

# X線回折法を利用した環境測定に関する調査と操作技術について

川出義之、近藤一元、安達幸男  
工学研究科・工学部技術部 分析・物質技術系

## 1. はじめに

近年の環境に関する諸問題に、迅速に、少量の試料で、精度よく測定が可能な機器分析は、非常に重要になってきている。そこで、機器分析と環境測定の係わりの見識を高める学習が重要であると判断し本研修を企画した。今回は、X線回折法を利用した環境測定に関する諸問題の情報収集、X線回折装置の操作技術の習得を目的に行った。なお、情報収集は、インターネットの検索エンジンと名古屋大学中央図書館の書籍検索に、分析機器、環境測定、X線回折などの言葉を入力し、ホームページ、書籍、文献より必要事項を取得した。また、操作技術習得に使用した装置は、機器分析室の島津X線回折装置 XRD-6100 である。

## 2. X線回折法を利用した環境測定に関する諸問題調査について

X線回折法を利用した環境測定との係わりに関する調査の結果、 鉱物性粉じん中の遊離けい酸の含有率測定（作業環境測定）、 建材中の石綿含有率の分析方法（石綿障害予防規則）において使用されていることがわかった。以下、発表時の内容の概略を記す。

### 2 - A 鉱物性粉じん中の遊離けい酸の含有率測定に関して

鉱物性粉じん中の遊離けい酸の含有率測定は、作業環境測定基準第二条の二において「令第21条第1号の屋内作業場における空気中の土石、岩石又は鉱物の粉じん中の遊離けい酸の含有率の測定は、エックス線回折分析方法又は重量分析方法によらなければならない。」と定められている。

#### (2-A-1) 作業環境測定での位置づけ<sup>1)2)</sup>

遊離けい酸の含有率測定は、法定回数測定し、記録を法定年数保存しなければならない、有機溶剤などの11の作業場（労働安全衛生法第65条第1項）の1つである。測定にあっては、作業環境測定基準に従って測定する（労働安全衛生法第65条第2項）また、自社の作業環境測定士または作業環境測定機関に測定させる（作業環境測定法第3条）と定められている作業場でもある。作業環境測定を概略すると、労働者が作業を行う環境において、その環境中に存在する有害因子が労働者に健康障害を及ぼさないよう未然に防止する事が必要である。この有害な因子が作業環境中にどの程度存在し、その環境で働く労働者がこれらの有害な因子にどの程度曝されているかを把握するための測定を広い意味での作業環境測定と言う。作業環境測定は測定が目的ではなく、その結果の評価に基づき必要な措置が講じられ、良好な作業環境の実現と維持につながるものでなくてはならない。もし作業環境測定を作業環境測定認定機関に委託する場合でも、測定機関と十分な意思疎通を図り、測定結果の適切な評価と措置を実施しなければならない。このことにより快適な作業環境が形成される。

#### (2-A-2) 遊離けい酸について<sup>3)~6)</sup>

遊離けい酸とは、けい酸塩化合物を構成する結合けい酸と区別した名称でけい素(Si)が酸素(O)と3次元的に結合していて、他の元素とは化学的に結合していない状態の鉱物のことを言う、具体的

には、石英、クリストバライト、トリジマイト、コーサイト、ステイショバライトの鉱物が知られている。この内、自然界に多く存在する石英、クリストバライト、トリジマイトの3種類が作業環境測定の対象になる。なお、石英を、大気圧下で約573 に加熱すると、化学組成が同じで結晶構造が異なる高温型石英に変化する。さらに加熱を続けると同様な変化が起こり、約870 でトリジマイト、約1470 でクリストバライトと変化する。これらの遊離けい酸が肺に取り込まれると一般にじん肺の中のけい肺と言う健康障害をおこす。職業としては鉱山、ずい道工事、窯業などである。このような健康障害を及ぼさないよう未然に防止するために行われている、作業環境測定における鉱物性粉じんの管理濃度は次式で得られる。

$$E = \frac{3.0}{0.59Q + 1}$$

E : 管理濃度 mg/m<sup>3</sup>  
Q : 遊離けい酸の含有率 (%)

