

走査型電子顕微鏡による石綿の繊維数濃度測定方法の標準化に向けて

○ (正) 貴田晶子¹⁾、(正) 山本貴士¹⁾
¹⁾(独)国立環境研究所

1. はじめに

石綿含有廃棄物の処理・再資源化の過程における石綿の適正な管理を進める上で、石綿含有廃棄物の無害化の確認や石綿繊維の飛散実態の把握等、石綿分析の役割は極めて大きい。我々は先行研究において、石綿含有廃棄物の無害化の確認試験法として、水分散による観察試料の作製と透過型電子顕微鏡法(TEM法)による石綿繊維の同定・計数を組み合わせた方法を開発・評価してきた¹⁾。その中で、無害化処理物(液体・固体)及び、処理過程(破碎等)や排ガス・排水等の媒体に対応した測定法の整備が必要である。特に建設系廃棄物の処理・再資源化においては、受入物中にガラス繊維や繊維状石膏等の無機繊維が存在することから、通常用いられる位相差顕微鏡(PCM)等の光学顕微鏡による測定では繊維の同定が困難である。2010年6月に改定された「アスベストモニタリングマニュアル」においても、電子顕微鏡による石綿の確認の必要性が示されており、今後電子顕微鏡の使用が増加するものと思われる。

これまで走査型電子顕微鏡(SEM)はエネルギー分散X線分析(EDS)を付属した装置により、繊維の石綿同定に用いられることが多かったが、本研究においては、繊維数濃度を求めることを目的とした。透過型電子顕微鏡(TEM)は空気中の石綿繊維数濃度測定方法として採用され、観察面積をTEMメッシュの目開き面積としている。それに対して、これまでSEMによる繊維数濃度測定は検討されていない。そこで、これに必要なグリッドを新規に作製することによりSEMによる繊維濃度測定法を開発した。それを紹介するとともに、同じグリッドの同じ観察面積を指定して複数機関で観察・計数し、機関間の比較検証を行った結果を報告する。既に、位相差顕微鏡による石綿繊維濃度測定における精度管理プログラムが行われているが、本報告は電子顕微鏡による石綿の繊維濃度測定における精度向上プログラムの一貫として行った。

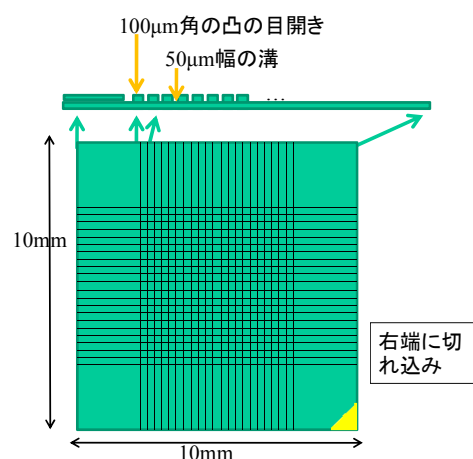


図1(a) SEM用グリッドの概要

2. 実験

(1) SEMによる石綿測定のための新規グリッドについて

新規開発したグリッドを図1に示す。炭化タングステン板(10mm角×2mm厚)に精密加工により100μm間隔に50μm幅の溝を刻んだもので、20×20の格子があるものを製作した。TEMメッシュは凹型であるのに対し、新規開発したメッシュは凸型である。凹型の網目を持つTEMメッシュでは、格子の枠付近に存在する繊維のSEM/EDS測定において、繊維の蛍光X線が測定できない(TEMメッシュの10μmの厚みにより検出器に蛍光X線が入射できなくなる)ため、このように凸型のグリッドとした。図1(a)にSEM用グリッドの全体像を、図1(b)にその左上端部の写真を示す。20×20の格子に番号を付ける代わりに、図1(b)に示すように、5格子ごとに打点し、x-yに1~20の座標をもつ格子としている。また、同じグリッドを異なる機関で測定するため、SEM用グリッドの右下を一部カットし、格子の座標を間違えないように作製した。この20×20の一つ一つを観察面積とする。(位相差顕微鏡のアイピースグレーティクル、TEMメッシュの目開きに相当する)

