

# 環境分析のための新しい技術・装置 —レーザーアブレーション法—

柳澤 雅明\*

## 1. はじめに

レーザー光照射により固体表面から微粒子として直接サンプリングするレーザーアブレーション<sup>\*1</sup>(以後LAと略す)法は、湿式化学処理を回避できるサンプリング技術として有用と思われる。この微粒子を誘導結合プラズマ(ICP<sup>\*2</sup>)に送入して、分解・励起する方法が注目されている。

最近話題の、RoHS<sup>\*3</sup>指令に基づく環境モニタリング分析にLA-ICP法を適用すれば、プラスチック試料の固体直接サンプリングが可能となり、(1)湿式分解による溶液化の時間を劇的に減らし、(2)試料処理能力を格段に高める(日常分析処理量:60~70試料/日)ことが可能で、(3)正確な多元素同時分析ができる技術<sup>1)</sup>として極めて有効な手段と思われる。

以下に、LA-ICP法の検出手段として質量分析法を適用する方法<sup>\*4</sup>(LA-ICP-MS法)を中心に、現状と課題を概観し、いくつかの応用例を紹介する。

\*1 Laser Ablation

\*2 Inductively Coupled Plasma

\*3 Restrictions of the use of certain Hazardous Substances in electrical and electronic equipment directive(電気・電子機器中の特定有害物質の削減指令:2006年7月から発効)

\*4 LA-ICP-Mass Spectrometry

## 1. LA-ICPMS原理及び装置<sup>1)</sup>

LA-ICPMSシステムの主要部分を模式的に図1に示す。

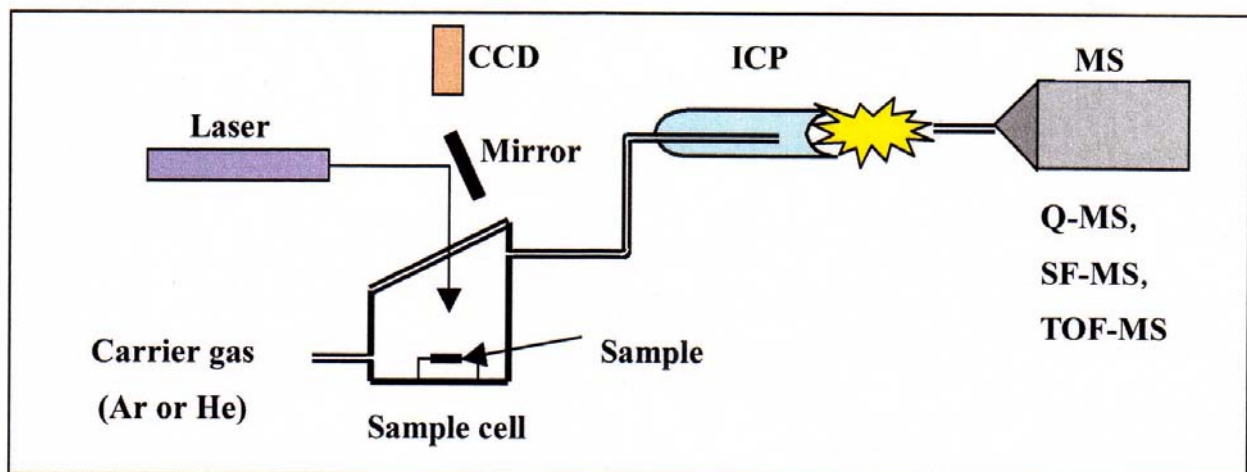


図1 LA-ICP-MSシステム概念図

試料をセットするセル窓は後方への反射を防ぐために45°の傾斜を持たせる。紫外領域レーザーには試料セル窓の材質は熔融シリカが必要である。試料台はコンピューターコントロールされ、 $\mu\text{m}$ オーダーでX-Y-Z軸方向に位置が移動できる。レーザーパルス照射のパターンに応じて深さ方向、線方向、二次元方向(面積)分析ができる。

サンプリングされた物質(煙霧質:エアロゾル)はキャリアガスによってICPに送入され、分解(原子化)・励起(イオン化)される。通常、キャリアガスにはアルゴンを用い、アルゴン雰囲気下の試料セル内でレーザー光が照射されるが、アブレート及びICPへの運搬効率が良いヘリウムをキャリアガスに利用し、ヘリウム雰囲気中で行う報告が増えている<sup>2, 3)</sup>。レーザーアブレーション<sup>\*5</sup>が大気圧下で行えることは、高真空下でなければならない他の方法(SIMS<sup>\*6</sup>、SEM<sup>\*7</sup>等)に比べて利点である。

