

分散染色法による石綿繊維の屈折率の決定方法について

外山尚紀（東京労働安全衛生センター）

【はじめに】 石綿は高抗張力・柔軟性・耐熱性・絶縁性などの性状を持つ工業的利用価値の高い繊維状鉱物に付けられた呼称であるが、建材中の石綿の同定のためにそれらの物性を測定するには手間がかかり過ぎる。そのため結晶構造や光学的諸特性の測定によって石綿の判定が行なわれてきた。石綿の健康影響には石綿特有の繊維状形態が関係していると考えられていることから、海外では建材のルーチン分析は形態の確認出来る光学顕微鏡（実体顕微鏡、偏光顕微鏡）が主たる分析装置となっている¹⁾²⁾。建材中の石綿は低倍率の実体顕微鏡観察でもじゅうぶん形態を識別出来るサイズのもが使われており、偏光顕微鏡による石綿の光学的諸特性の観察（複屈折の有無、消光角、伸長性の正負、多色性、分散染色法による屈折率の測定）においても粉碎せずに試料とするほうが判定の精度は上がる。JIS A 1481 でも位相差顕微鏡による分散染色法によって建材中の石綿の観察を行なうが、形態と繊維状粒子のおよその屈折率という2つの情報を得ているだけであり、偏光顕微鏡分析に比べると石綿判定のための情報は少ない。また粉碎された建材を水分散させてスライド上で乾固させたものを顕微鏡用試料とするので、石綿を粉碎せずにそのまま浸液に浸した顕微鏡用試料よりも分散染色法での観察が困難になる。

建材等製品中の石綿含有分析の国際標準である ISO/DIS22262-1 による石綿の鉱物学的特徴を table.1 に示す。形態的には石綿は石綿様形態 (Asbestiform) を有することが条件であり、消光角、伸長正負、多色性も共通しているものが多いため、石綿と非石綿との分別や石綿の種類判定において屈折率の確認が重要である。米国標準技術局 (NIST) が行なっている分析機関の精度認証プログラム (National Voluntary Laboratory Accreditation Program) では分析者に ± 0.005 の精度の測定値を求めている。分散染色法での繊維の色合いによる石綿の屈折率の判定には個人差があるが、 Su_3 は繊維の分散色の色合いから屈折率を迅速かつ正確に決定する手法を確立している。分析者はトレーニングによって分散染色法で精度よく石綿の屈折率を測定出来るといわれている。

筆者は ISO 法の手法等に従って石綿繊維の屈折率の決定を試みた。その結果を報告する。

【方法】 分散染色浸液は ISO 法に従いプロモナフタレンなどを調合して作製し、屈折計（日本地科学製 Refractometer” K”、最小目盛 0.005）により屈折率を確認してから使用した。室温は 25℃を保った。屈折率を決めるためには色の判断が重要である。そのため Cargille 社製 Glasses & minerals for refractive index determinations の屈折率が既知の試料（以下 RI 標準試料という）を使用し、屈折率が一致する浸液およびその前後の近い屈折率の浸液中で観察し分散色を確認し、基準となる紫色を決めた。

対象とした試料は、(社)日本作業環境測定協会の石綿標準試料5種（クリソタイル、アモサイト、クロシドライト、アンソフィライト、トレモライト／アクチノライト）、カナダのケベック州産出のクリソタイル、ジンバブエ産のクリソタイル、米国リビー鉱山産のバーミキュライト中に観られた角閃石石綿、日本国内で施工された吹付けバーミキュライト中に見られた角閃石石綿2点、同配管保温材中にみられた角閃石石綿の計11点。各試料はドラフトチャンバー内で20～40倍の実体顕微鏡にて観察しながら繊維状の石綿と思われる粒子をピンセットで取り出し、それを適量スライドグラスに載せ浸液を滴下し、カバーグラスを被せた。

100倍および400位の位相差分散顕微鏡にて偏光板を使用して石綿繊維の2つの屈折率 α 、 γ に対する分散色を確認し屈折率を記録した。位相差分散顕微鏡は Nikon ECLIPS80i、分散対物レンズは同社 Plan Fluor DS 40×/0.75 Ph2 および 10×/0.25 Ph1 D を使用した。

【結果と考察】 ISO 法により分散染色浸液を作製し屈折計と RI 標準試料により分散色を確認した。屈折率 1.540、1.550、1.560、1.570、1.580 の5つの屈折率の RI 標準試料に屈折率 1.555、1.560、1.565 の3つの分散染色浸液を滴下した試料を観察したところ、1.560 で RI 標準試料と浸液の屈折率一致したものが基準

となる紫色を呈し、以下屈折率の差 0.005 ごとの色の変化が確認できた。屈折率が浸液 > RI 標準試料のとき試料は青が強くなり、逆のとき赤が強くなる。

作製した分散染色浸液による各試料の屈折率測定結果を table.2 に示す。

クリソタイル標準試料 JAWE121 とカナダ産クリソタイルは α 、 γ とともに同じ屈折率であったが、ジンバブエ産クリソタイルはこれらと比較して屈折率が若干高い。