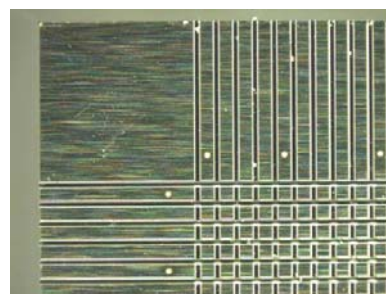


図1(b) グリッドの左上端

また、同じグリッドを異なる機関で測定するため、SEM用グリッドの右下を一部カットし、格子の座標を間違えないように作製した。この20×20の一つ一つを観察面積とする。(位相差顕微鏡のアイピースグレーティクル、TEMメッシュの目開きに相当する)

(2) SEM観察試料の作製

①石綿標準観察試料：アモサイト標準(UICC)を精秤して無じん水中に懸濁し、この一部を無じん水中に分散したものを、ポリカーボネート製フィルター(孔径0.2μm、47mmφ)で吸引ろ過した。フィルターを風乾後、カーボン蒸着し、その後のフィルターの小片を切り出し、SEMグリッドの上に乗せた。クロロホルム蒸気でフィルターを溶解し、さらにカーボン蒸着を施したものを観察試料とした。フィルター当たりの試料負荷量は3.6μgとなる。

②集じんダスト観察試料及び③懸濁液試料は、建設系廃棄物資源化施設の集じんダストの適量を電気炉(450℃、1時間)で低温灰化した。灰化後の試料約1gをビーカーに秤り取り、6%ギ酸50mlを加えて1分間超音波処理した。酸処理後の試料をメンブランフィルター(孔径0.45μm、47mmφ)で吸引ろ過し、無じん水で洗浄して酸を除いた。フィル

ターをコニカルビーカーに移し、無じん水 50ml を加え、1 分間超音波を照射してフィルター上の残渣を完全に無じん水中に懸濁させた。これを無じん水で 120ml に定容した。この 5ml を分取し、アモサイト標準(UICC)の懸濁液を加え、無じん水を加えて 50ml に定容して配布試料とした。懸濁液試料中の集じんダスト濃度は 0.83mg/ml、アモサイト濃度は 0.043 μ g/ml となる。この懸濁液から、SEM 用観察グリッドを作製し、配布する試料 (②集じんダスト観察試料) とするとともに、懸濁液も配布試料とした。

(3) 石綿繊維の計数

SEM による測定において、①石綿標準観察試料、②集じんダスト観察試料については国環研が指定した目開き(①は 5 目開き、②は 10 目開き)、また③集じんダスト懸濁液試料については各機関で任意に選択した目開きを SEM で観察し(倍率 3000~10000 倍)、繊維を計数した。繊維状物質の計数基準は、長さ 0.5 μ m 以上(機関 G は 1 μ m)、幅 0.05 μ m 以上、アスペクト比 3 以上とした。形態観察、EDS 分析の結果から繊維状物質の同定を行い、所定の記入様式に記入、報告することとした。

3. 結果と考察

図 2 に SEM の観察画像を示す。図 2(a)はグリッドの 1 目開き (0.1x0.1mm 角) であり、凸面の目開きは明確に目視でき、また EDS 検出器の位置に拘わらず、目開き付近の繊維も測定可能であることがわかる。図 2(b)はアモサイト繊維の二次電子像である。反射電子像によれば更に明暗が明確であり、確認のためどちらの画像も平行して観察した方がよい。なお、FE-SEM 装置は解像度が高いため、SEM 観察は行いやすい。(図 2 は通常の SEM 装置)