レーザーシステムとして、Nd:YAGレーザー(基本波:1064nm赤外域波長)が市販装置に組み込まれて広く用いられてきた。ここ10年、Nd:YAGレーザーの第2高調波532nm、第3高調波355nm、第4高調波266nmへと赤外域から短波長化が進み、1998年、第5高調波213nmが分析に取り入れられ<sup>4)</sup>、さらに短波長化が進み、サンプリングが不十分であったアパタイト、石英、蛍石や方解石等のような透明性材料にも適用範囲が拡大され、空間分解能や分析感度、精度が改善された。図2にガラス表面への照射痕の電子顕微鏡写真例を示す。

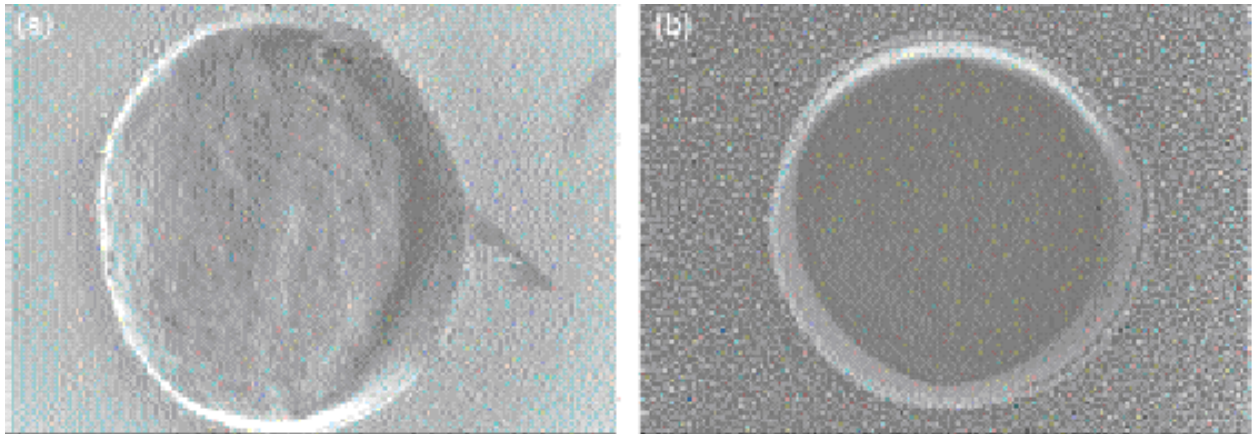


図2 Nd-YAG第5高調波213nm(a)及びArFエキシマレーザー193nm (b)によるガラス表面への照射痕の電子顕微鏡写真例

([www.spectroscopyonline.com](http://www.spectroscopyonline.com) L. Neufeld et al., Spectroscopy (19), 16(2004))

生成イオンを分析する質量分析計には、主に、四重極質量分析計<sup>\*8</sup>(以後Q-MSと略す)が適用されてきたが、近年、高分解能で検出能力の高い扇形場<sup>\*9</sup>を利用した装置又は高速記録が可能な飛行時間型<sup>\*10</sup>(以後TOFと略す)装置との組み合わせが適用されている<sup>5)</sup>。

LAで典型的に得られる瞬間的な信号(パルス)の検出には高速検出能力が必須である。高速走引できるQ-MSと共に全イオン(m/z)を、同時に質量スペクトルとして観察できるTOF型装置が近年注目されている<sup>6)</sup>。

**\*5** laser ablation:レーザー照射によって、試料の極表面が瞬間的に剥ぎ取られて微粒子化すること。輻射熱により溶けて蒸発するような場合もあり、後述するように元素分留効果の原因となる。

**\*6** Secondary Ion Mass Spectrometer (SIMS)

**\*7** Scanning Electron Microscope (SEM)

**\*8** Quadrupole Mass Spectrometer (Q-MS)

**\*9** Sector-field (磁場・電場) Mass Spectrometer

**\*10** Time of Flight (TOF)

## 2. LA-ICPMS法による定量分析<sup>1, 5, 7, 8, 9)</sup>

LAの利点は、微量量( $\mu\text{g}$ – $\text{ng}$ )で、ほとんど試料調製なしに、任意の試料がサンプリングできることである。しかし、定量分析を行うには、未知試料の組成と整合した標準物質が必要である。

