

炭化けい素（ウイスキー及び繊維状のものに限る。）の
測定手法検討結果

令和 2 年 2 月 27 日

測定手法検討分科会

目次

1. はじめに.....	1
2. 繊維状炭化けい素の物理化学的性状.....	1
3. 試料.....	2
4. 測定試料の作製.....	2
4-1 光学顕微鏡法用の測定試料.....	2
4-2 電子顕微鏡法用の測定試料.....	3
4-2-1 走査電子顕微鏡用の測定試料.....	3
4-2-2 透過電子顕微鏡用の測定試料.....	3
5. 試料の観察.....	3
5-1 光学顕微鏡による観察.....	3
5-2 電子顕微鏡による観察.....	3
6. 定量精度.....	4
7. まとめ.....	4
8. 参考文献.....	4
(別紙) 炭化けい素 (ウイスキー及び繊維状のものに限る。) 測定分析法	

1. はじめに

炭化けい素（ウィスカー及び繊維状のものに限る。）（以下、「繊維状炭化けい素」という。）について、光学顕微鏡法（偏光、位相差）、分析電子顕微鏡法（SEM-EDX、TEM-EDX、STEM-EDX）による定量測定方法を検討した。

2. 繊維状炭化けい素の物理化学的性状

CAS 番号：409-21-2

化学名：炭化けい素

英語化学名：Silicon carbide

英語別名：Silicon carbide whiskers, Silicon carbide fibers, Silicon carbide nanowhiskers

名称等を表示すべき危険物及び有害物：法第 57 条（施行令第 18 条）炭化けい素

法第 57 条の 2（施行令別表第 9）炭化けい素

化審法：優先評価化学物質－炭化けい素

化学式：SiC

含有量：≤100%

基礎物理および化学特性の情報

外観	形状：粉末 色：淡灰状
臭い	データなし
臭いのしきい（閾）値	データなし
pH	データなし
融点・凝固点	融点・凝固点：2700℃
沸点、初留点及び沸騰範囲	データなし
引火点	非該当
蒸発速度	データなし
燃焼性（固体、気体）	データなし
引火上限/下限または爆発限界	データなし
蒸気圧	データなし
蒸気密度	データなし
屈折率	2.650
比重（密度）	3.217 g/cm ³
水溶性	001 g/L-不溶
n-オクタノール／水分配係数	データなし
自然発火温度	データなし
分解温度	データなし
粘度（粘性率）	データなし
安定性及び反応性	

反応性	データなし
化学的安定性	データなし
危険有害反応可能性	データなし
避けるべき条件	データなし
混触危険物質	強酸化剤

危険有害な分解生成物：火があるとき有害な分解生成物が生成される。

一炭素酸化物、ケイ素酸化物

その他の分解生成物：データなし

毒性情報

急性毒性：LD50（経口、ラットメス）>2000 mg/kg

皮膚腐食性及び皮膚刺激性：皮膚ラット皮膚刺激なし

眼に対する重篤な損傷性又は皮膚刺激性：データなし

呼吸器感作性又は皮膚感作性：データなし

生殖細胞変異原性：in vitro での遺伝毒性－in vitro アッセイ－ネズミチフス菌
(*S. typhimurium*) 代謝活性化の存在または不存在－陰性

発がん性分類：ACGIH：グループ A2 (ACGIH 2003)

許容濃度

ACGIH TLV-TWA (2003)：0.1 f/cc, Respirable fibers (length > 5 μ m; aspect ratio \geq 3:1, as determined by the membrane filter method at 400-450X magnification (4-mm objective), using phase-contrast illumination.)

日本産業衛生学会：なし

3. 試料

SiC fibrous (No.776742, Silicon Carbide nanofiber $D < 2.5 \mu$ m, $L/D \geq 20$, 98%, $\rho = 3.22$ g/cm³, trace metal basis, Sigma-Aldrich Co. LLC.)

4. 測定試料の作製

4-1 光学顕微鏡法用の測定試料

- (1) メンブレンフィルター (ADVANTEC、セルロース混合エステルタイプ、孔径 0.20 μ m、 ϕ 25 mm) を、エアサンプラにセットし、吸引速度 1 L/分、採取時間 20 分（吸引空気量 20 L）で繊維状炭化けい素試料を発塵した空気を捕集する。捕集後は、捕集面を下にしてフィルタをスライドガラス上に載せ、低温灰化処理を行う。灰化処理後、スライドガラス上の残渣試料のほぼ中央にトリアセチンを 2～3 滴、マイクロピペットを用いて滴下し、その上にカバーガラスを載せて固定する。
- (2) 繊維状炭化けい素試料を、特級四塩化炭素または特級ベンゼン中に入れ、超音波洗浄器にて分散し、その適量をスライドガラス上にマイクロピペットなどを用いて滴下し、その上にカバーガラスを載せて固定する。