①石綿標準試料の石綿濃度測定の結果 (5 目開き) を表 1 に示す。機関 E~G の石綿繊維の計数値は 101~140f であり、RSD は 16.1%であった。機関毎の目開き間の計数値のばらつきは機関 F を除くと RSD で 30% 未満であり、繊維の分布は比較的均一といえる。石綿繊維濃度は $6.7 \times 10^{11} \sim 9.3 \times 10^{11}$ f/g であった。

表 2 に集じんダスト観察試料の石綿濃度測定の結果を示す。2 機関であるが、かなりの差がみられている。機関 G は FE-SEM の装置であり、機関 F は通常の SEM であった。前者は解像度が高く、見落としがなかった可能性もある。実試料であり、繊維幅が 0.1 μ m 以下のクリソタイルが繊維束で観察されるか、短繊維として観察されるかによる違いの可能性もあった。この観察試料は機関間の移動の際に、物理的にグリッド上のろ紙に亀裂が入ってしまったため、原因が明確にはならなかった。SEM 用グリッドの配布・回覧についても考慮したグリッド作製の必要があるといえる。

4. まとめ

SEM による石綿濃度測定ができるよう、視野面積が確定できるグリッドを作製し、測定を行った。また複数機関での、SEM による同定・計数の比較を行った。今回は、初めての測定手法で計数であったが、比較的一致した計数値であった。違いは、装置解像度の良否、個人の観察の見落とし、短繊維の計数ミス等が挙げられた。今後とも習熟度を向上させるための精度管理を行う予定である。

謝辞 本研究は平成 21 年度循環型社会形成推進科学研究費補助金(K2133)により実施した。

参考文献 1)平成 20 年度廃棄物処理等科学研究費補助金研究成果報告書「アスベスト含有廃棄物の分解処理による無害化の確認試験方法の確立とその応用(K2051)」平成 21 年 3 月

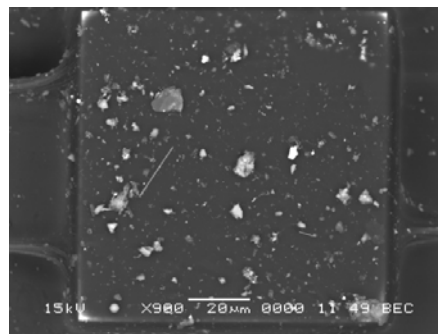


図 2(a) SEM 用グリッドの 1 目開き (900 倍)

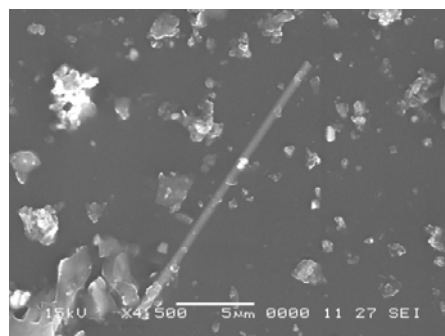


図 2(b) アモサイト繊維 (4500 倍、SEM 像)

表 1 アモサイト標準観察試料の石綿繊維計数値の比較

機関	計数結果								繊維濃度(f/g)
	目開き					合計	平均	RSD (%)	
	1	2	3	4	5				
E	25	20	30	33	17	125	25	26.7	8.3×10^{11}
F	18	16	21	36	10	101	20.2	48.0	6.7×10^{11}
G	24	26	32	22	36	140	28	20.8	9.3×10^{11}
平均	22.3	20.7	27.7	30.3	21	122	24.4	—	8.1×10^{11}
RSD (%)	17.0	24.4	21.2	24.3	64.1	16.1	16.1	—	16.1

表 2 集じんダスト観察試料の石綿繊維計数値の比較

機関	計数結果						繊維濃度(Mf/g)	重量濃度(μ g/g)	
	目開き				合計	平均			RSD (%)
	1	2	3	4					
F	2	1	3	0	6	1.5	86.1	110	19000
G	5	10	5	5	25	6.3	40	440	100
平均	—	—	—	—	—	—	—	270	380