

アスベストの状況

平成17年6月末に新聞等の報道で大きな社会問題のなったアスベストによる健康被害は、ここに来て一応一段落したように見えます。確かにアスベストを含む製品は製造できなくなりましたが、実体は過去に大量のアスベスト製品を生み出しその殆どが建築材料に使われていると言う事を忘れてはなりません。これらの建築物は耐用年数から考えると2010年から2040年に解体のピークを迎えると予想されています。従って、アスベスト問題についてはもう終わったのではなくこれから始まると言っても過言では有りません。これらの解体作業については「石綿障害予防規則」に則り、正しく作業が実施されなければなりませんしその監視の目も厳しくなると予想されます。また、平成18年9月1日から「石綿障害予防規則」でのアスベスト含有か否かのガイドラインが1重量%から0.1重量%変更されました。

アスベストの種類とその鉱物名

	アスベスト名	鉱物名	理想構造式	
ア ス ベ ス ト 類	蛇紋石族	クリソタイル (白石綿)	クリソタイル $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$	
	角閃石族	クロソドライト (青石綿)	リベック閃石 (曹閃石)	$Na_2(Fe^{2+} > Mg)_3Fe^{3+}Si_8O_{22}(OH)_2$
		アモサイト (茶石綿)	グリューネ閃石	$(Mg < Fe^{2+})_7Si_8O_{22}(OH)_2$
		アンソフィライト	アンソフィライト	$(Mg > Fe^{2+})_7Si_8O_{22}(OH)_2$
		トレモライト	トレモライト	$Ca_2(Mg > Fe^{2+})_5Si_8O_{22}(OH)_2$
		アクチノライト	アクチノライト	$Ca_2(Mg < Fe^{2+})_5Si_8O_{22}(OH)_2$

石綿含有率の測定法

■ 日本で現在規定されている石綿含有率の測定方法

1) 昭和62年11月6日、薬審2号1589

「ベビーパウダーに用いられるタルク中のアスベスト試験法」

2) 平成8年3月29日、厚生労働省通達基発第188号

「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」

顕微鏡観察(分散染色法)とX線回折の併用、1重量%との比較

平成18年8月21日廃止(基発第0821002号)

3) 平成16年7月2日、厚生労働省通達 基発第 0702003号

「蛇紋岩系左官用モルタル混和材による石綿暴露の防止について」

X線回折ではクリソタイルとアンチゴライト・リザルダイト(非アスベスト)との判別困難→微分熱重量分析(D-TG法)が有効

4) 平成17年6月22日、厚生労働省通達 基安化発第0622001号

「建材中の石綿含有率の分析方法について」

平成18年8月21日廃止(基安化発第0821001号)

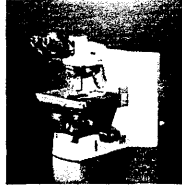
5) 平成18年3月25日制定、日本工業標準調査会審議 JIS A 1481

「建材製品中のアスベスト含有率測定方法」

顕微鏡法によるアスベストの定性分析

光学顕微鏡によるアスベストの定性分析には「分散染色法」が用いられます。この方法は個々のアスベストが特異的に持つ分散特性(波長による屈折率の違い)を利用して行う方法です。

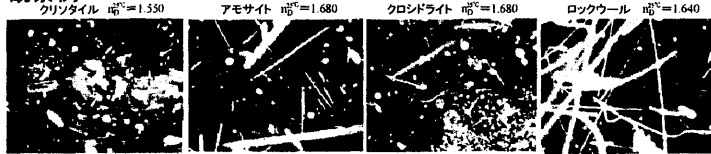
位相差分散顕微鏡



分散染色用浸液キット



観察例



位相差分散顕微鏡による石綿含有有無の判定基準

分散色を示す繊維が確認された標本について400倍でアイピースグレイテイクルの直径100 μ mの円内に存在する全ての粒子数と、分散色を示したアスペクト比3以上の繊維数を計数しその合計が1000粒子になるまでランダムに視野移動を行い分散色を示した繊維数を記録する。

新JIS「建材製品中のアスベスト含有率測定方法」(2006年3月制定)

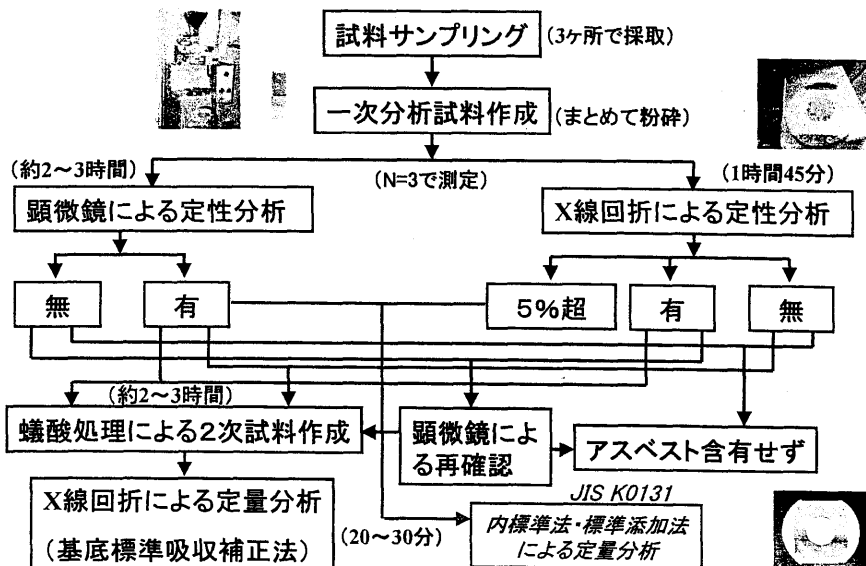
3つの標本(同一種類のアスベスト標本)の計数粒子合計の3000粒子中に石綿繊維が4繊維以上あれば石綿含有材とする。

