

研究開発項目①  
「工業ナノ粒子のキャラクタリゼーション手法の開発」  
タイトル「気中ナノ粒子の分散調製とキャラクタリゼーション」

実施体制

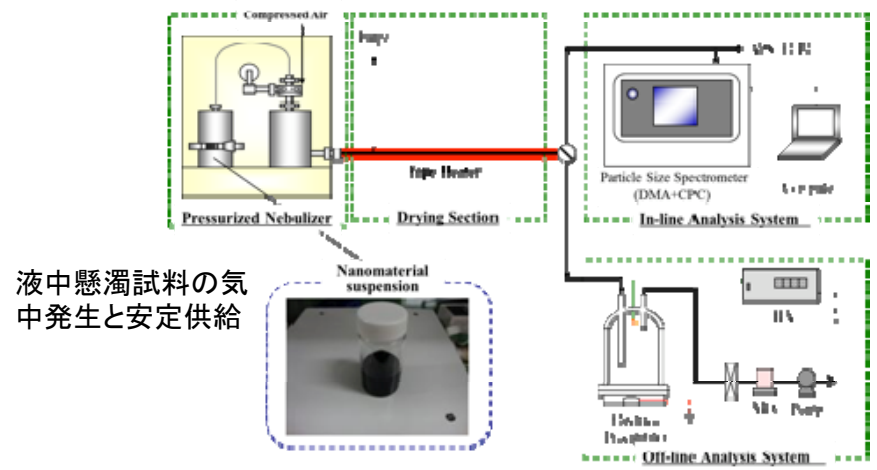
(独)産業技術総合研究所 計測標準研究部門  
同 先進製造プロセス研究部門  
国立大学法人広島大学 大学院  
国立大学法人金沢大学 大学院

# 紹介する項目

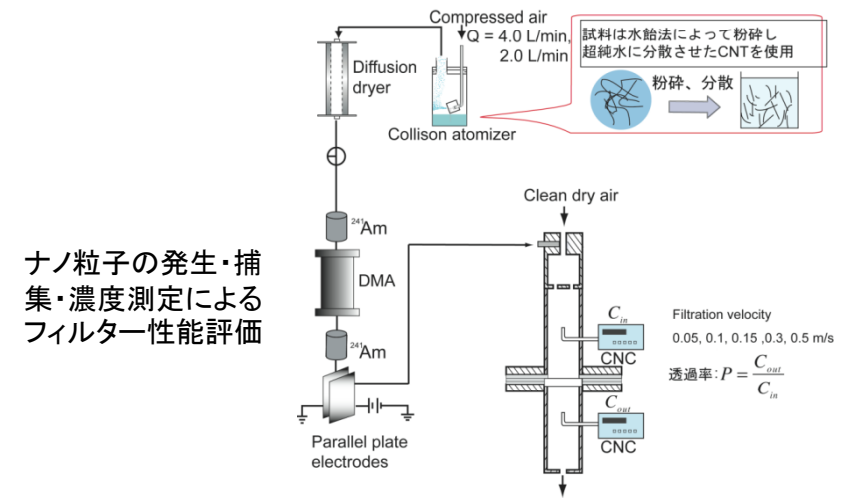
研究開発項目		実施機関	
①工業ナノ粒子のキャラクターゼーション手法の開発	(1)工業ナノ粒子の調製技術の開発	ア) 気中分散系調製技術開発	広島大学 大学院 工学研究院
		イ) 液中分散系調製技術開発	産総研-環境管理技術研究部門 産総研-ナノシステム研究部門 北海道大学 大学院 地球環境科学院
		ウ) 工業ナノ粒子のフィルタ捕集効率の評価手法の開発と評価	金沢大学 大学院自然科学研究科
	(2)媒体中における工業ナノ粒子のキャラクターゼーション手法の開発	ア) 気中粒子計測技術開発	産総研-計測標準研究部門 産総研-先進製造プロセス研究部門 金沢大学 大学院自然科学研究科
		イ) 液中粒子計測技術開発	産総研-計測標準研究部門
		ウ) 電子顕微鏡によるナノ粒子のキャラクターゼーション技術開発	産総研-計測フロンティア研究部門
		エ) 微量試料に対する化学分析技術開発とナノ粒子の体内分布の測定	産総研-環境管理技術研究部門
	②工業ナノ粒子の暴露評価手法の開発	(1) 排出シナリオの構築	産総研-安全科学研究部門
		(2) 環境中挙動モデルの構築	産総研-環境管理技術研究部門
		(3) 暴露評価技術の開発	産総研-安全科学研究部門
③工業ナノ粒子の有害性評価手法の開発	(1)工業ナノ粒子有害性評価試験の開発	ア) 吸入暴露試験法の開発と試験の実施	産業医科大学 産業生態科学研究所
		イ) 経皮暴露による皮膚形態学的影響の評価	鳥取大学医学部
		ウ) 生体影響プロファイルの作成・評価手法の開発	産総研-健康工学研究部門
		エ) ESRイメージング技術による生体内酸化還元能への影響評価手法の開発	産総研-計測フロンティア研究部門
		オ) ナノ粒子の全身影響の観点からの有害性影響評価法の開発	信州大学医学部
	(2) 吸入暴露試験装置の開発	広島大学 大学院工学研究院	
	(3) 有害性評価試験結果の外挿に関する研究	産総研-安全科学研究部門	
④工業ナノ粒子のリスク評価及び適正管理の考え方の構築	(1) 工業ナノ粒子の詳細リスク評価	産総研-安全科学研究部門	
	(2) ナノテクノロジーの社会的受容性に関する研究	産総研-安全科学研究部門	