4-2 電子顕微鏡法用の測定試料

4-2-1 走査電子顕微鏡用の測定試料

繊維状炭化けい素試料を、特級四塩化炭素または特級ベンゼン中に分散し、その適量をスライドガラス上にマイクロピペットなどを用いて滴下して、乾燥器などを用いて乾燥させる。乾燥させた試料は、オスミウムまたは Pt-Pd 蒸着を施す。

4-2-2 透過電子顕微鏡用の測定試料

繊維状炭化けい素試料を、特級四塩化炭素または特級メタノール中に分散し、その適量を、ろ紙上に載せたマイクログリッド（コロジオン支持膜・カーボン蒸着補強面を上）へ滴下して乾燥させる。

5. 試料の観察

顕微鏡下で観察される繊維状炭化けい素を同定し、繊維ごとの長さや幅を測定する。必要に応じて、電子顕微鏡（SEM, TEM）の EDX を用いて構成元素を測定し、炭化けい素であることを確認する。

5-1 光学顕微鏡による観察

使用装置：光学顕微鏡：オリンパス（株）偏光・位相差顕微鏡 BX51

位相差モード：接眼×10、対物×10、×40

偏光モード：接眼×10、対物×4～×100

位相差顕微鏡下において、屈折率（コントラスト）が高く、針状の晶癖を有する結晶を選別した（図 1）。試料中に含有する高屈折率、針状結晶が繊維状炭化けい素に限定される場合には、1本から計数できることを確認した。

偏光顕微鏡下において、クロスニコル、540 nm の検出板繊維長 5 μm 以上、幅 0.3 μm 以下のランダムに選択した繊維状炭化けい素 30 本について、同定と繊維長さや繊維幅を測定した。

その結果、光学顕微鏡による観察では、直接観察倍率 1000 倍（接眼×10、対物×100）において、30 本の繊維について、平均長さ $630 \pm 20 \mu\text{m}$ であったが、幅は 0.2 μm 以下の繊維について収差（光学的にじみ）から測定が困難であった。

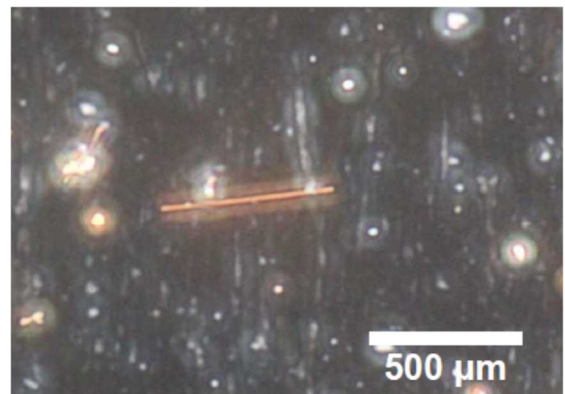


図 1 繊維状炭化けい素の位相差顕微鏡像（×400）

5-2 電子顕微鏡による観察

使用装置：走査電子顕微鏡：JSM6360（EDS(Si(Li)型検出器）日本電子株式会社

S4500S 株式会社日立製作所

透過型電子顕微鏡：JSM2100F（EDS(Si(Li)型検出器）日本電子株式会社

走査電子顕微鏡観察では、平均長さ 645±96 μm、平均幅 0.22±0.02 μm、透過型電子顕微鏡観察では、平均長さ 648±82 μm、平均幅 0.21±0.02 μm であった。

6. 定量精度

定量下限は、50 視野中に 1 本の繊維があった場合の 95 %信頼限界の上限に相当する値であるとすれば、下式から計算することができる。

$$S = \frac{2.645A}{50a \times Q \times 10^3}$$

ただし、

S : 定量下限 (f/cm³)

A : 採じんした面積 (メンブランフィルターの有効ろ過面積) (mm²)

N_F : 計数繊維の総数 (f) で 1 本と仮定する。

a : 顕微鏡で計数した 1 視野の面積 (mm²)

Q : 採気量 (L)

n : 計数した視野の数 (50 視野)

7. まとめ

位相差顕微鏡法により、基本的に高屈折率、針状 (アスペクト比 3 以上) の結晶が炭化けい素に限定される場合には、1 本の検出が可能である。したがって、サンプリングは作業環境測定ガイドブック 1「鉱物性粉じん・石綿・RCF」V 004 リフラクトリーセラミックファイバー (RCF) の測定に記載されている方法と同様にメンブランフィルターを使って行うことができる。また、必要に応じては低温灰化処理も可能である。また、光学顕微鏡 (偏光・位相差顕微鏡) 法では、幅 0.2 μm 以下の繊維について収差 (光学的にじみ) から精確な繊維長、繊維幅 (体積) の測定は困難である。電子顕微鏡 (走査電子顕微鏡、透過電子顕微鏡) 法では、繊維形態が鮮明に観察可能であり、±9.88×10⁻⁵ μg の定量精度が得られた。ただし、光学顕微鏡法では、高屈折率 (2 以上)、針状 (アスペクト比 3 以上) の結晶が繊維状炭化けい素に限定されない場合は、選別が難しい。また、電子顕微鏡法では観察視野が限定されるため、エアサンプラでフィルタに採集される繊維状炭化けい素の総量を求めることは難しい。