正確さ及び精度のよい検量線を作成するには、完備した標準のセットが必要である。一例として、以下のような安価・迅速な多元素含有固体標準試料作成法が提案された<sup>10)</sup>。

- (1) 粉末化されたマトリックスに個々の化合物を添加し、混合し、バインダー(添加しない場合もある)とともにプレスする方法、
- (2) 紛体化したマトリックスに液体標準溶液を添加し、乾燥してプレスする方法、
- (3) ガラス融成物の製造: アメリカの国立標準技術研究所(NIST)はガラス標準(SRM 610、611、612及び613他一連のガラス標準試料)を作成し頒布している。
- (4) 焼結体の製造等。

一方、LA-ICPMS法による正確で精度のよい定量分析結果を得るためには、発生したエアロゾルがICPへ効率的に輸送・導入できて、ICP内でほぼ完全に分解・励起・イオン化される均一に揃ったものが必要であり<sup>11)</sup>、以下に示すようなエアロゾル生成の判断基準が示された<sup>1)</sup>。

- (1) ICPへ輸送される試料量が確定できること。
- (2) エアロゾル組成が出発物質(試料)の化学量論組成を再現すること。
- (3) エアロゾルがICP中で完全に蒸発し原子化されること。
- (4) 元素のイオン化率が検量標準と試料間で同一であること。

エアロゾルの発生には、レーザー波長や単位時間当たりのエネルギー、試料物質、パルスの持続時間、空間的なエネルギープロファイル等に依存するが、通常 $0.02$ – $5\ \mu\text{m}$ の深さ部分がサンプリングされ<sup>1, 7)</sup>、アブレートされたエアロゾルの量と元素分留効果<sup>\*11)</sup>には放射度(irradiance: 単位時間・単位面積当たりのエネルギー) が決定的な役割を果たす<sup>5, 8)</sup>。

従って、元素分留効果を理解し排除することが、正確な分析値を得るための大きな課題のひとつであり、マトリックス(母体成分)に影響されず、元素分留を生じないレーザーアブレーションの方法開発が研究計画の最も重要な柱になっている。

- (1) 非破壊分析に相当するような微小部・微量試料(深さ:  $\mu\text{m}$ 域、直径  $\mu\text{m}$ –数 $10\ \mu\text{m}$ 域、試料量 $\text{ng}$ – $\mu\text{g}$ 域)で主成分から微量成分まで点、線、面、深さ分析ができる。
- (2) 直線検量線範囲が6–9桁と極めて広い。
- (3) 固体分析が抱える試料の長時間前処理の課題を解く鍵を握っている技術、といえる<sup>1)</sup>。

最近の装置では、主成分、少量成分及び微量成分(ppb–ppt)を直線検量線内で検出できる9桁(99.999999%)のダイナミックレンジが得られている。

ヘリウムガス雰囲気下でガラス試料に紫外エキシマレーザー( $193\text{nm}$ :  $25\text{J}/\text{cm}^2$ )パルス( $10\text{Hz}$ の繰り返し速度)を照射した場合( $40\ \mu\text{m}$ 径スポット)に得られた感度及び掃引速度の例を表1に示す<sup>1)</sup>。

表1 レーザーパルス照射により、得られた固体試料直接分析の感度例<sup>7)</sup>

MS	Sensitivity (cps/ $\mu\text{g}/\text{g}$ / at139La)	6amu~238amu (40 isotopes) (Hz)
四重極質量分析計(Q-MS)	$10^3 \sim 5 \times 10^3$	2~50
扇形場型質量分析計(SF-MS)	$10^3 \sim 10^4$	1~5
飛行時間型質量分析計(TOF-MS)	$10^2 \sim 5 \times 10^2$	20 000

\*11 元素分留効果:「元素分留効果」という用語は、レーザー光によってアブレートされた多量のエアロゾルが元の試料組成に等しくない状態(非化学量論組成)をいい、(1) 試料のアブレート中、(2) エアロゾルの輸送と蒸発中及び(3) ICP中での原子化とイオン化の過程で引き起こされる。この現象をまとめて述べるために用いる。

### 3. 試料→エアロゾルの生成過程の課題

上述したように、レーザー-固体間の相互作用は、レーザー波長及びそのエネルギー、レーザービームの空間及び時間的な形状、試料の熱容量、蒸発熱、熱伝導率及び置換ガス等に依存する<sup>1)</sup>。

