

標準物質協議会

会 報

1992・3

第 18 号

Japan Association of Standard Substances

標準物質とは

標準物質とは、測定器の校正、測定方法の評価、あるいは物質の値付けの標準として用いられる素材又は物質で、その一つ又はそれ以上の特性値がこれらの目的に使用されるのに十分な程度で確定されているものを言い、これを使用することによって、物理的、化学的、生物学的又は工学的量の測定又は付与された値が、異った2箇所間で共用することを可能とするものである。

英国国立化学研究所について

計量研究所 今井 秀孝

1. はじめに

セントラル・ロンドンから列車で西へ向い、約40分のテディントン駅から閑静な住宅街を歩いて約10分で国立化学研究所 (Laboratory of the Government Chemist, 略称 LGC) に着く。この敷地内には古くから国立物理研究所 (National Physical Laboratory: NPL) があり、鹿が生息するブッシー・パークに隣接し、さらにその隣は有名なハンプトンコートへと続いている。筆者は、昨年 (1991年) の5月に短時間ではあるが、LGCを訪問する機会を得たので、垣間見た感想を中心に紹介させて頂く。

2. 研究所の概要

この国立化学研究所は、1842年にタバコ法

に関連して設立され、150年近くの歴史を築いた後、1988年にロンドンの中央からこの地に移転してきたばかりのことである。近代的な素材とデザインを取り入れ、伝統的なレンガ壁がよく調和した建物は、採光にも工夫がなされて中は明るく、化学系の研究室らしく広いスペースを自由に組み替えられるようになっており、働きやすい環境が整えられている。

発足当初が法律がらみであった関係か、その後も薬事法などとも関係して、試験や検査に重点が置かれてきた傾向が見受けられる。現在の主な業務内容は、1) 分析試験及び国の計測システムの確認、2) 次世代につながる効果的な研究開発と工業界への情報伝達となっており、前者に関しては、1992年のヨーロッパ統合を目指した活動が急テンポで進められていると感じ

た。

現在の職員数は約 340 名で、そのうち研究者は約 270 名となっている。また、1991 年の研究費総額は約 32 億円である。組織的には、貿易産業省 (Department of Trade and Industry) に属し、NPL や NEL (国立工学研究所: National Engineering Laboratory) などと同列に位置づけられている。なお、イギリスの貿易産業省 (DTI) は、ここ数年来、日本の通商産業省との共同研究や情報交換に関して積極的な姿勢を取っており、LGC から代表団が通産本省との会合 (DTI-MITI Talks と呼んでいる) に参加したり、筑波の計量研究所、化学技術研究所、国立環境研究所などを何度か訪れている。

3. 研究の内容

さて、研究所の研究業務は、次の四つの部 (Divisions) と二つの部門 (Units) に分かれて実施されている。

- 法律・関税部：
関税に関する製品の試験、薬品等の法的試験
 - 品質分析・標準部：
分析試験の精度向上、標準物質
 - 食品・生物部：
食品、栄養価の試験、食品安全法関連、肥料、飼料
 - 環境保護部：
公害関連物質、タバコ、殺虫剤、殺菌剤、除草剤、水
 - 生物工学部門：
生物工学に関する技術開発と技術移転
 - センサ工学部門：
先進機能センサの開発とその技術振興
- これらの分類は、わが国の化学関係の研究

機関の機構分類とは若干異なるように感じるが、実社会に直結した生命の安全を前面に出した姿勢を窺うことができる。上記の部又は部門に所属する研究者の研究分野は、一般的な分類に従えば、次のように広い分野にわたっている。

- 1) 化学工業、2) 純粋化学、3) 化学工学、4) 計測、5) 物理、6) 品質保証、7) 化学標準

4. 標準物質に関する業務

LGC の標準物質に関する分野は幅が広く、極めて精力的に取り組んでいることが強く印象づけられた。具体的には、情報紹介、標準物質の認証・販売、COMAR Database への寄与と多岐にわたっている。研究所の姿勢は、国際的に認知された標準に基づいて、確認された方法論と CRM を扱うことであり、これが測定機関の信用と長期的なトレーサビリティの確保につながるとしている。

標準物質室 (Office of Reference Materials) が 20 年ほど前に設置されて、ここを中心に標準物質の認証と供給を実施しているが、その基本となる思想は正当な化学測定 (VAM: Validated Analytical Measurement) を実施することであることを強調している。

VAM では、その目標を達成するために次の諸項目を掲げて実務を行っている。

- 1) 確実性のある測定方法の採用
- 2) 信用性の向上と CRM (認証標準物質) の採用
- 3) 品質管理手法の適用
- 4) 試験所能力の認定制度 (Proficiency testing) への参加レベルの向上
- 5) 客観的な監査の導入

