

会報



No.297号(2018年新年号)

ISSN 0288-7037

東海化学工業会

〒460-0011 名古屋市中区大須1丁目35番18号 中部科学技術センター内

電話 (052) 231-3070 振替 00810-3-11433



龍尾神社・枝垂れ梅

新年のご挨拶



東海化学工業会会長

高橋 伸

新年、明けましておめでとうございます。

会員の皆様にはお健やかに新年を迎えられましたこととお慶び申し上げます。

昨年は本会の運営と活動へのご理解と支援・ご協力を賜り、厚く御礼を申し上げます。

本年も引き続きお力添えを賜りますよう、何卒よろしく願いいたします。

さて、昨年は明るいニュースとして、最も著名な賞の一つとして知られ、かつ受賞者の多くがノーベル賞を受賞しているガードナー国際賞（生命科学・医療分野）に日本人が選ばれました。日本の実力が認められたものですが、受賞者は「自分の好きな研究を自分の好きなペースででき、非常に熱心に研究することができた環境が開発に繋がった」と言われています。基礎研究環境の重要性をあらためて認識させられます。

そこで、直近2015年(2017年8月掲載)の日本の研究開発費を見てみますと、米国(51.2兆円)、中国(41.9兆円)に次いで3位の18.9兆円で、その内訳は企業が13.9兆円、大学が3.6兆円となっており、主に基礎研究を担う大学分が少ないことが分かります。この様な厳しい状況下で、国際競争力を高めるには産学官の連携が必要で、その意味で本会が果たし得る役割は非常に大きいと言えます。

一方で残念なことですが、昨年は企業による不祥事が多くあったように思います。

製品検査証明書データの改ざん、無資格の従業員による完成検査が挙げられます。契約を満たさなくても安全性に問題は無い、安全より生産性向上という考えによるもので、国内外に定着してきた「日本製は高品質」という信用に傷がついたことは確かです。これは経営者、担当者を含めたモラルの問題ではありますが、今後大きな課題として対応を考えて行く必要があるかと思われまます。

本会は50年以上の歴史のある団体で、「化学技術の水準向上」、「化学関係諸団体との連携強化」、「会員の教養向上・親和の推進」を目的とし、正に化学の立場で地域産業の育成と開発を推進するものであり、産学官の連携を基にした先進性を活かした産業活性化の役割を担うものです。会員の皆様方には、本会の活動に積極的に参加いただき、結束力を高め、本会の活性化にご支援をいただくと共に、会員拡大にもご協力いただければ幸いです。

これらの活動を通して、本会の「地域産業のより一層の発展」と「大学基礎研究のより一層の進展」への大いなる寄与を祈念いたしまして、新年のご挨拶とさせていただきます。

湿式ジェットミルによる ナノコンポジット開発

産業技術総合研究所

堀 田 裕 司

1. はじめに

人類が安全かつ快適に生活するためには、多様な材料（ダイバーシティ・マテリアル）の開発が欠かせない。最近では、家電製品、携帯電話やパソコンなどのモバイル製品などの生活に関わる多様な製品はもちろん、自動車や航空機などの輸送機器、スポーツ製品などでは、「より軽く」かつ「高機能」が、部品や製品を開発する技術者にとって重要なキーワードである。特に自動車では、様々な多機能付与に伴う電子制御化による車体重量の増加の問題や、環境保護の観点から米国カリフォルニア州での排ガス規制による電気自動車の推進、イギリス、フランスにおいては2040年までにガソリン車・ディーゼル車の販売禁止の方針が発表され、今後の自動車の電動化加速に伴う車体重量低減の観点から軽量材料としてプラスチックの適用要求が高まっている。

しかしながら、プラスチックはセラミックス、金属と比較して軽量であるものの機能性は乏しいことが知られている。プラスチックに新たな機能を持たせるためにフィラーとして微細な機能性粉体を複合したナノコンポジットの研究開発が行われている。微粒子の場合、原料であるフィラー粉体は凝集形態として存在し、機能特性を付与するためには粉砕・解砕及び分散化する必要がある。一般的には、凝集粉体を解砕し分散するためにボールメディアで機械的に圧縮・せん断する方法が利用される。しかし、ボールメディアによる

プロセスの場合、ボールメディアからの不純物の混入、分散状態の不安定性、フィラー粉体表面の損傷、解砕サイズ限界などの問題が指摘されている。これらの問題を解決する方法として、流体をノズルからの高圧吐出により形成される高速気流や高速液流中で粉体を相互衝突させたり、衝突体に直接衝突させたりすることで粉砕・解砕・分散を行うジェットミルが注目されている。本稿では、ジェットミルの形態と特徴、ジェットミル処理した球状・板状粉体をフィラーとして用いたナノコンポジット材料について紹介する。

2. 球状粉体に対するジェットミルの効果

ジェットミルは、乾式と湿式に大別される。乾式ジェットミルでは原料粉体の衝突衝撃エネルギーを利用して微粒子の粉砕・解砕を行うのに対して、湿式ジェットミルでは高速な液相ジェット流を発生させ、そのジェット流のせん断力によって解砕・分散が進むと考えられる。つまり、乾式と湿式では、エネルギーの印加方式とそのメカニズムが異なる。

図1に乾式ジェットミルの模式図を示す。乾式ジェットミルでは主として3つの形態があり、衝突式、循環気流式、流動層式が開発されている。衝突式の場合、粉体同士を対向衝突させる機構や粉体が直接衝突板に衝突する機構のため、高い衝突確率で大きな衝突エネルギーを処理粉体に印加可能である。そのため、粉砕速度が大きく粉砕効率が高い特徴を有する。循環気流式では、複数のノズルを

