの世界で面白いのは、化学メーカーのトキシコロジストがかなりリードしているという点もあります。バイエルだとか、BASFだとか。

【事務局(大塚)】 平田委員と山本委員、用意されている資料の紹介をお願いします。

【森座長】 お願いします。

平田委員からNBCIIにおける取り組みの紹介、山本委員からISOにおける電子顕微鏡測定
の標準化への我が国の取組の紹介(それぞれ未公開資料)があった。特に質疑はなし。

【森座長】 物質ごとの適用技術の箇所に、表がありますが、この表の最初のカラムが粒子径、次は個数基準の粒子径分布、次は体積基準の粒子径分布となっています。この最初の粒子径という意味がいま一つ、よくわかりません。各々数えることができれば分布が求まりますので、何故ここで○、×を付けているのかなというのが感想です。皆さんは、どのようにお考えでしょうか。

表の下の文章で、最初の粒子径測定と書いてある部分を除いてしまっただけではダメで、その部分はどこかに入れ必要があります。粒子径分布があるならば、次の個数基準もしくは体積基準と同じことを示していることとなります。単分散という意味だったら、×がなくなって、全部測定できるということになります。

【増田委員】 BETが入っているから記号を入れられたのと違うのかな。

【森座長】 ですからBETは一次粒子の個数基準の粒子径分布の平均値は求まることとなります。BET測定でECの基準を満たせば別に問題ないかなと思いました。

【増田委員】 粒径がはかれないのに、粒径分布が測れるわけないと。

【森座長】 そうです。

【事務局(大塚)】 確かに書いていてすっきりしないところもありますので、先生の提案でBETがこちらに入るとしたら、入れられればそのほうがすっきりするかと思います。

【森座長】 そのように変更したほうが良いと思います。

【増田委員】 形状とか何か入れればね。

【森座長】 そうですね。

【増田委員】 球形なら別にどうでもないでしょうね。形状まで入れるかと、粒径を決めるときに、形状まで考えて粒径決められるか。そういう意味だったら、要るかもしれないね。粒径分布を出すときは、もう代表径というか、その粒子の大きさを決めてるわけ。だから、粒径分布と粒径とは違うという。

【森座長】 粒子形状を考えると、今度は、全部測れませんよ。

【増田委員】 いや、TEMだと測れる。

【森座長】 TEMは測れますけど、LDから下は全部×。

【増田委員】 下のやつは×になったやつだから。二次？

【森座長】 形状も、こういう形状がここは全部測れてないですから。

【増田委員】 ○になっているのは×。

【森座長】 ×になってしまいます。

【増田委員】 そういう意味でないと、あまり意味がない。

【森座長】 私がちょっと疑問に思ったところだけ申し上げますと、次の金属系の粒子のところ、IG法ですが、IGの金属粒子測定はOK、○でいいですか。△かなという気がしたのですけれど。

【鷲尾委員】 現実的に申し上げると難しいサンプルが多いので、確かに△になるのかもしれないですが、そうですね……。その辺の判断は森先生にお任せしますが、メーカー

サイドからすれば、これでやっているの……。

【森座長】 ○にしてよい。

【鷲尾委員】 ○になるのかなというふうな希望はございますけれども。

【森座長】 それは次のカーボンブラックの工業界さんでは、LD、DLS、IG、超遠心などで本当に測定されているのでしょうか。本当に測定できるのかという疑問は、カーボンブラック、CNTで生まれます。特にどちらも形状の問題があります。また、これらの粒子は黒色ですので光を吸収します。DLSでの測定は特に難しいのではと思います。確かにこういう粉体の液相分散がもともと難しいですから、あまりなくて測定例がなく、ようやくCNTで発表されてたところでしょう。

【事務局(大塚)】 23ページの真ん中にありますように、カーボンブラックメーカーでは遠心沈降を用いているようであると書いてあります。

【森座長】 そうですね。だから、光計測関係は非常に難しいと思います。

【事務局(大塚)】 ここは無理やり測っても、測れなくはないというような意味になってはいるのですけれども、もう少し実態に即して。

【森座長】 そうすると、装置メーカーさんは、すべての粒子で○にして欲しいと思います。

【藤本委員】 個別の話ですが、カーボンブラックの説明のところ個別の一次粒子に分散しているものはないから、そういうのはTEMでは測れませんというのが文章には書かれてありますが、23ページのTEMの写真を見ると、左上の品種Aというのは個別に測れているように見えます。表現をちょっと工夫される必要があると。