具体的には、信頼できる技術基盤の確保、品質保証の最適手段の実践、標準物質の供給と使

用の奨励、確実性のある分析・測定手法の開発及び国際的な相互協力の実施により、広く各国が共通認識のもとに標準物質の世界を充実させていこうとしている。このような観点から、まず、EC内12か国の分析化学連合(Analytical Chemistry in Europe)で指導的役割を果たしているとともに、1991年のISO/RE MCO (標準物質委員会)で新たに設置された機関認定の作業グループ(TG4: Accreditation)の主査もLGCの代表が担当することとなった。

このように活発な動きは、標準物質の供給にも現れており、昨年の暮までに表1に示す諸外国の機関からのものも含めて、表2のように分類される約700種を提供できる体制に仕上げていることから理解できる。この中には、わが国の国立環境研究所作製のものも含まれており、環境保護に力を入れていることが知れる。

標準物質を、認証標準物質として値づけするための手法としては、ISO/GUIDE35にも示されているように、(a)物理・化学の基本原理解に基づいた系統誤差のない測定方法の採用が可能な場合 [Definitive method: 確定法あるいは基準法と呼ばれている]、(b)複数の機関が同一あるいは異なる測定方法により測定して、その結果の信頼性が確保される場合 [Interlaboratory comparison: 共同実験法]、の二つが一般的に推奨されているが、LGCでは、このほかに(c)一つの機関が、複数の互いに独立な測定方法を採用してその一致を確認する場合 [Independent method: 独立法と呼ぶことにする]を取り上げている。図1は(a)~(c)の方法を比較して示したものである。

5. おわりに

テデントンのNPLは、これまでも何度か訪問したことがあるが、6年前の訪問時には何もなかった正門付近に新しいLGCの本館が建ち、今回そこを見ることができ、物理部門とはまた異なった標準供給への取り組みが精力的に進められていることを身をもって感じることができた。わが国においても、計量法並びに工業標準化の両面から標準物質に関する本格的取り組みが開始されたところであり、国際協力を意識しつつ国内の体制を盛り上げていく努力が必要であろう。イギリスとは、省庁間の協力を通して行政並びに技術の面で効果的なゴールを目指した施策を期待したい。

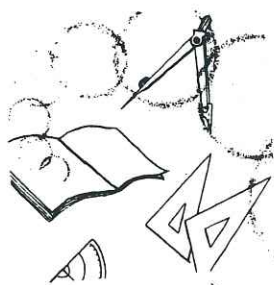
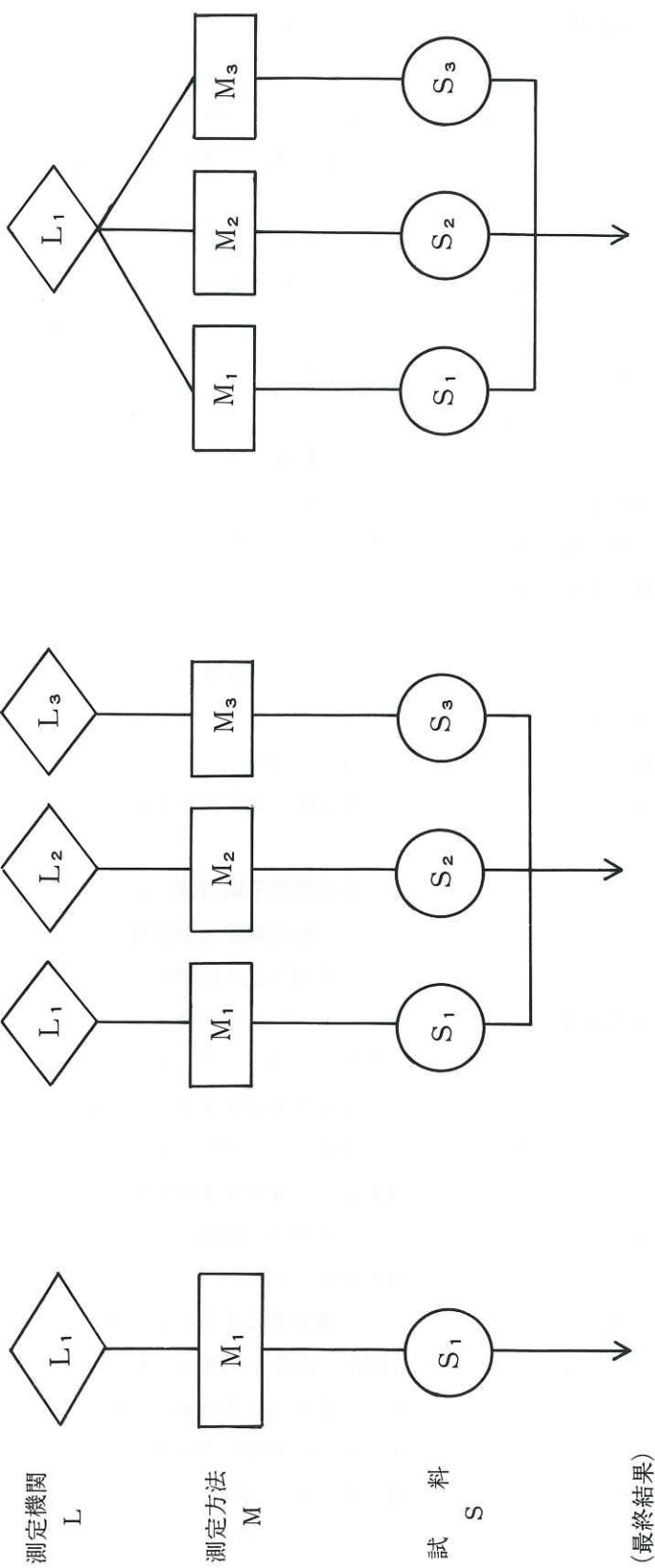