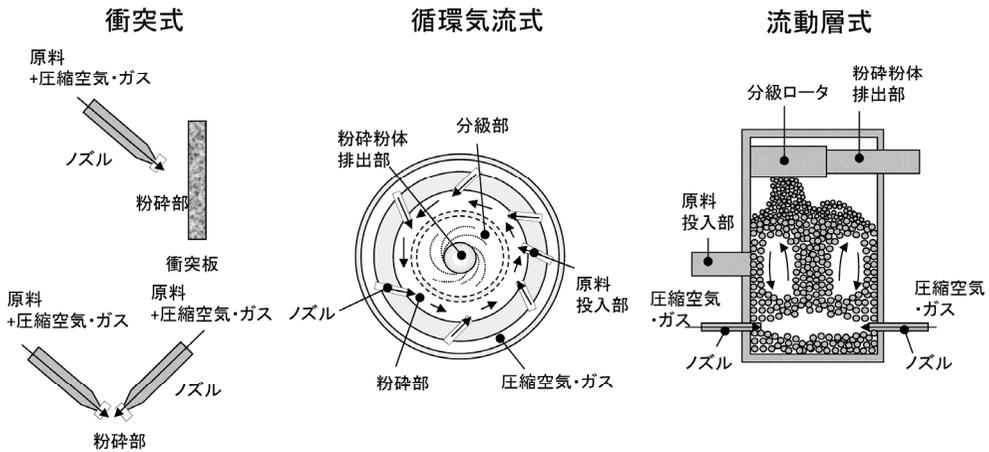


図1 乾式ジェットミルの模式図

円形に配置あるいは半円形軌道に配置して、高速の旋回気流を形成させ原料粉体の相互衝突によって粉碎を行う機構となっている。原料粉体同士の相互衝突による粉碎が支配的であるため、壁面への衝突が少なくミル内部の磨耗が起りにくく不純物の混入が少ない特徴をもつ。一方、流動層式は、流動層中で比較的低流速での原料粉体同士の衝突・摩擦によって、粉体表面の粉碎を促し微粉を生成する構造である。流動層中での速度は比較的低速のため、粉碎時の発熱とミル内壁からの不純物の混入は少ないが、衝突式、循環気流式と比較して粉碎速度が遅いのが特徴である。いずれのタイプでも、粒度分布の狭い平均粒径数ミクロンの粉体が得られる特徴があるが、サブミクロンサイズやナノサイズになると凝集粉体を形成する。また、粉碎条件によっては粉体表面に損傷を生じることがある。凝集粉体の解砕・分散は、ナノコンポジットの機能物性を向上させる上で重要となる。

球状粒子の場合、凝集した粉体における粒子構造体の解砕強度(σ)は、Rumpf¹⁾およびDerjaguin²⁾によって粒子構造体中の空隙率(ϵ)、粒子の配位数(κ)、粒子の表面エネルギー

(γ)、粒子径(d)の関数として式(1)で示されている。

$$\sigma = 2(1 - \epsilon)\kappa\gamma / d \quad (1)$$

空隙率、粒子の配位数、粒子の表面エネルギーが同じ凝集体の場合、粒子径が小さければ解砕強度は大きくなり、凝集粉体の分散・解砕は難しくなる傾向になる。また、空隙率、粒子の配位数が同じ凝集体態をとり、かつ構

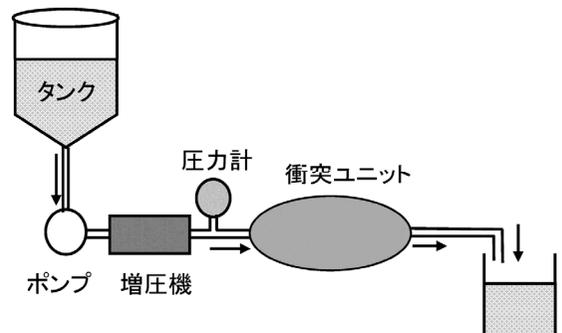


図2 湿式ジェットミルの模式図

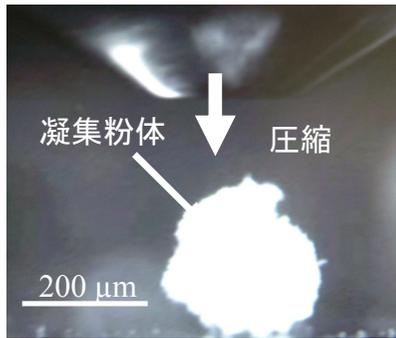


図3 凝集粉体の微小圧縮試験

造体において粒子径が同じならば、その凝集体の解砕強度は粒子の表面エネルギーに依存することになる。つまり、粒子構造体の解砕強度は、粒子の表面状態によって影響されることになる。このことから、凝集粉体を樹脂に複合化し分散するためには、粒子の表面エネルギーを小さくすることが重要となる。図2に湿式ジェットミルの簡単な模式図を示す。湿式ジェットミルでは、スラリー・ペーストなどの液状の試料を取り扱うことが前提条件となる。凝集粉体を含んだスラリー・ペーストはタンクより、増圧器へ送られる。加圧されたスラリー・ペーストは衝突ユニットにて、高速・高圧下で発生したせん断力で解砕・分散が引き起こされる仕様になっている。このプロセスで処理された粉体表面は、ボールミルなどのボールメディアを用いた処理と比較して粉体表面の損傷が小さい特徴をもつ。そのため、湿式ジェットミルで処理した粉体の方が、ボールミル処理した粉体よりも粒子の表面エネルギーが小さくなり、再凝集させた粉体の解砕強度は低くなる。この結果、樹脂との混練操作によって、凝集粉体は樹脂中に分散しやすくなることが予測される。実際、ボールミル、湿式ジェットミルにて解砕・分散処理した酸化亜鉛 (ZnO) 粉体を再凝集させ、その凝集粉体の解砕強度を検討するために微小圧縮試験を実施した様子を図3に示す。

