

第4回計測技術ワーキンググループ

議事次第

日時： 平成24年7月24日(火) 13:00～15:00

場所： 柳屋ビル地下1階 B 会議室

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

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3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6月22日(木)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

出席者

奥田 雅朗 テイカ(株) 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)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

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)島津製作所 分析計測事業部応用技術部

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)

<欠席>

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

オブザーバー

環境省、経済産業省

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 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)

議事要旨

(1) 資料3について、以下に関する議論があった。

3. 今回の検討(絞込み)について

- ・下限数十 nm、上限 200nm の設定理由は何か。
- ・動的光散乱で広い粒径分布を測定するのが難しい。分級が必要。
- ・レーザー回折散乱法の原理的な測定下限界はどこか。
- ・4つの測定法を絞り込むかどうか、メール等で意見をもらう。

図1について

- ・判断フロー中の判断「多孔質粒子か？」は、不要ではないか。

図2について

- ・第0段階の層別の「基本的パラメーター」とは何か。
- ・ドイツの判断フローでは、第1層別で染料・フィラー・粒状物質・鉱物が判定される(繊維状物質が含まれる)が、わが国の国内での議論は、球状粒子について行う。
- ・米国で(超)遠心沈降法が比較的多く使われ出した。日本は、測定に時間が掛かる等で開発を断念している。ISOでの将来の標準化の可能性はどうか。

(2) 資料4について、以下に関する議論があった。

- ・3種類のDLSの測定結果の違いの理由は何か。
- ・結論のまとめの図12~15は、粒径分布が広いものと狭いものでは機種・方法論により測定結果に違いが生じる。粒径分布が狭ければ、どの方法でも結果はおおよそ一致する、

ということである。

- ・FFF も候補に入れてよいのではないか。
- ・参考の FE-SEM の測定結果は、倍率・試料調整等に問題があると測定結果が大きくずれる例として示した。
- ・AIST の測定結果をよく見て、意見をもらう。

(3) 資料5について、以下に関する議論があった。

- ・EU 規制により増加する負担は何か。
- ・EU 以外での規制に関する動向はどうか。
- ・JRC から7月に報告書が提出される予定との情報があり、規制の運用面でどの程度一次粒子の計測にこだわったものになるのかを確認する。
- ・EU のナノ粒子の安全性情報の収集状況(ドシエの作成進捗状況)はどうか。
- ・粒径分布の測定結果の不確実性を低減する技術開発について、TEM の簡便装置の開発・プロトコルのブラッシュアップを優先に進めるか、ロングスパンでの対応としての新技術開発との併行した開発でいくか。
- ・将来的には、リスクアセスメントに進展があると、気中での測定(バックグラウンド粒子との識別も含む)が必要になるので、フォーカスすべきではないか。

(4) 資料6について、以下に関する議論があった。

- ・中間まとめ(案)は、7月下旬から8月はじめまでに作成する。
- ・次回 WG 日程は、委員の都合を確認し、調整する。

以上

第3回計測技術WGの論点に関する委員のコメント

1. 論点1:「フロー中多孔質粒子を入れる必要があるか」について

回答数8で、要、不要が半ばしている。「1次粒子が強く凝集したり、凝結している場合と、多孔質体であることを区別することは困難で、判断する術がない」という指摘は、その通りであるが、この場合、そうであるがゆえに、製造者の意図として多孔質粒子を作成している場合には、比表面積を測定しても意味が無いので、このフローとしている。従って、繊維状粒子も含めて、製造者情報として、繊維状か、多孔質かを問うフローとし、予備的信息(ここに、測定がある、という印象を与えた)という項目を外せば良い。繊維状か多孔質かは、測定する必要はないので、不要論に対する答えともなる。

このフローを規制に使うかどうかを明確にすべきという意見に対しては、これはあくまで、EC定義対応で、製造者が自社の製品の測定の参考に利用するためのもので、規制者がナノ材料であるかどうかの判定に用いるものではないという答えである。

2. 論点2:FFFの扱い

絞込み対象とすべきか、意見は半々。FFFは、産総研の測定から電顕法の代替になりうるからという理由が、残すべきとする主な理由であった。しかし、産総研が測定した試料には、凝集していないものであり、一次粒子が測定できるというTEMの他に無い特性は代替出来ない。凝集が無い場合は他の方法でもTEMに近いデータは出せる。装置内に多くの粒子が沈着し、粒子径によってその量が変わるといふ、FFFを研究された委員のご経験を尊重すべきだと思われる。業界アンケートでも使われていないこともあり、残さないこととする。他に、測定指針は、マトリックス的に示すか、少なくとも2つ以上の方法によるべきとする、というコメントがあった。

3. 論点3:産総研の測定から示唆される事

多岐に亘るので、個々のコメントを列挙する。

- ・産総研の測定は「検証」とはならない。
- ・TEMもばらつくので、代替法も合わせて開発すべき。
- ・モデル検証に過ぎず、DLSを採用する際の重要な留意事項である。
- ・単分散に近い試料であれば、どの装置でも良い結果を示すという、従来から判明していることである。(DLSで粒子径分布の広い試料を測定すると、同じ装置ですら、結果が異なることが多々あり、装置間の器差も大きいことは周知の事実。FFFでの試料粒子の分級時に装置内での粒子付着が問題となり、各粒子径に対する濃度の算定に疑問が残る。今回のデータはSEMやTEMの測定結果と一致していたと報告されているが、これを一般化する原理原則が見当たらず、単なるケーススタディとしてしか取り扱えない。)

- ・日本粉体工業技術協会の検討結果の域を出ていない。
- ・DLS は粒径分布の広い材料の評価では不確かさが大きく、装置間差が大きく、標準化は困難かもしれない。分布の広い材料では FFF のような分級法の活用が不可欠。
- ・測定に使用した試料は調整された単純なものである。実物、またはそれに近いもので検証しなければ、測定方法の選定と対応の優先順位決定において間違っただ判断をする可能性がある。
- ・貴重なデータだと思う。逆に、これらのデータからも“単一の手法に絞り込むこと”や“優先順位を絞ること”が困難であることがわかる。更にレーザ回折・散乱法や、誘電泳動グレーティング、超遠心沈降法などのデータを加えるとまとまった方向性が見えなくなる(=発散する)可能性が高い。

これらのコメントは、「計測技術 WG 中間まとめ」(案)に、抽象的であるが反映されている。

4. 論点4: 粒径分布の測定結果の不確実性を低減する技術的対応

- ・自社製品が EU 定義に該当するか否かを求めるだけなら、TEM を持たない会社は依頼分析すればよく、その結果と相関のある BET などでも工程管理すれば良い。その観点から TEM,SEM に非常に相関性のある代用測定装置を推奨することで良い。あとどこまで付随的に物質毎の測定ガイダンスを提供出来るかだ。
- ・1-100nm の粒分濃度が 50%以下かどうか(40%か 30%か)が判断できれば良いわけで、簡略 TEM(安くても精度もそこそこ)の開発を目標とすべき。遠心沈降法開発をベンチャー企業を募って進める。
- ・新技術の開発は時間を要することから当面は TEM を使いこなすしかないと思われる。しかしロングスパンの新技術の開発は平行して行われるべき。
- ・TEM を使いこなすには、TEM 試料の作製が重要であるが、TEM 測定とその結果の解析には多大な時間が必要で、たとえ解析を自動化できても手間と費用がかかる。そこで、現実的な対応として、遠心沈降法の測定装置の見直しが重要と思われる。これも測定に時間はかかるが、電子顕微鏡より短時間で結果が得られ、測定原理が明確である点が優位。問題は、極微小粒子の存在のため、全粒子径分布が得られていないとき、質量基準から個数基準に変換する数学的手法の開発と、それが受け入れられるかという点である。
- ・TEM を使いこなすのは共通の機関ですべき。簡易測定が可能かどうかを優先する。TEM,SEM で測定でき、1桁程度の分布を持つ多分散の粒子状標準物質(球形、中実)を準備できないか。
- ・新規技術の開発期間およびナノ材料に関する規制の導入時期等を考えると、併行して進めるべき。また、ナノ材料か否かの評価を行える公共的な試験研究機関の整備も併せて考慮する必要がある。
- ・ナノマテ定義に該当するかの検討には TEM を使いこなす対応を優先すべき(品質管理に定

常的に用いる場合は除く)。ただし、先々の EU の動向も考慮すると、上記マトリックスも同時検討しておくことが重要。新技術の開発については、マトリックスを作成後、どの部分に該当する技術を狙うのか明確にした上で、GO すべきか決めるべき。

- ・TEM を優先的に考える方向で進むと、結局すべての対象を TEM で観察することになり、設備やコストなどの点で混乱が予想される。TEM ありきは現実的ではない。ロングスパンで考えるならば、“おおよその値”をチェックする(例えば粒子径分布や形状はわからないが、50nm 以下の割合のみわかる)技術や装置は検討する値打ちがある。実現可能性は不明。

以上、ご意見を列挙したが、これらの指摘点は、多くが「計測技術 WG の中間まとめ」(案)に反映されている。

計測技術WGの中間まとめ(案)

2012年7月24日

目次

1. 計測技術WGの検討範囲	1
(1)目的	1
(2)検討内容	1
2. ナノ物質の計測技術をめぐる状況	1
(1)欧米における規制動向とナノ物質の定義	1
(1-1)EU	1
(1-2)米国	3
(1-3)その他諸国	3
(1-4)粒度分布を考慮したナノ物質の定義	6
(2)現状のナノ物質計測技術	8
(3)我が国のナノ物質製造メーカーが使用している計測技術	10
3. ナノ物質の計測法の提案	12
(1)ナノ物質の定義に対応可能な計測技術	12
(1-1)ナノ物質の定義について	12
(1-2)ナノ物質の定義に対応可能な計測技術の絞込み	12
(1-3)ナノ物質ごとの適用技術	15
(2)計測における課題と定義対応の方向	32
(2-1)計測法にかかる現状認識	32
(2-2)個数ベースの定義(EUにおけるECのナノ定義勧告)への対応について	33
(3)ナノ物質の計測法の提案	35
4. 今後の課題	37

1. 計測技術WGの検討範囲

(1) 目的

国内企業が製造しているナノ物質の生産管理やユーザーとの商取引に必要なナノ物質のサイズ、含有量等の測定が可能な技術を整理し、必要な信頼性が確保でき、産業界が日常的に使える実用的な計測方法を提案する。

なお、労働作業環境、一般環境(大気、水質、土壌等)の計測は検討対象外とする。

(2) 検討内容

ナノ物質の素材毎(炭素系物質、酸化物系物質、金属系物質など)、形状(粒状、繊維状など)や特性(溶解性など)に対応した適切な計測技術について検討する。

提案された計測方法について、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する。

2. ナノ物質の計測技術をめぐる状況

(1) 欧米における規制動向とナノ物質の定義

(1-1) EU

EC 環境総局(Directorate-General for the Environment)は、2009年、ナノ物質に関係する REACH (Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals) ガイダンス文書を将来的に改訂するための助言をまとめる3つのプロジェクトを JRC (Joint Research Center) に依頼した。JRC は依頼を受け、ナノ物質として扱う物質の特定 (Substance Identification: RIP-oN1)、届出に必要な情報要件 (Information Requirements, RIP-oN2)、および安全性評価 (Safety Assessment, RIP-oN3) の3つのプロジェクトを調整して実施し、REACH ガイダンス文書改訂に向けた助言をまとめている。