# 気中ナノ粒子に関わる課題

## 1. 吸入暴露試験用試料の発生技術 確立 (①1-ア)

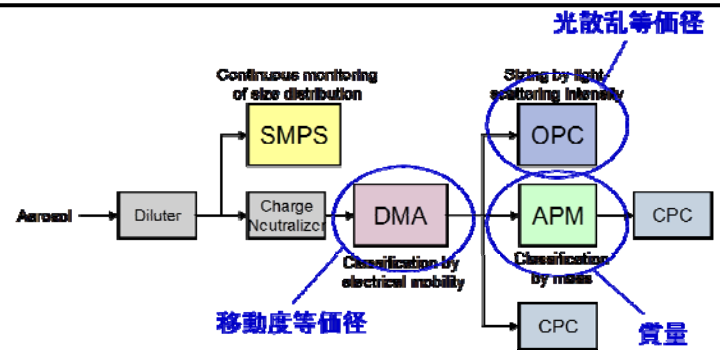
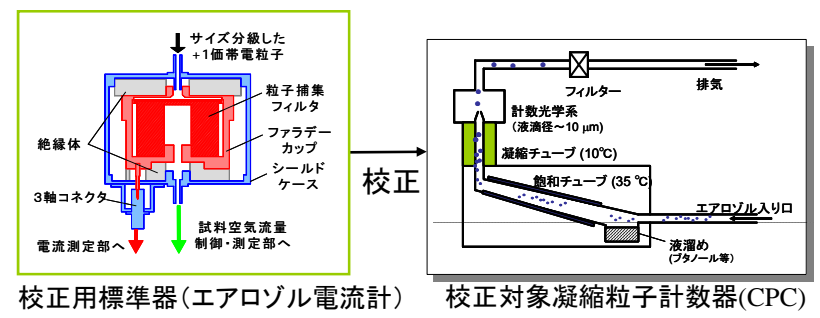


## 2. フィルター捕集効率の評価技術開発と評価 (①1-ウ)



## 3. 気中粒子の計測技術開発 (①2-ア)

a. 気中粒子計測の試験・校正技術確立      b. オンライン特性評価技術開発

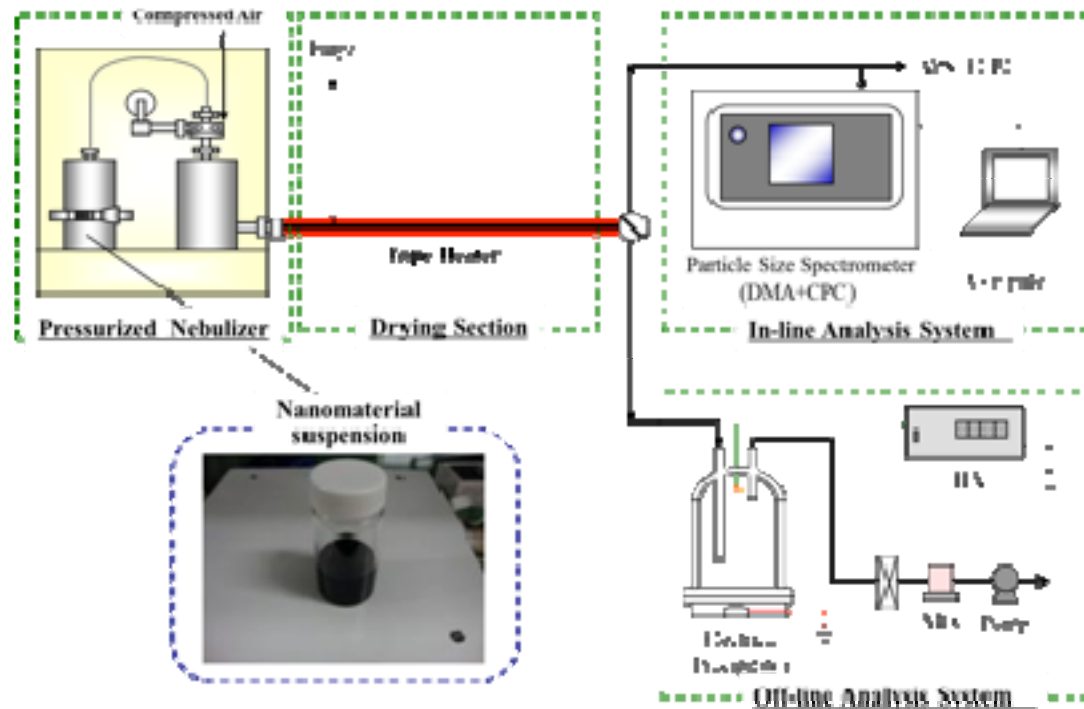


# 紹介する項目の目標達成状況

	研究開発項目	目標	達成度
1	(1-ア) 気中分散系調製技術開発	工業ナノ粒子の気相中への分散技術を開発し、暴露解析用データ取得試験、有害性評価試験等のための試料調製手順書を取りまとめて公開する。	○
2	(1-ウ) 工業ナノ粒子フィルタ捕集効率の評価手法の開発と評価	気相中工業ナノ粒子のフィルタ捕集効率を評価する手法等を開発する。	○
3	(2-ア) 気中粒子計測技術開発 a: 気中粒子計測の試験・校正技術開発	実用的な計測技術を用いて気相工業ナノ粒子の粒径、個数濃度、その他の特性を精度良く再現性をもって計測する技術を開発し、手順書を取りまとめて公開する。測定精度は、10 - 100 nmの工業ナノ粒子について、粒径10 %、個数濃度 20 %を目標とし、その他の特性については実用的かつ国際的水準に見合うこととする	○
	b: 気中オンライン特性評価技術開発	気相中工業ナノ粒子の材質や形質等を計測・特定する手法を開発する。	○