表1 標準物質の供給機関

略 称	研 究 所 反 名	国 名
LGC	Laboratory of the Government Chemist (国立化学研究所)	イギリス
BCR	Community Bureau of Reference (共同体標準局)	欧州共同体
NIST	National Institute of Standards and Technology (国立標準技術研究所)	アメリカ
LNE	Laboratoire National d'Essais (国立試験研究所)	フランス
NRC	National Research Council, Canada (国立研究会議研究所)	カナダ
NRCCRM	National Research Centre for Certified Reference Materials (国家標準物質研究中心)	中 国
NIES	National Institute for Environmental Studies (国立環境研究所)	日 本
AOCS	The American Oil Chemists' Society (米国石油化学者協会)	アメリカ

表2 認証標準物質の分類 (LGCカタログより)

大 分 類	内 容
・ 農学的分析	化学肥料、殺虫剤
・ 化学標準	一次標準、二次標準、実用標準、クロマトグラフ用標準
・ 臨床分析	
・ 環境分析	灰、粒子、石炭、コークス、石油、PAH、PCB、植物、沈澱物 土、水
・ 食品分析	穀物、肉、牛乳、油、脂肪、野菜
・ ガラス分析	
・ 産業衛生	
・ 海洋分析	生体、海草、沈澱物、水
・ 金属分析	分光分析用、金属分析用、ガス分析用
・ 物理特性	イオン、粒径、表面分析用、分子量、光学標準用、密度、引火点、 粘度、熱分析用、温度標準用



(a)確定法 (基準法)

一機関が一測定方法を用いる。

(b)共同実験法

複数の機関が複数 (同一も可) の測定方法を用いる。

(c)独立法

一機関が複数の測定方法を用いる。

図1. 標準物質の認証 (三つの方法の比較)

標準粒子の開発と応用

日本合成ゴム(株) 青谷征二、勝田哲男、深井芳和
山本 哲、池谷俊彦、蓼沼 博

1. はじめに

従来、標準粒子として市販されている粒子は、表示粒径が正しくないのではないかとの疑問を持たれ、また極太、極小粒子が混在している事、希釈したときの分散安定性が不良である事などが問題となっていた。

本報告は単分散ポリスチレン系粒子の合成法と、その粒子の粒径と粒子数の絶対測定法を確立し、標準粒子を開発した事に関する物である。

その技術的ポイントは次の3点にある。

- ①分散安定性に優れ、所定粒径の単分散ポリスチレン系粒子の合成法の開発。
- ②透過型電子顕微鏡(TEM)による粒径測定法の開発。
- ③粒子分散液中の粒子絶対数の計数方法の開発。

2. 単分散ポリスチレン系粒子の合成

(1) 所定粒径の粒子製造

過硫酸カリを開始剤にして、先ずスチレンとメタクリル酸を界面活性剤の不存在下に乳化重合(ソープフリー乳化重合)する。この方法では粒径の厳密な制御は出来ないが、単分散の粒子を得る事が出来る。この粒子の粒径を測定し、計算量のモノマーを加えて再びソープフリー乳化重合を行う(シード重合という)ことにより、粒子は肥大化し所定粒径の単分散ポリスチレン系粒子を得た。図. 1はこの方法で得た $0.5\mu\text{m}$ 、 $0.8\mu\text{m}$ の粒子の例である。この方法で $0.1\sim 2\mu\text{m}$ の単分散ポリ