RIP-oN1 は 2009 年 10 月に開始され、2010 年末に完了し、2011 年 3 月に Advisory Report としてまとめられた。当時まだ「規制に関連したナノ物質の定義」に関する論議は EC において決着していなかったため複数の考えを併記している。

他の2つのプロジェクトは、2010年1月に始められ、2011年10月に公表された。

企業はこれらの報告書を参照して REACH 登録文書の準備又は更新をすること、CLP (Classification, Labeling and Packaging of substances and mixtures) の下での分類のためのハザード情報を評価することを始めることができる。

「規制に関連したナノ物質の定義」も 2011 年 10 月に EC から最終的な決定が公表され、「一次粒子の個数で 50%以上が、少なくとも一つの次元のサイズにおいて 1nm から 100 nm の範囲である物質」とされた。JRC の報告を受け ECHA (欧州化学品庁; European Chemicals Agency、REACH を所管する) は 2012 年 2 月、ナノ物

質に関する部分について、「情報要件と化学物質安全性評価のガイダンス (Guidance on Information Requirements and Chemical Safety Assessment: IR & CSA)」を更新する予定だと発表し、IR & CSA ガイダンス付属文書案を CARACAL (REACH と CLP に関して EC と ECHA に助言を行う専門家グループ) に送付した。これらは、エンドポイント(安全等に関わる評価項目)に特化したガイダンス; R.7a (物理化学的性質)、R.7b 及び R.7c (環境運命と環境毒性)、そして、R.8 (ヒト健康のための用量(濃度)反応の特性評価)、R.10 (環境のための用量(濃度)反応の特性評価)、R.14 (労働暴露評価) であり、これらは、最終に近い REACH ガイダンス付属文書案と考えられる。

EU では、すでに化粧品および殺生物剤について、ナノ物質の規制が開始される。

EC は、ナノテクなどの技術の進歩に対応するために必要となった新たな規定等を化粧品指令に加え、「規則(ECno.1223/2009)」として新たに制定し、2009年12月に公布した(一部の条項を除き、2013年7月11日から施行される)。新規則では、第2条(k)で「ナノ物質」を「意図的に製造された非溶解性あるいは生体内残留性がある材料で、1つ以上の外部寸法あるいは内部構造が1~100ナノメートルであるもの」と定義している。第13条には、ナノ物質についても化学物質名や合理的に予測可能な暴露条件などをECに提出することが定められている。更に、「ナノ物質」に関する条項である第16条にはナノ物質に適用される規則として、ナノ物質を特定するための情報、粒子サイズと物理化学的特性、上市予定の化粧品に含まれるナノ物質の量の年間推計、ナノ物質の毒性学的プロファイル、化粧品カテゴリーに関連したナノ物質の安全性データ、合理的に予測可能な暴露条件、などの各項目について提出することが定められている。ラベル表示についても第19条でナノ物質の形で存在する全ての成分を成分リストに明確に表示すること、そして、該当する成分の名称の後に括弧内に' nano' と記すことなどを定めている。

EU は 2012 年 5 月に殺生物製品の上市及び使用に関する規則(BPR; Biocidal Products Regulation)を公布した。2013年9月1日から施行されるBPRは、EU内での殺生物剤の上市と使用に関する規則の調和を図ることにより内部市場を機能させるとともに、ヒトと動物の健康と環境の高度な保護を目的として導入されるものである。BPRでは、ナノ物質の定義として2011年10月のナノ物質に関する欧州委員会勧告が取り入れられており、この定義に照らしてナノ物質であると判定される物質が製品に使用されている場合、そのナノ物質が人と動物の健康および環境に及ぼすリスクを別途評価することが認可の条件として挙げられている。

ナノ物質の安全性試験に際しては、その特性に合わせた調整などを含め、適用した試験法の科学的妥当性を説明すべきであるとされている。さらに、殺生物剤中にナノ物質が含まれる場合、(nano)と表示するとともにそれに特有なリスクを表示

すべきであるとしている。

(1-2) 米国

米国におけるナノ物質の規制については、OSTP(大統領府科学技術政策室)が OMB(Office of Management and Budget)、USTR(Office of the United States Trade Representative)、NEC(National Economic Council)と検討し、2011年6月9日、ナノ物質・ナノテクの規制・監督に関する政策の原則についての指示を出し、各省庁は、それを基に政策を推進することになった。具体的な規制に関する内容ではなく「ナノ物質の規制は、サイズだけでなく、novel properties and phenomenaを機軸に規制を策定するように」と書かれている。

EPAが、2011年10月に新たにSNUR(Significant New Use Rules)を公布したもののの中に、ナノスケール物質と考えられる二つの酸化チタン系物質(カルシウム・ドープルチル・錫亜鉛、及びナトリウム・ドープルチル・錫亜鉛)がある。そこで、「d10粒子サイズ(レーザー光散乱測定で計測した、小粒径側重量10%の粒径)が100nm以下である」との記述があり、これは、EPAのナノ物質についての、粒度分布に対する一つの考え方を示していると考えられる。

最初にナノスケール物質にSNURを適用されたのは、2010年、トーマススワンの2種類のCNTであったが、CNTに関するSNURは、その後も各社のPMN(Pre-Manufacture Notice)に応じて出されている。2011年5月には、企業名秘匿でMWCNTが1件、12月には、MWCNTが7件(うちSWCNTが1件含まれる。)で、過半数が企業名秘匿だが、ナノシル社とNanocomp Technologies, Inc.社は公開で、評価レポートも公開されている。これらは、既に同意指令が2010年にだされているものである。

2011年6月、FDAは以下の2点に基づいて化粧品、食品分野でナノテクが使われているかどうかを判断するとの考えを示した。その基準は、①工業材料または製品が少なくとも1つの次元でナノスケール(約1~100nm)であること又は、②例え1 μ mの粒子でも、小さくなるが故に物理的/化学的/生物学的な特異な性質や現象が現れるかどうか、である。続いて2012年4月、FDAは、ナノ物質を含むか、ナノテクを応用した製品への規制に関する産業界への2つのガイダンスを発表した。それぞれ化粧品、食品分野でのナノテク応用での安全性評価について述べたものであるが、最終的にそれらの製品の開発段階でFDAに相談するように強く要請している。このように米国においては、一律ではなく、ケースバイケースの判断をベースにした規制が開始されている。

(1-3) その他諸国

ナノ物質の規制が始まった、あるいは始めようとしているオーストラリア、カナダ、

フランスにおける規制動向について述べる。

①オーストラリア

NICNAS(国家化学物質通知評価機構)は、2010年10月に、2011年1月1日以降は既存化学物質インベントリに登録されていない新規化学物質で、NICNASの定義する工業ナノ物質に該当する場合には、通常の新規化学物質とは異なる手続きが必要となることを発表した。NICNASにおける工業ナノ物質の定義(Working definition)は、ほぼECの定義と同様であるが、非意図的に作られたマテリアルは含まず、ナノスケールに特有の化学的 and/or 物理的性質を有する場合であって、粒子の個数基準でナノスケールのものが10%以上のものをナノ物質であるとした。NICNASは、この2011年1月1日付で発効したナノ形態の新規物質(CNTが該当すると思われる)を規制する新しい管理規定の運用状況をもとに、ナノ形態の既存化学物質に対する規制を広げることを検討している。また、規定によれば、ナノ形態を有する新規化学物質については、サイズ等の物理的・化学的特性や毒性、環境毒性のデータは届出者が提供しなければならないが、リスク評価は、NICNASによって行われることになる。

②カナダ

2007年、カナダは、ナノ物質が「カナダ環境保護法」の下で、新規物質の届出の対象となるかどうかについて、物質のサイズではなく、国内物質リスト(DSL; Domestic Substance List)に記載されているかどうか、独特の構造又は分子配列を持つかどうかで判断することとしている。(米国のTSCAの下でのEPAの見解と同様である。)同時に、環境省と保健省と共同で、2010年3月「ナノ物質についてのカナダ保健省の作業定義に関する暫定政策ステートメント」が発表された。定義の内容は、「少なくとも空間的次元がナノスケール又はその範囲内であること。あるいは、全ての空間的次元がナノスケール(1~100nm)より大きくても小さくても、ひとつ又はそれ以上のナノスケール現象(サイズによって特性が変化すること)を示すこと」というもので、粒度分布は考慮されていない。このステートメントは、既存物質のナノスケールのもものも含み、ナノ物質を広く定義するもの。実施されれば、ナノ物質とその応用製品に関する報告と物理化学特性や有害性データ提出を要求でき広く情報収集が可能となるものである。このステートメントはパブリックコメントに付され、2011年10月発効した。一方でカナダ環境省は、2010年9月には、MWCNTに対して、「重要新規活動」を適用する告示を出し、年間1事業者あたりの製造または輸入する量の下限は用途によって異なるが、届出が必要であり、毒性試験データを含めた「情報要件」を定めている。これは、新規化学物質としての扱いであり、「重要新規活動」により、「有害(toxic)」になるかもしれないと疑われていることを示している。

③フランス

2010年7月に第2グルネル法が成立し、ナノ粒子状物質の報告制度の構築が定められた。2012年1月、持続可能開発省よりグルネル法実施の具体的手順について規定する「上市されたナノ粒子状物質の年次報告に関する法案」が発効した。本法では、フランス国内で年間100g以上のナノ粒子状物質を製造、販売、流通させるものは製品に用いているナノ物質について物質名、量、用途等を定期的に当局に届け出ることが義務化される。さらに、当局の要請があるときには、有害性情報や曝露情報等を追加で提出することも定められている。提供された情報は原則として公開される。この法律は2012年1月発効したが、施行については、EU域内の統一性を求めるEU当局と調整が続いている模様である。

(1-4) 粒度分布を考慮したナノ物質の定義

ナノ物質の定義において、粒度分布を考慮した定義は、以下の4カ国で出され、また、化学産業国際評議会 (ICCA) も提案している。以下の表に示す。

これらのうち、EC (フランスはECに準拠) とオーストラリアは、数基準の粒度分布を用いている。ICCA の提案は、重量基準で、ナノ物質とアグリゲート・アグロメレートで異なる重量%を設定しているのが特徴である。米国の定義は、一般に適用するのではなく、1つの SNUR においてなされたものであり、測定法も指定されている。