#### 3-1 UVレーザーの適用と元素分留効果の抑制

LA-ICPMS法は、その導入以来20年余、固体その場分析の強力な技術として検証されてきた。この技術は、Nd-YAG 赤外域(IR)レーザー(基本波長:1064nm)による低分解能・塊サンプリング技術から、Nd:YAGレーザー第5高調波(213nm)による短波長紫外域(UV)レーザー光による高分解能・マイクロプローブへと急速な開発が進められてきた。

更に短波長であるArFエキシマレーザー(193nm)の波長では、物質による極めて強い吸収によって、種々の地質学物質に優れたレーザーアブレーション特性を示した。しかし、この波長では、通常用いる光学材料、合成熔融石英や空気等を含むほとんどの物質にも強い吸収を起こしその制御が困難であった<sup>4)</sup>。

一方、Nd-YAGレーザーの第5高調波(213nm)は、工業標準の266nmよりかなり短波長で、しかも、空気にそれ程強く吸収されず、標準のUV級合成熔融石英光学系を透過する特徴を示した<sup>4)</sup>。この213nm短波長UVレーザー光の特性は、サンプリングが困難であった無機物やガラスに適用され、

- (1) 強く劈開するような薄片鉱物に対しても壊滅的なアブレーション発生を抑制し、
- (2) 在来型の266nmレーザーアブレーションよりも長時間平滑で高強度の信号を発生し、
- (3) 元素分留抑制効果が優れている。

ことが立証された<sup>2)</sup>。

エアロゾルの粒子径分布も波長の関数であり、元素分留効果に影響する。レーザー波長が1064nm > 532nm > 266nm > 213nm > 193nmと短波長になるにつれて、平均粒径はより小さくなる<sup>3)</sup>ことが明らかになった。

平均粒子径がICP中の励起過程にどう影響するか研究された。エキシマレーザー(193nm)とNd-YAGレーザー(266nm)を用い、NIST600標準ガラス表面を15分間照射し、発生したエアロゾルをガラスファイバー(10 μm径)に捕集し、粒子径分布が調べられた。その結果、266nmNd-YAGレーザーで生成したエアロゾルは193nmエキシマレーザーに比べてかなり大きい粒子径分布を示し、粒子径分布はレーザー波長と試料の吸収挙動に依存することが明らかになった。

大きい径の粒子をろ過して、より小さな粒子を生成させることにより、イオン化される有効粒子径留分が調べられた。この結果、最終的に全量の50~80%を失うが、元素分留効果が抑制され、大きな粒子はICP中での蒸発及びイオン化が不完全であることが示された<sup>12, 13)</sup>。

#### 3-2 短時間(フェムト秒:fs)パルスレーザーによるアブレーションと生成エアロゾルの特性<sup>11, 14)</sup>

試料と同じ組成(化学量論組成)でサンプリングするためには、沸点の異なる成分も同時にアブレートされることが必要である。市販の化学分析用LAシステムにはNd-YAGレーザー又はエキシマレーザーのナノ秒パルスが利用されている。

更に早いピコ秒又はフェムト秒パルスは、レーザーエネルギーによって試料物質が熱平衡に達し溶解、沸騰、蒸発するより前に試料材料に入射するので、これらの過程を経ず、光学物理的に結合を切断する。このような短時間パルスを利用すれば、元素分留効果や原子移動が無視でき、マトリックス物質の特性に影響されないサンプリングにつながる<sup>11)</sup>ことが期待された。

UV波長レーザーを用いて、ピコ秒又はフェムト秒パルスレーザーの持続時間で照射すれば、アブレート効率(単位エネルギー当たりにアブレートされる物質質量)が高く、元素分留効果が減ることが明らかになった。元素分留効果を抑制する一つの手段が開発され<sup>3)</sup>、数 $\mu\text{m}$ 径の空間分解能が実現した<sup>14)</sup>。

#### 4. 発生エアロゾルの輸送→ICP内でのイオン生成過程の課題

試料セルからICPまでの粒子の輸送効率について研究され、

- (1) 5nm以下の微粒子は拡散による損失があり、
- (2) 3 $\mu\text{m}$ 以上の大粒子は重力による沈降によりICPへの輸送効率が低下し、
- (3) 5nm～3 $\mu\text{m}$ の粒子では80%以上の効率でICPまで運ばれる<sup>8)</sup>という結果が得られ、
- (4) 大きな粒子はアブレートセル内又は輸送経路において選択的に損失する一方、
- (5) 小さな粒子はICP中において蒸発効率及び原子化効率が向上することが明らかになった。