クロシドライト標準試料は α と γ の差が明瞭ではなく、一部の繊維は屈折率 1.690 と 1.695 の浸液中で青色を示すのみであった。クロシドライトは青色の有色性繊維であることから赤色の吸収が影響していると考えられる。

米国リビー鉱山のバーミキュライト中の角閃石石綿および吹付けバーミキュライト (b) には形態的には区別のつかない屈折率の異なる石綿様形態を呈する繊維が 2 種類観られた。国内の吹付けバーミキュライト (a) 中に観られた繊維はリビー産バーミキュライト中の角閃石石綿および吹付けバーミキュライト (b) の①と屈折率が近い。これらは全てトレモライト標準試料よりも屈折率が高い。リビー産バーミキュライト、吹付けバーミキュライト (a) および (b) 中の角閃石石綿はナトリウム角閃石であるウインチャイト/リヒテライトであることが確認されている⁴⁾。配管保温材中の角閃石石綿はトレモライト標準試料よりも屈折率が高い。トレモライトはアクチノライトとともに角閃石グループのカルシウム角閃石のサブグループに属し、Mg と Fe の含有比によりトレモライトとアクチノライト、フェロ・アクチノライトと呼ばれ、Verkouteren らはこれら 3 種を屈折率での分類を試みている⁵⁾。Table.1 でもわかるようにトレモライト、アクチノライト、ウインチャイト、リヒテライトの 4 種類の石綿は鉱物学的に近い関係で特徴が似ており、屈折率の違いも小さいが、本研究ではウインチャイト/リヒテライトの屈折率はトレモライト標準試料よりもやや高くなった。ISO 法では γ が 1.637 を超えるときアクチノライト、1.637 未満のときトレモライトとしており、これらを考慮すると配管保温材中の角閃石石綿はアクチノライトである可能性がある。

分散染色法により石綿の 2 つの屈折率を ± 0.005 の精度で屈折率を決定することが可能であり、屈折率測定データは石綿の定性に有用である。

table.1 石綿の鉱物学的特徴

	鉱物種	化学組成	多色性	伸長	消光角	屈折率 α	屈折率 γ
クリソタイル	蛇紋石	Mg ₃ [Si ₂ O ₅](OH) ₄	無	正	直消光	1.544	1.552
アモサイト	角閃石	(Fe,Mg) ₇ [Si ₈ O ₂₂](OH) ₂	わずかに有	正	直消光	1.676	1.692
クロシドライト	角閃石	Na ₂ Fe ₂ +3Fe ₃ +2[Si ₈ O ₂₂](OH) ₂	α : 青、 γ : 灰	負	直消光	1.688	1.696
アンソフィライト	角閃石	(Mg,Fe) ₇ [Si ₈ O ₂₂](OH) ₂	無	正	直消光	1.608	1.624
トレモライト	角閃石	Ca ₂ Mg ₅ [Si ₈ O ₂₂](OH) ₂	無	正	直消光—斜消光	1.616	1.632
アクチノライト	角閃石	Ca ₂ (Mg,Fe ₂ +) ₅ [Si ₈ O ₂₂](OH) ₂	α : 灰、 γ : 緑	正	直消光—斜消光	1.644	1.652
リヒテライト	角閃石	Na(Ca,Na)Mg ₅ [Si ₈ O ₂₂](OH) ₂	無	正	直消光—斜消光	1.618-1.621	1.634-1.637
ウインチャイト	角閃石	(Ca,Na)Mg ₄ (Al,Fe ₃ +)[Si ₈ O ₂₂](OH) ₂	無	正	直消光—斜消光	1.618-1.621	1.634-1.637

ISO/DIS 22262-1、Wylie (2000) を参考に作成

table.2 各試料の屈折率測定結果

	屈折率 α	屈折率 γ
クリソタイル標準試料	1.545-1.550	1.555
アモサイト標準試料	1.675	1.700
クロシドライト標準試料	1.685-1.695	1.685-1.695
トレモライト標準試料	1.605-1.610	1.625
アンソフィライト標準試料	1.605-1.615	1.625-1.630
クリソタイルケベック	1.545-1.550	1.555
クリソタイルジンバブエ	1.550-1.555	1.555-1.560
リビー鉱山角閃石	① 1.615-1.620 ② 1.625-1.630	① 1.630-1.635 ② 1.635-1.640
吹付けバーミキュライト a	1.615-1.620	1.630
吹付けバーミキュライト b	① 1.615-1.620 ② 1.625-1.630	① 1.625-1.630 ② 1.635-1.640
配管保温材	1.610-1.620	1.635-1.640

- 1) EPA/600/R-93/116(1993)
- 2) Schneider,T., et al., : Analyst, 123, 1393 (1998)
- 3)Shu-Chun Su: American Mineralogist, 88, 1979 (2003).
- 4) 外山尚紀、小坂浩 : 環境と測定技術,37, 33 (2010).
- 5)Jennifer R. Verkouteren, Ann G. Wylie: Am Mineral, 87, 1090 (2002)

外山尚紀
東京労働安全衛生センター
東京都江東区亀戸 7-10-1
03-3683-9765