(2-A-3) 粉じん中の遊離けい酸の定量手順について<sup>3)7)8)</sup>

空気中の粉じん中の遊離けい酸の定量では浮遊粉じん試料と堆積粉じん試料がある。浮遊粉じんを分析対象とする場合はX線回折装置を用いた定性分析と、基底標準吸収補正法による定量分析を行い遊離けい酸の含有率を求める。一方、堆積粉じんを分析対象とする場合には、X線回折分析装置により定性分析を行い石英のほか、クリストバライトやトリジマイトの存在を確認する。ここで、石英のみが確認された試料は液相沈降法により試料の粒度調整を行いりん酸法(重量分析)で含有率を求める。一方、すべてが確認できた試料は再発じん装置を用いて一定粒度以下の粉じんをフィルタ上にとり、X線回折分析装置を用いた基底標準吸収補正法による定量分析を行い遊離けい酸の含有率を求める。従って、浮遊粉じん、堆積粉じんとともにX線回折装置より定性・定量分析が行われていることがわかった。また、表1から分析対象物質の化学組成は同じSiO<sub>2</sub>である、このため元素分析装置では物質を区別することができない。X線回折法の利用は、結晶構造の相違によりX線回折図形が異なるため、容易に識別が可能になり、それぞれの含有率を算出できるためだということがわかった。なお、測定方法の詳細は(社)日本作業環境測定協会より発行されている、『作業環境測定ガイドブック1 鉱物性粉じん・石綿』を参照されたい。

表1 遊離けい酸の分析対象物質

| 物質名                            | 石英               | クリストバライト         | トリジマイト           |
|--------------------------------|------------------|------------------|------------------|
| 化学組成                           | SiO <sub>2</sub> | SiO <sub>2</sub> | SiO <sub>2</sub> |
| 結晶構造                           | 六方晶系             | 正方晶系             | 単斜晶系             |
| CAS                            | 14808-60-7       | 14464-46-1       | 15468-32-3       |
| ICSC                           | 0808             | 0809             | 0807             |
| CAS: Chemical Abstracts Number |                  |                  |                  |
| ICSC: 国際化学物質安全性カード             |                  |                  |                  |

2-B 建材中の石綿含有率の分析方法について<sup>9)</sup>

建材中の石綿含有量の分析方法は、石綿障害予防規則第3条第2項に規定する石綿等の使用の有無の分析方法として定められている。なお、吹付け材の分析については基発第188号(平成8年3月29日)「建築物の耐火物等吹付け材の石綿含有量の判定方法」で行っても差し使えないとされていた。(基安化発第0622001号(平成17年6月22日))が、平成18年9月1日から、労働安全衛生法及び石綿障害予防規則の一部が改正され、規制の対象と判断される石綿の含有率が1%から0.1%に改められた。これにより、従来の分析方法(基発第188号及び基安化発第0622001号)は廃止され、今後、基発第0821002号及び基安化発第0821001号に基づき、JIS A1481:2006「建材製品中のアスベスト含有率測定法」にて石綿含有率分析を行うこととなった。

(2-B-1) 石綿障害予防規則での位置づけ

石綿障害予防規則を概略すると、石綿はその性質から、吸い込んで肺の中に入ると組織に刺さり、潜伏期間を経て、石綿肺や肺がん、中皮腫等の健康障害を引き起こす。石綿を含有する建材を使用した建築物等の解体等の作業が今後増加することが予想されること等から、これらの作業における石綿ばく露防止対策等の徹底を図るため、これまで特定化学物質等障害予防規則(昭和47年労働省令第39号)において規制していた事項と併せて、労働安全衛生法(昭和47年法律第57号)に基づく新たな単独の規則として平成17年2月24日に公布され、同年7月1日から施行され、石綿による健康障害の予防対策の一層の推進を図ることとなった。