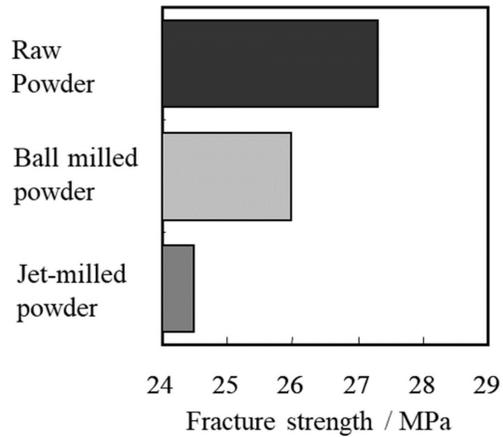


図4 ボールミル、湿式ジェットミル処理した酸化亜鉛 (ZnO) の凝集粉体の解砕強度

球状の凝集粉体に対して図3のように圧縮すると、圧縮方向に対して引張りが垂直方向に働き、その粉体は崩壊することになる。崩壊時の強度を凝集粉体の解砕強度とすると、下記の式(2)で解砕強度は表される。式(2)の σ は解砕強度、Fは試験圧、Dは凝集粉体の粒径である。

$$\sigma = 2.8F / \pi D \quad (2)$$

図4は、ボールミル、湿式ジェットミルにて解砕処理した表面状態が異なるZnOの凝集粉体に対して微小圧縮試験から計測した解砕強度である。粉体表面が荒れているボールミル処理した粉体の方が、粉体表面の損傷が少ない湿式ジェットミル処理した粉体よりも凝集粉体の解砕強度は大きいことが分かり、式(1)の表面エネルギー (γ) に解砕強度は影響されることと合致する。つまり、湿式ジェットミルにて凝集粉体を一度、解砕・分散処理を行った後、その解砕・分散粉体が再凝集した状態で樹脂と混練した場合でも、低い解砕エネルギーで樹脂中にフィラーの分散が可能になることを示している。実際、ボールミル、湿式ジェットミル処理した後に再凝集させた

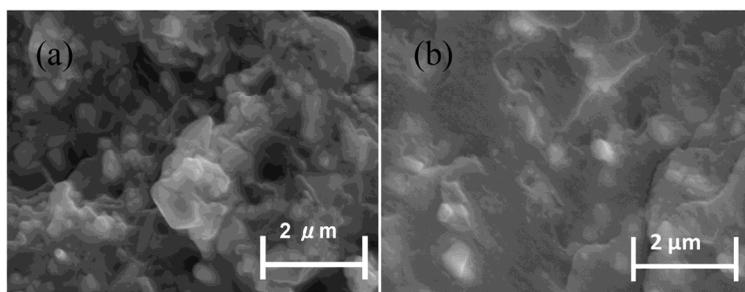


図5 ZnO凝集粉体とエポキシを複合化した成形体の破断面の様子
(a)ボールミル処理、(b)湿式ジェットミル処理

ZnO凝集粉体（一次粒子径： $0.3 \mu\text{m}$ ）とエポキシを同条件で混練・成形した試料の破断面は図5のようになる。明らかに、ボールミル処理した粉体を用いた成形体には凝集したフィラーが存在しているのに対して、湿式ジェットミル処理した試料は凝集体の存在は観察されずZnOフィラーが良好に分散した状態を確認できる。ZnOは紫外光吸収特性などの特性があり、プラスチックの紫外線劣化の抑制効果が期待される材料である。ZnOをエポキシと複合化したナノコンポジットの紫外線照

射後の機械特性の変化を図6に示す。ボールミル処理した凝集フィラーが成形体中に存在するナノコンポジットでは紫外線照射直後から機械特性は急激に低下するのに対して、湿式ジェットミル処理したZnOから作製しフィラーを高分散させたナノコンポジットでは紫外線照射時間が長くなっても機械特性はほとんど低下しないことが分かる。つまり、ZnOフィラーを高分散させることで、フィラーの粒子表面間距離が短くなり紫外線による樹脂劣化が抑制されるものと考えられる。この様に、湿式ジェットミルを利用することで易解砕性の凝集粉体を作製でき、ナノコンポジット中のフィラーを高分散させることが可能で、かつナノコンポジットの高機能化に寄与できる。

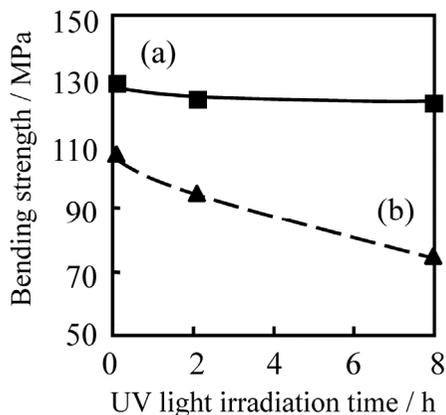


図6 ZnOをエポキシと複合化したナノコンポジットの紫外線照射後の機械特性の変化 (a) 湿式ジェットミル処理したZnO、(b) ボールミル処理したZnOを使用

3. 積層した板状粉体に対する湿式ジェットミルの効果

粘土鉱物、グラファイト、六方晶窒化ホウ素 (h-BN) などの板状粒子は、高アスペクト比を有する粒子が積層した粉体として知られている。積層粉体から粉体を剥離することによって高アスペクト化し、樹脂と複合化したナノコンポジットの熱伝導特性や電気特性などの機能特性の向上、並びに機械特性の向上が期待されている。特に、h-BNは六方晶構造の面 (0001) の平坦面を有する板状粒子が van der Waals力の比較的弱い結合によって積