ICPは強力で効率のよいイオン源であるが、大きな粒子は、蒸発やイオン化の効率の変化を引き起こし<sup>15)</sup>、エアロゾルの平均粒径とその分布が元素分留効果に重大な影響を持つ<sup>8, 14)</sup>ことが考察された。

キャリアーガスをArからHeに代えることによって、エキシマレーザー波長(193nm)によるアブレーションでは、微粒子の凝集が抑制され、粒径100nm以下の粒子が700倍に増大する効果が示された。一方、より大きな平均粒子径のエアロゾルを生成するNd-YAG第4高調波(266nm)レーザーによるアブレーションでは、ほとんどこの効果は示されず、200nm以下の粒子は30%の増加にとどまり<sup>14, 16)</sup>、キャリアーガスの効果が明らかになった。

##### 4-1 エアロゾル粒子径分布と元素分留効果

前節でレーザー照射により発生するエアロゾルの粒子径分布の重要性を紹介したが、エアロゾルは3つの画分に分割できよう<sup>1)</sup>。

- (1) アブレーションセル又は輸送系内に留まっている粒子画分 (不動画分)
- (2) ICPまで輸送されるが完全には蒸発、原子化及びイオン化されない画分 (不完全画分)
- (3) 完全に輸送され、蒸発、原子化、及びイオン化される画分 (完全画分)

ICPが元素分留効果を引き起こすか否かは、不完全画分(2)／完全画分(3)の質量比に依存する。この比が小さければ、ほとんど全ての粒子は十分に蒸発し原子化され、ICP内でのイオン数密度はエアロゾルの化学量論を反映することになる。

LAエアロゾルの大きい粒子が、不完全蒸発のままICPを通り抜けて飛んで行く様子が、噴霧溶液乾燥エアロゾルとLAエアロゾルをICP中へ送入し、高速度デジタル写真及びビデオ撮影する方法によって観察された<sup>8)</sup>。

##### 4-2 試料の90%はICPMSによって分析されていない現状

密度 $\rho = 3\text{g}/\text{cm}^3$ の固体試料を、1パルス当たり100nm深さ、40 $\mu\text{m}$ 径のレーザービームでアブレートすると、1ショット当たり～380pgのエアロゾルに相当する。典型的なガラス試料のレーザーアブレーションの例で、検出効率が見積られた<sup>1)</sup>。エアロゾル輸送効率は、アブレートされた物質質量の5～10%で、試料の90%はICPMSによって分析されていない現状であった。

LA-ICPMS装置化の課題として、イオン源、インターフェース及びイオン光学系の設計改善をさらに行って検出効率を改善する必要がある。キャリアーガスをHeに代える<sup>1)</sup>のは効率改善の有効な手段の一つである。

## 5. LA-ICP-TOF-MSの利点 <sup>6)</sup>

TOF-MSにおける質量分離は、 $KE(\text{運動エネルギー})=1/2m(\text{質量})v(\text{速度})^2$ に従うので、全イオン(m/z)は、m/zに関係なく同じ分解能、感度及び精度で多元素(同位体)同時分析ができる。ICPMSで検出を必要とする質量範囲は通常1~238amuであるので、2kVの加速電圧、1mの飛行管長の場合、1秒当たり20000~30000の全質量のスペクトル発生が可能である。この速度では瞬間的な信号でも同時に完全な質量スペクトルとして観察される。ICP-TOFMS法では、ほとんどの元素(同位体)が、 $10^6-10^7$  cps/ppm/元素(同位体)の感度を示し、検出限界は0.1~10pptに達する。信号強度-濃度の直線性は7桁を超え、信号の分解能は1500~2300 (fwhm) <sup>\*12</sup>が得られている。

**\*12 Full Width at Half Maximum 半値幅(ピーク強度の1/2強度におけるピーク幅)**

市販TOF-MSのイオン同時サンプリング精度は0.006~0.2%(RSD)と高精度が報告されており、今後の実用分析研究に期待されるので、ICP-TOF-MS法の特徴を以下にまとめる。