#### (2-B-2) 石綿について<sup>10)~15)</sup>

石綿とは、岩石を形成するもののうち、蛇紋岩の群に属する繊維状のけい酸塩鉱物(クリソタイル)及び角せん石の群に属する繊維状のけい酸塩鉱物(アモサイト、クロシドライト、トレモライト、アクチノライト、アンソフィライト)の6種類で、アスペクト比(長さ/幅)が3以上のものを石綿(アスベスト、せきめん、いしわた)という。なお、石綿繊維は長さ5 $\mu$ m以上、長さ(直径)の比が3:1以上で幅3 $\mu$ m未満の繊維状粒子をいう。石綿は、耐久性、耐熱性、耐薬品性、電気絶縁性などの特性に非常に優れ安価であるため、日本では「奇跡の鉱物」などと珍重され、建設資材、電気製品、自動車、家庭用品等、これまでに3,000種を超える利用形態があったといわれている。平成18年9月1日より、労働安全衛生法施行令が改正され、石綿及び石綿をその重量の0.1%を越えて含有するすべての物の製造、輸入、譲渡、提供、使用が禁止された。

#### (2-B-3) 石綿含有率測定手順について<sup>13)</sup>

JIS A1481:2006『建材製品中のアスベスト含有率測定方法』での測定手順について概略する。試料の採取を行い、一次分析試料を作製する。一次分析試料にアスベストが認められるかを顕微鏡による定性分析およびX線回折分析を用いて確認する。次にアスベスト有無の判定方法によりアスベスト含有を確認することになる。この時、X線回折定性分析の結果アスベストの回折ピークありと確認された試料であっても、顕微鏡定性分析による再確認(アスベスト有無)を行う。判定方法によりアスベスト含有と認められた場合、一次分析試料をJIS K8264に規定する硝酸で処理して、二次分析試料を作製する。次いで二次分析試料中のアスベスト含有率を基底標準吸収補正法によるX線回折定量分析によって求め、アスベスト含有率を算出する。アスベスト有無の判定方法によりアスベスト含有と認められた場合で、アスベストの回折ピークが明らか場合は、一次分析試料を用いてX線回折装置による標準添加法又は内標準法によってアスベストの含有率を算出する。なお、顕微鏡による定性分析は、位相差顕微鏡による分散染色法(試料の形状及び試料の屈折率による色の変化でアスベストの有無を識別する方法)又は偏光顕微鏡による消光角法(試料の形状及び結晶性をもつ試料において特有の消光角でアスベストの有無を識別する方法)を用いる。これらのことから、石綿含有率測定でも遊離けい酸の定量分析の場合と同様に、X線回折装置は定性・定量分析に利用されていることがわかった。この測定法の詳細はJIS A1481:2006『建材製品中のアスベスト含有率測定方法』を参照されたい。

#### 2-C X線回折装置使用について<sup>16)~18)</sup>

X線回折装置を用いた分析は、遊離けい酸の場合を例とすると、定性分析では、分析対象物質(石英)の有無の識別と、そのおおよその量(多いか少ないか)を知ることができる。定量分析では、X線回折強度が物質の量に依存しているため分析試料(石英)のX線回折強度を存在量既知の標準物質

(石英)から生じる回折線強度と比較して含有率を算出することができる。なお、X線回折強度は、試料のマトリックスによって影響を受けるので、定量では内標準法、基底標準吸収補正法などが用いられている。基底標準吸収補正法は、試料によるX線吸収の影響を、試料の後側においた標準物質(基底標準)の回折線強度の変化量から補正して、定量物質の含有率の多少にかかわらず、純粋定量物質で作成した検量線をそのまま適用できる比較的微量試料に適した方法である。従って、遊離けい酸及び、石綿の含有率測定での定量分析ではこの方法が用いられている。X線回折装置の選択には、指定された測定条件又はそれ以上の条件が選べるもので安定したX線強度が保持でき、標準試料中の分析対象物質の回折線を十分に明瞭なピクとして記録できるものを選ぶことが必要である。機器の調製、特にゴニオメータの調製が不十分な場合は、回折線の誤認や回折線強度の減少が生じ、正確な判断が困難となる。その影響は回折角が低角度ほど大きいので回折線の強度測定には十分な注意が必要である。<sup>12)</sup> 測定に有用な付属装置として、モノクロメータ(K線の除去)と面内回転試料台(試料を試料面内で回転させる付属装置)がある。また、基底標準吸収補正法に使用する専用ホルダ(フィルタ専用の金属基底標準試料台)が必要となる。