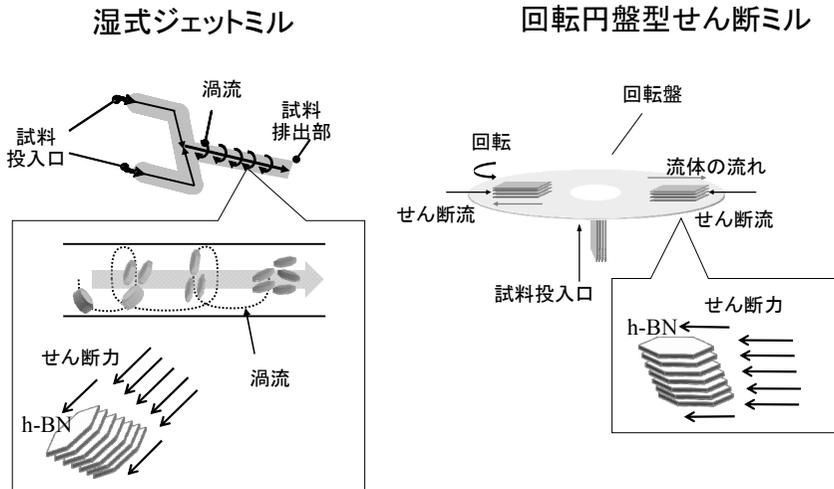


図7 湿式ジェットミル、回転円盤型せん断ミルによるh-BNの剥離モデル

層した粉体である。その(0001)面は化学結合のための官能基を有していないこと、さらには非膨潤性のために効率的な剥離が困難であることが指摘されている。しかしながら、h-BNは、絶縁性、高熱伝導性、化学的安定性、低比重、低硬度の特徴を持つため、絶縁系高熱伝導用ナノコンポジット材料のフィラーとして重要な材料であり、その高アスペクト比のh-BN粉体を作製するための剥離技術の開発は重要な課題である。

高アスペクト比のh-BN粉体の開発法として、大きく分けてビルドアップ型とブレイクダウン型の2通りの方法がある。ビルドアップ型としては、化学気相成長法などが挙げられるが、高コストかつ量産性に乏しく、産業分野への展開が難しい。一方、ブレイクダウン型は機械装置によって積層したh-BN粉体を剥離し高アスペクトな粉体を得る方法である。工業的にフィラーを取り扱う上で、処理量や処理速度が大きい機械的剥離技術の構築はナノコンポジットの開発にとって重要となる。機械的な剥離法は、キャビテーション効果を利用した超音波法が広く報告されているが、キャビテーションによるエネルギーが液

中に存在する粉体に対し様々な方向から付与されるため、h-BNフィラーの長手方向での粉砕が引き起こされる。そのため、効率よく且つ粉砕を抑制しながら板状粒子を剥離するためには、積層粉体の積層面に向かって強いせん断力を付与できる湿式ジェットミルや回転円盤型せん断装置のような流体のせん断流を活用した機械的プロセスが有用となる。これらせん断流を活用したh-BNの剥離モデルを図7に示す。湿式ジェットミル³⁾、回転円盤型せん断ミル装置⁴⁾は、渦流やせん断流が発生する。形状異方性の高いh-BN粉体は、流体の流れに沿って配向するため、h-BNの端面に向かって強いせん断力が加わり、h-BNの積層体からアスペクト比の高い剥離粉体を得ることが期待できる。超音波処理、湿式ジェットミル処理、回転円盤型せん断処理によって作製したh-BN粉体および原料h-BNにおける粒度分布および厚さ分布から算出した粒子径(D_{50})と厚さ(T_{50})を表1に示す。超音波処理では粒子径(D_{50})が機械的処理を実施していない原料h-BNの65%程度で、超音波処理によって粉体は粉砕されているのに対し、せん断流を利用した湿式ジェットミ

表1 超音波処理、湿式ジェットミル処理、回転円盤型せん断ミルによって作製したh-BN粉体および原料h-BNの粒子径 (D_{50}) と厚さ (T_{50})、アスペクト比 (D_{50} / T_{50})

	粒子径 (長手方向) D_{50} (μm)	厚さ (積層厚) T_{50} (μm)	アスペクト比 (D_{50}/T_{50})
原料h-BN	13.8	0.162	85
超音波処理	9.2	0.107	86
湿式ジェットミル処理	13.2	0.048	275
回転円盤型せん断ミル処理	13.5	0.090	150

ルおよび回転円盤型せん断ミル処理では、原料h-BNとほぼ同じ粒子径 (D_{50}) を維持する。せん断流による湿式ジェットミルや回転円盤型せん断ミル処理では、h-BNの粉碎は抑制されることを意味する。また、湿式ジェットミルや回転円盤型せん断ミル処理のようなせん断流を用いた機械的処理では、その粉体の厚さ (T_{50}) は原料粉体と比較して小さくなっている。つまり、せん断流を利用した機械的処理によって、積層粉体であるh-BNは、粉碎を抑制しながら剥離が進行し、高アスペクト比のh-BN粉体を作製することが可能であることを示している。詳細な剥離メカニズムについては当方グループの報告論文³⁻⁴⁾を参照いただきたい。いずれにしても、高せん断力を積層板状粉体の端面に付与できれば、板状粒子の長手方向の粉碎を抑制しながら効率よく剥離でき、高アスペクト比の板状粉体を得ることが可能である。

上述したように、自動車関連などの輸送機器分野では電気電子化に伴い軽量性かつ放熱性の高い材料への期待が大きくなってきている。その中で、軽量性、絶縁性、高熱伝導性と特徴を有するh-BN粉体は、ナノコンポジットの高熱伝導性フィラーとして注目されている。一般的にはナノコンポジットの高熱伝導化のためには、熱伝導パスの形成のためにフィラーの高充填化が必要であると考えられている。低充填量では、フィラーが樹脂中で孤立しているため、フィラー間の熱伝導パス

が乏しい。アスペクト比の高い板状フィラーのh-BNを充填することによって、同じ体積充填量でもフィラー数が増加するため熱伝導パスを形成することができる。つまり、低充填量での高熱伝導性のナノコンポジットの開発が期待できる。また、フィラーの素材コストと材料の軽量化の観点から、樹脂よりも素材コストが高くかつ比重の大きなフィラーの充填量を減らすことができれば、材料・部材開発ニーズに合致することになる。湿式ジェットミルにて剥離したh-BNフィラーとポリアミド6 (PA6) のナノコンポジットと、原料h-BNから作製したナノコンポジットの熱伝導率を図8に示す。