- (1) LAによる固体サンプリングは、電気伝導体及び絶縁体何れについても適用でき、試料内の元素の空間分布をマップ化できる。
- (2) 一回のレーザーショットにより同時に検出された試料中の全元素イオンのTOFMSデータから、アブレートされた試料の全量(総和)が求められる。
- (3) 全量(総和)に対する個々のイオン信号の比を計算すれば、直接、各成分の組成(%)が求められる。
- (4) この結果、マトリックスを整合させた標準試料を用いなくて正確な元素濃度を決定できる可能性が期待される。
- (5) 更に、レーザーアブレーション法のような短寿命信号でも、全質量範囲が瞬間検出できるので、将来、原子及び分子イオンの同時検出による化学形態分析の可能性を秘めている。

## 6. 応用例

近年のICPMS装置の広い直線ダイナミックレンジにより、固体試料への単一ショット分析による主成分、少量成分、及び痕跡元素成分の定量が可能になり、諸種材料への応用が期待される。そのごく一部を紹介する。

### (1)潤滑油中の微量金属分析へのLA-ICP TOF MSの応用 <sup>17)</sup>

飛行時間型(TOF)質量分析計と266nmNd-YAGを組み合わせて、潤滑油中の同時多元素(Na, Mg, Al, Ti, Cr, Fe, Ni, Co, Cu, Ag, Pb)分析に応用した。0.5ngg<sup>-1</sup>(Pb)~28ngg<sup>-1</sup>(Cr)、6%RSDの結果が得られた。試料は、硝酸(65%)と過酸化水素(30%)で加圧酸分解処理された。

### (2)プラスチック環境モニタリング分析へのLA-ICPMSの検討 <sup>18)</sup>

プラスチック製品をLA固体サンプリングし、特定有害性物質(Al, Cr, As, Cd, Hg, Pb)を分析した。Heキャリアーガス下で266nmNd-YAGの大口径ビーム(500 μm; 2mm<sup>3</sup>のサンプリング)を照射し、ポリエチレン認証標準試料(IRMM発行BCR-681及び-680)の<sup>13</sup>Cを内部標準としてICP分析した。精度は2~6%RSDであった。

## 引用文献

- 1) B. Hattendorf. *et al.*, *Anal. Chem.*, **75**, 341A (2003)
- 2) S. M. Eggins *et al.*, *Appl. Surf. Sci.*, **129**, 278 (1998)
- 3) D. Gunther *et al.*, *J. Anal. At. Spectrom.*, **14**, 1369 (1999)
- 4) T. E. Jeffries *et al.*, *J. Anal. At. Spectrom.*, **13**, 935 (1998)
- 5) K. Cottingham *Anal. Chem.*, **76**, 35A (2004)
- 6) D. M. McClenathan *et. al.*, *Anal. Chem.*, **76**, 159A (2004)

- 7) I. Horn *et al.*, *Appl. Surf. Sci.*, **182**, 91 (2001)
  - 8) R. E. Russo *et al.*, *J. Anal. At. Spectrom.*, **15**, 1115 (2000)
  - 9) D. B. Aeschliman *et al.*, *J. Anal. At. Spectrom.*, **18**, 1008 (2003)
  - 10) S. F. Durrant *et al.*, *J. Anal. At. Spectrom.*, **14**, 1385 (1999)
  - 11) R. E. Russo *et al.*, *J. Anal. At. Spectrom.*, **19**, 1084 (2004)
  - 12) H. R. Kuhn *et al.*, *J. Anal. At. Spectrom.*, **19**, 1158 (2004)
  - 13) M. Guillong *et al.*, *J. Anal. At. Spectrom.*, **17**, 831 (2002), **18**, 1224 (2003)
  - 14) I. Horn *et al.*, *J. Anal. At. Spectrom.*, **17**, 1072 (2002)
  - 15) I. Rudshkin *et al.*, *J. Anal. At. Spectrom.*, **17**, 1223 (2002)
  - 16) I. Horn *et al.*, *Appl. Surf. Sci.*, **207**, 144 (2003)
  - 17) N. H. Bings *J. Anal. At. Spectrom.*, **17**, 759 (2002)
  - 18) New Wave Research, *Technical Note*, Doc. No. LA-PLAS (2004)
- 

\* 技術部 調査役

# 建材中の石綿(アスベスト)調査

酒井 信弥\*

## 1. はじめに

石綿は人の健康被害に多大な影響があり、石綿が原因で発症する病気として悪性中皮腫や石綿肺、肺がんなどがあることは以前より、よく知られている。このような状況から、石綿に対しては法規制や全面禁止への取り組みがなされてきたが、今春～夏にかけて石綿の製造等に係わった作業者などの被害が新聞、テレビ等で報道されたことにより、身近な問題として一般の人々の注目を浴びるようになった。