### 3. 操作技術習得事例

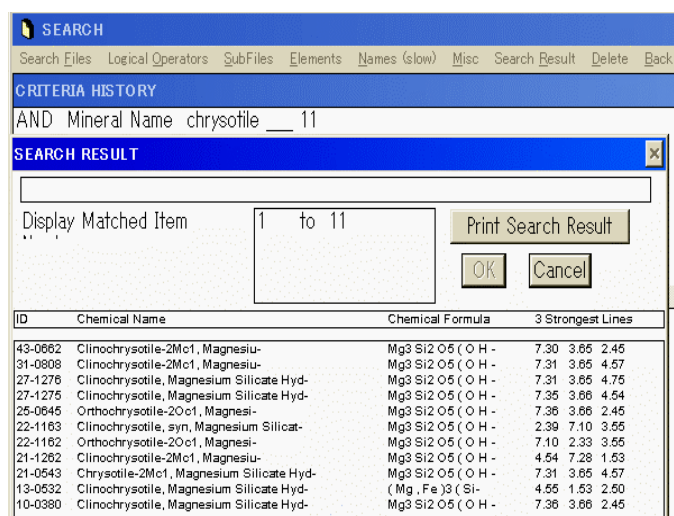
操作技術習得は、X線回折装置取扱いの基礎(初心者がいたため)から行った。始めに装置に搭載されていた検索用データベース(PDF-2; File Database Sets 1-45 1995年版を使用)ソフトを利用して、上記の分析対象物質のJCPDS(Joint Committee Diffraction Standard)カード検索、分析対象物質の主回折線に近接する妨害物質の推定などを行った。なお、JCPDSカードは以前ASTMカードと言われていたもので、現在の名称はICDD(International Centre for Diffraction Data)カードである。また、未知試料の同定の方法を習得するため、島津X線回折装置(XRD-6100)を使用し、シリコン、炭酸カルシウムなどの試薬を用いた定性分析を行った。なお、試薬として炭酸カルシウムを選択した理由は遊離けい酸、石綿のいずれの測定においても混合物として検出されるためである。測定条件は石綿含有率測定の定性分析条件を参考にした。

#### 3-1 カード検索について

検索ソフトを利用して物質名でJCPDSカード検索した石綿測定対象物質;クリソタイルの例を図1に示す。結果として11のカードが検索できたが、この内43-0662(Clinochrysotile)、25-0645、22-1162(Orthochrysotile)以外は現在あまり使用されていないカードであった。

妨害物質の推定として、クリソタイルの主回折線に近接する物質の検索を行った。検索ソフトは単体、構成元素だけ、構成元素を含むもの、構成元素のいずれかを含むものなど種々な方法で検索可能であるが、未知試料を同定する場合と同じ要領で43-0662カードの3強線に対して数値を入力した。

図1 JCPDSカード検索



最強線  $d=7.30$  に対して  $7.2-7.4$ 、第2強線  $d=3.65$  に対して  $3.6-3.8$ 、第3強線  $d=2.34$  に対して  $2.3-2.6$  を入力して検索した結果を図2に示す。

検索した14のカードの中には入力した43-0662はもとより、クリソタイルの25-0645が含まれていた。なお、協議の結果、元素分析装置で前もって構成元素を確認したのち、妨害物質を推定したほうが推定精度は高いという結論になった。