# 1. 吸入暴露試験用試料の発生技術確立(①1ーア)

公開

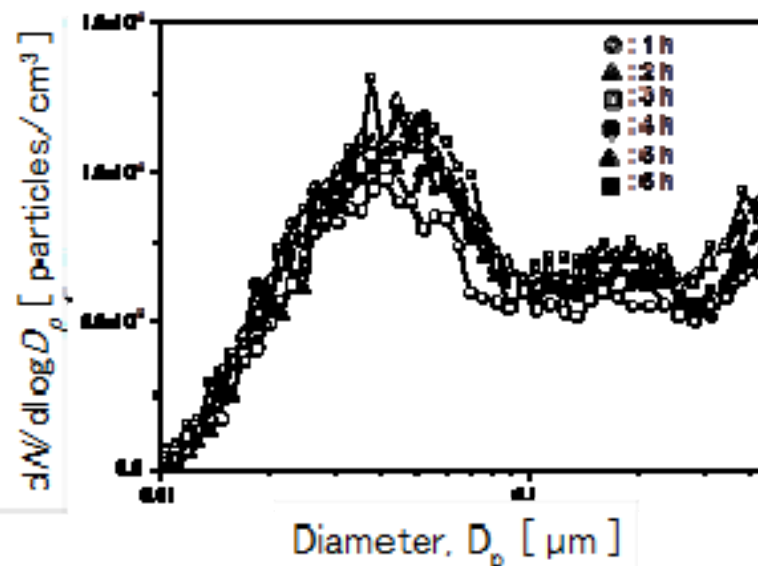
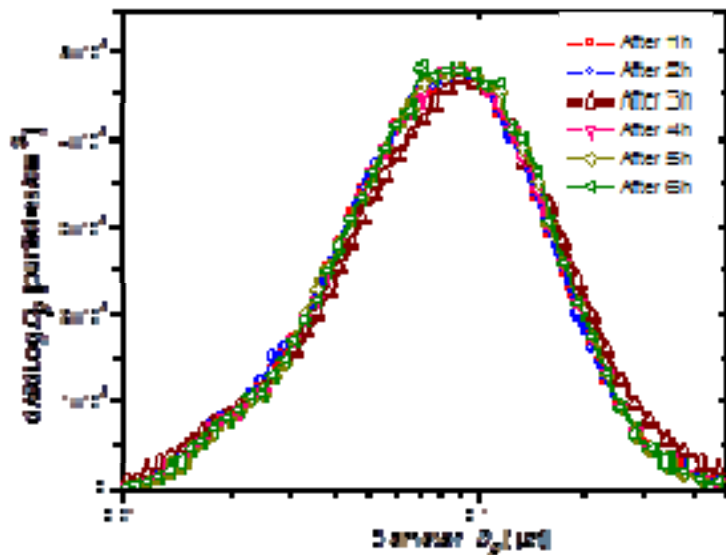
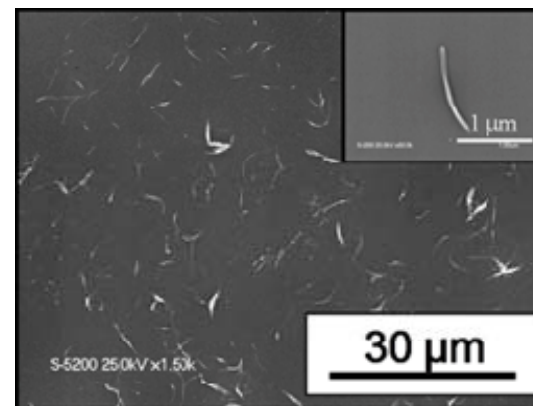
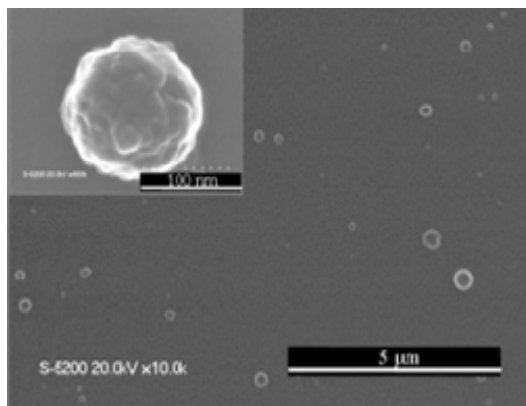


## ナノ材料の気中分散と発生エアロゾルの評価のための系

- ナノ材料分散液の噴霧乾燥による材料のエアロゾル化
- エアロゾル計測器を用いた、濃度、サイズのインライン計測
- 捕集粒子の顕微鏡観察による形態評価
- NiO、C<sub>60</sub>、MWCNT、SWCNT(2種)

# 発生エアロゾル粒子の形態とサイズ

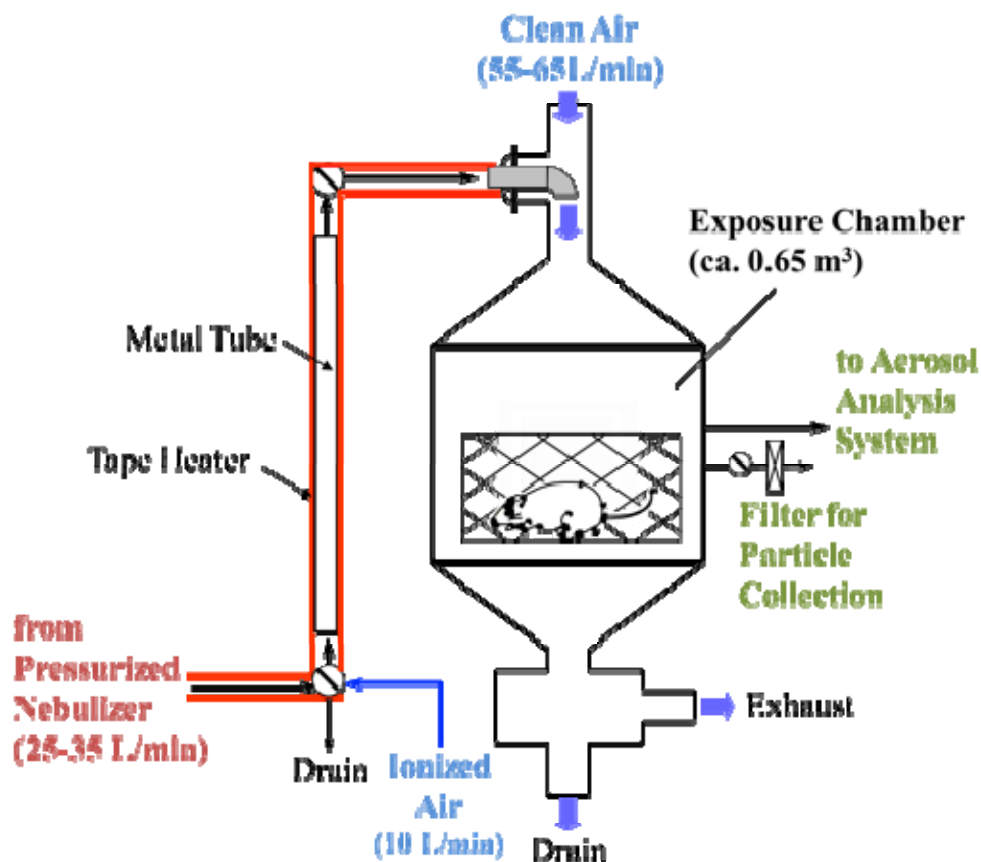
発生エアロゾル粒子のSEM写真  
(左:  $C_{60}$ 粒子、右: MWCNT粒子)