スチレン系粒子を製造する事が出来る。 $0.1\mu\text{m}$ 未満の粒子はソープフリー乳化重合法で製造した。また、 $2\mu\text{m}$ を超える粒子は膨潤重合法で製造された DYNOPARTICLES 社製品を用いた。

(2) 分散安定性の付与

水中での粒子の分散安定性はメタクリル酸に由来するカルボキシル基によって付与される。カルボキシル基の量は $0.5\sim 5\text{ケ}/\text{nm}^2$ が良かった。 $2\mu\text{m}$ 以上の粒子ではカルボキシル基よりもスルホン酸基のほうが分散安定化効果が大きく、スルホン酸基は後からスルホン化反応により導入した。粒子が単一に分散している事は動的光散乱を測定し確認した。

3. 透過型電子顕微鏡による 粒径測定法の開発

(1) 透過型電子顕微鏡(TEM)の倍率補正

TEMの倍率は回折格子のカーボンレプリカを撮影して補正した。また、回折格子のカーボンレプリカはカタラーゼの結晶格子と対比して選別した。これにより、TEMの倍率は撮影毎に、また倍率が変わる毎にカーボンレプリカを同時に撮影して補正する必要がある事がわかった。

(2) 電子線による粒子の縮小の補正

TEMに試料汚染防止装置を取り付けると、粒子は肥大化せず縮小のみ観察される。縮小率は粒子の体積に逆比例し、粒子の外周部が電子線により崩壊し、昇華する事が唆された。TEM写真撮影時には粒子はある時間電

子線が照射されており、写真上の粒子は縮小したものである。そこで、所定時間毎に粒子を撮影して縮小率を求め、時間 0 に外挿する事により粒子縮小の補正を行った。

図. 2 はこの方法を示す。従来から電子線下のポリマーが変形する事は知られていたが、縮小条件に固定し、縮小の補正を行ったのは初めての事である。

(3) その他

計測の誤差を小さくするために、撮影倍率、写真上の粒子の計測方法、粒子の計測個数などを定めた。

これらの技術により粒径を厳密に保証した標準粒子 STADEX[®] を開発、販売した。

STADEX[®] は表示粒径を±3% 以下で保証している。STADEX の表示粒径はディファレンシャルモビリティアナライザー法、沈降法により求めた値と極めて近い事が確かめられており、従来の標準粒子の不正確さは解消された。表. 1 は従来の標準粒子の表示粒径と本技術により求めた粒径とを対比したものである。0.1 μ m の STADEX[®] は米国標準局の標準物質リストに SRM-No1963 として登録されるに至っている。

4. 粒子分散液中の粒子計数方法の開発

従来、分散液中の粒子の計数は分散液を濾過し、濾紙一定面積上の粒子を計数して全体を推計する方法が取られてきた。本技術は、微量分散液中の全粒子を計数する全数直検法の確立に関するものである。全数直検法では粒子が均一に分散している事、分散液を正確に採取する事、粒子の計数ロスを無くするために粒子を狭い面積に集中させる事が重要であり、これらを解決して世界初の粒径と粒子数を保証した粒子分散液を開発した。

(1) 粒子分散液の採取

分散液を極微量採取するためにマイクロシリンジを用いた。針はテフロンチューブにして粒子の付着を防止し、シリンドーにはスパーサーを取り付けて常に一定量の分散液を採取できるようにした。また、マイクロシリンジの採取液量は微量天秤を用いて検定した。これにより、分散液を 1 μ l 採取したときのばらつきは±1.5% 以内に収まった。

(2) 粒子の全数計数

1 μ l 中の粒子全数を計数するためには粒子を出来る限り狭い面積に集中させ、かつ重なり合わせない必要がある。分散液を滴下、乾燥する清浄平滑面としてシリコンウェーハを用いた。ウェーハを直径 0.3~0.5mm の円形に親水化し、その中に分散液を滴下して乾燥すると粒子は 0.2mm 以下の円の中に集中し、1 枚ないし数枚の走査型電子顕微鏡写真で粒子全数を計数する事が出来た。図.3 は 1 μ l 中の約 1000 個の 5.39 μ m 粒子が 1 ヶ所に集中している事を示す。