8. 参考文献

- 1) 粉じんの濃度の測定法 環境庁告示第 93 号
- 2) アスベストモニタリングマニュアル (第 4.11 版) 環境省 水・大気環境局 大気環境課 (改訂 2017 年)
- 3) 繊維状物質測定マニュアル公益社団法人日本作業環境測定協会
- 4) 室内環境等における石綿粉じん濃度測定方法一般社団法人日本石綿協会
- 5) ACGIH report “Synthetic Vitreous Fibers, SILICON CARBIDE”, ACGIH (2001)
- 6) ACGIH report “SILICON CARBIDE”, ACGIH (2003)

- 7) JIS K 3850-1 “空気中の繊維状粒子測定方法—第1部：光学顕微鏡法及び走査電子顕微鏡法” (2006)
- 8) 作業環境測定 ガイドブック1 「鉍物性粉じん・石綿・RCF」 V1004 リフラクトリーセラミックファイバー(RCF)の測定

(別紙) 炭化けい素 (ウイスキー及び繊維状のものに限る。) 測定分析法

化学式: SiC

分子量: 40.096

CAS No: 409-21-2

許容濃度等: ACGIHTLV-TWA : 0.1 f/cc, Respirable fibers (length > 5 μm; aspect ratio > 3:1, as determined by the membrane filter method at 400-450X magnification (4-mm objective), using phase-contrast illumination.) 日本産業衛生学会 : なし	物性等 比重 : 3.217 g/cm ³ 屈折率 : 2.650 融点・凝固点 : 2.700 °C 形状 : 粉末 色 : 淡灰状
--	---

サンプリング

分析

サンプラー : ろ過捕集装置 セルローズエステル混合メンブラン フィルター φ 25 mm (ポアサイズ 0.8 μm 等がある) サンプリング流量 : 面速が 4.0~5.0cm/s になるように流量を設定する。 1 L/min 程度 (φ 25 mm) 採気量 : (最大 800 L) 保存性 : 安定 (ろ紙のまま保存) ブランク : 1 回の測定につき未使用のセルローズエ ステル混合メンブランフィルター φ 25 mm (サンプリングしたものと同じポア サイズのを 1 枚使用する。(バックグ ランド保証されているろ紙もある。)	分析方法 : 計数法 (位相差顕微鏡法) 前処理 : アセトン蒸気による透明化処理—低温 灰化処理—トリアセチン法により固定 計数規則 : 長さ 5 μm 以上、長さと同幅 (直径) の 比が 3 : 1 以上で幅が 3 μm 未満の繊維 を計数する。 機器 : ①位相差顕微鏡 ②位相差顕微鏡の対物レンズの開口数 0.65 以上のもの ③アイピースグレイティクル ④HSE/NPL テストスライド キャリブレーション : HSE/NPL テストスライド (グループ No.5 以上を確保すること。)
---	---

精度

信頼限界 95% を上限とした定量下限 $S(f/cm^3)$ は、下式により算出する

$$S = \frac{2.645A}{50a \times Q \times 10^3}$$

ただし、

S : 定量下限 (f/cm^3)

A : 採じんした面積 (メンブランフィルターの有効ろ過面積) (mm^2)

N_F : 計数繊維の総数 (f) で 1 本と仮定する。

a : 顕微鏡で計数した 1 視野の面積 (mm^2)

Q : 採気量 (L)

n : 計数した視野の数 (50 視野)

適用 : この方法は、炭化けい素のみに適用するものではなく、総繊維数濃度として繊維状粒子を測定するものである。

妨害 : 視野内に非繊維状の粒子が多く含まれている場合や、現場で繊維の飛散状況を考慮せず、分割サンプリングを実施しなかった場合、繊維が折重なることにより、マイナス誤差になる。計数規則に従って計数するため、炭化けい素以外の繊維が飛散している場合は、その繊維も計数することになり、プラス誤差になる。

参考文献：

- 1) 粉じんの濃度の測定法 環境庁告示第 93 号
 - 2) アスベストモニタリングマニュアル (第 4.11 版) 環境省 水・大気環境局 大気環境課 (改訂 2017 年)
 - 3) 繊維状物質測定マニュアル 公益社団法人日本作業環境測定協会
 - 4) 室内環境等における石綿粉じん濃度測定方法 一般社団法人日本石綿協会
 - 5) ACGIH report “SILICON CARBIDE”, ACGIH (2003)
 - 6) ACGIH report “SILICON CARBIDE”, ACGIH (2003)
 - 7) JIS K 3850-1 “空気中の繊維状粒子測定方法—第 1 部：光学顕微鏡法及び走査電子顕微鏡法” (2006)
 - 8) 作業環境測定 ガイドブック 1 鉱物性粉じん・石綿・RCF V 1004 リフラクトリーセラミックファイバー(RCF)の測定
-

作成日；令和 2 年 2 月 27 日