

## II ナノ粒子の粒径8

担当:加藤 晴久、中村 文子、衣笠 晋一 (産総研)

### 【共同分析の概要】

#### (1)目的

本共同研究では、例年通り、ナノ粒径計測の現状の課題と規制に係る世界動向に対して情報共有するとともに、各種計測法の相関や各種計測法の計測適用範囲の理解向上、実用的なナノ材料計測に現存する課題を共通認識化ならびに解決するための検討を行う予定である。2012年度から2016年度では、標準試料を使用した共同分析を実施し、公設試関係者の各種計測法の原理や測定限界等の基本的な技術ならびに知見共有を実施してきた。一方、2017年度より実材料計測特有の問題点の抽出とその解決を検討するフェーズに移行しており、昨年度は実試料における評価前試料前処理法の重要性に着目した実用的評価技術の検討を実施している。

そこで本年度は、昨年度に引き続き、実材料の測定技術に関する評価基盤構築に向けた共同分析を実施する。本年度は、特に昨年度の共同分析でナノ粒子の評価において重要な要素として明らかになった試料評価前処理を中心に検討する。具体的には昨年引き続き、ナノ顔料の中で流通量がTop 4にカウントされる炭酸カルシウムを検討試料とし、一次粒子径の違いによる材料分散性の違いと最適な分散剤の探索を実施する。すなわち、一次粒子径の異なる2種類の炭酸カルシウム原末と、昨年度の共同分析により優れた分散剤であると結論付けられた分散剤と国産炭酸カルシウムメーカーが一般的に使用する分散剤の2種類の分散剤を配布し、ナノ炭酸カルシウム分析において整合性の高い試料前処理法の確立を目指す。また、本事業で得られた成果は、可能ならば国際規格策定にフィードバックすることを想定している。

#### (2)背景

ナノマテリアルの安全性とその適正管理は世界における重要トピックとなっており、欧米ではナノ材料登録制度施行(2013-)のみならず、REACH・TSCA等の規制も順次開始している。一方で、ナノ粒子の粒径分析法には複数の計測法があるが、測定法の違いにより測定値が異なる等の各種課題が未だ解決されていない。今もEUではACE NANO PJにおいて、ナノ粒子の計測法に係る研究開発を推進しており、ISOでは関連する規格の開発が進行中の段階である。実際、ナノ材料計測は材質によっても、その取り扱いが異なるケースが散見され、計測法のみならず試料調製まで考慮した粒径の評価法を確立することが重要である。

本共同測定では、非球形且つ、ナノ材料流通量として上位4材料として挙げられるナノ炭酸カルシウムを対象とする。国産石灰石からの精製により生産される炭酸カルシウムは世界に流通する国産ナノ材料の中でも重要な素材・材料である一方、食品や塗料等の様々な領域で利用されており、本共同測定における実材料共通試料として今年度も選定した。

#### (3)分析項目

ナノ粒子の平均粒子径及び粒子径分布 (炭酸カルシウム)

#### (4)試料

粒 子 : 炭酸カルシウム粒子

試料種類 : 測定対象粒子は一次粒子径が100 nm以下の粒子をベースとして構成しており、一次粒子径が異なる2種類とする。

性 状 : 粒子は粉末形態として配付。

分散剤 : 分散剤(ソフタノール、ヘキサメタリン酸ナトリウム)を2種類配付。

個 数 : 粉末試料2種類と分散剤2種類の合計4種類(各試料について1瓶)。

(備考:試料が足りない場合は、下記問い合わせ先【加藤】までご連絡をお願い致します)

#### (5)保存方法

粉体試料は乾燥した所、分散剤は常温(20 °C前後)で保存を推奨(冷蔵・凍結厳禁! )。

(備考:冷蔵・凍結保存は分散剤の分散能に大きく影響を及ぼすため)