発表時期	国名	組織／団体	提案された定義
2011年10月	EU	EC	<p>EU と欧州経済圏内の政策と規制に使用することを勧告するナノ物質の定義；</p> <p>その構成粒子が固定されていない状態 (unbound) の粒子或いは、強凝集体 (アグリゲート)、又は弱凝集体 (アグロメレート) であって、個数に基づいたサイズ分布のうち 50%以上が、少なくとも一つの次元のサイズにおいて 1nm から 100 nm の範囲である粒子を含む、自然由来、又は非意図的、あるいは、人工的に製造された物質。</p> <p>1 つ以上の外径が 1 nm 未満のフラーレン、グラフェン・フレーク及び単層カーボンナノチューブはナノ物質と見なされる。</p> <p>単位体積あたりの表面積が $60 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ より大きければ、その物質が上記のナノ物質定義の範疇に入ると見なされる場合がある。</p> <p>粒子；明確な物理的境界を有する物質の小片 (ISO146446:2007)</p> <p>特定のケース、及び、環境、健康、安全、または、欧州の競争力に関わるなどの懸念といった観点から妥当だと判断される場合には、粒子の個数濃度に基づいたサイズ分布 50% という閾値は、1-50%間の閾値に置き換えてもよい。この定義は、経験、科学的、及び技術的發展を踏まえて 2014 年 12 月までに見直される。</p> <p><2011 年 10 月 EC 勧告></p>
2010年10月	オーストラリア	国家工業化学物質届出評価機構 (NIC NAS)	<p>工業ナノ物質の作業定義；</p> <p>ナノスケールで、独特な性質あるいは特別な構造をもつように生産、製造または加工された、1nm から 100nm のサイズの、3 次元方向の少なくとも一つの次元がナノサイズであるナノ・オブジェクトあるいはナノスケールの内部構造もしくは表面をもつナノ構造の工業物質。注釈として以下の点が挙げられている。</p> <ol style="list-style-type: none"> 1) 意図的に生産、製造または加工された材料を対象とし、非意図的に作られた材料は含まない。 2) 独特な性質 (unique properties) とは、ナノスケールでない同じ材料と比較して、ナノスケールであるが故の化学的 and/or 物理的性質により、新規な応用を可能にする性質 (例えば、強度、化学反応性、伝導性) である。 3) 凝結体および凝集体は、ナノ構造物質。 4) 粒子の個数基準でナノスケールのものが 10%以上のものは、リスク評価の目的では、ナノ物質。 <p><2010 年 10 月提案、2011 年 1 月発効。(本作業定義に基づく「新工業ナノ物質届出プログラム」) 2011 年 5 月ガイダンス発表。></p>

2011年 1月	フランス	エロゾ ー・エネルギー・持 続可能な開 発・海洋省 (MEE DDM)	<p>グルネル法実施の具体的手順について規定する「上市されたナノ粒子状物質の年次報告に関する法案」のナノ物質の定義；</p> <ol style="list-style-type: none"> 1) 粒子の3次元の少なくとも1次元が1～100nm 2) 数基準粒度分布1%以上 3) 比表面積が60m²/cm³以上 4) 凝集体、混合物、ナノチューブ、ナノワイヤ、ナノシート、量子ドット、デンドリマーを含む <p><2011年1月に法案公開、定義は当時のEC提案(1%)に準拠></p>
2011年 10月	米国	環境保 護庁 (EPA)	<p>2つの酸化チタン系ナノ物質のSNURにおける定義； d10粒子サイズ(レーザー光散乱測定で計測し、小粒径側重量10%の粒径)が100nm以下である</p> <p><2011年10月公布のSNUR></p>
2010年 10月	国際 団体	化学産 業国際 評議会 (ICCA)	<p>ナノ物質の定義に入れられなければならない5つの要素；</p> <ol style="list-style-type: none"> 1) 固体の粒子状物質 2) 意図的にナノサイズで製造されたもの 3) ISOの定義による少なくとも1次元が1から100nmであるナノ物体から成るもの 4) 上記のアグリゲート・アグロメレート 5) 重量ベースで <ul style="list-style-type: none"> ・ISOで定義されるナノ物質を10wt%以上含む(主として、Top Downの製法対象)または ・ナノ物質から成るアグリゲート・アグロメレートを50wt%以上含む(主としてボトムアップ製法対象) <p><2010年10月の提案></p>

(2)現状のナノ物質計測技術

現在、ナノサイズ粒子の粒径計測および粒子の分級に用いられている計測法を一覧にして表1に示す。

電子顕微鏡法(TEM、SEM)は、個々の粒子を判別することができ、一次粒子、二次粒子を区別して計測することが可能である。これに対し、X線回折(XRD;結晶子径測定)および BET 法(比表面積測定)では個々の粒子の計測はできず、粒子全体の平均的な情報を得るものである。その他の方法は、全て一次粒子、二次粒子の区別なく一つの塊まりとしての粒子を計測するので、ここでは「二次粒子」を測定すると表記している。

なお、計測法として粒径分布をデータとして出す場合と分級した後、分級粒子の粒径を計測し粒径分布を出す場合があるため、分級法も取り上げた。

表1 ナノサイズ粒径計測・分級法

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 ^{注1}	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	◎	×	多孔質材料でずれが大きい
	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	◎	×	粒径は換算粒径で定性的
		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 (PGF-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 (AUC)	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 ^{注1}	---	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	○			

注1: 凝集体がない場合は一次粒子も二次粒子と表記。

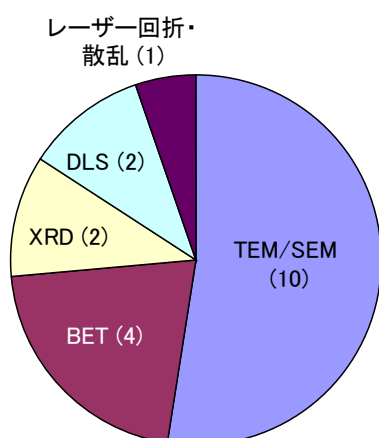
(産業技術総合研究所作成)

(3)我が国のナノ物質製造メーカーが使用している計測技術

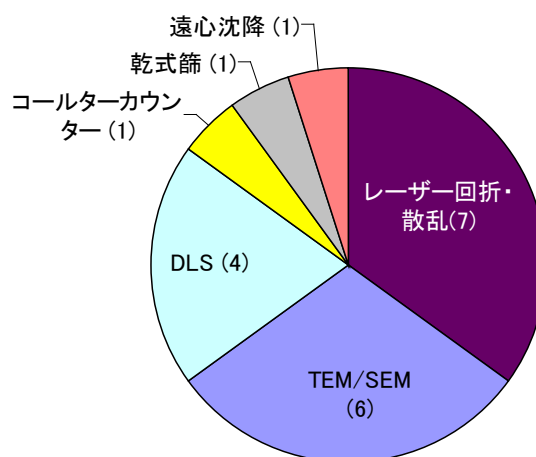
今後の検討の参考にするため、実際に企業で行なわれている生産管理、商取引に関連した分析方法・作業の実態を調査することとし、ナノ物質メーカー各社、業界団体等にアンケートを出した。その結果を、表 2 に示した。まとめは以下の通り。

- ① 平均粒子径測定では、TEM、SEM が多く用いられている。また、工程管理用に TEM、SEM 測定との相関をとった上で、BET 比表面積測定も多く用いられている。
- ② 粒子径分布測定では、TEM、SEM 以外では、ほとんどがレーザー回折・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。
しかしながら両散乱法は、試料の前処理の標準化が課題であり、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。
- ③ 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・維持費が高い、習得することが難しい、粒度分布を求めるには、試料サンプリングの代表性をどう確保するか、観察視野が狭く測定粒子数を増やさなければならないため労力を要する、等の問題点が指摘されている。

平均粒子径測定



粒子径分布測定



調査対象 15 社/機関、複数回答あり。(図中カッコ内数字は延べ回答数を表す)

表2 メーカーが使用している計測技術の現状

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本繰り返す)	・電子顕微鏡: 手間が掛かり過ぎ。ロット後と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): μm オーダーで信頼性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: 動的光散乱法・レーザー回折・散乱法	・SEM・TEM: サンプル個数と視野の選択。 ・動的光散乱法・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: 動的光散乱法	・SEM(1千万円): 習得難易度は中程度。 ・動的光散乱法(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・動的光散乱法・X線回折 ・粒子径分布: SEM・動的光散乱法	・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・動的光散乱法 ・粒子径分布: TEM・SEM・動的光散乱法	・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 μm 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較正しない限り、スケールは計算上のものであり、また定期的な較正ができない(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。	—	—

3. ナノ物質の計測法の提案

(1) ナノ物質の定義に対応可能な計測技術

(1-1) ナノ物質の定義について

ナノ物質の定義については、勧告やガイダンス、運用といった形で各国によってそのステイタスは異なるが、内容としては主として、1) サイズ、2) 集合体(凝集体、二次粒子)の扱い、3) 粒径分布、4) 比表面積、5) 人工的か否か について触れられているところである。

ナノ物質の計測を考えると、2) 集合体の扱い、3) 粒径分布の定義の部分が大きく影響することとなる。

(1-2) ナノ物質の定義に対応可能な計測技術の絞込み

ナノ物質の定義に対応可能な計測技術を以下のように絞り込んだ。

① 基本的な考え方

検討の対象は粒子状物質及び繊維状ナノ物質(CNT:カーボンナノチューブ)とする。

② 一次粒子及び二次粒子の測定に際し重要度が高い技術

ナノ物質のキャラクタリ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電子顕微鏡(TEM、SEM)など限られた計測法のみである。

TEM、SEMは一次粒子を1つずつ認識して、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、有用な技術である。

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、粒径分布は計測できない。また、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。ただし、BETは、以下に述べるような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活用することができる。

③ その他測定法における気中計測法と液中計測法の取り扱い

表1の「対象の状態」の項目にあるように、①、②で述べた以外の方法は、対象試料が気中にあるか、液中にあるかで分けられる。気中に分散している粒子を計測する気中計測法は、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、技術開発およびその手順の標準化がなければ計測データの信頼性を確保しがたいので、今回の検討対象からは除外し、比較的分散

が容易な液中測定法を検討の対象とする。2.(3)で示されたように、製品ナノ物質の計測に用いられているのはほとんど液中測定法である。

④計測対象のサイズ範囲

ナノ物質の定義が 100nm を境界値としているため、100nm 前後の粒径測定が課題となることから、表1から「適用サイズ範囲」の下限が数十 nm 以下、上限が 200nm 以上で、粒径分布も測定可能で、「平均粒径」の信頼性が良い(表1の信頼性の平均粒径の欄が◎)測定法を選び出すとともに、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。

以上の絞込みの上に、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。これにより、磁気勾配核磁気共鳴法(PFG-NMR)と FFF が除外される。この結果、検討対象技術は、動的光散乱(DLS)、レーザー回折・散乱(LD)、誘電泳動グレーティング(IG)、超遠心沈降法(AUC)の 4 方法に絞られる。以上、絞り込んだ測定法の詳細を表3に示す。