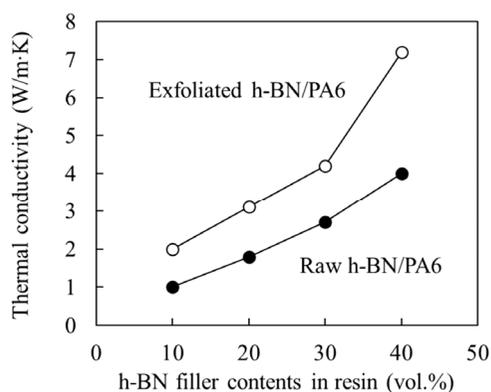


図8 剥離h-BNフィラーとポリアミド6 (PA6) のナノコンポジットと原料h-BNから作製したナノコンポジットの熱伝導率

剥離h-BNフィラーを用いたナノコンポジットの熱伝導率は、フィラー含有量10 vol.%で1 W/m・Kのものが2倍の2 W/m・K、40vol%の含有量で4 W/m・Kのものが7 W/m・Kまで向上し、高アスペクト比のフィラーの開発は、低フィラー充填量での高熱伝導化に大きく寄与する。特に、原料h-BNが20 vol.%の含有量のコンポジットの熱伝導率は2 W/m・Kを示すが、高アスペクト比の剥離h-BNフィラーを用いることで、1/2量の10 vol.%含有量で同等の熱伝導率の値を示す。すなわち、高比重のフィラーの使用量の低減化を導き、より一層の軽量ナノコンポジット材料の開発に寄与することになる。

ナノコンポジットの開発において材料の信頼性の確保は実用化において重要であり、機能性だけではなく機械特性や疲労特性を考慮する必要がある。一般的には、フィラーを樹脂に充填することによって、作製するナノコンポジットの強度は低下する。実際、今回用いた樹脂 (PA6)、原料h-BNをPA6と複合化したナノコンポジット、湿式ジェットミルで高アスペクト化した剥離h-BNをPA6と複合化したナノコンポジットの曲げ強度を図9に示す。今回用いたPA6の曲げ強度は41 MPaであり、10 vol.%の原料h-BNを複合化したナノコンポジットでは35MPaであった。一方、剥離h-BNを複合化したナノコンポジットの

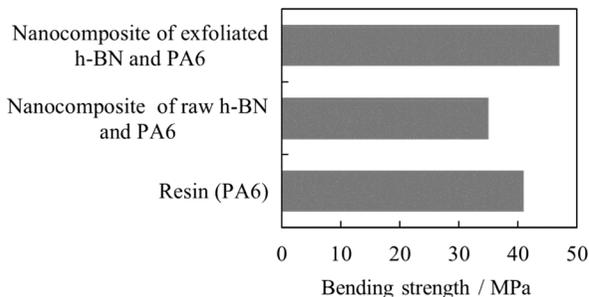


図9 樹脂 (PA6)、原料h-BNをPA6と複合化したナノコンポジット、剥離h-BNをPA6と複合化したナノコンポジットの曲げ強度

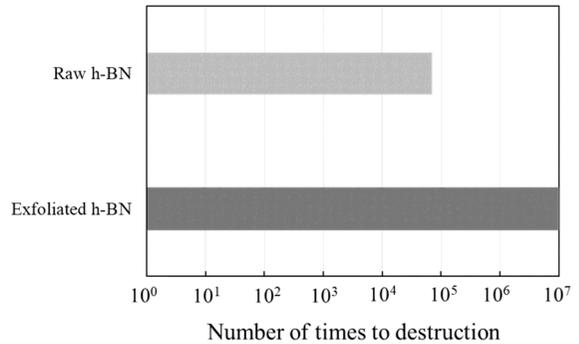


図10 剥離h-BNを用いたナノコンポジットの疲労特性

曲げ強度は、樹脂並びに原料h-BNを複合化したコンポジットと比較して、それぞれ15%及び35%程度増加しており、高アスペクト比の剥離h-BNフィラーはナノコンポジットの機械特性向上に寄与することが分かる。基本的に、曲げ強度などの静的破壊は樹脂とフィラーの界面で破壊進展が引き起こされる。原料h-BNを複合化したフィラーよりも剥離h-BNフィラーはアスペクト比が大きく且つ粒子数が多いため、ナノコンポジットにおける破壊進展の分散が引き起こされたと考えられる。さらに、ナノコンポジットの曲げ疲労特性を評価した結果を図10に示す。一定応力を付与し続けた場合の破断までの繰り返し数が、原料h-BNフィラーを充填した場合、 7×10^4 回であったのに対し、剥離h-BNフィラーを充填したナノコンポジットでは 10^7 回でも破断しなかった。これは、剥離によるh-BN粒子数の増加に伴い、破壊進展の分散が引き起こされたものと考えられ、高アスペクト比の剥離h-BNによって機械・疲労特性が向上、すなわち材料としての信頼性が向上することを示唆している。

このように、湿式ジェットミルプロセスを活用することによって、ナノコンポジットの軽量化、低フィラー充填での機能性発現効果、さらには機械特性および疲労特性向上に伴う信頼性の付与が実現可能である。

4. おわりに

軽量性かつ高機能なプラスチック系のナノコンポジットは省エネルギー並びに地球環境保全の観点からも重要な低環境負荷型材料である。ナノコンポジットの製造にあたって、樹脂中へ粉体フィラーを分散させることが、材料物性の高度化や信頼性の確保のために重要となる。本稿では、凝集粉体をフィラーとして樹脂中に分散させるために必要な粉体の解砕強度に関する考え方、その考え方に基づいて樹脂中にフィラーを高分散させるための粉体形成に湿式ジェットミルが有用であることについて紹介した。湿式ジェットミルは、粉体表面を損傷させることなく粉体を解砕可能なため、その再凝集粉体の粒子表面エネルギーは小さく解砕強度の小さな凝集粉体を作製可能である。つまり、フィラーと樹脂の混練性と分散性が向上することになり、混練プロセスの装置の小型化など製造コストの低減化や機能性の向上が期待できる。また、非膨潤性のh-BNを例に、湿式ジェットミルや回転円盤型せん断プロセスを用いた高アスペク

ト比の剥離h-BNフィラーの開発、その剥離フィラーを用いた低フィラー充填での機能発現や機械特性について紹介させて頂いた。高アスペクト比の板状の2次元フィラーは機能性向上と機械特性向上に寄与し、機能と構造特性を併せ持った信頼性を有するナノコンポジット開発への展開メリットがある。

この様に粉体フィラーを如何にハンドリングするかで、ナノコンポジットの物性や製造プロセスに影響を与えるため、ナノコンポジット研究開発の展開には粉体工学的な発想も必要不可欠となる。

参考文献

- 1) H. Rumph, *Chem. Ing. Tech.*, **42**, 538 (1970).
- 2) B. V. Derjaguin, *Kolloid-Z.*, **69**, 155 (1934).
- 3) Y. Tominaga, Y. Hotta, *et al.*, *Ceram. Inter.*, **41**, 10512 (2015).
- 4) Y. Tominaga, Y. Hotta, *et al.*, *J. Cerm. Soc. Jpn.*, **123**, 512 (2015).