この直検法の開発により、正確で簡便な粒子全数計数が可能となった。

(3) 粒子数保証粒子分散液

(CLINTEX[®]) の開発

粒子数を保証するためには不純粒子(ゴミ)が無い事が重要である。不純粒子は分散媒(水)、容器、雰囲気などから混入する。そこで、水は精密に濾過した超純水を用い、容器はクリーンな空気でブロー成形したポリエチレン製容器をさらに超純水で繰り返し洗浄して使用した。洗浄、分散液の調製作業等はクリーンルーム内で行い、これにより、不純粒子の数を所定粒子数の 5% 以下に抑える事が出来た。

現在 0.14~5.39 μ m の粒子を、 $1 \times 10^3 \sim 5$ 個

／mlに調整した CLINTEX[®] を製造している。

(4) エアロゾル発生用標準粒子分散液

(AIRTEX[®]) 開発

加圧噴霧・乾燥方式のエアロゾル発生装置 (AEROMASTER[®]) を用いると、エアロゾル濃度は分散液中の粒子濃度に比例した。分散液中の不純物は不純粒子の発生につながり、また粒子の分散安定性が十分でないと凝集粒子を発生する。AIRTEX[®] は分散安定性の優れた STADEX[®] を用い、CLINTEX[®] と同様にして粒子数を調整してある。これにより、単分散、かつ単一ポリマー粒子のエアロゾルを定数発生する事が可能となった。

AIRTEX[®] は粒径が $0.17 \sim 1 \mu m$ で粒子濃度が $1 \times 10^5 \sim 7$ ケ／ml のものを製造している。単一ポリマー粒子のエアロゾル濃度を $0.1 \sim 10$ ケ／cm³ にコントロールする事が可能となったが、これは従来無かった技術である。図 4 は分散液粒子濃度とエアロゾル濃度の関係を示すものである。

5. 標準粒子の応用

(1) CLINTEX[®] による

液中微粒子カウンターの検定

液中微粒子カウンターは半導体製造における超純水や薬液中のゴミの管理、医薬品、特に注射薬中のゴミの管理、臨床検査における血球計数などに用いられており、微粒子カウンターの計数効率や粒径分解能の狂いは直ちに品質不良、誤診断につながる。そのために微粒子カウンターは厳密に校正される必要があるが、従来は校正用標準物質はなかった。

粒径と粒子数の定まった CLINTEX[®] を用いれば、微粒子カウンターの計数効率、粒径分解能を容易に、正確に検定する事が出来る。

この手法は液中微粒子カウンターの検定に関

する日本工業規格 (JIS B 9925) に掲載された。

(2) 標準粒子エアロゾルによる

ダストカウンターの検定

ダストカウンターは主としてクリーンルームの管理に用いられる。液中微粒子カウンターと同様に計数効率と粒径分解能は厳密に検定されている必要がある。従来は何らかの方法で発生したエアロゾルを先ず、ディファレンシャルモビリティアナライザー (DMA) で分級して粒径を定め、粒子数はエレクトロメーターで求めている。同じ分級したエアロゾルをダストカウンターで計測する事によりダストカウンターの検定を行う事が出来る。

AIRTEX[®] / AEROMASTER[®] より得られるポリマー粒子エアロゾルは、粒子数は一定で単分散、かつ単一である。そのために、DMA やエレクトロメーター無しにダストカウンターの計数効率、粒径分解能を容易に検定する事が出来る。

(3) 標準粒子エアロゾルによる

表面汚染標準の作成

ウェーハなど清浄基板上のゴミは即座に製品に歩留まりを低下させるため、これらの表面は表面異物検査装置によって全数検査されている。この表面異物検査装置が正しく粒子数、粒径を計測しているかということも検定する必要がある、表面汚染標準が求められていた。AIRTEX[®] / AEROMASTER[®] を用いて発生させたポリマー粒子エアロゾルを基板を設置した沈着槽に導き粒子を沈着させると、エアロゾル濃度、沈着時間、および粒径に依存して板上の粒子数は定まった。

現在、 $0.2 \sim 3.1 \mu m$ の粒子を 1000 ケ／枚沈着した基板 (DEPOSTAN[®]) を製造しており、基板の半面だけ沈着、あるいは複数粒子の沈着

も可能となっている。

(4) 標準粒子エアロゾルによる

エアフィルターの検定

HEPA, ULPA などの高性能 エアフィルターは全数捕集効率を検査されて出荷される。

従来、検査用のエアロゾルとしてはジオクチルフタレート (DOP) の粒度分布の広いエアロゾルが使用されて来た。捕集効率は粒度分布の広いエアロゾルに対するものであり、かつ DOP には有害性、半導体製造上の問題点が指摘され、これに代わるものが求められている。