表3 絞り込んだナノ粒子径・粒径分布の計測方法

測定法	測定原理	測定物理量	適用サイズ範囲 (それぞれの等価径による)	測定可能粒子		粒径分布 (二次)	個数/重量 分布	組成			形状		空孔の有無		測定 難易度	維持費	装置価格 (万円)	国産 有無	特徴(・)及び課題(●)
				二次*1	一次*2			炭素系	金属系	酸化物系	球状*3	その他*4	無孔	多孔質					
透過型電子顕微鏡 (TEM)	電子線透過画像	幾何学径	0.05nm~	○	△	○	個数	△*5	○	○	実形状*6 (平面)	実形状*6 (平面)	○	○	熟練 必要	要	数千万 ~数億円	○	・イメージング技術。電子線は薄い試料を透過し、その間に試料と相互作用する。 ●観察視野が狭いため、代表的でしっかりした量的集団データを得るために計測粒子数を増やすのに手間・時間が掛かる。 ●複雑な形状は、どこを代表径とするか判断が難しい。面積法なら問題ない(例: CB)。 ●凝集粒子中の表面付近の一次粒子の測定は可能だが、内部に存在する一次粒子は測定が困難な場合がある。
走査型電子顕微鏡 (SEM)	電子線走査画像	幾何学径	1nm~	○	△	○	個数	△*5	○	○	実形状*6 (平面)	実形状*6 (平面)	○	○	同上	要	数百万 ~数億円	○	・イメージング技術。電子線はラスタースタートン中の粒子の表面を横切って走査する。 ●同上
BET比表面積計測 (BET)	ガス吸着量	表面積	1~500μm	×	平均 粒径	×	×	○	○	○	×	×	○	×	簡便	殆ど 不要	100~600	○	・有効表面積に相関する試料への窒素ガスの吸着を測定する。試料を乾燥させる場合には析出による誤差が生じる場合がある。 ●多孔質材料は、平均径が大幅に小さく計算される。 ●アスペクト比が(1より)大きくなると、最短軸方向の長さが計算できなくなる。
レーザー回折・散乱 (LD)	ミ-散乱	ミ-散乱 相当径	30nm*7~3mm	○	×	○	重量	○	○	○	×	×	○	○	簡便	殆ど 不要	1,000前後	○	・現在、最も良く使用されている粒度分布測定装置で、通常サブミクロン領域からmm程度の粒子径サイズの測定に用いられている。 ・測定原理は、粒子に光を照射した時、各粒子径により散乱される散乱光量とパターンが異なることを利用している。 ●分布はモデルを仮定した数値解析から求める。その手法は、計測機器メーカー間で必ずしも同一ではない。 ●散乱光強度は波長の逆数の4乗に比例すること、粒径が小さくなると散乱光が急激に減少ことから測定下限値は数十nmである。
動的光散乱 (DLS)	ブラウン運動の 揺らぎ	拡散係数 相当径	3nm~1μm	○	×	○	重量	○	○	○	×	×	○	○	簡便	殆ど 不要	700 ~800	○	・液体中に分散している微粒子にレーザー光を照射し、粒子のブラウン運動によって生じる散乱光の揺らぎを観測し、Stokes Einsteinの式より粒子径分布を求める手法で、簡便性からしばしば用いられる。 ●分布はモデルを仮定した数値解析から求める。その手法は、計測機器メーカー間で必ずしも同一ではない。 ●原理的に分布幅の広いサンプルは不得意で再現性や精度が良くない。特に大きな粒子やダストが混入していると、その影響を強く受ける。
誘電泳動グレーティング (IG)	回折格子(外力によって形成された周期的な濃度分布に由来)の消滅速度	拡散係数 相当径	1nm~200nm	○	×	○	重量	○	○	○	×	×	○	○	簡便	殆ど 不要	1,000~	○	・粒子から発する散乱光ではなく、粒子で構成される回折格子からの光信号を測定に用いるため、シングルナノ領域でも十分なS/N比が得られ、安定で再現性の良い測定が可能である。また、標準化されていない。 ・この測定原理は、微量の異物粒子が混入しても、測定すべきナノ粒子の情報を確実に捉える。 ●分布はモデルを仮定した数値解析から求める。現状では、国内計測メーカー1社が機器を製造している。 ●200nm以上の粒子の粒子が存在すると測定にかからない。
(超)遠心沈降法 (AUC)	沈降速度	ストークス 径	10nm~10mm	○	×	○	重量	○	○	○	×	×	○	○	簡便 (測定 時間は 若干必要)	殆ど 不要	2,000 ~3,000	×	・測定方法は、遠心力を利用し液体中のナノ粒子を沈降させ、沈降槽下方での濃度変化または全体の濃度分布を検知する。検知にはレーザー回折・散乱やX線透過が用いられる。沈降槽はディスク型のものが多い。 ・解析は流体力学理論に基づいて行われるため、標準物質などを必要としない測定法である。 ●粒子沈降に時間がかかるため、測定時間が長い。 ●かつては国産品が存在したが、現在は無い。 ●JISでは「液相遠心沈降法」とされている。

*1: 二次粒子(アグロメレート/アグリゲート)は、そのまま一つの粒子と見なされて計測される。
*2: 単独一次粒子及び二次粒子(アグロメレート/アグリゲート)を構成している一次粒子を計測対象とする。
*3: 球状、球状でなくてもアスペクト比が1に近いもの
*4: 棒状(例: アスベスト、ウイスキー)、繊維状(例: CNT)、連珠状(例: CB)
*5: CBやCNTは真空中で電子線を照射すると、(揮発性成分の蒸発により)形状が変化する可能性がある。
*6: 観察方向から見た各粒子の形状のこと
*7: 最近のあるメーカー説明書では、10nmとなっている。(JFEテクノリサーチ調べ)

注1) 平均粒径、粒径分布は、数基準から重量基準への換算、もしくはその逆は、形状を仮定した上で行うことができる。
注2) 粒子の特性としては、このほか、表面の硬さ(硬い(無機系)、柔らかい(有機・生物系))、電位などが挙げられるが、上記の表は有機系を除外している。

記号の意味	
○	可能
△	条件による
×	不可能

(1-3) ナノ物質ごとの適用技術

一次粒子粒径分布が測定可能な TEM、SEM と一次粒子の大きさの平均的な情報が得られる BET 測定及び(1-1)で絞り込んだ4つの計測技術が、いかにナノ物質ごとに適用されるかを示す。

① 酸化チタン、酸化亜鉛等の測定(無機系酸化物)

酸化チタン、酸化亜鉛等の粒径、粒径分布、形状測定に適用可能な技術を下表に示す。

全体像(○:測定可能(多少課題はあるが)、△:課題多い、×:不可能)

測定法	粒径		数基準 粒径分布		重量基準 粒径分布		形状	
	一次	二次	一次	二次	一次	二次	球状	その他
TEM	△*1	○	△*1	○	換算*2	換算*2	○	○
SEM	△*1	○	△*1	○	換算*2	換算*2	○	○
BET	平均値	×	×	×	×	×	×	×
LD	×	○	×	換算*2	×	○	×	×
DLS	×	○	×	換算*2	×	○	×	×
IG	×	○	×	換算*2	×	○	×	×
AUC	×	○	×	換算*2	×	○	×	×

一次粒子:単独の単一粒子

二次粒子:アグロメレート、アグリゲート

一次:全ての一次粒子が対象である(二次粒子中の一次粒子を含む)。

二次:二次粒子も一つの粒子として扱う。

*1:二次粒子中の一次粒子が全て測定できるとは限らない。

*2:換算(数⇔重量)は、数学的処理である。

<粒径測定(個別の粒子が対象)>

・一次粒子

電子顕微鏡(TEM、SEM)では、3.(2)(2-1)①に後述するように、課題はあるものの測定できる。測定対象の粒子群の一つの方向から見える形状が代表されて測定される。どこを粒子の大きさ(直径)とするかは、幾通りかの考え方がある。例えば、最長部分と最短部分の平均をとる、面積を測定し円形換算で直径を得る、等が考えられる。また、得られた電子顕微鏡像から、粒度分布を推計する解析ソフトウェアも開発されていて自動的に測定できる。

二次粒子(凝集体、凝結体)を構成する一次粒子の測定は、それが単独の一次粒子として確認できるものについてのみ、上記の方法で測定ができる。この場合、解析ソフトウェアには、工夫が必要である。

BET 比表面積計測(BET)は、試料全体の測定から得た比表面積から平均径を算

出する。球形粒子と仮定する場合が多い。

レーザー回折・散乱(LD)、動的光散乱(DLS)、誘電泳動グレーティング(IG)、(超)遠心沈降法(AUC)は、二次粒子も一つの粒子と見做してしまうため、全ての方法で一次粒子の測定ができない。

・二次粒子

電子顕微鏡(TEM、SEM)で測定できる。測定対象の二次粒子を含む粒子群の一つの方向から見える形状が代表されて測定される。どこを粒子の大きさ(直径)とするかは、幾通りかの考え方がある。例えば、最長部分と最短部分の平均をとる、面積を測定し円形換算で直径を得る、等が考えられる。

また、レーザー回折・散乱(LD)、動的光散乱(DLS)、誘電泳動グレーティング(IG)、(超)遠心沈降法(AUC)でも測定が可能である。これらの測定方法は、測定原理によって計測された情報を処理し、測定された物理量に対応した相当径による粒径分布を算出する過程が異なり、それぞれ特徴(長所・短所)がある。

LDは計測に使用するレーザーの波長(散乱光強度は波長の逆数の4乗に比例する、実用的な最短波長は400nm)の制限や粒径が小さくなると散乱光強度が急激に減少することから粒子径の測定下限が数十nm程度である。

DLSは粒径分布が広い試料の測定では粒径域により測定精度に差が生じやすい傾向がある。分布が狭い試料では比較的信頼できる。粗大粒子が存在すると測定の不確かさが増す。

IGはシングルナノ領域の測定の精度が良いが、測定径の上限が200nm程度である。

AUCは測定の信頼性が高いが、測定に長時間を要する。

<粒子数基準の粒径分布測定>

電子顕微鏡(TEM、SEM)で測定できる。

単独の一次粒子の場合は、粒径測定が上記の方法で可能であるため、粒径分布測定が可能である。

しかし、二次粒子が含まれている場合は、二次粒子を一つの粒子と見做すことが許されるならば一次粒子と同様の方法で測定が可能のため粒径分布測定は比較的容易であるが、全ての一次粒子の粒径分布を測定しなければならないならば、二次粒子を構成する全ての一次粒子を測定しなければならないため、特にアグリゲートの場合には、粒子境界の判断が必要であり、粒径分布測定は難しい。

なお、電子顕微鏡は一回で測定される視野が極めて狭いため、試料を代表する測定結果を得るためには、かなりの数の粒子の測定を行う必要がある。また、粒子のサンプリング法、分散法にも標準的な方法が求められる。

また、電子顕微鏡による測定は、測定技術そのものが熟練を要するため、経験の少ない測定者の測定結果は信頼性の面で不安がある。また、標準粒子がなく、サイズの絶対的な基準が存在しない。

一方、レーザー回折・散乱(LD)、動的光散乱(DLS)、誘電泳動グレーティング(IG)、(超)遠心沈降法(AUC)は、重量基準の粒径測定結果から、換算(単に、数学的な方法)によって粒子数基準の粒径分布を得ることは可能である。

<重量基準の粒径分布測定>

一次粒子の粒径分布測定については、電子顕微鏡(TEM、SEM)の測定から得た粒径分布の結果から、換算(単に、数学的な方法)によって可能である。

二次粒子も一つの粒子と見做しての粒径分布については、レーザー回折・散乱(LD)、動的光散乱(DLS)、誘電泳動グレーティング(IG)、(超)遠心沈降法(AUC)で測定可能である。これらの測定方法は、測定原理によって計測された情報を処理し、測定された物理量に対応した相当径による粒径分布を算出する過程が異なり、<粒径測定>の項で記述した特徴(長所・短所)は同じである。

<形状測定>

・球状

電子顕微鏡(TEM、SEM)で測定できる。測定対象の粒子群の一つの方向から見える形状が代表されて測定される。その他の方法は、形状を測定できない。

・針状

電子顕微鏡(TEM、SEM)で測定できる。測定対象の粒子群の一つの方向から見える形状が代表されて測定される。測定方向が異なるものが測定されている場合は、より正確な形状の測定結果となると考えられる。

その他の方法は、形状を測定しない。下図に酸化チタンの場合の一次粒子の大きさと形状、最終製品中での存在形態を示した。

酸化チタン製品構成と一次粒子の大きさと形状

ナノサイズ酸化チタン = 微粒子酸化チタン

10 ~ 15 nm 30 ~ 80 nm



サブミクロンサイズ酸化チタン = 顔料級酸化チタン

180nm 270nm 700nm 1000nm






外観はどちらも白い粉体である。

上記の写真は、TEM(透過型電子顕微鏡)を用いて撮影したものであり、実際の粒子の凝集状態を示すものではない。

最終製品中での存在形態について

▶ 可能性として

- ▶ 一次粒子(Crystal): 最も小さな基本ユニット

製品中での存在の可能性は非常に小さい
- ▶ アグリゲート(Aggregate): 化学結合のように非常に強力な力により強固に凝集した一次粒子の集合体

製品中での存在の可能性は小さい。
- ▶ アグロメレート(Agglomerate): Van Der Waals力のような比較的弱い力で凝集した粒子(通常はAggregate)の集合体