参考: 基安化発第0622001号では

各標本でアスベスト繊維の本数が一つでも1000粒子中10繊維以上あれば石綿含有材とする。

アスベスト製品の分析手順

JIS A1481「建材製品中のアスベスト含有率測定方法」による手順

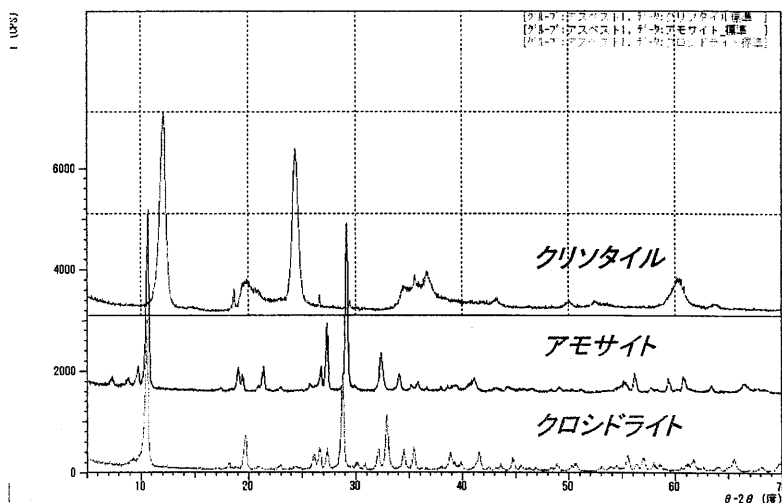


X線回折装置の測定条件

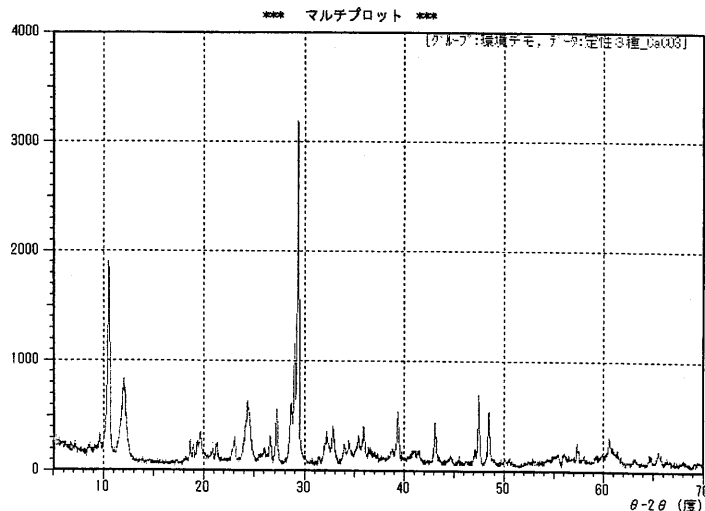
項目	測定条件
X線対陰極	銅 (Cu)
管電圧／管電流	注 40kV-30~40mA
単色化 ($K\beta$ 線の除去)	Niフィルター又は グラファイトモノクメータ
スリット条件	DS:1°、SS:1°、RS:0.3mm
走査速度	1° ~2° /分
走査範囲	2 θ :5° ~70°
試料回転	有り