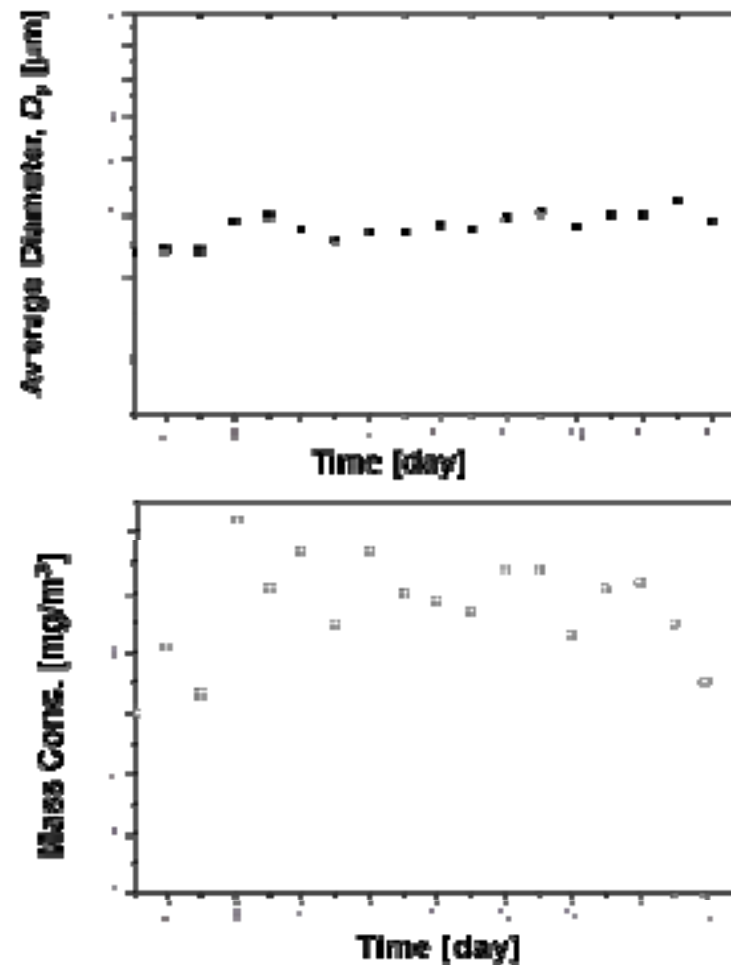
発生エアロゾル粒子の電気移動度径分布(左:  $C_{60}$ 粒子、右: MWCNT粒子)

分散液と噴霧乾燥の条件を最適化した結果、高い分散性と時間的な安定性が達成できた

# 試験動物用容器への供給



試験動物用容器へのエアロゾル粒子の供給系



容器内のエアロゾル粒子の粒径(上)と質量濃度(下)の経日変化( $C_{60}$ 粒子)

試験期間(4週間)にわたり、サイズ、濃度ともに安定に供給できた

# 1. 吸入暴露試験用試料の発生技術確立(①1ーア)

## ー 成果と意義

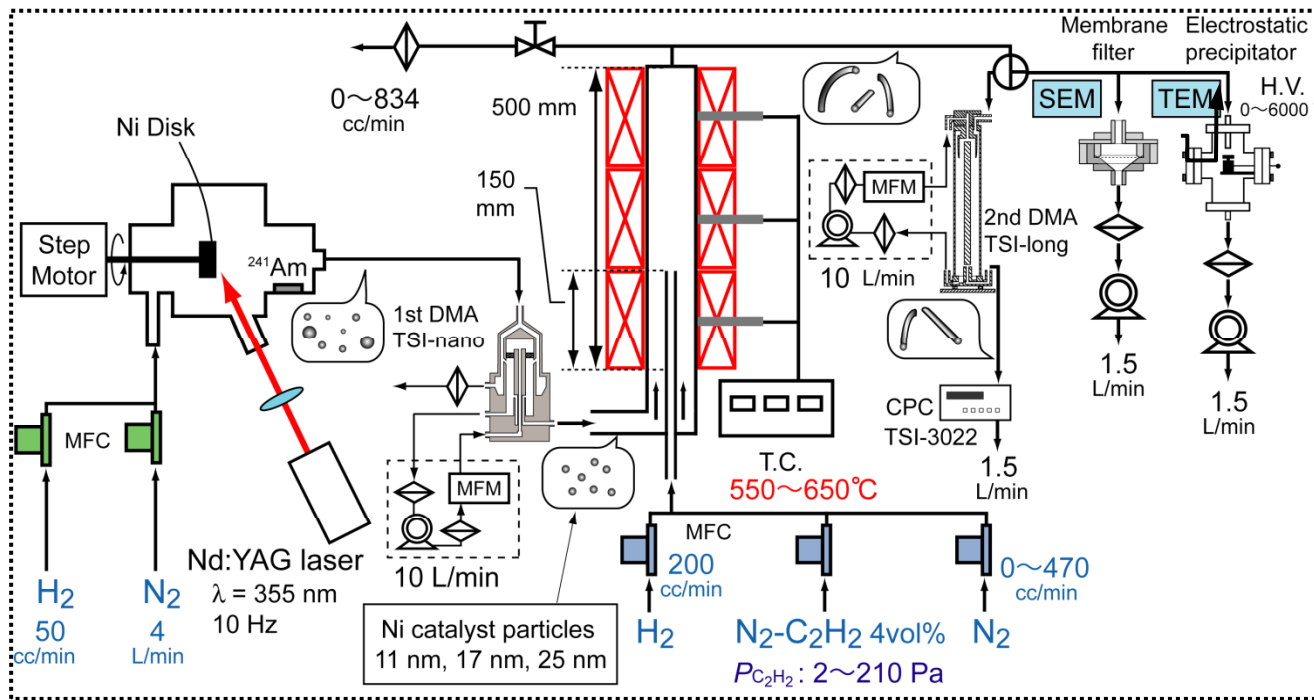
成 果	意 義
サイズ、濃度ともに安定な状態で、粒径分布・凝集状態等について良く特性評価された5種類の工業ナノ材料の吸入暴露試験用エアロゾルを4週間にわたって供給できた	<ul style="list-style-type: none"><li>■ 4週間の長期間にわたるエアロゾル試料の安定発生は世界初</li><li>■ 良く特性評価されたナノ粒子を試料とする吸入暴露試験を可能とした</li></ul>
気相分散試料の調整手順を手順書として作成し公開した	今後の同種の暴露試験の模範として利用されることが期待される