こうした中で、当社は十数年前から石綿の分析を行っており、多方面からの分析依頼、相談等に応じてきた。今回、当社で行っている建材中の石綿調査における採取・分析手順などについて紹介する。

## 2. 調査方法の概要

石綿の分析方法については以前よりいろいろ検討されており、定性分析は位相差顕微鏡を用いる分散染色法、電子顕微鏡法、X線回折法などがある。定量分析では分散染色法、X線回折法などがある。また、X線回折法で行なう定量分析には内標準法、標準添加法、基底標準吸収補正法がある。

特に、建材中の石綿については公定法として、平成17年6月22日に「建材中の石綿含有率の分析方法について」【基安化発第0622001号】が厚生労働省労働基準局から示された。なお、吹付け材の分析方法については、前述した方法以外に平成8年3月29日付け「建築物の耐火等吹付け材の石綿含有率の判定方法について」【基発第188号】に示す方法により行っても差し支えないとの指針が示された。次に、この二つの測定方法(以下前者を基安化発第0622001号、後者を基発第188号とする。)について説明する。

## 3. 測定(採取・分析)の手順

前項で紹介した公定法はいずれも「石綿が1%を超えて含有しているか、否か、について判定が出来ること」を目的としている。基安化発第0622001号は建材全般を分析対象としているのに対して、基発第188号は吹付け材だけを対象とした調査方法であるため、採取方法、分析手順および判定方法が若干異なっている。基発第188号は対象を限定しているためやや簡略化されている。

以下に、この二つの方法の測定手順および特徴・注意点を示すが、全てを網羅するには紙面上、制約があるため詳細については公開されている法令等を参考にしていきたい。

### 3-1 基安化発第0622001号による方法

#### (ア) 試料の採取

- ・吹付け材や保温材のような柔らかい材料は1箇所あたり10cm<sup>3</sup>程度を3箇所から採取する。
- ・成形された建材の場合は1箇所あたり100cm<sup>2</sup>を3箇所から採取する。

#### (イ) 分析試料の調製

- ・無機成分試料の場合は、採取した試料を適量粉碎し、目開き425～500 $\mu$ mの篩いで分級し、すべての試料が篩い下になるまで粉碎と篩い分けの操作を繰り返す。  
成形された建材試料はカッターナイフやボードサンダー等で側面を削り取った試料を粉碎する。
- ・有機成分試料の場合は、試料の適量を450 $\pm$ 10 $^{\circ}$ Cで1時間以上加熱、あるいは低温灰化装置で有機成分を灰化後、無機成分試料と同様、粉碎・篩い分けをする。

#### (ウ) 定性分析

##### 【分散染色法】

##### ① 標本の作製

- ・1分析用試料について3標本作製する。

##### ② 定性分析

- ・粒子数と分散色を示したアスペクト比 $\times$ 3以上の繊維を計数し、その合計粒子数が1000粒子になるまでランダムに視野を移動して計数する。

粒子の取り扱い「作業環境測定ガイドブックNo.1」{(社)日本作業環境測定協会}に示される方法に準じる。



表1 石綿の分散色

石綿の種類	浸液の屈折率 (nD <sup>25°C</sup> )	分散色
クリンタイル	1.550	赤紫色～青色
アモサイト	1.680	桃色
	1.700	青色
クロソドライト	1.680	橙色
	1.700	青色