注; 定量分析の条件として最小の石綿標準試料(0.1mg相当)の積分強度が2000カウント以上と規定される。

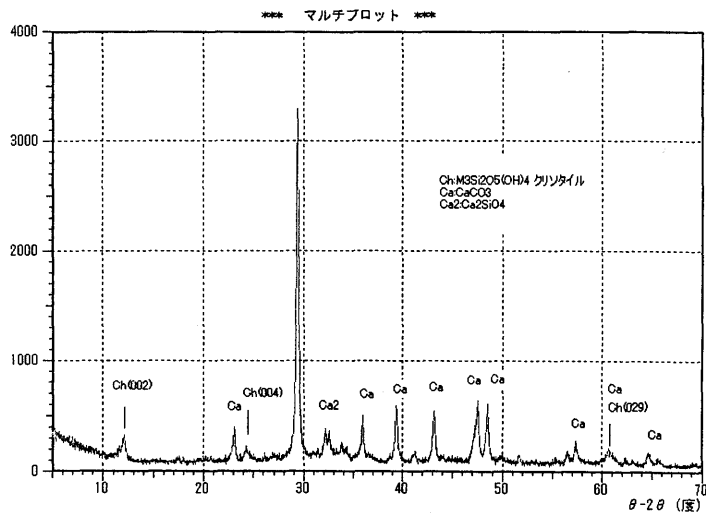
代表的なアスベストのX線回折パターン



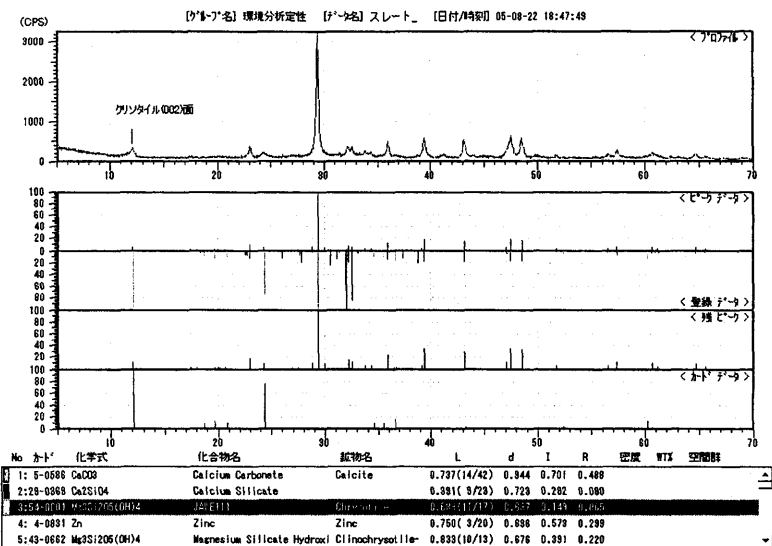
アスベストとCaCO₃の混合品のX線回折パターン



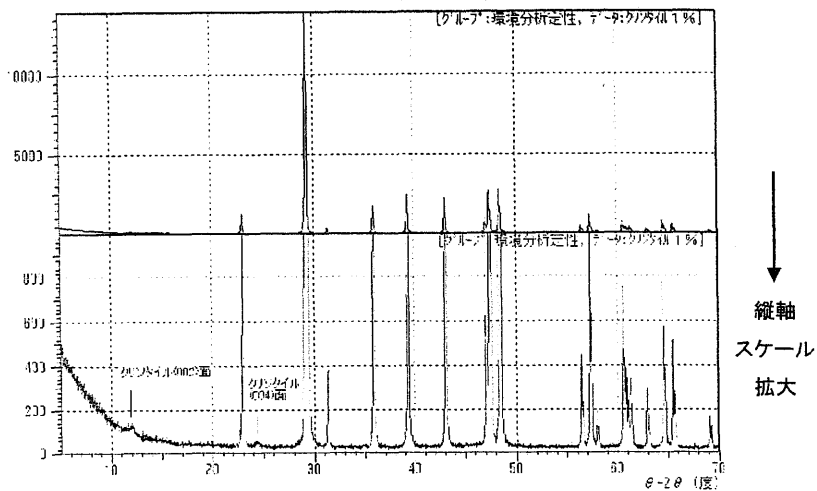
スレート板のX線回折パターン



スレート板検索結果



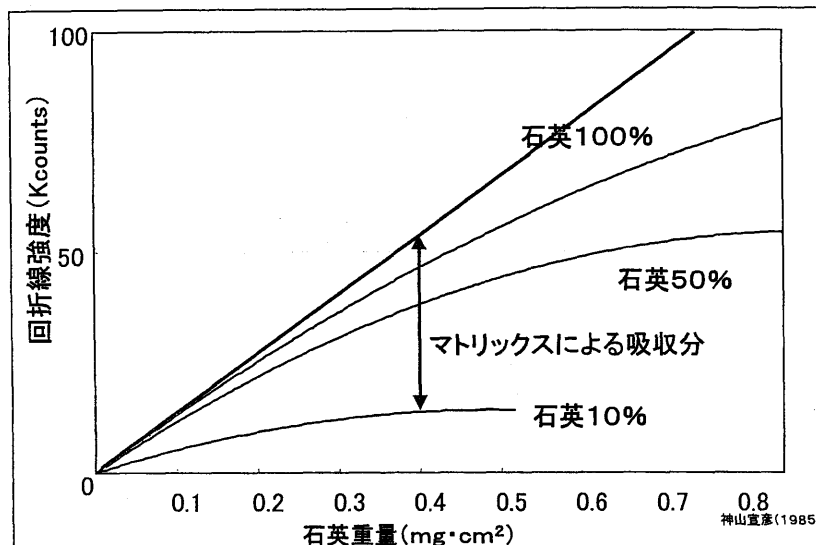
クリソタイル1%含有粉末のX線回折パターン



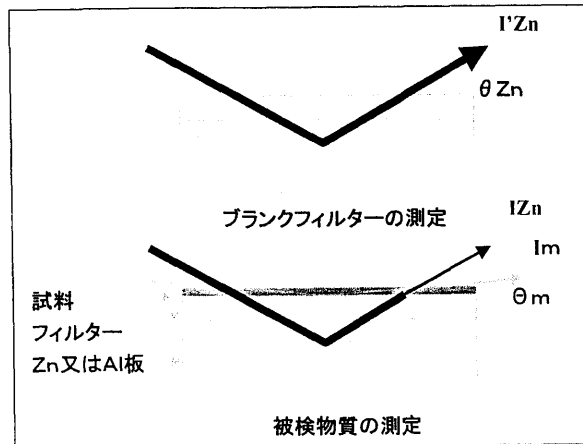
アスベストの各種定量法

定量法(試料形態)	適用範囲	特徴
基底標準吸収補正法 (二次分析試料; 硝酸処理後Φ25のフィルターに捕集)	JISA1481に定める約5%以下の低濃度の高感度分析	5~0.1mg(%相当)の検量線を作製、定量下限値は約0.01%と検出感度が高い。但し高濃度の定量は不向き。
内標準法 (一次分析試料; 試料を粉碎したもの)	JISK0131に定める約5%以上の高濃度(5~100%に適用)	内標準物質(例えばSi)を一定量(例10%)添加して、測定対象物のアスベストとの強度比で検量線を作製する。欠点はマトリックス成分の中に内標準物質と重なるピークがないよう選定する必要があるため、マトリックス成分により数種の内標準試料での検量線が必要。
標準添加法 (一次分析試料; 試料を粉碎したもの)	JISK0131に定める約5%以上の高濃度(5~約20%に適用)	測定対象のアスベスト標準試料を未知試料に既知量(1種類以上)添加して測定し、未添加の試料を濃度0として検量線を作成する。その切片から簡易的に濃度を求める。欠点として毎回標準試料を消費する。