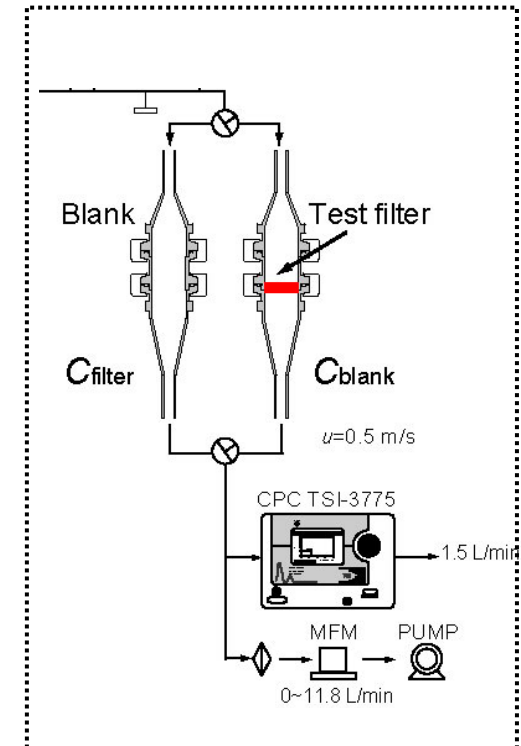
## 2. フィルタ捕集効率の評価技術開発(①1-ウ)