AIRTEX® / AEROMASTER® より得られるエアロゾルは単分散で単一粒子の濃度が高いためそのままフィルター検定に用いる事が出来る。ポリスチレン系粒子で求められた高性能エアフィルターの捕集効率は DOP と同等かやや高かった。

5. まとめ

標準粒子開発上の技術的ポイントは先に記したが、これを製品に結び付けるためには

- ・異物の除去と混入防止方法
- ・容器の清浄化方法

など、数多くの解決すべき課題があった。

これらを解決した結果、現在、日本合成ゴム

(株)の標準粒子製品は多くのユーザーから絶大の信頼を頂き、コンタミネーションコントロールの一端を担っている。

今後、さらに品質向上に努める所存である。

6. 参考

「透過形電子顕微鏡によるポリスチレン系粒子の粒径測定」

勝田、椎橋、青谷：エアロゾル研究

2 (2). 134 (1987)

「液中のポリスチレン粒子の絶対数測定」

勝田、深井、青谷：

第6回エアロゾル科学・技術討論会P.64

「ポリスチレン粒子の単分散エアロゾルの発生と応用」

山本、青谷：

第7回エアロゾル科学・技術討論会P.43

「ポリスチレン系ラテックス粒子の気中浮遊状態における準絶対的検定法」

向阪、奥山、島田、大島：エアロゾル研究

2 (3). 200 (1987)

「ポリスチレンラテックス標準エアロゾル粒子の発生法について」

向阪、奥山、島田、大島：

第7回コンタミネーションコントロール研究大会 P.195

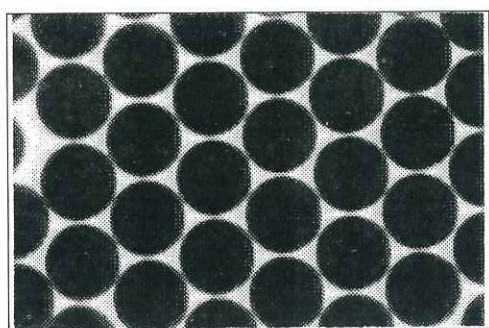
空気清浄第29巻第1号 P.925

表.1

Measurment of Dow's particles

Nominal value		Our measurment	
Av. diameter (μ m)	St. deviation (μ m)	Av. diameter (μ m)	St. deviation (μ m)
0. 1 0 9	0. 0 0 2 7	0. 1 0 0	0. 0 0 4 5
0. 2 2 0	0. 0 0 6 5	0. 2 2 0	0. 0 0 5 6
0. 3 3 0	0. 0 0 4 0	0. 3 2 0	0. 0 0 6 5
0. 4 5 5	0. 0 1 0 0	0. 4 3 6	0. 0 1 4 7
0. 4 8 2	0. 0 0 4 9	0. 4 7 5	0. 0 0 7 6
0. 9 1 3	0. 0 0 5 9	0. 9 0 6	0. 0 1 1 4