直接定量法による回折強度曲線



基底標準吸収補正法の原理

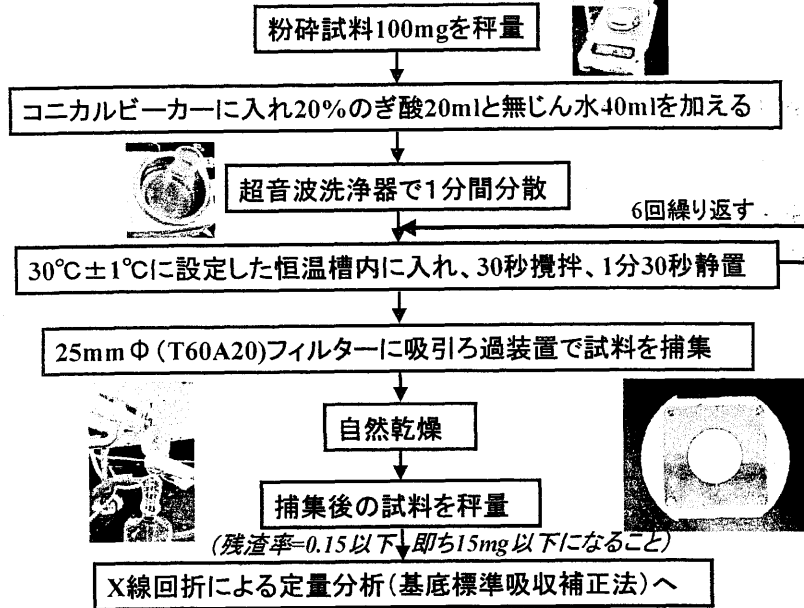


θ_{Zn} θ_m : Znと被検物質の回折角

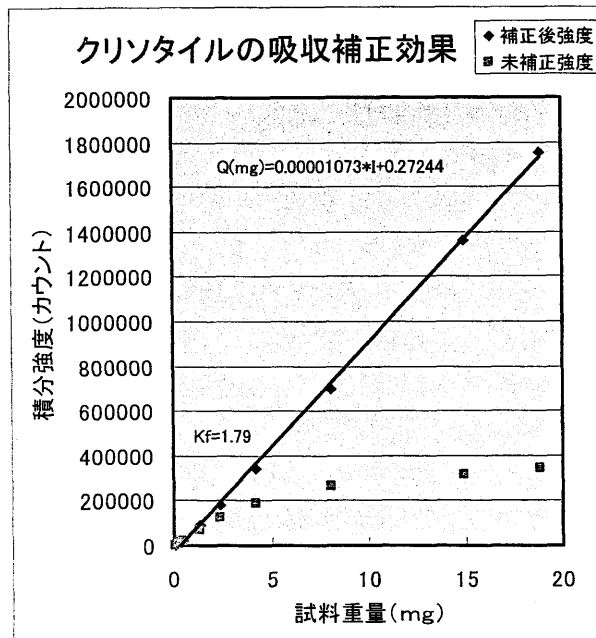
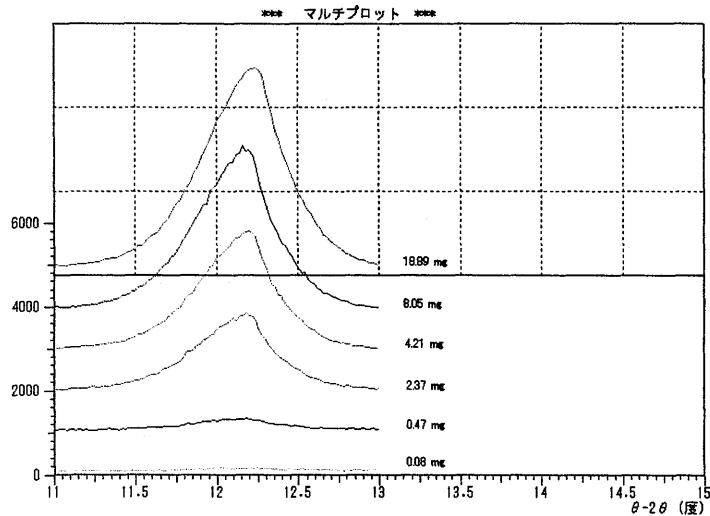
I'_{Zn} I_{Zn} : ブランクと被検物質サンプリング後のZnの回折強度

I_m : 被検物質の回折強度

ぎ酸処理手順



クリソタイルの検量線用回折線



SHIMADZU

試料重量	補正係数
18.89	5.1327
14.98	4.3681
8.05	2.6372
4.21	1.7911
2.37	1.4265
1.36	1.2577
0.47	1.0723
0.22	1.3120
0.05	1.0822

定量分析計算手順

定量分析結果は以下の方法で計算し石綿含有率を求めます。

$$Ci = As / M1 \times 100$$

$$\text{残渣率} = M2 / M1 = 0.15 \text{以下}$$

$$C = (C1 + C2 + C3) / 3$$

ここに、Ci: 一つの定量分析用試料の石綿含有率(%)

As: 検量線から読み取った定量分析用試料中の石綿重量(mg)

M1: 分析用試料の秤量値(mg)

M2: 定量分析用試料の秤量値(mg)