公開

### 開発したフィルタ捕集効率評価システムの例



MWCNTの気中連続合成系

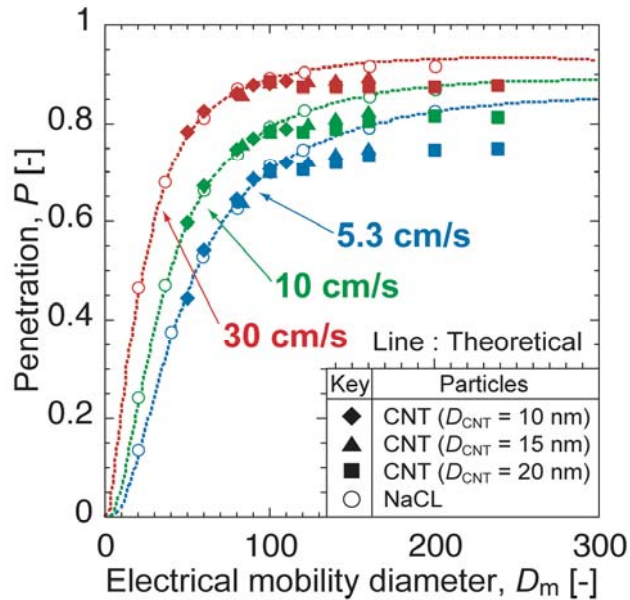


捕集効率評価系

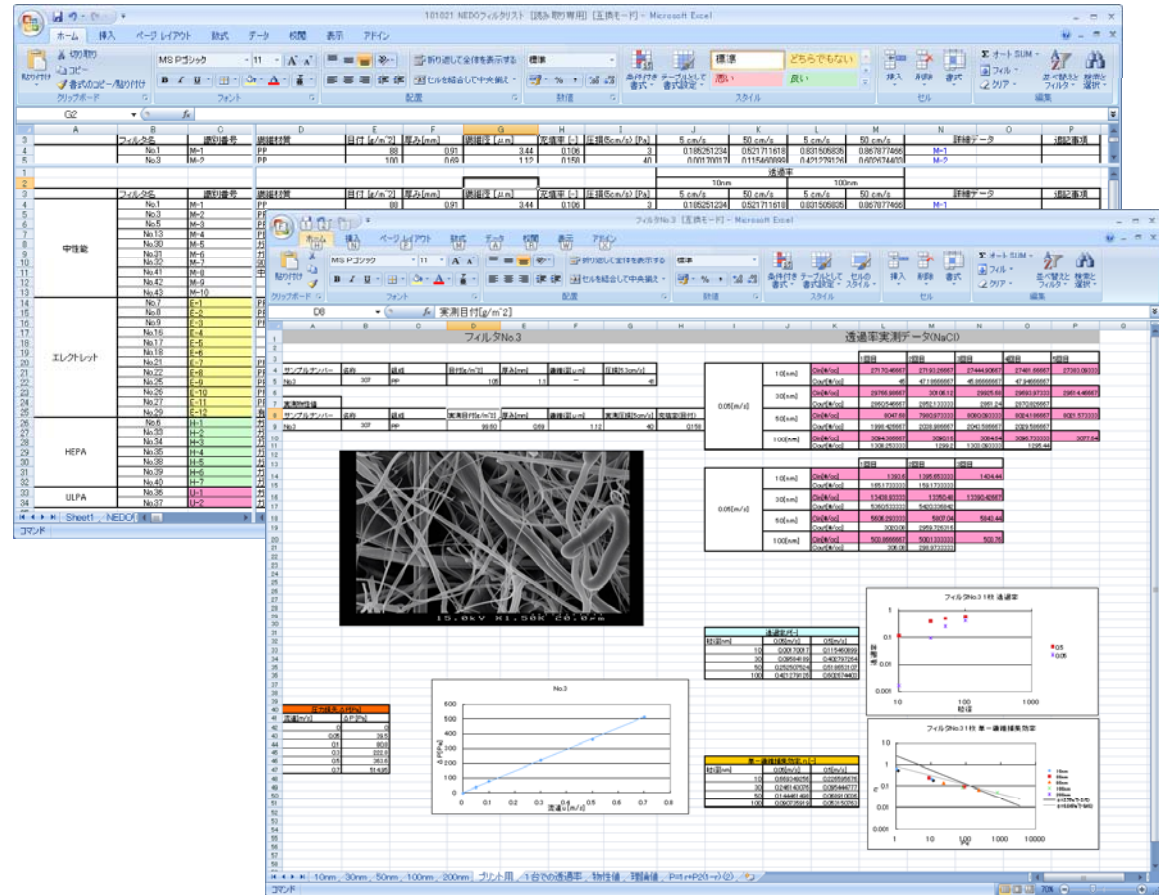
# フィルタ捕集効率評価結果

## ナノ粒子のフィルタメディアデータベース

### Wire screen filterのカーボンナノチューブ(気中合成)捕集効率



■ MWCNTは球形の食塩粒子よりも透過率が低い



- 中性能フィルタ 10種
- エレクトレットフィルタ 12種
- 高性能フィルタ 9種

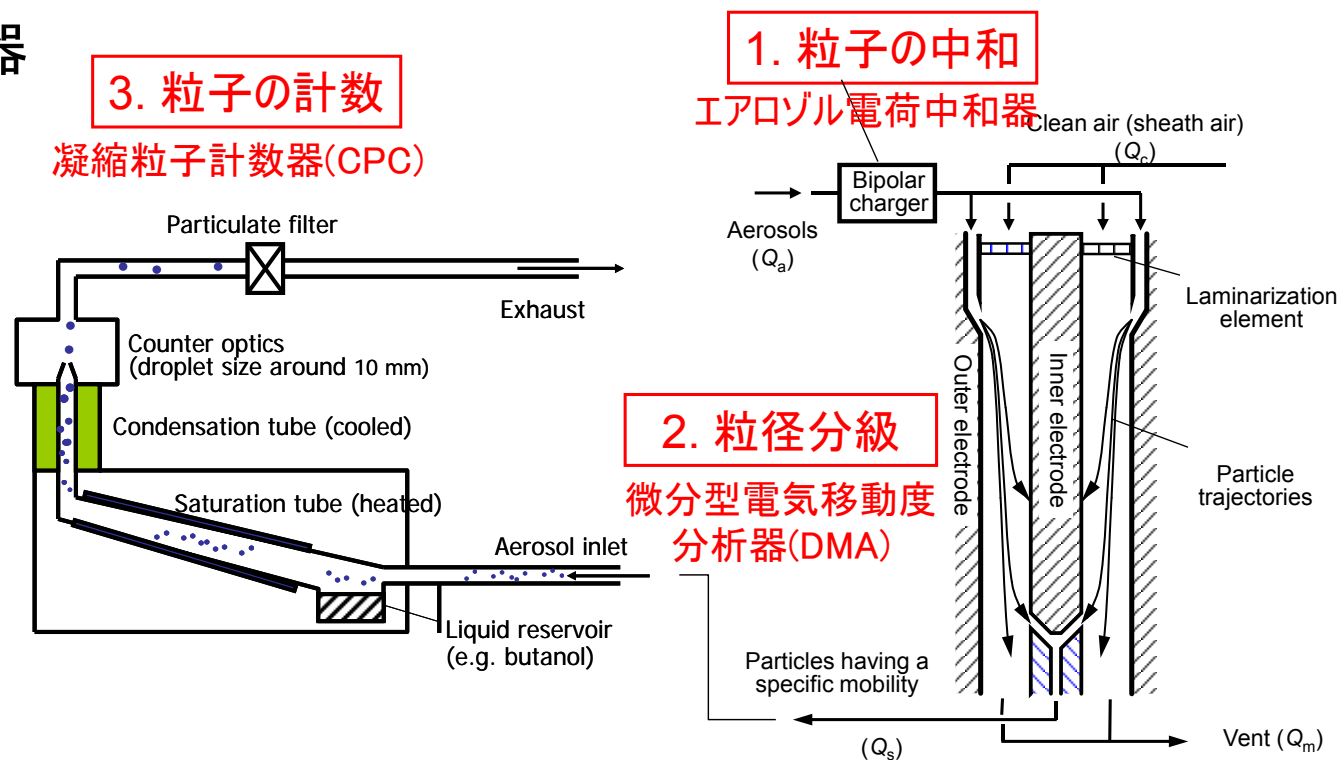
## 2. フィルタ捕集効率の評価技術開発(①1-ウ) — 成果と意義

成 果	意 義
CNT粒子を含む試験用ナノ粒子の発生、測定法を統合した工業ナノ粒子のフィルタ捕集効率評価システムを開発	<ul style="list-style-type: none"><li>■ ナノ粒子に対するフィルタ性能が確認された</li><li>■ ナノ粒子に対する捕集効率評価法の標準化</li><li>■ 気中合成した繊維状CNTの捕集効率評価は世界初</li></ul>
市販されている種々のエアフィルタ性能試験の実施、データベース化	フィルタの合理的な開発・利用の促進

### 3. 気中粒子の計測技術開発(①2-ア)

#### a. 気中粒子計測の試験・校正技術開発

代表的ナノ粒子計測器  
= 走査型移動度  
粒径分析器



#### 作成した手順書

1. 電気移動度分析器の校正、および電気移動度分析法による粒径相対測定
2. 凝縮式粒子計数器(CPC)の校正手順
3. エアロゾル電荷中和器の性能試験方法
4. エアロゾル粒子の質量および有効密度測定装置の試験・校正手順

# 気中ナノ粒子粒径分布測定の不確かさ解析

## 粒子数濃度測定の不確かさ(at 10<sup>3</sup> 個/cm<sup>3</sup>)

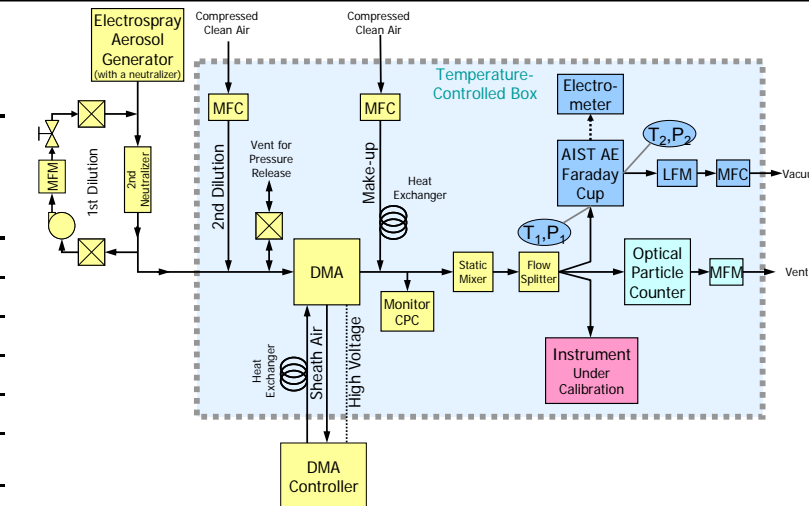
不確かさ成分 $x_i$		相対標準不確かさ $u(x_i)/x_i$	感度係数 $p_i$	$u(C)/C$ への寄与 $ p_i \cdot u(x_i)/x_i $	備考
一次標準器	電流	0.00224	1	0.00224	校正証明書
	平均帯電価数	0.00058	-1	0.00058	実測値から算出
	電気素量	2.50E-08	-1	0.00000	CODATA 推奨値
	流量	0.00169	-1	0.00169	校正証明書
	ファラデーカップ係数	0.00036	-1	0.00036	文献データ
分流での偏り		0	-1	0	統計的に無視できる
繰り返し測定の際のばらつき		0.00158	1	0.0158	10回繰り返し測定における平均の実験標準偏差
相対合成標準不確かさ		$u(C)/C$		0.0160	
相対拡張不確かさ (k=2)		$U/C = 2 u(C)/C$		0.0320	