(6)試料の調製および取り扱いに関して

粉末試料: 下記の様に分散することを推奨する。

例:【炭酸カルシウム 0.5 mg/mL、分散媒 0.2 mg/mL】分散試料を10 mL調製の場合

- a. 調製用の容器(例えばガラスボトル)に粉末試料0.005 gを入れる。
- b. ピペッター等で容器に分散媒10 mLを加える。  
※分散媒は、分散剤等を適量溶解させた水を指す。  
※炭酸カルシウムの調製濃度により、分散剤濃度も変更する必要がある。
- c. 上記の調製試料を上下に軽く転倒混合し、粉末と分散媒を馴染ませる。
- d. 分散液が均質且つ最小粒径になるまで分散処理を行う。  
※DLS等で粒径が変化しなくなるまで分散することを推奨する。  
※分散方法は超音波分散法やホモジナイザー(高圧式・超音波・超高速、等)、ビーズミル分散法、などを指す。

(7)計測方法

- ①計測手法: レーザー回折光散乱や動的光散乱などの光散乱的手法、又はTEMやSEMなどの電子顕微鏡的手法。他の測定方法(たとえば遠心沈降法、原子間力顕微鏡、小角 X 線散乱等)も可。同一機関で複数の方が参加される場合、できるだけ異なった手法で測定されることを推奨します。
- ②報告値の数: 光散乱的手法では、測定回数を3回(調製ごとに1回とする)。  
電子顕微鏡的手法では500個以上の計測を推奨するが、測定個数を限定するものではない。とくに実試料系に関しては各自適切な個数を判断して評価することが望ましい。
- ③留意事項: (ア)電子顕微鏡では粒子径に応じた適切な倍率の選択が推奨(計測の不確かさを減らすため)。倍率によって、1ピクセルがどの程度のサイズに一致するか等で判断ができる。  
(イ)レーザー回折では、試料(炭酸カルシウム)の粒子屈折率を1.58-1.59に設定して、解析すること。

(8)報告値の表現

平均粒径と累積粒径分布をnm(ナノメートル)で報告する。有効数字を考慮したうえで報告値を提出する。

※顕微鏡法は個数基準での記載を推奨

: 今回の試料は非球形粒子のため、長軸径・短軸径・2軸平均径(JISH 7804 参照)の記載を必須とし、それ以外の粒子径(円相当径等)の記載は自由とする。

※レーザー回折法、遠心沈降法、小角X線散乱法は体積基準での記載を推奨

: 報告値は球相当径を必須とする。

※動的光散乱法は光強度基準での記載を推奨

: 報告値は球相当径を必須とする。

(9)報告方法

- ①報告シート: あらかじめ定められた電子ファイル(EXCEL)の報告書書式に数値を入れ、ファイル名を「機関番号報告者氏名\_ナノ粒子8」として、電子メールにて分析分科会事務局(bb\_kai-ml@aist.go.jp)に報告する。
- ②画像: SEM、又はTEMで測定した場合は、電子メールにて分析分科会事務局(bb\_kai-ml@aist.go.jp)に提出する。ファイルは、ti形式とする。画像中のスケールを後で付け加えず、画像作成時に生成してください。
- ③フローシート: 粉末試料の分散方法等を記述してください。(自由形式、WORDファイル)

(10)報告値の取扱い

- ①z-スコア: 参加者数が十分で統計的に妥当ならば、試料または測定法ごとにz-スコアを算出し、その結果をもとに参加者に認定証、又は参加証を発行致します。
- ②公表: 結果を分析分科会年会で発表します。また、結果の良し悪しによって、論文等に取りまとめ一般に公開することもあります。一般への公開に当たっては、必要に応じて参加者の同意を得ます。

【本件に関する問い合わせ】

国立研究開発法人産業技術総合研究所  
計量標準総合センター 物質計測標準研究部門 加藤 晴久  
TEL:029-861-4895 E-mail: h-kato@aist.go.jp