検出下限と定量下限は、検量線作成最小試料を10回測定し、その積分強度の標準偏差を求めた後、次式で算出します。

$$Ck = (\sigma / a) / M1 \times 100$$

$$Ct = (3\sigma / a) / M1 \times 100$$

ここに、a: 検量線の傾き

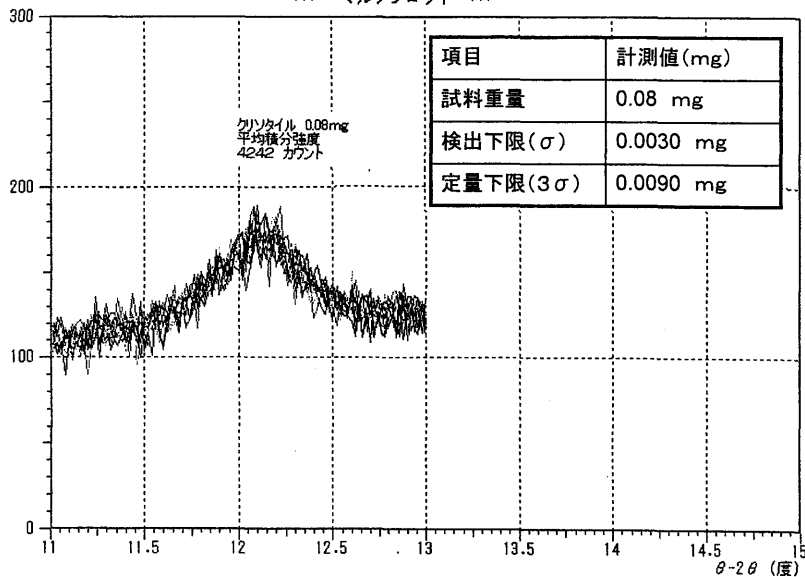
M1: 分析用試料の秤量値(mg)

Ck: 石綿含有率の検出下限(%)

Ct: 石綿含有率の定量下限(%)

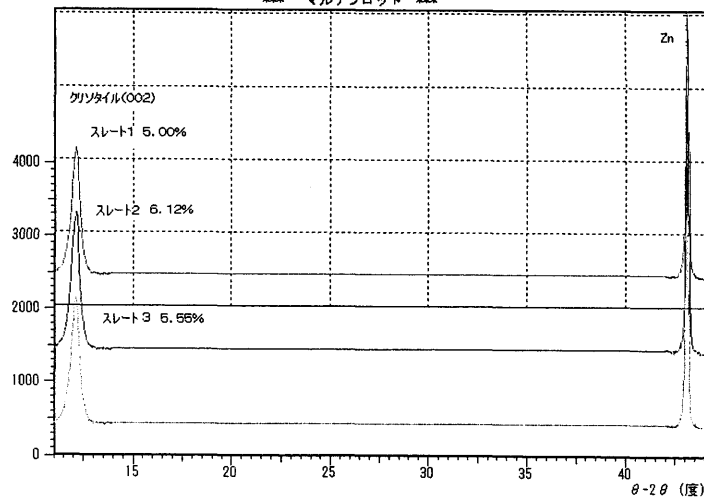
クリソタイルの定量下限値

*** マルチプロット ***

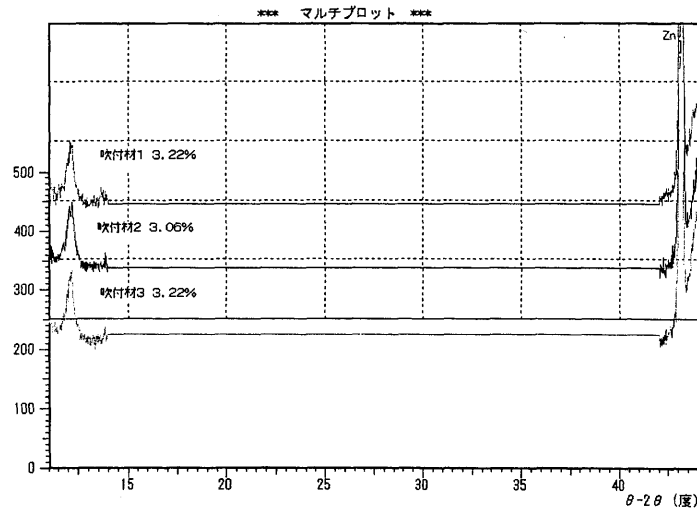


建材スレートの測定例

*** マルチプロット ***



配電盤吹付材の測定例



内標準法とは

内標準法は、比較的高濃度のアスベストの定量分析に適しています。
試料中の重量比(Ri)である対象成分の回折強度(Ii)を一般式で表すと

$$I_i = K_i \cdot R_i / (\bar{K} \mu / \rho)$$

K_i : 装置・条件などにより決まる定数 ($\bar{K} \mu / \rho$); 試料の平均質量吸収係数
ここで、試料 m_1 (g) に内標準物質 S を m_s (g) 添加すると、 $R_i = m_1 \cdot R_i / (m_1 + m_s)$ 、内標準物質の重量比 R_s は $m_s / (m_1 + m_s)$ となるので、それぞれの回折強度は

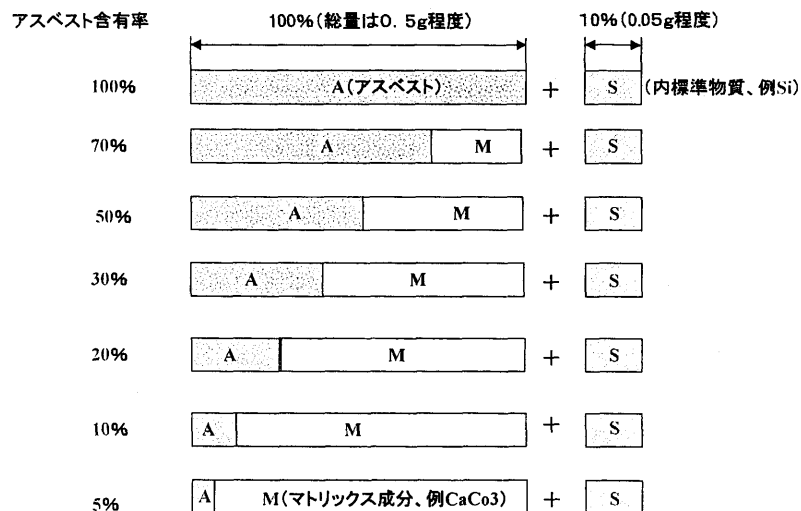
$$I_i = K_i \cdot (m_1 \cdot R_i / (m_1 + m_s)) / (\bar{K} \mu / \rho) \quad I_s = K_s \cdot (m_s / (m_1 + m_s)) / (\bar{K} \mu / \rho)$$