製品中での一般的な存在形態

出所: 日本酸化チタン工業会

②金属系(金、銀、鉄、白金等)ナノ粒子の測定

金属系ナノ粒子の粒径、粒径分布、形状測定に適用可能な技術を下表に示す。

全体像(○:測定可能(多少課題はあるが)、△:課題多い、×:不可能)

測定法	粒径		数基準 粒径分布		重量基準 粒径分布		形状	
	一次	二次	一次	二次	一次	二次	球状	その他
TEM	△*1	○	△*1	○	換算*2	換算*2	○	○
SEM	△*1	○	△*1	○	換算*2	換算*2	○	○
BET	平均値	×	×	×	×	×	×	×
LD	×	○	×	換算*2	×	○	×	×
DLS	×	○	×	換算*2	×	○	×	×
IG	×	○	×	換算*2	×	○	×	×
AUC	×	○	×	換算*2	×	○	×	×

一次粒子:単独の単一粒子

二次粒子:アグロメレート、アグリゲート

一次:全ての一次粒子が対象である(二次粒子中の一次粒子を含む)。

二次:二次粒子も一つの粒子として扱う。

*1:二次粒子中の一次粒子が全て測定できるとは限らない。

*2:換算(数⇔重量)は、数学的処理である。

<粒径測定(個別の粒子が対象)>

・一次粒子

電子顕微鏡(TEM、SEM)で測定できる。測定対象の粒子群の一つの方向から見える形状が代表されて測定される。どこを粒子の大きさ(直径)とするかは、幾通りかの考え方がある。例えば、最長部分と最短部分の平均をとる、面積を測定し円形換算で直径を得る、等が考えられる。

二次粒子(凝集体、凝結体)を構成する一次粒子の測定は、それが単独の一次粒子として確認できるものについてのみ、上記の方法で測定ができる。

BET 比表面積計測(BET)は、試料全体の測定から得た比表面積から平均径を算出する。

レーザー回折・散乱(LD)、動的光散乱(DLS)、誘電泳動グレーティング(IG)、(超)遠心沈降法(AUC)は、二次粒子も一つの粒子と見做してしまうため、全ての方法で一次粒子の測定ができない。

なお、金属系ナノ粒子の場合、製造方法から球状の単一粒子が大半であり、製品は分散剤等を用いて単一粒子として販売・使用される場合があり、上記のような制限はあまり問題にならないと考えられる。ただし、高温で製造される場合には、焼結したアグリゲートも存在する。

・二次粒子

電子顕微鏡(TEM、SEM)で測定できる。測定対象の二次粒子を含む粒子群の一つの方向から見える形状が代表されて測定される。どこを粒子の大きさ(直径)とするかは、幾通りかの考え方がある。例えば、最長部分と最短部分の平均をとる、面積を測定し円形換算で直径を得る、等が考えられるが、金属ナノ粒子の場合は、単一粒子は球状のものが多く、仮に二次粒子を形成しても、その形状は球状に近いものになると予想される。

また、レーザー回折・散乱(LD)、動的光散乱(DLS)、誘電泳動グレーティング(IG)、(超)遠心沈降法(AUC)でも測定が可能である。これらの測定方法は、測定原理によって計測された情報を処理し、測定された物理量に対応した相当径による粒径分布を算出する過程が異なり、それぞれ特徴(長所・短所)がある。

LDは計測に使用するレーザーの波長(散乱光強度は波長の逆数の4乗に比例する、実用的な最短波長は400nm)の制限や粒径が小さくなると散乱光強度が急激に減少することから粒子径の測定下限界が数十nm程度であり、

DLSは粒径分布が広い試料の測定では粒径域により測定精度に差が生じやすい傾向がある。分布が狭い試料では比較的信頼できる。粗大粒子が存在すると測定の不確かさが増す。

IGはシングルナノ領域の測定の精度が良いが、測定径の上限が200nm程度である。

AUCは測定の信頼性が高いが、測定に長時間を要する。

<粒子数基準の粒径分布測定>

電子顕微鏡(TEM、SEM)である程度測定できる。

単独の一次粒子の場合は、粒径測定が上記の方法で可能であるため、粒径分布測定が可能である。

しかし、二次粒子が含まれている場合は、二次粒子を一つの粒子と見做すことが許されるならば一次粒子と同様の方法で測定が可能のため粒径分布測定は可能であるが、全ての一次粒子の粒径分布を測定しなければならないならば、二次粒子を構成する全ての一次粒子を測定しなければならないため粒径分布測定は困難である。

なお、測定の視野の問題、測定技術の熟練度の問題は、①無機系酸化物で記した通りである。

一方、レーザー回折・散乱(LD)、動的光散乱(DLS)、誘電泳動グレーティング(IG)、(超)遠心沈降法(AUC)は、重量基準の粒径測定結果から、換算(単に、数学的な方法)によって可能である。

<重量基準の粒径分布測定>

一次粒子の粒径分布測定については、電子顕微鏡(TEM、SEM)の測定から得た粒径分布の結果から、換算(単に、数学的な方法)によって可能である。ただし、粒子数基準の粒径分布測定に記したように、二次粒子中の一次粒子が全て測定できない可能性が大きいという測定の限界性が問題点として残る。

二次粒子も一つの粒子と見做しての粒径分布については、レーザー回折・散乱(LD)、動的光散乱(DLS)、誘電泳動グレーティング(IG)、(超)遠心沈降法(AUC)で測定可能である。これらの測定方法は、測定原理によって計測された情報を処理し、測定された物理量に対応した相当径による粒径分布を算出する過程が異なり、<粒径測定>の項で記述した特徴(長所・短所)は同じである。

<形状測定>

・球状

電子顕微鏡(TEM、SEM)で測定できる。測定対象の粒子群の一つの方向から見える形状が代表されて測定される。

その他の方法は、形状を測定できない。

・金属系ナノ粒子は、球状の単一粒子が大半であるが、電子顕微鏡(TEM、SEM)は、その他の形状についても測定可能である。

下図に、銀ナノ粒子の例を示した。粒子は球状に近く、極めて均一な粒径である。

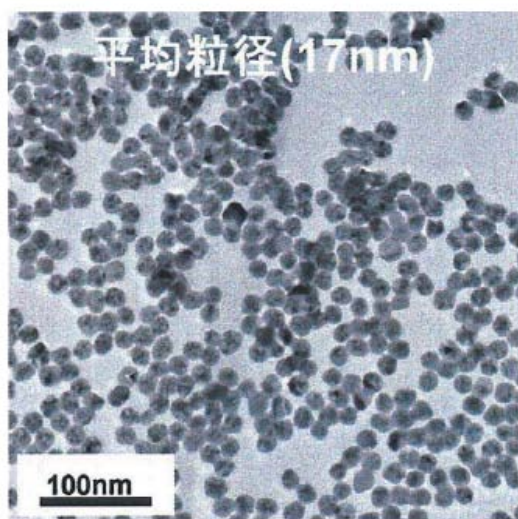


Fig. 1 ナノ銀粒子のTEM写真

出所: DIC Technical Review No.14 / 2008

③カーボンブラックの測定

カーボンブラックの粒径、粒径分布、形状測定に適用可能な技術を下表に示す。

全体像(○:測定可能(多少課題はあるが)、△:課題多い、×:不可能)

測定法	粒径		数基準 粒径分布		重量基準 粒径分布		形状	
	一次	二次	一次	二次	一次	二次	球状	その他
TEM	△*1	○	×*1	○	×	換算*2	○	○
SEM	△*1	○	×*1	○	×	換算*2	○	○
BET	平均値	×	×	×	×	×	×	×
LD	×	○	×	換算*2	×	△*3	×	×
DLS	×	○	×	換算*2	×	△*3	×	×
IG	×	○	×	換算*2	×	△*3	×	×
AUC	×	○	×	換算*2	×	△*3	×	×

一次粒子:単独の単一粒子

二次粒子:アグロメレート、アグリゲート

一次:全ての一次粒子が対象である(二次粒子中の一次粒子を含む)。

二次:二次粒子も一つの粒子として扱う。

* 網掛け部分:電顕は、真空中での電子線照射条件により、揮発成分が蒸発して形状が変化することがある。

* 1:二次粒子中の一次粒子が全て測定できるとは限らない。特に、製品の特徴として、ほとんどの一次粒子が融着しアグリゲート化しているため、測定できてもほんの僅かである。

* 2:換算(数⇄重量)は、数学的処理である。

* 3:複雑に一次粒子が融着したアグロメレートが製品であり、各相当径が算出されても、そのもつ意味(特に毒性学的意味)を解釈することが難しい。

<粒径測定(個別の粒子が対象)>

・一次粒子

製品中に一次粒子が単独で存在し、狭い測定視野内に捉えられれば、電子顕微鏡(TEM、SEM)で測定できる。測定対象の粒子群の一つの方向から見える形状が代表されて測定される。どこを粒子の大きさ(直径)とするかは、幾通りかの考え方があ。例えば、最長部分と最短部分の平均をとる、面積を測定し円形換算で直径を得る、等が考えられる。

しかし、カーボンブラックはその製法・製品仕様から、殆どの一次粒子は二次粒子(凝結体)として存在していると云われている。凝結体は、各一次粒子の一部分が溶解し、融着し合っているため、単独の一次粒子の痕跡は確認できるかもしれないが、単独の一次粒子そのものが確認できる確率は低いと考えられる。

なお、真空中での電子線照射条件により、揮発成分が蒸発して形状が変化することがある。

BET 比表面積計測(BET)は、試料全体の測定から得た比表面積から平均径を算出するが、一次粒子というよりも融着したアグロメレート(凝集体)の値を算出するかもしれない。

レーザー回折・散乱(LD)、動的光散乱(DLS)、誘電泳動グレーティング(IG)、(超)遠心沈降法(AUC)は、二次粒子も一つの粒子と見做してしまうため、全ての方法で一次粒子の測定ができない。

・二次粒子

電子顕微鏡(TEM、SEM)で測定できる。

ただし、カーボンブラック製品は一次粒子の凝結体であるが、用途ごとに凝結体の構造、形状等が異なり、球状に近いものから連珠状、枝分かれ状のものなどがある。どの部分を粒子の大きさ(直径)とするかについて意見が分かれるところであると考えられる。

なお、真空中での電子線照射条件により、揮発成分が蒸発して形状が変化することがある。

また、レーザー回折・散乱(LD)、動的光散乱(DLS)、誘電泳動グレーティング(IG)、(超)遠心沈降法(AUC)でも測定が可能である。これらの測定方法は、測定原理によって計測された情報を処理し、測定された物理量に対応した相当径による粒径分布を算出する過程が異なり、それぞれ特徴(長所・短所)がある。

LD は計測に使用するレーザーの波長(散乱光強度は波長の逆数の 4 乗に比例する、実用的な最短波長は 400nm)の制限や粒径が小さくなると散乱光強度が急激に減少することから粒子径の測定下限界が数十 nm 程度である。

DLS は粒径分布が広い試料の測定では粒径域により測定精度に差が生じやすい傾向がある。分布が狭い試料では比較的信頼できる。粗大粒子が存在すると測定の不確かさが増す。