特定計量証明事業者認定制度における 審査状況の紹介



元(一財)東海技術センター
愛知工業大学非常勤講師

武 吉 研 治

1. はじめに

1990年代後半、ごみ処理に伴うダイオキシン汚染が急激に社会問題になった当時、実態把握の必要性が高まり、依頼分析を業とする環境計量証明事業者にダイオキシン測定への対応がゆだねられました。しかし、ダイオキ

シン分析は、従来の分析レベルでは、対応できず、ごく微量分析の必要性が生じました。このため、さらに低い濃度レベルの分析技術が必要とされ、2001年6月に計量法が改正され、ダイオキシン類等の計量証明に対応できる特定計量証明事業者認定制度 (Specified

表1 特定計量事業者の認定事項

	事 項
管理組織	実施体制、組織、文書管理、記録の管理 教育訓練、不適合業務、是正処置等、 内部監査、実施体制の見直し、 計量証明の品質の監視
技術的能力	施設、装置等、試薬等、計量証明の方法、 試料の採取、試料の管理、試料の前処理、 ガスクロマトグラフ質量分析計による測定、 定量結果の確認
業務の実施の方法	受注、物品等の購入、外注、 計量結果の証明

注) 各事項には、実施するための具体的な基準、運用・解釈が定められている。

Measurement Laboratory Accreditation Program 以下「MLAP」という。)が制定されました。この制度により計量証明を行なおうとする者は、特定計量証明認定機関である独立行政法人 製品評価技術基盤機構 (以下「NITE」という。)に申請を行い、書類審査、現地審査後、認定を受けることとされました。この制度は、2002年4月から施行され、多くの事業所で認定されています。

筆者は、認定特定計量証明事業者に従事した経験と現状のMLAPに関するNITE HPの審査情報等から、認定審査及びそれ以降の更新審査状況、特に技術能力の概要について紹介いたします。

2. 認定審査及び更新審査概要

審査の認定区分¹⁾ (対象媒体) は、環境大気、排ガス、水質 (環境水、排水)、底質、土壌であり、この区分の中で、分析法は、JIS^{2,3)}、マニュアル⁴⁻⁶⁾によって実施されています。また、審査の認定基準は、経済産業省告示第77号 (平成2002年2月18日) で定められています。告示では、ダイオキシン類に係る特定計量証明業の認定を行うのに必要な「管理組織」、「技術的能力」、「業務の実施の方法」の3点が要求されています。この中の各事項の認定基準は、基本的に、

ISO/IEC17025 (JIS Q 17025) に準じて作成されたもので、具体的な事項を表1に示しました。審査は、この事項に対する認定基準、運用・解釈から各事業所の実態に合わせて、文書 (マニュアル、規定、手順、記録等) を作成し、実行し、記録を残し、受審することになります。審査は、通常、審査員2名で行われます。認定申請書の受理から認定又は不認定の通知までの概要⁷⁾を図1に示します。

認定後、事業を継続するには、3年ごとの更新審査とその間にフォローアップ審査と技能試験を受けなければなりません。更新審査は、認定審査と同様、NITEの要求する書類を整え申請して、更新審査を受けることになります。2017年4月から実施される更新審査は、認定審査を含めると、6回目の審査となります。

3. 技術的能力の概要

認定特定計量証明事業に対する要求される各事項は、表1に示したとおりです。そのうち、技術的能力は、それぞれの事項に対して、要求される認定基準を各事業所の実態に合わせて、確実に実施しているかどうかを、実施記録で審査します。以下に必要とされる技術的能力の概要について解説いたします。

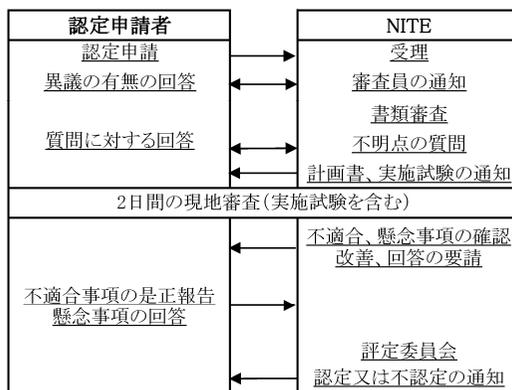


図1 認定申請の受理から認定又は不認定の通知までの概要

3.1 施設、機器・設備等の管理

ダイオキシン類分析に必要とされる分析室は、前処理室、GC/MS分析室及び試料保管室、冷蔵庫等です。また、分析には、機器・設備、ガラス器具他、試料採取装置等が必要です。分析室は、クリーンルーム化が必要とされており、前処理室として、少なくとも高濃度分析室、低濃度分析室の2室が要求されます。分析室の給気は、ヘパフィルター、活性炭を通して清浄な空気を取り入れます。分析室からの排ガス、排水は、活性炭等により処理されます。これらすべては、管理状況（温湿度、陰圧等、排水・排ガス測定）の記録が必要です。これらの効果は、定期的な分析室での操作ブランク（空試験）結果でも確認します。また、すべての施設・機器・設備は、日常点検、定期点検、機器の校正が要求されます。また、ガスメータ、電子天秤、分銅、温度計、ピトー管、オリフイス流量計等の機器は、トレーサビリティも要求されます。