【事務局(大塚)】 おっしゃるとおり工夫します。

【藤本委員】 24ページのCNTの測定のところ、今度、文章の方なのですが、下から4分の1ぐらいのところ、「一次粒子は、」というところで、多分ほかからのコピーペーストではないかなと思うのですが、これを見ると、長さの半分を粒子径とするというのがCNTで行われているように読めてしまいます。一次粒子は電顕と、最長部分と最短部分の平均をとるといふのはありますよと書いてあるのですけれども。

【事務局(大塚)】 すいません。おっしゃるとおりおかしいです。

【森座長】 それと、CNTの測定はかなり難しいですね。TEM、SEMでも1個1個ではなくて、バンドルになっていて、1個1個の測定というのは、よほど条件が揃わないと難しい。

【山本委員】 それは直径を測る……。

【森座長】 直径を測ることです。

【山本委員】 そういう意味で言うと、カーボンナノチューブのバンドルになっているのでシングルウォールですね。シングルウォールの場合は直径を測るのに、ここにある装置は使わないですね。ラマンですね。

【森座長】 多分そのように伺っています。

【山本委員】 ラマンのラジアルレーディングモードで測りますので、同じ土俵に載せるのはどうなのかなと。多分ナノチューブの人たちはこの文章を見て、何だと言うと思います。

【藤本委員】 逆に、MWCNT の長さ評価法として面積を出して、その面積を径で割るという方法を韓国がTC229に1回、提案したことがあります。各国からの試料が傾いたときにどうするのか等の質問が出て、実際の作業項目として提案されていません。

【山本委員】 やはり繊維状の物質というのは、長さの方が皆さん計測としては気にするところなので、それで繊維状の物質でナノかどうかというのは、一次の直径だけ測ればいいわけですね。

【森座長】 私が今 CNT の分散を研究していますが、どのような方法でもよく分散できません。マルチウォールにしてもシングルウォールにしても、本当に塊で何 μm の大きさになっている。こういう塊をどのようにして分散し、TEMで測るのかなと疑問に思います。だから、測定は、ちょっとCNTの先端が少し出ているところを観察して、この程度の直径だとしか言えない気がします。だから、このCNTの測定というと、山本委員にかなりコメントをしていただいて書かないと、良い報告書にはならないと思います。

【増田委員】 今日、おられないけど、遠藤さん、かなり詳しいのではないかな。

【森座長】 きちんと書かないと、中間報告としても、あまり適切ではない文章になると思います。

【増田委員】 自分で測っている。危ないね。

【森座長】 かなり個別的なところに入っていますけれども、その他に何かございますでしょうか。気がつかれたところで結構ですので、御意見をお願いします。

【藤本委員】 気づいたところかというと、我々が試したところでは、粒径分布が広いものときはDLSで分布を出すのは難しいですよというのが出ていますけれども、これを見ると分布が広い、狭いは関係なく、個数分布だったらどうだと、体積分布だったらどうだというので書かれていて、DLSのところには○がついていますね。それで、よろしいかということですよ。これは(2)かな、各委員からのコメントのところでも、粒径分布が広い試料に関してはDLSが合わないというのは昔から知られていることですよというコメントもございますし。

【事務局(大塚)】 実際そこについては記述してあると思いますけれども。

【森座長】 文章には書いてあります。ただ、表の上ではあまり大差がないということになります。

【事務局(大塚)】 分かりました。

【森座長】 この点は難しく、私もコメントしました。例えば遠心分離法とほかの光計測法との間で、同じように体積基準が出せることになっています。しかし光計測法では何か他の相当径から、数学的なアルゴリズム処理をした後体積基準で表示しています。本当は同じように取り扱うにはちょっとおかしいと思います。このことはち文章に一応書いてあります。この差を表現している文章は少し弱いと思います。弱いと感じるか、これで良いと思うかは、立場に依ります。LDを使いたい方はこれでいいとおっしゃるだろうし、遠心沈降法を重視したいと思う人なら、片手落ちの文章であると感じられることは確かだと思います。

【藤本委員】 ここで換算という言葉が使われていますが、ほとんどの数値は換算して出していると思います。個数分布が直接測れる方法というのはあり得なくて、何かの信号を換算して出しています。ここでは単に、これとこれを元に評価結果を変換しています、とする方が正確です。