となり、さらに対象成分と内標準物質の回折線強度比は

$$I_i / I_s = K_i \cdot m_1 \cdot R_i / (K_s \cdot m_s) \quad \text{となり } m_1 / m_s \text{ を一定とすると } I_i / I_s = K' \cdot R_i$$

となり試料の平均質量吸収係数に関係なく、対象成分の重量比 R_i と回折線強度比 I_i / I_s との関係が直線となります。こうする事により、実際の試料で測定対象物と内標準物質が同時にマトリックス成分の吸収を受けるので、マトリックス成分の種類に無関係でこの検量線が使用できる事になります。

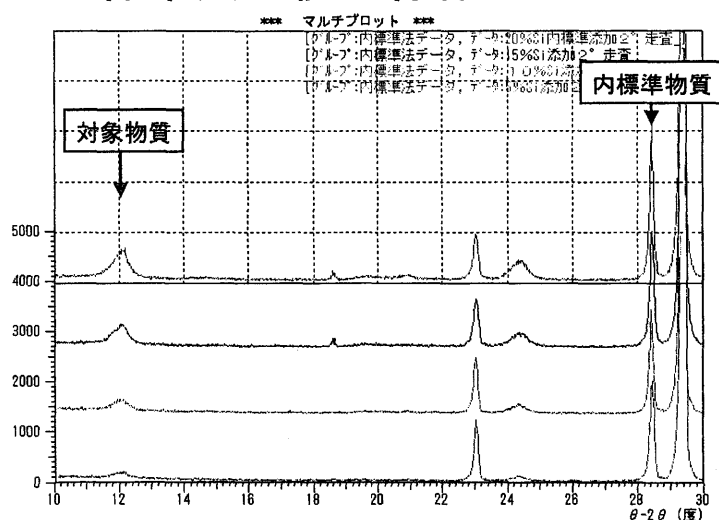
内標準法の検量線用試料の作り方



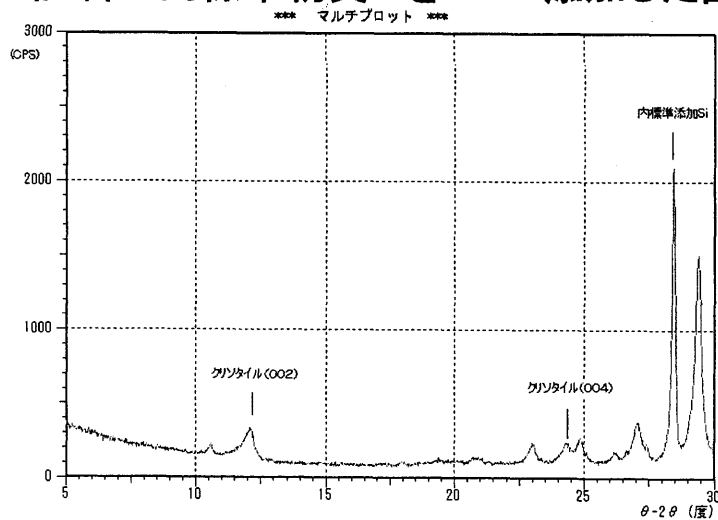
内標準法の定量分析測定条件例

設定項目	測定条件
X線条件	CuK α 、40kV-40mA
白色化	グラファイトモノクロメータ
スリット条件	DS:1°、SS:1°、RS:0.3mm
走査速度	2°/min、0.02°ステップ
走査範囲	2 θ :5~30°
試料回転	60 RPM