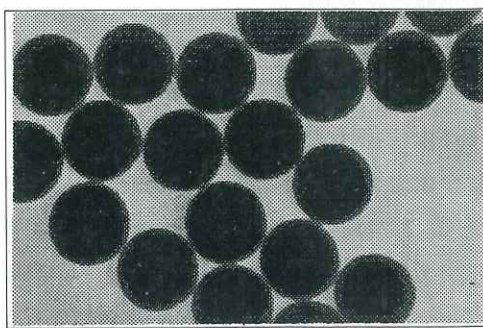
図. 1



200nm

SC-051-S

X30K



200nm

SC-081-S

X20K

図. 2 電子線による標準粒子の縮小

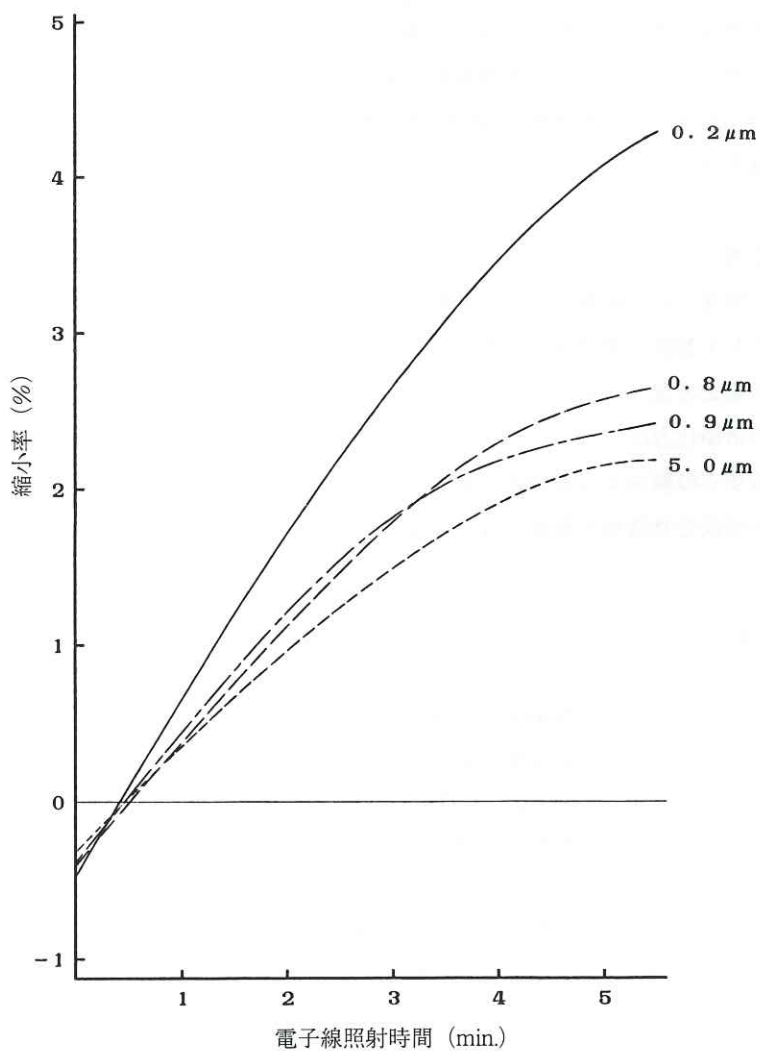


图. 3

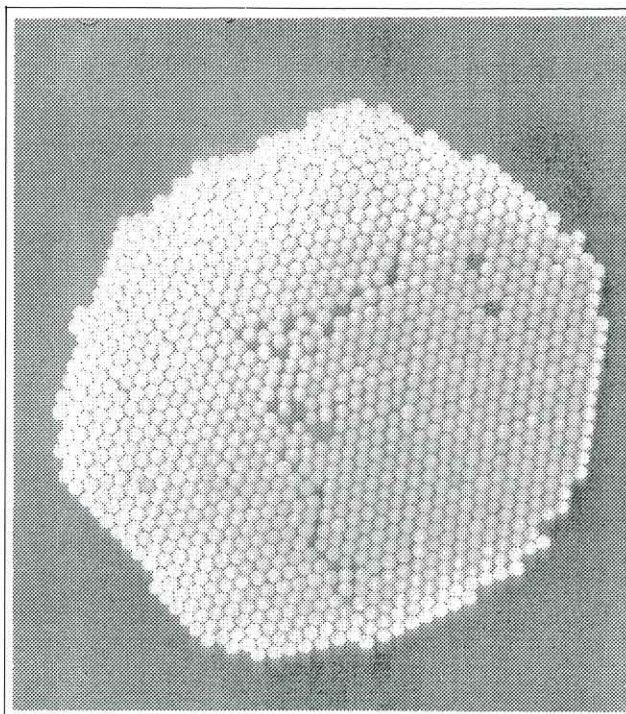


图. 4

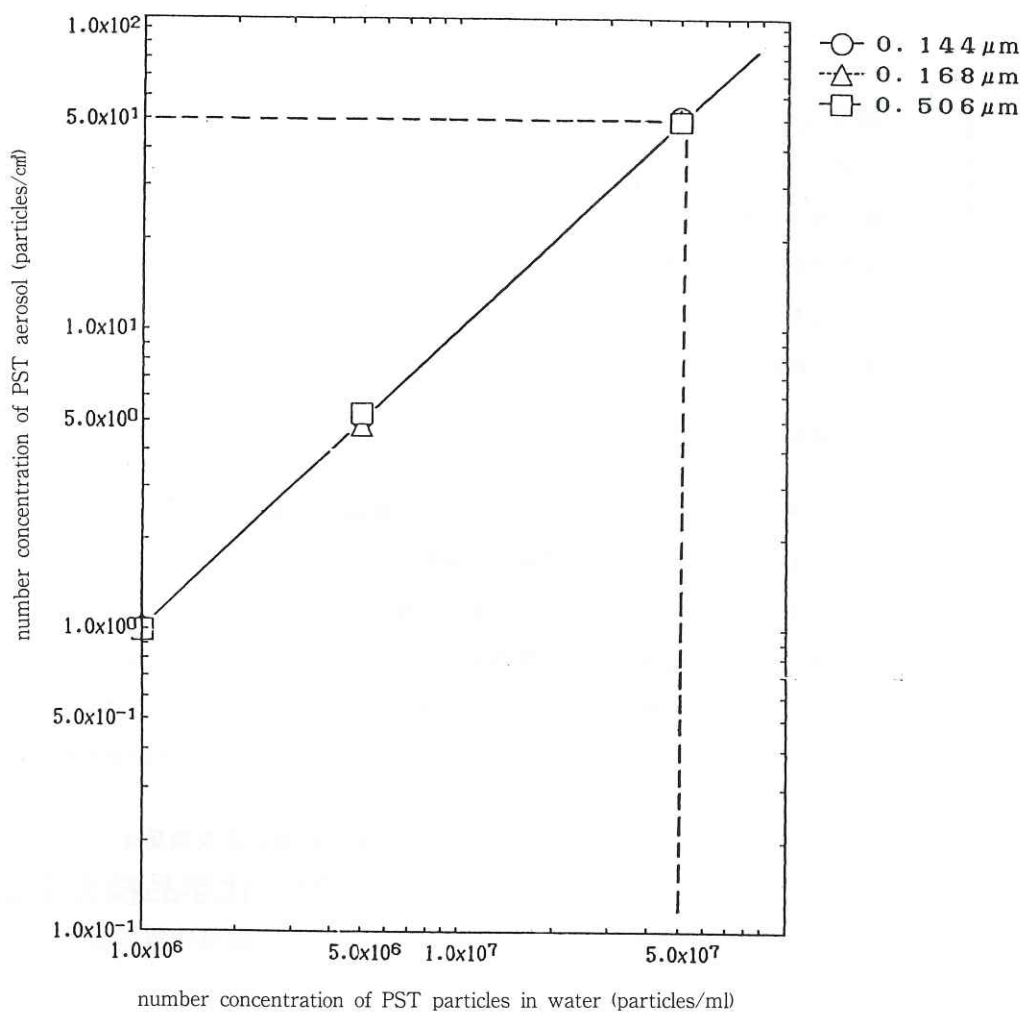
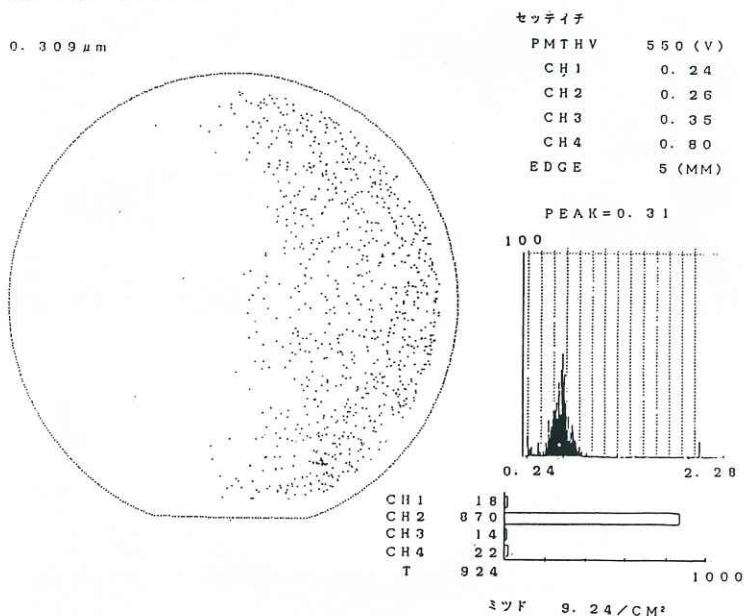


図.5 粒子を片面に沈着したウェーハ



編集後記

◎今回は「英国国立化学研究所見聞記」と「標準粒子」について、計量研今井研究企画官及び日本合成ゴムの方々に執筆をお願い致しました。

前者は英国の化学標準の元締めとして物理標準 (NPL) と並んで設立された由、後者は、日本で作製した標準粒子として米国標準技術研究所 (NIST) のSRMとしてとりあげられたとのこと、御多忙のところ原稿ありがとうございました。

事務局便り

◎韓国の Standards Research Institute からの要請で当協議会会報 (12号～17号) を送付しました。会報も中国 (標準物質研究中心) と韓国にいくようになりました。

◎COMAR 及び日本のRMの現状・今後の対策については、16号・17号で記載しました。現在 (財) 日本規格協会が事務局となって日本のRMの認証制度をどのような体制にしたらいかが検討中です。なにか御意見ありましたらお寄せ下さい。

東京都墨田区東向島4-1-1

(財) 化学品検査協会内
標準物質協議会