【事務局(大塚)】 ここで換算という言葉は、重量分布のカーブが与えられたときに、個々の粒径について何%あるかというのが決まったときに、そこを重量と個数にやるには、何%あるかについて、それを体積と仮定して体積と径との関係から換算するという意味にしか使っていないです。

【事務局(大塚)】 物理量がどう換算するかというところ、そのところは区別してわかるように書きます。

【事務局(飯塚)】 今、アスタリスク2で、必ずその換算については数と重量だけだと、それを数学的にしかやっていませんということを全部つけてあります。

【森座長】 この表の換算というのは。

【藤本委員】 この密度と体積から計算していますと書いてくれれば、それはそうかなと思います。

【森座長】 この部分は、密度と体積というよりも、球相当として換算していますよということだと思えますね。

【事務局(大塚)】 わかりました。

【増田委員】 いやいや、球でなくてもいい。球でなくてもいける。だから、形が相似ならね。

【森座長】 相似なら OK です。

【増田委員】 形が相似で、密度も……。

【森座長】 立方体なら、すべて立方体であるという場合は計算できます。

【増田委員】 球でなくてもいける。

【藤本委員】 そうですね。

【森座長】 私が先ほど申し上げたのは、LD、DLS、IGにおける体積基準の粒子径分布に〇が付いていますが、本当は〇ではなく、そこに強弱があるのではないかということです。

【藤本委員】 おっしゃるとおりです。

【森座長】 私が多く発言して、時間がなくなりましたが、次に進みたいと思います。

(4)その他(質疑応答のみ)

<山本委員説明資料について>

【森座長】 ありがとうございます。金は単分散、あるいは単分散に近いものですね。あとの粉体はどういうものをお考えおられるのでしょうか。粒子径分布のある試料ですか。

【山本委員】 そうです。一応モデルとして、アグリゲートの材料ということでカーボンブラックとチタニアということで、アメリカは紹介をしています。シリカのほうは球形のシリカで分散性の良いものを紹介しています。

【森座長】 大きさはどれくらいのものを考えられておられますか。

【山本委員】 代表的な写真でしか示されていなかったですが、一次径として 100nm 以下。大体チタニアですと、でも、チタニアは何種類か出していたので、やはり 30nm ぐらいのものから、小さな光触媒系のものだと 5nm とか、そんなような凝集体みたいなものを出していました。

【森座長】 日本におけるラウンドロビンテストとは、電子顕微鏡メーカーに依頼されたテストということですか。

【山本委員】 そうです。電子顕微鏡メーカーというか、一応粉体を作っている会社と、依頼分析を受けている会社。それで、日常的にそういう粉体の粒径分布とかをやっているであろう会社に声をかけて、今、募っています。

【森座長】 試料には何を使用されるのですか。

【山本委員】 サンプルはチタニアを使おうと思っています。その中にはリファレンスとして、アメリカと同じ金とポリスチレンラテックス。

【森座長】 日本粉体工業技術協会が既にサブミクロンの粒子を販売しています。この商品は粒子径分布のあるシリカ粒子ですが、凝集体が含まれています。

【山本委員】 球形になって。

【森座長】 球形です。しかし結構凝集体が入っているようです。しかも、先程申し上げたように、ちょっとTEMでは難しい粒子径分布です。粒子径が 70 nm ぐらいから 200 nm ぐらいまでです。しかし、ちょっと大き目の粒子ですが、SEMではまだ粒子が小さくて、測定の難しい領域です。もし山本委員のラウンドロビンテストの試料として使用いただければ、当方は普通の粒子径分布計測機器で測定したデータがありますので比較ができると思います。

【山本委員】 粉体工業会の試料も知ってはいたのですが、今回、実際に粉をつくっているメーカーが大体日常的にどれくらいの技量を持っているのか。その技量みたいなのは、おそらく分布みたいなのがあると思うので、その分布を縮めるようなプロトコルというのを日本として提案していけないかということで、それがメインの目的にしています。

<平田委員説明資料について>

【藤本委員】 これは例えばナノ材料のところ、金のナノロッド粒子というので、単体、分光光度計、アスペクト比計測とありますけれども、これは大きさを測っていわけではないということですね。アスペクト比を測っていると。