内標準法の検量線作成データ例



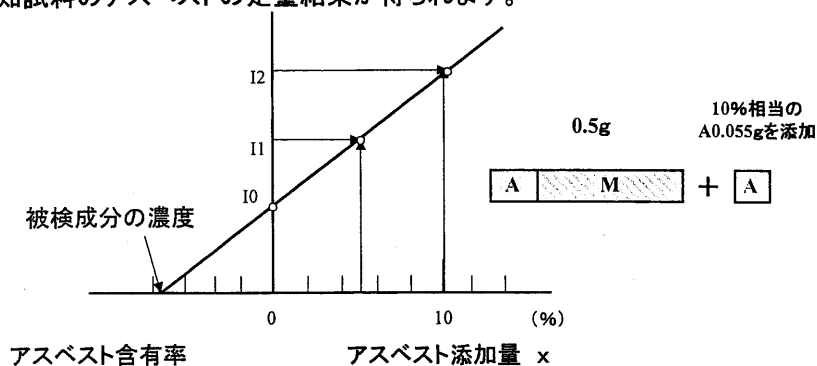
未知試料に内標準物質Siを10%添加した回折線



標準添加法

標準添加法は、中濃度の簡易的な定量分析法です。

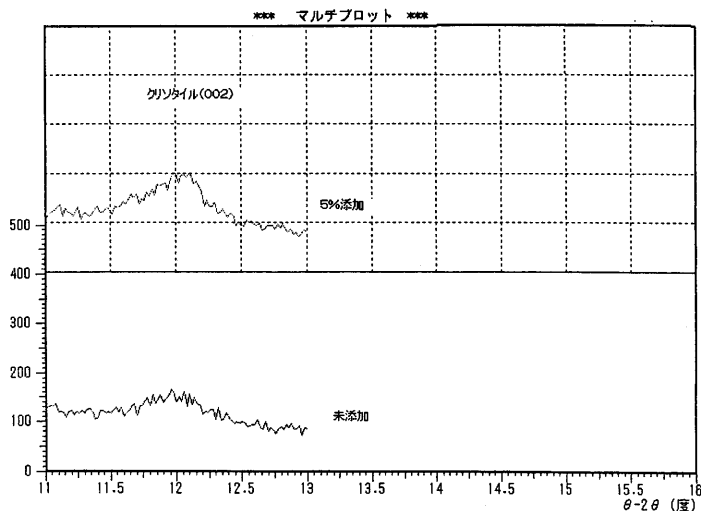
測定対象物質のアスベストを一定量添加(5~10%程度)して、下図の検量線上に、添加前後のX線強度をプロットすると、検量線の切片(D)として、未知試料のアスベストの定量結果が得られます。



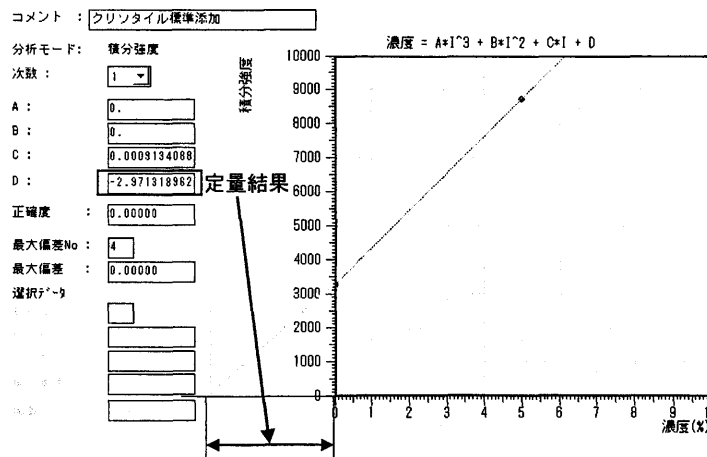
標準添加法の定量分析測定条件例

設定項目	測定条件
X線条件	CuK α 、40kV-40mA
白色化	グラファイトモノクロメータ
スリット条件	DS:1°、SS:1°、RS:0.3mm
走査速度	2°/min、0.02°ステップ
走査範囲 (アスベスト)	クリソタイル 2 θ :11~13° アモサイト、クロシドライト 2 θ :9~11°
試料回転	60 RPM

標準添加法の回折パターン



標準添加法(5%)の検量線



基発第0821002号と基安化発第0821001号

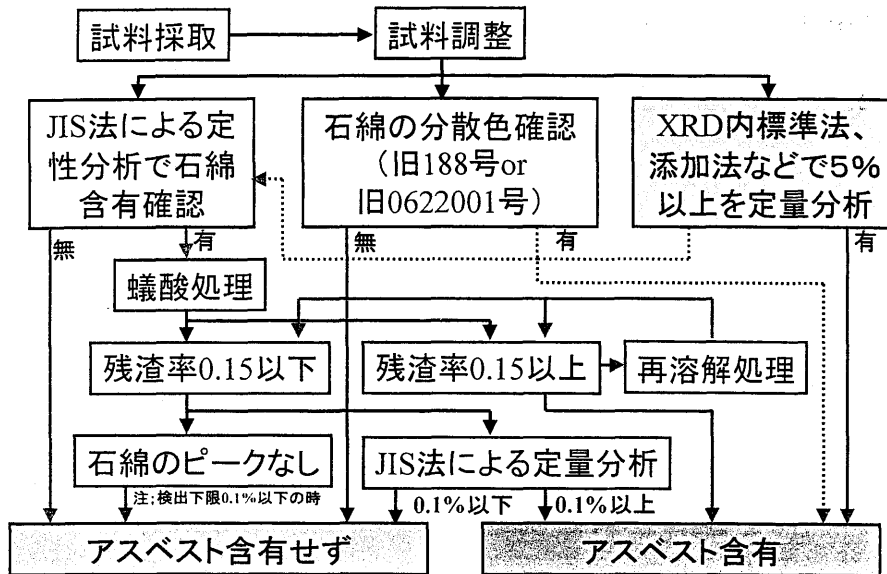
平成18年8月21日付けで上記の通達が発せられました。この中で、9月1日以降から実施された規制の強化(対象が1重量%以下から0.1重量%以下に変更)に伴う、建材中の石綿含有率の分析方法が示されました。要点は、

- ①188号通達および0622001号通知が廃止された。
- ②JISA1481「建材製品中のアスベスト含有率測定方法」が0.1%までの精度を有する方法として採用された。
- ③JIS法と同等以上の精度を有する分析方法として過去に実施した旧188号における分散染色法および旧0622001号の分散染色法の結果が利用できるが、この場合は、分析の結果石綿の種類に応じた分散色が確認されなかった場合のみ、その試料が石綿を0.1%を超えて含有していないと取り扱う事が出来る。

基発第0821002号と基安化発第0821001号

- ④ JIS法による定性分析の結果、石綿含有と判定されたにも拘らず、XRDの定量分析で石綿のピークが確認されない場合は、
 - a)JISで定める残渣率が0.15を超える場合は溶解条件等の変更を行い、0.15以下になるように努力する事。
 - b)それでもなお残渣率が0.15以下にならなかった場合は、その試料が石綿を0.1%以上含有しているとみなす事。
 - c)残渣率が0.15以下になってもなお石綿のピークが確認できない場合は、定量下限値が0.1%以下の場合に限り、その試料が石綿を0.1%以上含有していないものとする。
- ⑤ JIS法の定性分析、旧0622001号の定性分析、旧188号の定性分析、XRDの内標準法、添加法、基底標準吸収補正法などで、石綿含有ありと判定され、この試料を石綿を0.1%以上含有しているとした場合は、定量分析の必要なし。