### 3-2 定性分析について

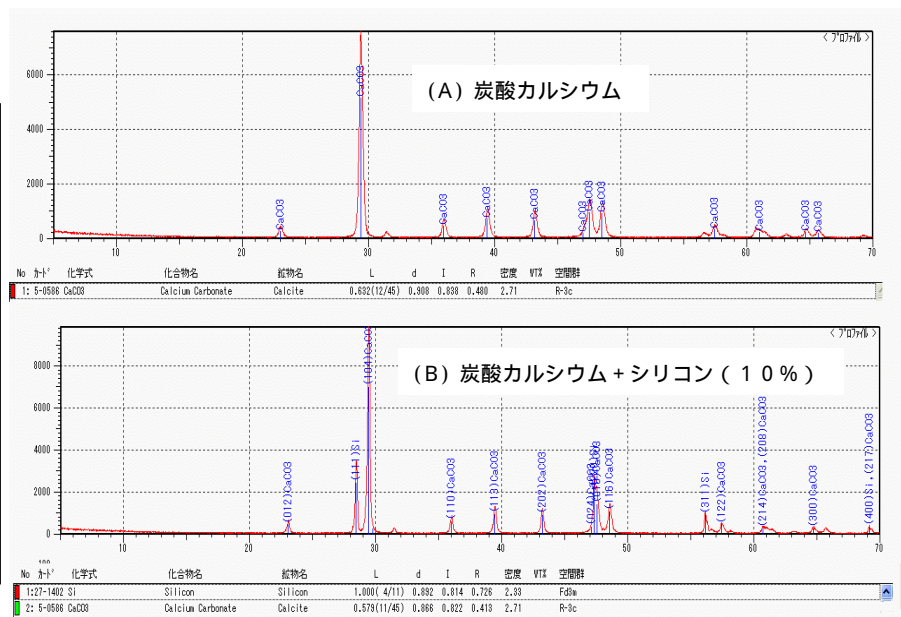
未知試料の定性分析(同定)は図3のちに記載した実験条件で種々行った。炭酸カルシウムのみの場合と、炭酸カルシウムに重量比で10%のシリコンを混合させた場合の定性分析を行った例を図3に示す。明瞭な回折ピークが得られた単成分の場合(A)は、容易に一次検索(自動検索システム)で同定を行うことができた。混合物の場合(B)は、少量成分(シリコン)の同定は一次検索だけでは難しく、一次検索で炭酸カルシウムを同

図2 クリソタイルに対する妨害物質の推定

| ID      | Chemical Name                             | Chemical Formula      | 3 Strongest Lines |
|---------|---|-----------------------|-------------------|
| 44-1447 | Antigorite, Magnesium Silicate Hydroxide  | Mg3 Si2 O5 (OH)       | 7.30 3.63 2.53    |
| 43-0662 | Clinochrysothile-2Mn, Magnesi-            | Mg3 Si2 O5 (OH)       | 7.30 3.65 2.45    |
| 29-0538 | Nakaurite, Copper Carbonate Sulfate Hy-   | Cu8 (SO4)4 (CO3)2     | 7.31 3.85 2.37    |
| 25-0645 | Orthochrysothile-2O, Magnesi-             | Mg3 Si2 O5 (OH)       | 7.36 3.86 2.45    |
| 25-0545 | Caryopillite, Manganese Silicate Hydroxi- | Mn3 Si2 O5 (OH)       | 7.40 2.52 3.67    |
| 25-0524 | Nepouite-2O, Nickel Silicate Hydr-        | (Ni, Mg)3 Si2 O5 (OH) | 7.31 3.63 2.60    |
| 22-0724 | Caryopillite, Manganese Silicate Hydroxi- | Mn6 Si4 O10 (OH)      | 7.40 2.52 3.67    |
| 21-0963 | Antigorite-1M, Magnesium Silicate-        | Mg3 Si2 O5 (OH)       | 7.29 2.53 3.61    |
| 20-0791 | Nepouite, Nickel Silicate Hydroxide       | Ni3 Si2 O5 (OH)       | 7.23 2.50 3.62    |
| 13-0257 | Stevensite, Magnesium Silicate Hydroxide  | Mg3 (OH)4 Si2 O5      | 7.20 2.52 3.61    |
| 11-0386 | Lizardite-1T, aluminian, syn, Magn-       | (Mg, Al)3 Si2 O5 (OH) | 2.50 7.25 3.62    |
| 10-0380 | Clinochrysothile, Magnesium Silicate Hyd- | Mg3 Si2 O5 (OH)       | 7.36 3.86 2.45    |
| 09-0444 | Lizardite-6T, Magnesium Silicate H-       | Mg3 Si2 O5 (OH)       | 7.33 3.86 2.50    |
| 07-0417 | Antigorite 6M, Magnesium Silicate Hydro-  | Mg3 Si2 O5 (OH)       | 7.30 3.63 2.52    |