約3.2%

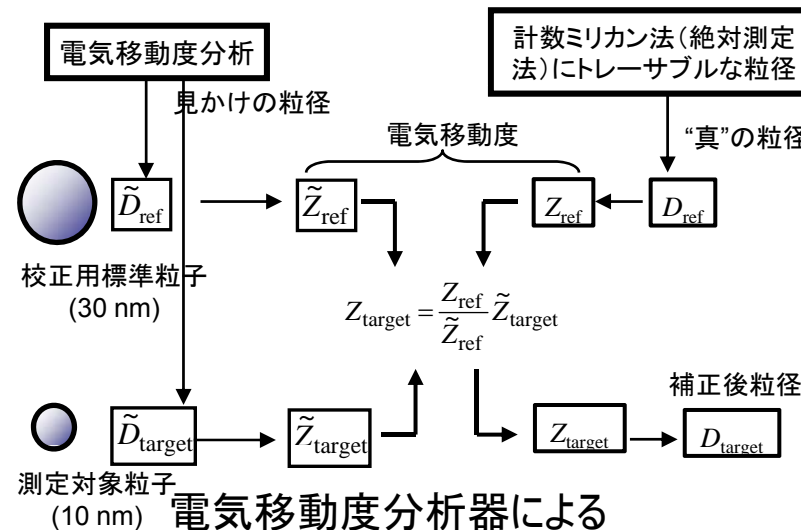
## 粒径測定の不確かさ (at 10 nm)

不確かさ成分	記号 $x_i$	相対標準不確かさ $u(x_i)/ x_i $	感度係数 $p_i$	$u(D_p)/D_p$ への寄与 $ p_i/x_i u(x_i)$
基準粒子(29 nm)粒径認証値	$D_{ps}$	0.0172	0.960	0.0165
電圧(at $D_{ps}$ )	$V_s$	0.0010	0.532	0.000532
電圧(at $D_p$ )	$V$	0.0010	0.532	0.000532
すべり補正パラメータ(at $D_{ps}$ )	$A_s$	0.020	0.449	0.00898
すべり補正パラメータ(at $D_p$ )	$A$	0.020	0.488	0.00977
相対合成標準不確かさ	$u(D_p)/D_p = [\sum\{p_i/x_i u(x_i)\}^2]^{1/2}$			0.0212
相対拡張不確かさ(k=2)	$U/D_p = 2 u(D_p)/D_p$			0.0424

約4.2%



エアロゾル電流計による凝縮粒子計数器(CPC)の校正系



電気移動度分析器による10 nm粒子の相対測定

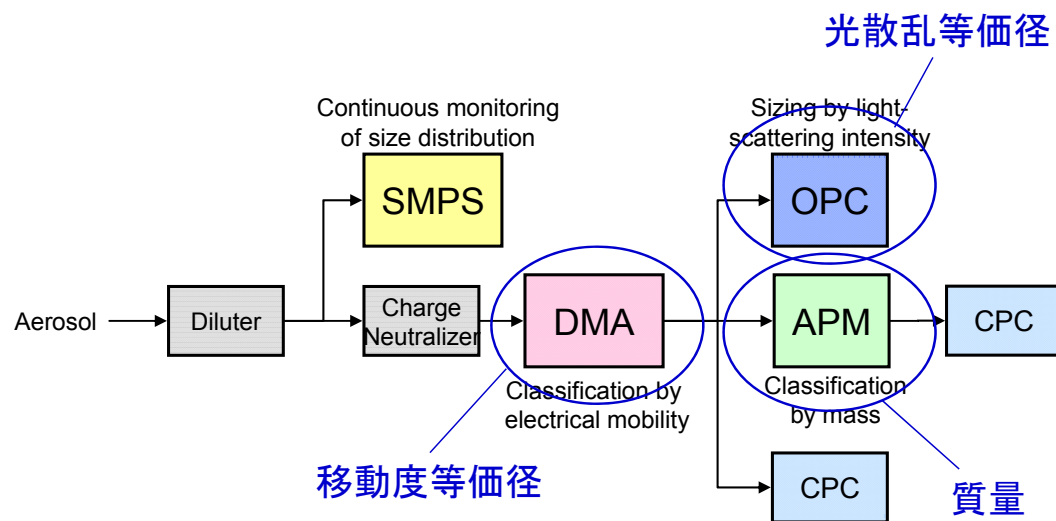
### 3. 気中粒子の計測技術開発(①2-ア)