IG はシングルナノ領域の測定の精度が良いが、測定径の上限が 200nm 程度である。

AUC は測定の信頼性が高いが、測定に長時間を要する。

ただし、カーボンブラック製品は一次粒子の凝結体であるが、用途ごとに凝結体の構造、形状等が異なり、球状に近いものから連珠状、枝分かれ状のものなどがあることから、算出された各相当径のもつ意味を解釈することが難しい。

<粒子数基準の粒径分布測定>

電子顕微鏡(TEM、SEM)での測定でも困難である。

カーボンブラックはその製法、製品仕様から、殆どの一次粒子は二次粒子(凝結体)として存在していると云われている。凝結体は、各一次粒子の一部分が溶融し、

融着し合っているため、単独の一次粒子の痕跡は確認できるかもしれないが、単独の一次粒子そのものが確認できる確率は低いと考えられ、一次粒子の粒径分布測定は困難である。

一方、レーザー回折・散乱(LD)、動的光散乱(DLS)、誘電泳動グレーティング(IG)、(超)遠心沈降法(AUC)は、重量基準の粒径測定結果から、換算(単に、数学的な方法)によって可能である。

<重量基準の粒径分布測定>

一次粒子の粒径分布測定は、上記の理由からどの方法でも困難である。

二次粒子も一つの粒子と見做しての粒径分布については、レーザー回折・散乱(LD)、動的光散乱(DLS)、誘電泳動グレーティング(IG)、(超)遠心沈降法(AUC)で測定可能である。これらの測定方法は、測定原理によって計測された情報を処理し、測定された物理量に対応した相当径による粒径分布を算出する過程が異なり、それぞれ特徴(長所・短所)があり、粒径測定と同じことが言える。

なお、カーボンブラックは上記のような複雑な二次粒子構造をもつため、各相当径への演算処理がどの程度の妥当性をもつものか検討が必要であると考えられる。また、算出された各相当径のもつ意味を解釈することが難しい。カーボンブラックメーカーでは、遠心沈降法を用いて測定しているようである。

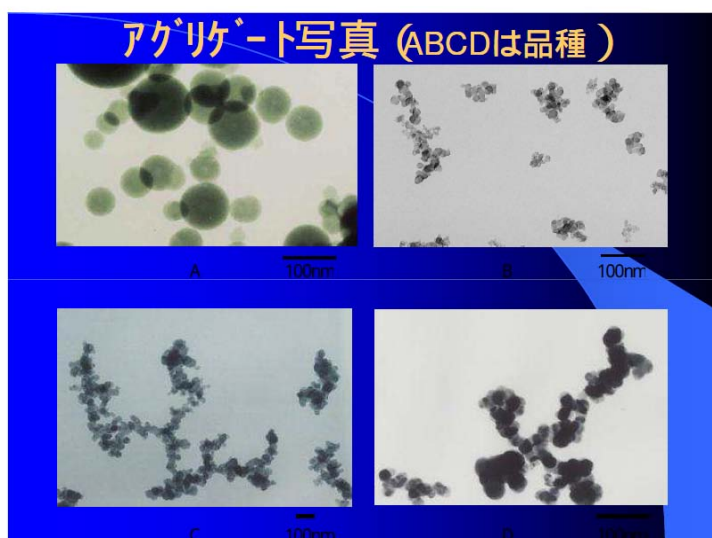
<形状測定>

・球状及びその他の形状

電子顕微鏡(TEM、SEM)で測定できる。

カーボンブラックはその製法、製品仕様から、殆どの一次粒子は二次粒子(凝結体)として存在していると云われている。凝結体は、各一次粒子の一部分が溶融し、融着し合った複雑な形態であり、写された粒子群に対する一方向からの形状が測定されることになる。

その他の方法は、形状を測定できない。



出所:カーボンブラック協会

④CNTの測定

CNTの粒径、粒径分布、形状測定に適用可能な技術を下表に示す。

全体像(○:測定可能(多少課題はあるが)、△:課題多い、×:不可能)

測定方法	粒径		数基準 粒径分布		重量基準 粒径分布		形状
	一次	二次	一次	二次	一次	二次	線維状
TEM	△*1	○	△*1	○	換算*2	換算*2	○
SEM	△*1	○	△*1	○	換算*2	換算*2	○
BET	平均値	×	×	×	×	×	×
LD	×	○	×	換算*2	×	△*3	×
DLS	×	○	×	換算*2	×	△*3	×
IG	×	○	×	換算*2	×	△*3	×
AUC	×	○	×	換算*2	×	△*3	×

一次粒子:単独の単一粒子

二次粒子:アグロメレート、アグリゲート

一次:全ての一次粒子が対象である(二次粒子中の一次粒子を含む)。

二次:二次粒子も一つの粒子として扱う。

* 網掛け部分:電顕は、真空中での電子線照射条件により、揮発成分が蒸発して形状が変化することがある。

* 1:二次粒子中の一次粒子が全て測定できるとは限らない。

* 2:換算(数⇄重量)は、数学的処理である。

* 3: CNT は、繊維状のものが複雑に絡まっており、各相当径が算出されても、そのもつ意味を解釈することが難しい。

<粒径測定(個別の粒子が対象)>

・一次粒子

CNT は一般に、バンドル(bundle)という複数個以上のチューブが束状に凝集した構造をとり、さらに、繊維が長い場合には、それらが絡み合って(tangled)いることが多い。大きさは μm 以上であることが多い。絡み合った場合、チューブの長さを測定することは非常に難しい。

一次粒子は、電子顕微鏡(TEM、SEM)で測定できる。測定対象の粒子群の一つの方向から見える形状が代表されて測定される。どこを粒子の大きさ(直径)とするかは、幾通りかの考え方がある。例えば、最長部分と最短部分の平均をとる、面積を測定し円形換算で直径を得る、等が考えられるが、CNT の場合は、特に繊維(管)径が問題とされるので、代表径は比較的容易に決めることができると考えられる。長さ方向は、短いものは比較的容易だが、長く成長して曲がっているものは難しくなると考えられる。

塊(二次粒子)を構成する CNT(一次粒子)の測定は、塊表面で確認できるものについては上記の方法で測定ができる。

なお、真空中での電子線照射条件により、揮発成分が蒸発して形状が変化することがある。

BET 比表面積計測(BET)は、試料全体の測定から得た比表面積から平均径を算出するが、球状粒子の平均径は繊維状のものに対してはなじまない。

レーザー回折・散乱(LD)、動的光散乱(DLS)、誘電泳動グレーティング(IG)、(超)遠心沈降法(AUC)は、二次粒子も一つの粒子と見做してしまうため、全ての方法で一次粒子の測定ができない。

・塊(二次粒子)

電子顕微鏡(TEM、SEM)で測定できる。測定対象の塊を含んだ CNT 群の一つの方向から見える形状が代表されて測定される。どこを粒子の大きさ(直径)とするかは、幾通りかの考え方がある。例えば、最長部分と最短部分の平均をとる、面積を測定し円形換算で直径を得る、等が考えられる。

なお、真空中での電子線照射条件により、揮発成分が蒸発して形状が変化することがある。

また、レーザー回折・散乱(LD)、動的光散乱(DLS)、誘電泳動グレーティング(IG)、(超)遠心沈降法(AUC)でも測定が可能である。これらの測定方法は、測定原理によって計測された情報を処理し、測定された物理量に対応した相当径による粒径分布を算出する過程が異なり、それぞれ特徴(長所・短所)がある。

LD は計測に使用するレーザーの波長(散乱光強度は波長の逆数の 4 乗に比例する、実用的な最短波長は 400nm)の制限や粒径が小さくなると散乱光強度が急激に減少することから粒子径の測定下限界が数十 nm 程度である。

DLS は粒径分布が広い試料の測定では粒径域により測定精度に差が生じやすい傾向がある。分布が狭い試料では比較的信頼できる。粗大粒子が存在すると測定の不確かさが増す。

IG はシングルナノ領域の測定の精度が良いが、測定径の上限が 200nm 程度である。

AUC は測定の信頼性が高いが、測定に長時間を要する。

なお、形状としては、絡み合っている塊、束状の塊などが挙げられ、算出された各相当径のもつ意味を解釈することが難しい。したがって、これらの方法が適用されることは少ない。

<粒子数基準の粒径分布測定>

電子顕微鏡(TEM、SEM)である程度測定できる。

単独の CNT については、粒径測定が上記の方法で可能であるため、粒径分布測

定が可能である。

しかし、塊が含まれている場合は、塊を一つの粒子と見做すことにすれば塊で測定が可能のため粒径分布測定は可能であるが、全ての CNT(一次粒子)の粒径分布を測定するのであれば、塊(二次粒子)を構成する全ての CNT(一次粒子)も測定しなければならないため、粒径分布測定は不可能である。

ただし、CNT の場合、製造方法・製造条件によって繊維径が決まり、その分布は製造装置内でのローカル条件の違いや製造条件の僅かなズレに起因するものでわずかしかないうであることから、CNT の測定本数が少なくとも全体の繊維(管)径分布を反映できていると云えるのではないかと考えられる。

なお、真空中での電子線照射条件により、揮発成分が蒸発して形状が変化することがある。また、測定の視野の問題、測定技術の熟練度の問題は、1. で記した通りである。

一方、レーザー回折・散乱(LD)、動的光散乱(DLS)、誘電泳動グレーティング(IG)、(超)遠心沈降法(AUC)は、重量基準の粒径測定結果から、換算(単に、数学的な方法)によって可能である。

<重量基準の粒径分布測定>

CNT(一次粒子)の粒径分布測定については、電子顕微鏡(TEM、SEM)の測定から得た粒径分布の結果から、換算(単に、数学的な方法)によって可能である。ただし、粒子数基準の粒径分布測定に記した塊中の CNT(一次粒子)が全て特定できない可能性が大きいという測定の限界性が問題点として残る。

塊も一つの粒子と見做しての粒径分布については、レーザー回折・散乱(LD)、動的光散乱(DLS)、誘電泳動グレーティング(IG)、(超)遠心沈降法(AUC)で測定可能である。これらの測定方法は、測定原理によって計測された情報を処理し、測定された物理量に対応した相当径による粒径分布を算出する過程が異なり、<粒径測定>の項で記述した特徴(長所・短所)は同じである。

なお、CNT は上記のような複雑な二次粒子構造をもつため、各相当径への演算処理がどの程度の妥当性をもつものか検討が必要であると考えられる。また、そのもつ意味を解釈することが難しい。

<形状測定>

・繊維状

電子顕微鏡(TEM、SEM)で測定できる。測定対象の CNT 粒子群の一つの方向から見える形状が代表されて測定される。測定方向が異なるものが測定され

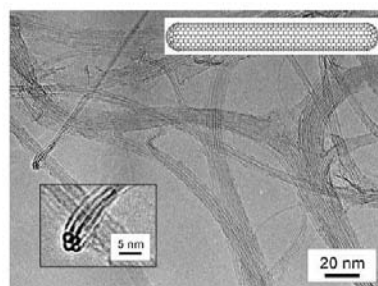


図2 単層カーボンナノチューブの透過型電子顕微鏡像(TEM像)

ている場合は、より正確な形状の測定結果となるものと考えられる。

写真出所：<http://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp/~maruyama/MHF/ChemistryEducation.pdf>

⑤ナノ合成樹脂(ポリスチレンラテックス粒子等)の測定

ナノ樹脂の粒径、粒径分布、形状測定に適用可能な技術を下表に示す。

全体像(○:測定可能(多少課題はあるが)、△:課題多い、×:不可能)