3.2 試料採取、分析・測定方法

試料採取、分析・測定方法は、すべて、前述のJIS、環境庁の測定マニュアルに従って実施します。試料の搬入・受取り、試料の保管も保管中の変質が無いよう確実に実行されていること、標準液の調製、試薬の保管管理状況も記録から確認します。

なお、JISに定められた試料採取、分析・測定方法以外の方法を採用する場合、例えば、工業用水・工場排水中のダイオキシン類の測定方法（JIS K0312⁻²⁰⁰⁸）6. 試料の前処理 6.1前処理概要の中で、「なお、ここに挙げた精製操作以外の操作であっても、次の条件を満たすことが確認できれば、用いてもよい。この確認には、適用する媒体について、5以上の採取地点の異なる試料を用いて5回以上の繰り返し、計25点以上のデータが必要である。」と記述されています。すなわち、JIS法に記載されている方法以外でも、バックデータを取り、妥当と確認できれば、実施が認められるということです。

3.3 精度管理

精度管理は、測定結果の正しさを裏付ける重要な要求事項の一つです。以下に示すのは、排ガス中のダイオキシン類の測定方法（JIS K0311⁻²⁰⁰⁸）に示された必要とされる精度管理内容です。

- ・ガスメータのトレーサビリティ、校正の記録
- ・ガスクロマトグラフ質量分析計の日常点検、調整記録（装置の校正など）
- ・測定機器の測定条件の設定と結果
- ・標準物質などの製造業者及びトレーサビリティ

- ・検出下限及び定量下限の測定結果
- ・操作ブランク試験及びトラベルブランク試験の結果
- ・試料採取、前処理操作などの回収試験の検証結果
- ・測定機器の感度の変動
- ・測定操作の記録（試料採取から前処理及び測定に関する記録）

以上の事項について確実に実施され、記録を残すことが要求されています。もちろん、その他の媒体もJIS、環境庁の測定マニュアル中で精度管理に対する要求事項が決められていますので、実施し、記録を残さなければなりません。

さらに、各事業所は、各種団体主催の共同実験に参加して精度管理に努めており、（公社）日本分析化学会から販売されている標準物質を定期的に分析して自社の精度管理を行っています。

3.4 現地実地試験⁷⁾

従来の審査では、認定審査及び更新審査で技術的能力を有していることを確認する一環として、模擬サンプル（アンプル入り）を配布し、測定結果を審査前に提出することを義務付けていました。今回（2017年度審査）から、模擬サンプル測定に代わって内部精度管理試験結果の報告（申請から2週間以内）及び現地審査での現地実地試験の観察を実施し、技術能力の確認をすることになりました。実地試験の内容については、申請事業者と審査員との間で調整して決定されます。

3.5 技能試験⁸⁾

技能試験（共同実験）は、定期的にNITEが主催し、認定特定計量証明事業者の参加が、義務付けられています。結果の統計処理は、異常なデータによる全体の統計量に対する影響を受けにくいロバスト法（Robust）により行われ、報告した結果のzスコアの絶対値が3以上となった場合、是正処置が要求されます。その場合、原因を追究し、NITEに報告

しなければなりません。最終的に自事業所で決めた文書規定どおりに報告書を作成し、文書として残し保管する必要があります。

3.6 JIS改正の動き⁹⁾

ダイオキシン類の測定法のJISが初めて、発行されたのは、1999年で、現在2008年を基本としています。最近、JISは、改正の動きにあります。JISが変更されれば、マニュアルにも波及するものと思われ、さらに、ダイオキシン類分析で、精度向上と効率的な分析方法の採用が期待できます。

4. おわりに

MLAPが始まって、15年目に入ります。当初、この制度で認定されたのは、約150¹⁰⁾ 事業者でした。しかし、現在は、86事業者となっています。（2017年10月5日現在NITE HPより）従って、当初の約4割の事業者が撤退したことになります。撤退した理由は、市場規模の減少、分析部門の維持・管理費の高負荷、入札制度の短所、分析費の低価格化等々が考えられます。一方、この厳しい業界の中で、化学分析を主な業とする事業者が撤退できない理由として、ダイオキシン類分析業務が単独で入札する物件が少ないことが挙げられます。また、ダイオキシン類分析が可能であることは、技術能力に対する「証」の一要因であると考えられるからでしょう。

いずれにしても、現在、話題にすら上らなくなったダイオキシン問題ですが、もちろん、問題が解決したわけではありません。依然として排出源、環境中の監視は重要な業務です。これまで、ダイオキシン類分析に関わってきた者として、ダイオキシン発生防止の一端を担って、今なお、日々努力している方々について、紹介する機会をいただいたことに感謝いたします。

参考文献

- 1) 経済産業省産業技術環境局知的基盤課、認定申請時における「認定区分」の運用

- について (2004年3月31日)
- 2) JIS K 0311, 排ガス中のダイオキシン類の測定方法 (2008)
 - 3) JIS K 0312, 工業用水・工場排水中のダイオキシン類の測定方法 (2008)
 - 4) 環境省 水・大気環境局, ダイオキシン類に係る大気環境調査マニュアル (2008)
 - 5) 環境省 水・大気環境局, ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル (2009)
 - 6) 環境省 水・大気環境局, ダイオキシン類に係る土壌調査測定マニュアル (2009)
 - 7) 独立行政法人製品評価技術基盤機構, 計量法に基づく特定計量証明事業者認定制度 (MLAP) 認定申請等の手引き (第11版) (2017年2月14日)
 - 8) 独立行政法人製品評価技術基盤機構, IAJapan技能試験に関する方針 (第6版) (2017年6月1日)
 - 9) 一般社団法人日本環境測定分析協会他, ダイオキシン類の測定方法の日本工業規格 (JIS) 改正に係る意見募集について (追加募集) (2017年6月)
 - 10) 平井昭司 (監修), 社団法人日本分析化学会編, 現場で役立つダイオキシン類分析の基礎 (2011)