【平田委員】 だと思います。

【藤本委員】 アスペクト比を測ることによって、これがナノであるかどうかというのを判断するわけではないですね。

【平田委員】 はい。ですが、今、不完全で、この質問も厳密にやっていませんので、今の実態でどうなっているかということから来ていると思いますので、もう少し確度は上げたい

と思います。まだ、バージョン1でちょっと出していますが、ただ、マトリックスというのは、実際にやってみるとどうなるかなというところで今、トライアルをしております。

【森座長】 分光光度計でアスペクト比が測定できるはずです。

【平田委員】 できますか。

【森座長】 アスペクト比がどれだけの精度で測定できるかはよく判りませんが、ロッド状の金ナノ粒子では、吸光度曲線は2山になるはずです。

【山本委員】 サイズもある程度分かっている、プロセス管理みたいなものですね。

【森座長】 そうです。

【藤本委員】 それは分かっているというのですが、アスペクト比を測るための分光光度計を使ってやりますよというのが今、TC229でも中国提案でされていて、ラウンドロビンされています。そこでは、大きさはわかりません。

【森座長】 1つ目のピークが530 nm 近くのどの波長にあるかで、大体の大きさ、20 nm か、もっと10 nm に近いのか、それとも50 nm かというのは分かります。波長が800 nm 程度の山の上がり方で、アスペクト比が判ると思います。要するに棒状になっているのか、否かは簡単に判定できます。

【藤本委員】 おっしゃる意味は分かりますけど。

【森座長】 確度がどの程度かは別の問題です。

【藤本委員】 そうですね。

【平田委員】 これはバージョンアップしていく中で、もしご質問があれば、相手方が答えてくれるかどうか分かりませんが、それは確認してみます。

【森座長】 マトリックス計測とは2種類以上の測定装置で測定するということですか。

【平田委員】 色々な意味を込めてですが、まずは材料と計測方法。それから、材料も先ほど言ったように、状態によってまた違ってくると思います、同じ状態でも。それから、あと、サイズによっても、範囲によっても違ってくると思います。

【森座長】 おっしゃっていることは、測定方法と材料との組み合わせで、どの測定法が適切であるとか、こういう方法が適用できると言ったマトリックスを作れば良いという意味ですか。

【平田委員】 はい。

【森座長】 分かりました。

<連絡事項>

【藤沢企画官】 すいません。事務局のほうですが、そろそろ時間になってまいりましたので、本日、出ささせていただきました中間まとめ(案)というものについて、多分細かい言い回しとか、その辺について皆様方からいろいろコメントはあろうかと思っております。ですので、出来ましたら大体3週間ぐらいを目処に、JFEの事務局の方にコメントをいただければと考えております。ですので、先ほど×のところは△になるよとか、実際こんな測

定をやればいいですよみたいなことがもしあるようであれば、その辺も含めて事務局の方にコメントをいただければと思っております。また、メール等で期日などは連絡をさせていただきます。

【森座長】 この中間報告(案)を電子ファイルで配布して頂けますか。

【事務局(大塚)】 はい。

【森座長】 この配布されたファイル上にコメントが書けると思います。時間が参りましたが、特に何かございませんでしょうか。

【及川分析官】 1点だけ。15ページ以降の表については、それぞれの欄で言っている、例えば粒径とか書いてある言葉が何を意味している、意図して書いてあるのかというのをきちんと説明書きをつけないと非常にわかりにくいと思います。当然、その上で○とか、△、×がそれぞれの欄の中で何を意味している記号なのかということも詳しく書いて皆さんにご覧いただかないと、それでいいかどうかという判断は恐らくできないので、そこは注だけで1ページぐらいになるぐらいのつもりで詳しく書いてください。

【事務局(大塚)】 分かりました。カーボンナノチューブのところの記述等も含めて、今できるものはすぐやって、その上で、今の注釈もつけながら、皆さんにディストリビュートさせていただきたいと思います。

【森座長】 ありがとうございます。その他ございませんでしょうか。

【森座長】 最後になりますが、私は同志社大学から、8月13日から6カ月間、在外研究を命じられ、日本を留守にすることになります。そこで、事務局と相談致し、次回以降のワーキンググループの座長を藤本委員にお願いすることになりました。大変色々ご迷惑をかけることと思いますが、よろしくお願い致します。

それでは、今日のワーキングをこれで閉じたいと思います。どうもありがとうございます。

【事務局(大塚)】 次回につきましては、またアンケートして、9月ごろ開催するということをお願いいたします。

以上