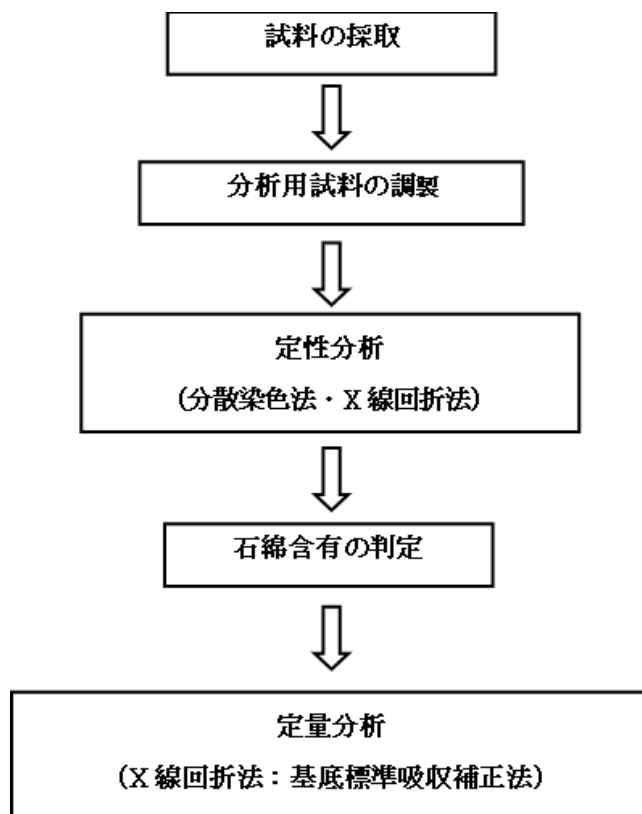


図1 基安化発第0622001号の測定手順

## 【X線回折法】

## ①定性分析

・X線回折パターン of 回折線ピークに石綿のピークが認められるか否かを確認する。

## (エ)石綿含有の判定

石綿含有の有無は、次により判定する。

・分散染色法で3標本中一つでも1000粒子中に石綿繊維が10繊維以上あり、X線回折法で一つでも石綿のピークが認められた場合は「石綿含有試料」と判定する。

・分散染色法で3標本中一つでも1000粒子中石綿繊維が10繊維以上認められたが、X線回折法で一つも石綿のピークが認められない場合は「石綿含有試料」と判定する。

・分散染色法で3標本とも1000粒子中石綿繊維が10繊維未満であったが、X線回折法で一つでも石綿のピークが認められた場合は、浸液の屈折率を変え石綿以外の物質(アンチゴライト, リザルダイト, クロライト, カオリナイト, ハロサイト, タルク等)であると確認がとれた場合は「石綿含有せず」、確認が取れなかった場合は「石綿含有試料」と判定する。

・分散染色法で3標本とも1000粒子中石綿繊維が10繊維未満で、X線回折法で一つも石綿のピークが認められない場合は「石綿含有せず」と判定する。

## (オ)X線回折法(基底標準吸収補正法)による定量分析

・石綿含有と判定された試料について前処理(ギ酸処理等)後、X線回折法で基底標準吸収補正法より定量

分析を行い、石綿含有率を算出する。定量分析は、1分析用試料について3回行う。

### 3-2 基発第188号による方法

#### (ア) 試料の採取

- ・建築物の耐火等吹付け施工面において、3箇所以上の場所から試料を採取する。
- ・1箇所における試料の採取量は9cm<sup>3</sup>(例: 3cm × 3cm × 1cm)以上とする。

#### (イ) 試料の調製

- ・乳鉢またはウィレー粉砕機(目開き500μmのもの)を用い、混合・粉砕する。
- ・ギ酸処理後、セルロースエステル白色メンブランフィルターで吸引ろ過後、溶解残渣を採取し、試料とする。

#### (ウ) 分析

##### 【分散染色法による石綿の確認】

- ・視野中の繊維状物について表1に示す分散色から石綿の種類を同定する。
- ・観察視野数は、観察試料1個当たり20とする。
- ・石綿の種類に応じた分散色が確認されない場合は、石綿を含有しないと判断する。

##### 【X線回折法による石綿の含有率の測定】

- ・標準試料(石綿含有率1%のクリソタイル、アモサイト、クロシドライト)を前処理(ギ酸処理等)し、X線回折分析用標準試料とする。
- ・採取試料も標準試料と同様の前処理を行い、X線回折分析用の試料とする。
- ・上記で調整した試料を同一条件の下でX線回折分析を行い、ピーク値から石綿の含有率が1%を超えるか否かを判定する。



位相差顕微鏡



X線回折装置

## 4. おわりに

今回、建材の石綿調査の方法などを紹介したが、石綿の用途は数千種類あるといわれ、建材以外の石綿含有製品(シール材や耐熱・電気絶縁板等)もまだまだ身近に多く存在している。今後、石綿製品の全面禁止の前倒しや石綿被害者への救済措置への動きも進んでいくと思われるが、分析方法も含め当社もその動向に注目していかななくてはならない。

## 参考文献

- 1) (社)日本作業環境測定協会 編集・発行 繊維状物質測定マニュアル(2004)

2) 厚生労働省ホームページ

---

\* 技術部 試験三課 主任