特別(法人)会員紹介

ガンゼ株式会社 エンプラ事業部

<http://www.gunze.co.jp/epd/>

エンプラ事業部では、フッ素樹脂やポリイミドといったエンジニアリングプラスチックの加工品を製造販売しております。

主には、半導体業界向けの各種のフッ素樹脂製品や複写機やプリンタなどのOA機器や産業分野の製造工程で使われる機能部品を製造しています。

定着ベルト/ロール用フッ素薄膜チューブ、転写ベルトはOA機器分野に革新をもたらし、高画質印刷を可能にし、産業分野で使用される機能部品では、汚れ防止などの品質保持を手助けするなど、お客さまのニーズに応じた、より質の高い製品を開発しています。

フッ素樹脂製品、ポリイミド製品など各種エンジニアリング製品でお困りの際は、是非ともお問い合わせください。

【問い合わせ先及び営業所在地】

ガンゼ株式会社 エンプラ事業部

大阪営業課

〒530-0001 大阪市北区梅田2-5-25

ハービスOSAKA オフィスタワー21F

TEL: (06) 7731-5888 FAX: (06) 7731-5889

東京営業課

〒103-0027 東京都中央区日本橋2-10-4

TEL: (03) 3276-8716 FAX: (03) 3276-8723

HPアドレス : <http://www.gunze.co.jp/epd/>

明日をもっと、こちよく
GUNZE

クミアイ化学工業株式会社

<http://www.kumiai-chem.co.jp/>

平成29年5月1日にクミアイ化学工業はイハラケミカル工業と合併致しました。

これまで両社は共同で新農薬を創製、開発し、事業を進めてまいりました。

中核である農薬事業は農業改革、世界的な人口増など国内外で大きな事業環境の変化の中にあります。

今後は、農薬・化成品事業の最大化を図るため、両社の強みを発揮しシナジー効果を高めることで、企業価値向上、ステークホルダーの利益につながる持続的な成長を目指します。



関連学協会の共催・協賛行事

第113回東海技術サロン（CSTCフォーラム）

「豊田高専におけるロボカップサッカーへの挑戦」

主催 化学工学会東海支部・（公財）中部科学技術センター・東海化学工業会

日時 平成30年2月13日（火）
15:30～19:00

会場 ルブラ王山
（名古屋市千種区覚王山通8-18）
電話 052-762-3151

<http://www.rubura.org/access/index.html>

交通

地下鉄東山線池下駅下車 2番出口（サンクレア池下地下1階）より徒歩3分

プログラム

15:30 開会挨拶
化学工学会東海支部
支部長 田川 智彦

15:35 講演
演題
「豊田高専におけるロボカップサッカーへの挑戦」

講師 豊田工業高等専門学校
電気・電子システム工学科
教授 杉浦 藤虎 氏

17:00 懇談会

定員 60名
（定員になり次第締め切ります）

参加費 6,000円
（懇談会費および消費税を含む）

申込方法

下記東海支部ホームページの参加申込フォームよりお申し込み下さい。参加費は銀行振込（みずほ銀行名古屋支店普通預金 1055521 公益社団法人化学工学会東海支部）または郵便振替（名古屋00880-7-5640）にてご送金ください。

申込先

〒460-0011
名古屋市中区大須1-35-18 一光大須ビル7F
（公財）中部科学技術センター内
公益社団法人 化学工学会東海支部
TEL (052) 231-3070
FAX (052) 204-1469
ホームページ：<http://scej-tokai.org/>

色材セミナー2018

『焼付けない自動車ボディ仕上げの可能性』

主催 (社)色材協会中部支部

協賛 東海化学工業会 他

日時 平成30年3月16日(金)

13:00~16:50

場所 名古屋市工業研究所 第2会議室
(管理棟4F)

温室効果ガスであるCO₂の排出低減は喫緊の課題であり、基幹産業である自動車製造でも取組まれているところでもあります。しかし、車体塗装では焼付け工程で消費するエネルギーが大きいことから、将来は焼付けなしで自動車を仕上げる技術が望まれます。今回、3名の講師を招いてご講演いただき、聴講者も含めた討論の場になればと考えました。皆様のご参加をお待ちしております。

演題・講師

1. 塗膜の電子線硬化技術

株式会社アーテック 畑 宏則 氏

2. 自動車外装への新しい提案

—Wet工法からDry工法へ—

布施真空株式会社 三浦 高行 氏

3. 焼付けない自動車仕上げへの期待

トヨタ自動車株式会社 永井 隆之 氏

☆事前質問を受付けます。ホームページ申込み欄か、下記申込書への記入をお願いします。

会員・協賛団体 8,000円、

一般 11,000円、

学生 2,000円(テキスト代含む)

技術交流会費(講師を囲んで)

会員 無料、会員外500円

(管理棟2F、交流フロア 17:00~18:00)

100名(先着順)

申込方法 3月2日(金)までに下記申込書を郵送、FAX、または下記ホームページからお申込みください。

色材協会中部支部

<http://www.shikizai-chubu.org/>学協会事務局 <http://www.c-goudou.org/>

会費は、みずほ銀行名古屋支店 普通預金 No.1106150 色材協会中部支部宛 振込み、または、下記問合せ先に現金書留でお送りください。

問合せ先

〒460-0011

名古屋市中区大須1丁目35-18

中部科学技術センター内

色材協会中部支部

TEL 052-231-3070

FAX 052-204-1469

編集委員名簿

委員長

菊田 浩一 名古屋大学工学研究科
応用物質化学専攻 教授

委員

伊奈 孝 東邦ガス(株) 技術研究所
スマートエネルギー基盤技術グループ

今西 誠之 三重大学工学部分子素材工学科 教授

太田 一徳 産業技術総合研究所
構造材料研究部門大野 正 日本ガイシ(株) 生産技術センター
製造技術部

木全 良典 東亜合成(株) 基盤技術研究所 主査

田中 洋充 (株)豊田中央研究所
有機材料研究室

手嶋 紀雄 愛知工業大学応用化学科 教授

池田 富彦 中部電力(株) 電力技術研究所
材料技術グループ長 研究主査

伴 隆幸 岐阜大学工学部 教授

山本 靖 名古屋工業大学大学院 工学研究科
准教授