測定方法	粒径		数基準 粒径分布		重量基準 粒径分布		形状	
	一次	二次	一次	二次	一次	二次	球状	その他
TEM	△*1	○	△*1	○	換算*2	換算*2	○	○
SEM	△*1	○	△*1	○	換算*2	換算*2	○	○
BET	平均値	×	×	×	×	×	×	×
LD	×	○	×	換算*2	×	○	×	×
DLS	×	○	×	換算*2	×	○	×	×
IG	×	○	×	換算*2	×	○	×	×
AUC	×	○	×	換算*2	×	○	×	×

一次粒子:単独の単一粒子

二次粒子:アグロメレート、アグリゲート

一次:全ての一次粒子が対象である(二次粒子中の一次粒子を含む)。

二次:二次粒子も一つの粒子として扱う。

* 網掛け部分:電顕は、真空中での電子線照射条件により、揮発成分が蒸発して形状が変化することがある。

* 1:二次粒子中の一次粒子が全て測定できるとは限らない。

* 2:換算(数⇄重量)は、数学的処理である。

<粒径測定(個別の粒子が対象)>

・一次粒子

電子顕微鏡(TEM、SEM)で測定できる。測定対象の粒子群の一つの方向から見える形状が代表されて測定される。どこを粒子の大きさ(直径)とするかは、幾通りかの考え方がある。例えば、最長部分と最短部分の平均をとる、面積を測定し円形換算で直径を得る、等が考えられるが、ポリスチレンラテックス粒子のような場合はほぼ球状なためこのことはあまり問題とならないと考えられる。

二次粒子(凝集体、凝結体)を構成する一次粒子の測定は、それが単独の一次粒子として確認できるものについてのみ上記の方法で測定ができるが、ポリスチレンビーズのように製品に二次粒子を含まない場合はこのことは考える必要がない。

なお、真空中での電子線照射条件により、揮発成分が蒸発して形状が変化することがある。

BET 比表面積計測(BET)は、試料全体の測定から得た比表面積から平均径を算出する。

レーザー回折・散乱(LD)、動的光散乱(DLS)、誘電泳動グレーティング(IG)、(超)遠心沈降法(AUC)は、二次粒子も一つの粒子と見做してしまうため、全ての方法で

一次粒子の測定ができない。

・二次粒子

電子顕微鏡(TEM、SEM)で測定できる。測定対象の二次粒子を含む粒子群の一つの方向から見える形状が代表されて測定される。どこを粒子の大きさ(直径)とするかは、幾通りかの考え方がある。例えば、最長部分と最短部分の平均をとる、面積を測定し円形換算で直径を得る、等が考えられるが、ポリスチレンラテックス粒子のように製品に二次粒子を含まない場合はこの測定は考えられない。

なお、真空中での電子線照射条件により、揮発成分が蒸発して形状が変化することがある。

また、レーザー回折・散乱(LD)、動的光散乱(DLS)、誘電泳動グレーティング(IG)、(超)遠心沈降法(AUC)でも測定が可能である。これらの測定方法は、測定原理によって計測された情報を処理し、測定された物理量に対応した相当径による粒径分布を算出する過程が異なり、それぞれ特徴(長所・短所)がある。

LD は計測に使用するレーザーの波長(散乱光強度は波長の逆数の4乗に比例する、実用的な最短波長は400nm)の制限や粒径が小さくなると散乱光強度が急激に減少することから粒子径の測定下限界が数十nm程度である。

DLS は粒径分布が広い試料の測定では粒径域により測定精度に差が生じやすい傾向がある。分布が狭い試料では比較的信頼できる。粗大粒子が存在すると測定の不確かさが増す。

IG はシングルナノ領域の測定の精度が良いが、測定径の上限が200nm程度である。

AUC は測定の信頼性が高いが、測定に長時間を要する。

<粒子数基準の粒径分布測定>

電子顕微鏡(TEM、SEM)である程度測定できる。

単独の一次粒子の場合は、粒径測定が上記の方法で可能であるため、粒径分布測定が可能である。

しかし、二次粒子が含まれている場合は、二次粒子を一つの粒子と見做すことが許されるならば一次粒子と同様の方法で測定が可能のため粒径分布測定は可能であるが、全ての一次粒子の粒径分布を測定しなければならないならば、二次粒子を構成する全ての一次粒子を測定しなければならないため粒径分布測定は困難であるが、ポリスチレンラテックス粒子のように製品に二次粒子がない場合はこのことは考える必要がない。

なお、測定の視野の問題、測定技術の熟練度の問題は、1. で記した通りである。

一方、レーザー回折・散乱(LD)、動的光散乱(DLS)、誘電泳動グレーティング(IG)、

(超)遠心沈降法(AUC)は、重量基準の粒径測定結果から、換算(単に、数学的な方法)によって可能である。

<重量基準の粒径分布測定>

一次粒子の粒径分布測定については、電子顕微鏡(TEM、SEM)の測定から得た粒径分布の結果から、換算(単に、数学的な方法)によって可能である。ただし、粒子数基準の粒径分布測定に記した二次粒子中の一次粒子が全て特定できない可能性が大きいという測定の限界性が問題点として残るが、ポリスチレンビーズのように製品に二次粒子がない場合はこのことは考える必要がない。

(ポリスチレンビーズのような場合は製品に二次粒子がないが、)二次粒子も一つの粒子と見做しての粒径分布については、レーザー回折・散乱(LD)、動的光散乱(DLS)、誘電泳動グレーティング(IG)、(超)遠心沈降法(AUC)で測定可能である。これらの測定方法は、測定原理によって計測された情報を処理し、測定された物理量に対応した相当径による粒径分布を算出する過程が異なり、<粒径測定>の項で記述した特徴(長所・短所)は同じである。

<形状測定>

・球状(ポリスチレンラテックス粒子など)

電子顕微鏡(TEM、SEM)で測定できる。測定対象の粒群の一つの方向から見える形状が代表されて測定される。

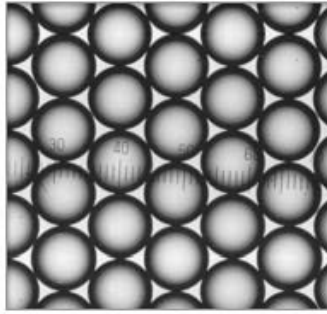
その他の方法は、形状を測定できない。

・針状

電子顕微鏡(TEM、SEM)で測定できる。測定対象の粒子群の一つの方向から見える形状が代表されて測定される。測定方向が異なるものが測定されている場合は、より正確な形状の測定結果となるものと考えられる。

その他の方法は、形状を測定できない。

下図にポリエチレンラテックス粒子の代表的な撮影像を示す。球形であること、粒径分布が均一であることから、粒径測定の標準粒子として用いられている例である。



Thermo Fisher Scientific 社の標準粒子。

アメリカ合衆国の国立標準技術研究所 (National Institute of Standards and Technology: NIST) と粒子径測定方法の共同開発を行い、NIST の標準として採用される。

出所: <http://www.moritex.co.jp/products/func/particle.php>

(2)計測における課題と定義対応の方向

(2-1)計測法にかかる現状認識

粒径分布を考慮したナノ物質の定義は、フランスとオーストラリアの定義は結局 EU の定義と同一に帰するので、他には米国の定義しかなく、米国の定義は測定法が指定されている。具体的には 1nm~100nm までのナノサイズの方法の把握を個数ベースで実施するか重量ベースで把握するのかの違いである。計測法には、実際の測定物理量が個数分布で得られる方法と測定物理量からの相当径の重量（又は体積）比率で得られる場合に分けられる。両者は数学的換算によって、変換される。

① 個数ベースで把握する計測法の現状と課題のまとめ

現状では、種々の粒子径測定方法があるが、一次粒子の粒径分布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。

一方、TEM、SEM 測定にも以下のような課題がある。

- ・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)。
- ・電子線による試料のダメージがある場合があり、粒径が変化する可能性がある。
- ・装置価格、維持費が高額で、計測には高度な技術習得が必要である。
- ・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)。
- ・一次粒子/二次粒子の判定に困難さがあり、科学的に合意された基準がないため、人為的測定では判定に任意性があり、さらに判断の揺れが生じてしまう可能性もある。また、ソフトウェアで自動計測する場合でも、ソフトウェア作成者の判断が入る。

従って、現状の TEM 測定結果に基づく定義該当性の判定には、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。

② 重量ベースで把握する計測法の現状と課題のまとめ

重量ベースの測定法は、短時間で粒径分布が得られる場合がほとんどであり、測定も容易で、装置について手順が決められている。3. (1)で示したように方法毎に、測定範囲、信頼性等において特徴がある。3. (1)、(1-3)で示したように、ナノ物質毎に最適な方法が選択される。ただし、一個の塊として挙動するものが観測されるため、一次粒子、二次粒子の区別が出来ない。したがって、二次粒子中の一次粒子まで測定することが要求される場合には対応できないことになる。これは測定方法の本質的な点であり、二次粒子を何らかの方法で一次粒子にまで、分解することが必要であるが、アグロメレートの場合には可能な場合があるが、アグリゲートの場合には現状では困難である。

(2-2) 個数ベースの定義(EUにおけるECのナノ定義勧告)への対応について

個数ベースの定義の一例であるECのナノ物質の定義については、実際の運用方法が現時点ではECから発表されていないことから、上記の課題を認識した上で引き続きECの状況をウォッチしていくことになる。

①で述べた状況は、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と考えられ、例えば、Cefic(欧州化学工業協会)は、2012年6月の時点で計測法について次のように述べている。

(Presentation at REACH Implementation Workshop XI - 18-19 June 2012 ; http://www.cefic.org/Documents/IndustrySupport/REACH%20Implementation/RIW_XI_June2012_Presentations/12_Nanomaterials_and_REACH-VGarny_Cefic.pdf)