アスベスト含有率分析の新フロー



基安化発第0828001号について

平成18年8月28日付けで、石綿を不純物として含有する可能性のある天然鉱物について、その分析方法が示されました。

これらの天然鉱物とは、タルク、セピオライト、パーミキュライト、および天然ブルーサイトで、含有する可能性のある石綿の種類はトレモライトおよびクリソタイルです。

JIS法ではこれらの天然鉱物は適用範囲外であり、この通達によって、それぞれの鉱物について、石綿が0.1重量%以上含まれているかどうかの分析方法と判定基準が規定されています。

詳細な前処理方法、分析条件、判断基準などはそれぞれの鉱物ごとに決められていますが、概要はそれぞれの鉱物について石綿のXRDでの検出限界に相当する標準試料を作成し、この標準試料と被検試料の石綿回折ピークの回折強度(面積)を比較し、これより小さい場合、石綿が0.1重量%を超えて含有していないものと判定されます。(ブルーサイトは別です)

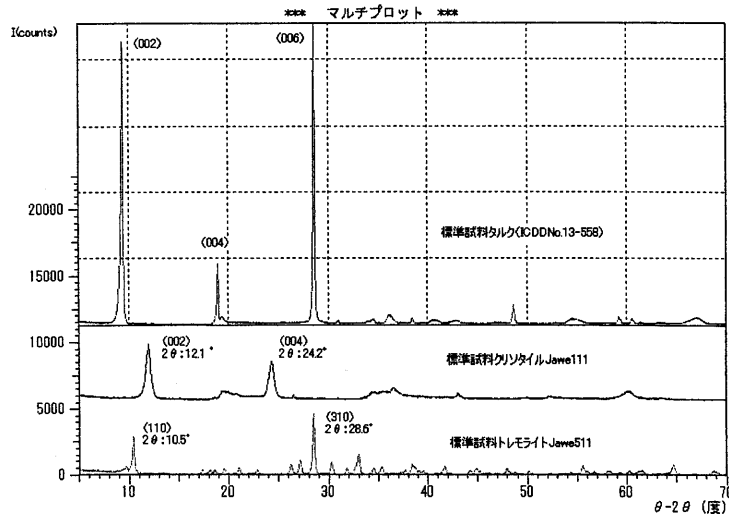
タルク中の石綿分析方法

検出限界	トレモライト0.5重量%、クリソタイル0.8重量%
石綿含有標準試料	トレモライト25mg+タルク4.975g クリソタイル40mg+タルク4.960g
管電圧/管電流	40kV-30mA以上
単色化 ($K\beta$ 線の除去)	Niフィルター又は グラファイトモノクメータ
スリット条件	DS:1°、SS:1°、RS:0.3mm or 0.2mm
走査速度	1/8° /分以下
走査範囲	トレモライト 2θ :10°~11° クリソタイル 2θ :11°~13° or 23°~26°
判定方法	標準試料・被検試料とも3回詰めなおして測定し、それぞれの平均回折強度(面積)を比較する

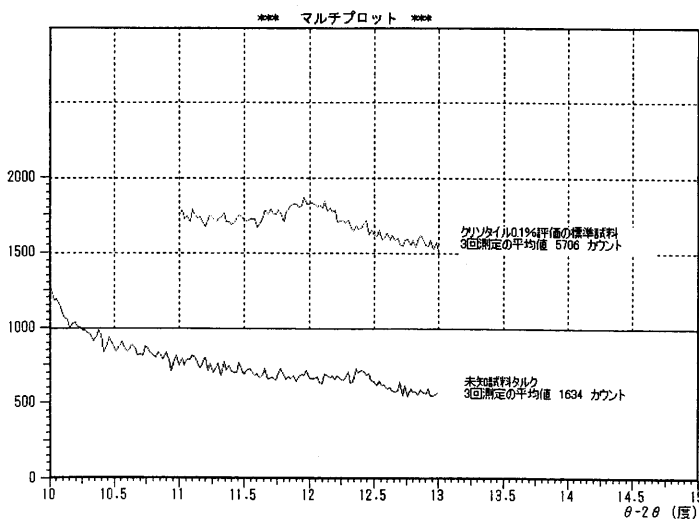
天然鉱物の測定条件と積分範囲（島津推奨値）

項目	クリソタイル(002)	クリソタイル(004)	トレモライト(110)
X線条件	CuK α 線、 40kV-40mA	CuK α 線、 40kV-40mA	CuK α 線、 40kV-40mA
単色化	グラファイト モノクロメータ	グラファイト モノクロメータ	グラファイト モノクロメータ
スリット条件	DS:1°、SS:1° RS:0.3mm	DS:1°、SS:1° RS:0.3mm	DS:1°、SS:1° RS:0.3mm
ステップスキャン ング走査	0.02° ステップ 毎10秒積分	0.02° ステップ 毎10秒積分	0.02° ステップ 毎10秒積分
走査範囲	2 θ :11° ~13°	2 θ :23° ~26°	2 θ :9° ~11°
積分範囲	2 θ :11.1° ~12.9°	2 θ :23.4° ~25.2°	2 θ :9.8° ~10.9°
試料回転	30RPM	30RPM	30RPM

標準試料タルク、クリソタイル、トレモライトの回折パターン



クリソタイル0.1%評価パターン



トレモライト0.1%評価パターン