#### b. 気中オンライン特性評価技術開発

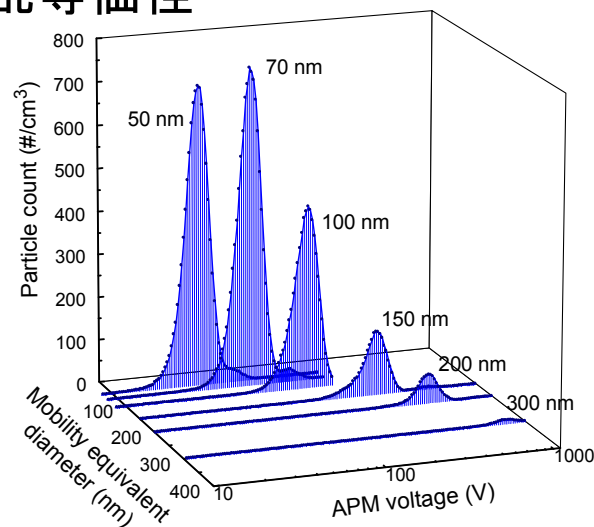
具体的目標：特定の粒子を、他の背景粒子から識別して検出する技術の開発

方法：粒子の多元特性の同時測定

- 微分型電気移動度分析器(DMA) ⇒ 移動度等価径
- エアロゾル粒子質量分析器(APM) ⇒ 質量
- 光散乱式粒子計数器(OPC) ⇒ 光散乱等価径



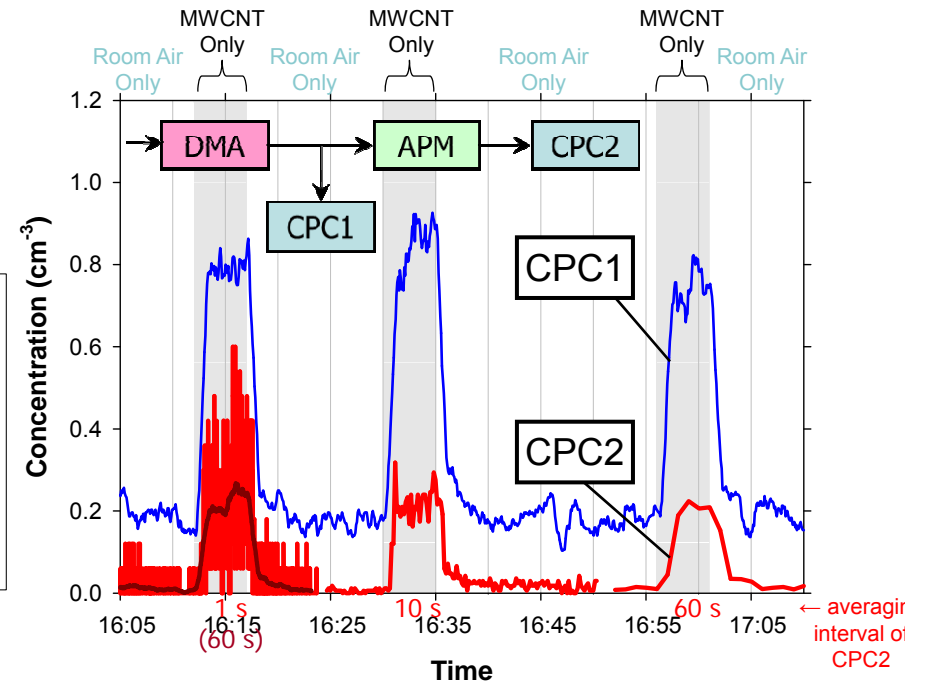
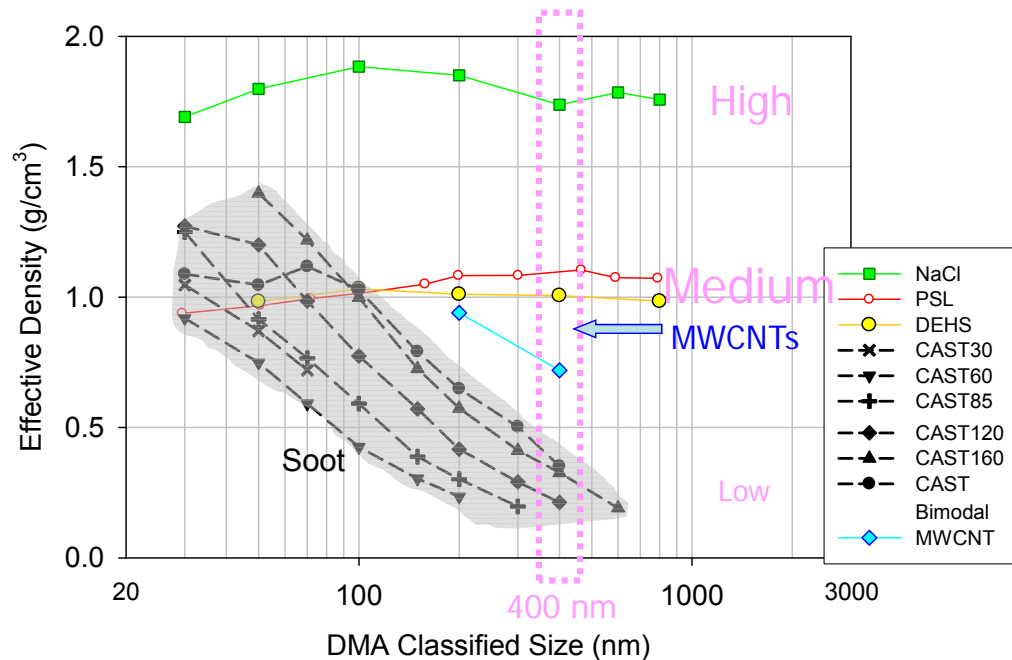
多元特性の同時測定系



粒径-質量同時スペクトルの例(NiO粒子)

# MWCNTに対する識別検出の実証実験

公開



## 代表的粒子の密度の粒径依存性

## MWCNTと室内背景粒子の識別計数実験

特定の粒径-質量の組合せに“分級窓”を設定することにより、特定の粒子にのみ感度の高い粒子検出が可能であることが実証できた

### 3. 気中粒子の計測技術開発(①2-ア) ー 成果と意義

成 果	意 義
<p>気中ナノ粒子測定の主要装置(DMA, CPC, APM, 電荷中和器)に対する試験・校正技術手順書を4件作成</p>	<p>信頼性の高い気中ナノ粒子測定の実現</p>
<p>特定の粒子に対して高い感度を有するオンライン粒子検出技術を開発</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ 気中粒子のオンライン識別検出技術の開発は世界初</li> <li>■ 工業ナノ粒子生産現場における粒子漏洩モニタリングなどへの適用による、ナノ粒子管理の高度化</li> </ul>



# 標準化／普及への取り組み

公開

ナノ粒子のフィルタ捕集効率	JIS B 9908-2011に記載
ナノ粒子のフィルタ捕集効率評価方法	ISO/TC142に提案予定
凝縮式粒子計数器(CPC)の校正手順	ISO 27891作成作業の中で提案中 (ISO/TC24)
電気移動度分析器の校正手順 エアロゾル電荷中和器の性能試験方法	ISO 15900の次期改訂時に提案予定 (ISO/TC24)
電気移動度分析器による粒径相対測定 手順	VAMAS <sup>*)</sup> 及びAPMP <sup>**)</sup> でのナノ粒子測定 国際比較へプロトコル導入を働きかけ

<sup>\*)</sup> Versailles Project on Advanced Materials and Standards

<sup>\*\*)</sup> Asia Pacific Metrology Programme