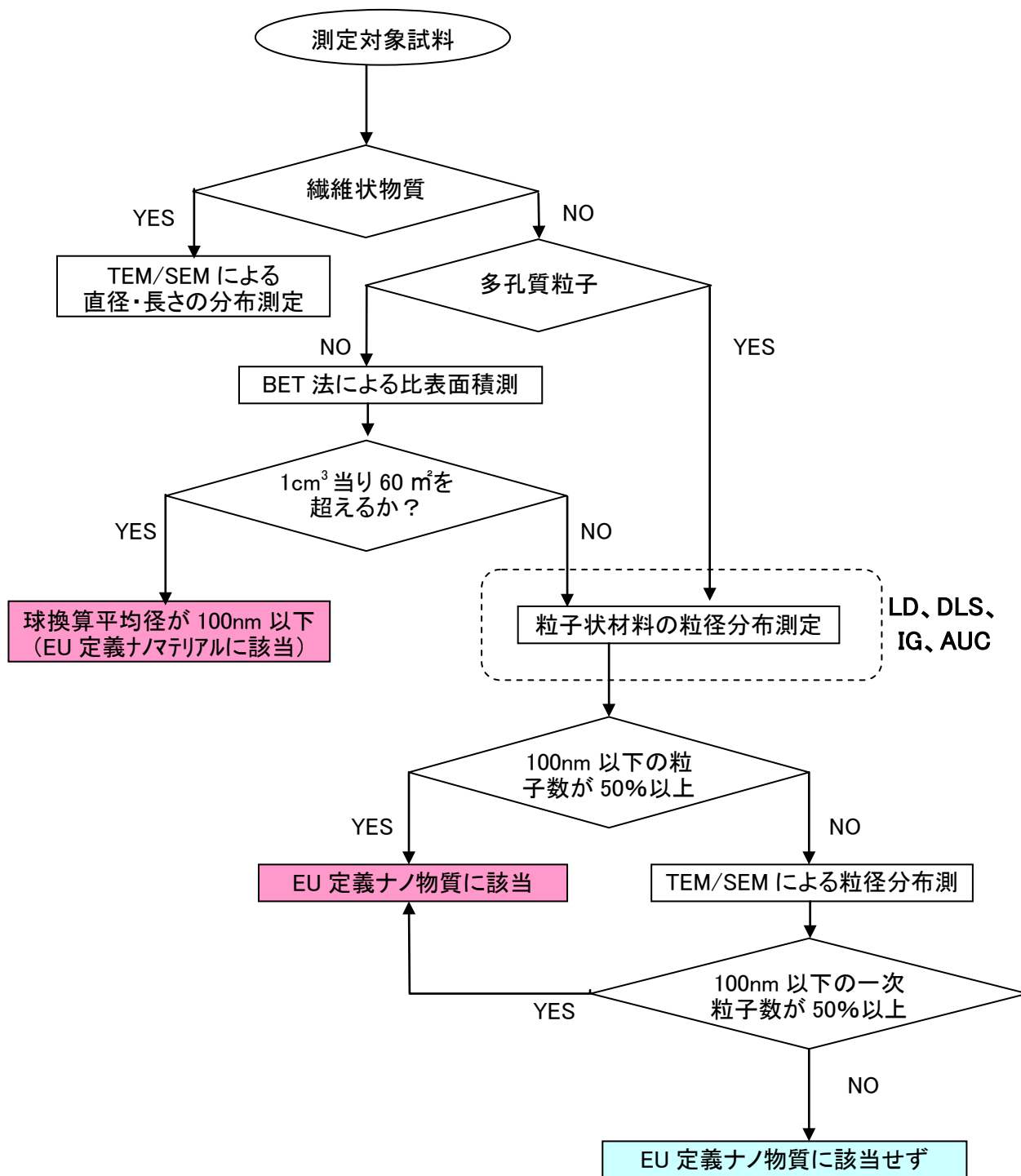
- ・現在 JRC が(ナノ定義の該当性を判定する)標準的な方法を開発中である。
- ・この目的に直接応える方法はなく、技術的な対応は挑戦的な課題である。
- ・ECHA は、ナノ物質とアグリゲート、アグロメレートのキャラクタリゼーションに対しては、“a matrix of analyses”を容認すると言明している。例えば、TEM/SEM、光散乱(動的、レーザー…)、他の専門技術(遠心沈降、蛍光X線…)の組み合わせで対応するなど。

また、オランダ国立公衆衛生・環境研究所(RIVM)は、この6月「ナノ物質の定義に関するEC勧告の解釈と影響」という報告書を出した。

(<http://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/601358001.pdf>) その中で、測定方法について、粒径分布を、ひいてはナノ物質に当てはまるかどうかを測定する多くの方法はアグロメレート/アグリゲート、単独粒子の区別が出来ず、現在それが唯一可能な電子顕微鏡法は不利な点もある、と述べている。さらに、粒径測定についてはECによるガイダンスが必要であり、例えば粒径測定はナノ粒子のタイプによって最適な方法が異なること事、少なくとも2種類の測定法を使用し、そのうち1つは電子顕微鏡によるものであるべきであること、アグリゲートの判定について基準を設

けるべきであるなどの指摘を行っている。

材料の製造者が、自社の製品が EC のナノ物質の EU 定義に該当するかどうかの判定に利用する測定フローシートとしては、以下のようなフローシートによって測定を進めること事が一案として考えられる。



測定対象の平均粒径が 100nm より相当小さく、凝集体がなく、分布が狭ければ、TEM、SEM 測定なしですむ場合が多いであろうが、平均粒径が 100nm 付近のもの、分布が広いもの、凝集体がある場合は、TEM、SEM 測定と、DLS、LD、AUC、IG との併用により、総合的に判断する必要がある。

(3) ナノ物質の計測法の提案

各国のナノ物質の定義には、前述のとおりナノサイズの粒子の個数割合を求めている場合と重量割合を求めているものがある。それぞれに計測方法が変わってくる。

ナノ物質に要求される計測項目として、一次粒径、二次粒径とその分布、比表面積が挙げられる。ナノサイズの粒子は凝集しやすく、粒径を測定する際には、個々の粒子に分散させなければならないが、アグロメレートは容易に分散する場合もあるが、アグリゲートの分散は非常に困難である。このことは上記の特性を測定する際、常に考慮しておかなければならない因子である。測定法は多数あり、それぞれ、特徴があるので測定したいナノ物質の特性に応じて最適な方法が選択されることになる。本 WG では、ナノ物質の定義が一次粒子の粒径について、100nm を境界値とするのがほとんどである現状を考慮しつつ、ナノ物質のメーカーとそれを使用するメーカーが、商取引、生産管理に使用できる計測方法を提案する。

①電子顕微鏡(TEM、SEM)

一次粒子の粒径を測定するには、電子顕微鏡(TEM、SEM)で、1つずつ幾何的な形状を測定するしか方法が無い。ただし、二次粒子を構成する一次粒子同士をどのように区別するかの判断は難しい場合がある。本法は、装置の操作はもとより、視野の取り方、試料のサンプリング、試料ステージ上での粒子の分散等に経験を要し、粒径分布を求めるには、多数の粒子を測定しなければならないため、長時間かかる。しかしながら、一次粒子と二次粒子を見分けながら測定するという、他の方法はできない特徴を持っているのでナノ物質の測定には必須の計測法である。

本法は、最初に個数分布が得られ、重量分布を求めるには、数学的処理による。

②BET 法による比表面積測定

BET 測定は、試料の全表面積を測定し、その値を試料が単一径の球によって構成されると仮定した場合の全表面積値と等置して球径を求める。この粒径は、一次粒子径の平均的な値を与える。以下に述べる電子顕微鏡(TEM、SEM)以外の方法が、一次粒子径を測定できないので、比較的容易に測定できる本法は、非常に重要な情報を提供する。

③粒径・粒径分布測定法

一般に粒径測定装置は粒径分布を測定値として出力しそれから平均値として粒

径を計算する。100nm 付近の平均粒子径を比較的精度よく測定できる方法として、動的光散乱法(DLS)、レーザー回折・散乱法(LD)、誘電泳動グレーティング法(IG)、(超)遠心沈降法(AUC)の 4 つに絞り込んだ。これらの測定方法は、測定原理によって計測された情報を処理し、測定された物理量に対応した相当径による粒径分布を算出する過程が異なり、それぞれ以下に述べる特徴(長所・短所)がある。ただし、これらの方法は全て、観測場において凝集している粒子は一個の粒子として測定する。従って、一次粒子二次粒子の区別なく測定されることに留意しなければならない。

又これらの方法は、実測値として、体積(重量)基準の粒径分布が得られ、個数分布は数学的処理による。

LD は計測に使用するレーザーの波長(散乱光強度は波長の逆数の 4 乗に比例する、実用的な最短波長は 400nm)の制限や粒径が小さくなると散乱光強度が急激に減少することから粒子径の測定下限が数十 nm 程度である。

DLS は粒径分布が広い試料の測定では粒径域により測定精度に差が生じやすい傾向がある。分布が狭い試料では比較的信頼できる。粗大粒子が存在すると測定の不確かさが増す。

IG はシングルナノ領域の測定の精度が良いが、測定径の上限が 200nm 程度である。

AUC は測定の信頼性が高いが、測定に長時間を要する。

これらの方法のどれを選ぶかは、粒子の最小径、最大径、粒子の物性等を考慮して選択することになる。

- ④実際には、これらの方法を組み合わせて使用することにより、実体的な平均粒径、粒度分布、凝集状態が明らかになり、定義に照らしてナノ物質であるかどうかの判断に使用できるデータが得られる。また、商取引、生産管理、研究開発などには、目的に応じて測定方法を選択することになる。

4. 今後の課題

WG活動以降に進めるべき取り組みとしては、以下が挙げられる。産官学が協力して推進することが望まれる。

①電子顕微鏡法の標準化支援

経済産業省基準認証政策課 24年度国際標準共同研究開発事業「ナノ材料の安全性評価基盤に関する国際標準化」研究において、「TEMを用いたナノ粒子径分布計測」が実施される。凝集したナノ粒子について試料調整方法、計測における標準材料、データ処理法などの標準的手法を策定するために、国内産業界の協力を得てラウンドロビンテストを行い、技量把握と課題抽出を行うことが計画されている。その結果を、ISO/TC229へ報告し、標準化を米国と連携して、進めていくことを目的としている。

②ナノ物質毎の分散法を含めた装置／測定法の標準化

3.(1)の(1-3)で述べたナノ物質ごとの計測技術を、分散法も含め、必要に応じ測定手順の標準化を進める。

③電子顕微鏡法に代わりうる簡易1次粒子粒径測定法(提案があれば)の開発支援

電子顕微鏡法に代わりうる簡易1次粒子粒径測定法が望まれるところである。もしそのような提案が出てくれば、開発・実用化のバックアップ体制を構築していく必要がある。

TEM を用いたナノ粒子径計測の標準化状況

2012 年 7 月 24 日

産業技術総合研究所 計測フロンティア研究部門 山本和弘

EU のナノ材料の定義をうけ、ナノ粒子径を個数基準で直接計測できる手法として TEM/SEM は有望な計測手法である。そこで本報告では特に TEM を用いたナノ粒子径の世界動向として 1) 日本国内の動向、2) ISO/TC229 における状況に関して報告する。

1) 日本国内における動向

METI 基準認証政策課より H24 年度国際標準共同研究開発事業「ナノ材料の安全性評価基盤に関する国際標準化」研究が公募され、本報告者を代表とする「TEM を用いたナノ粒子径分布計測」に関する提案が採択された。TEM を用いたナノ粒子径分布の計測では、凝集したナノ粒子について試料調整方法、計測における標準材料、データ処理法などの標準的手法を策定する必要がある。現在、国内産業界の協力を得てラウンドロビンテストを行い、技量把握と課題抽出を計画している。

2) ISO/TC229 における状況

2011 年 11 月の南アフリカ会議で「1次ナノ粒子径分布の TEM 計測」に関する Study Group の設置が決まり、日本からも Expert 登録(本報告者)された。2012 年 6 月の ISO/TC229 イタリア会議に置いて、SG リーダーの米国よりプロトコルの素案と金ナノ粒子を用いた米国内でのラウンドロビン試験(RRT)の結果が報告された。プロトコルの素案では Scope として TEM のみを対象とするか、SEM も含むかが議論されたが結論は持ち越しとなった。またプロトコルに取り上げるナノ材料に関しても多くの意見が寄せられた。米国内の RRT では試料に NIST SRM8012 標準(粒径 30nm 金粒子)を用いて、企業、国立研究機関、大学等 8 機関が参加して行われた。8 機関中 6 機関は中心径 30nm \pm 5% の範囲に計測結果があることが示された。米国ではシリカ、酸化チタン、カーボンブラックに関しても関連企業と連携して同様の評価をしていく計画とすることである。また VAMAS との連携により国際的な RRT が行われる予定である。

日本の対応として、上記 1) に記載した国内での RRT の結果を早急にまとめて次回 TC229 会議(2013 年 3 月予定)に報告し、日本のイニシアチブの確保することにより提案国(米国)とともに標準化を進める必要がある。