図3 定性分析

| 実験条件          |          |
|---------------|----------|
| X線対陰極         | : Cu     |
| 管電圧 (kV)      | : 40     |
| 管電流 (mA)      | : 30     |
| 走査範囲 (2θ) (°) | : 5 ~ 70 |
| 走査速度 (°/min)  | : 2      |
| 発散スリット        | : 1      |
| 散乱スリット        | : 1      |
| 受光スリット        | : 0.3    |



定した後の二次検索でシリコンの同定を行うことができた。しかし、シリコンの割合を上記より更に減少させるとピーク強度が得られず同定も困難になり、微量分析の難しさを実感した。

## 4. まとめ

- 1) X線回折法を利用した環境測定に関する調査を行った結果
  - 鉱物性粉じん中の遊離けい酸の含有率測定 (作業環境測定)
  - 建材中の石綿含有率の分析方法 (石綿障害予防規則)
 で、定性、定量を行う測定機器として利用されていることがわかった。
- 2) X線回折装置の操作技術のうち、定性分析方法を習得した。

3) 測定の精度を高めるためには、装置の維持管理が重要であることがわかった。

## 謝辞

本研修を遂行するにあたり、X線回折装置使用に関してご尽力をいただきました分析・物質技術系羽多野重信氏に感謝いたします。測定に関して有益なる助言やご配慮をいただきました、京都島津計測サ-ビス(株)平尾裕信氏、三宅英司氏、(株)島津製作所名古屋支店 北浦聡氏にお礼申し上げます。多大なご配慮を賜りました、マテリアル理工学専攻材料分野 興戸正純教授、市野良一助教授にこの場をおかりして、心より厚くお礼申し上げます。

## 参考文献、資料など

- 1) 「労働衛生のしおり」 厚生労働省 労働基準局 編,発行 中央労働災害防止協会
- 2) 「作業環境測定とは」 社団法人 日本作業環境測定協会,ホームページ
- 3) 「作業環境測定ガイドブック1 鉱物性粉じん・石綿」,(社)日本作業環境測定協会,第2版,(2006)
- 4) 「新版 セラミックスの材料科学」 荒井康夫 著,(株)大日本図書,昭和55年
- 5) 「カラ-自然ガイド 13」 鉱物」 益富寿之助 著,(株)保育社,昭和55年
- 6) 「鉱山における粉じん濃度測定マニュアル」 経済産業省,平成17年7月
- 7) 島津アプリケーションニュース X線分析 102
- 8) I C S C 国立医薬品食品衛生研究所,ホームページ
- 9) 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」 厚生労働省,(平成17年6月22日)
- 基発第0821002号「建材中の石綿含有率の分析方法について」 厚生労働省,(平成18年8月21日)
- 基案化発第0821001号「建材中の石綿含有率の分析方法に係る留意事項について」厚生労働省(平成18年8月21日)
- 10) THE ASBEST /せきめん読本 日本石綿協会,1996年
- 11) 「アスベストQ&A (Ver.2.1)」 東京都,平成18年8月
- 12) 基案化発第0828001号別添「天然鉱物中の石綿含有率の分析方法」 厚生労働省,平成18年8月28日
- 13) 「建材製品中のアスベスト含有率測定方法」JIS A1481:2006 日本工業規格
- 14) 大久保興平,松浪有高,斉藤彰,堀木幹夫,第2回 名古屋大学技術研修会報告集、p20-25,(2006)
- 15) 「アスベストとわたしたちの暮らし」 独立行政法人,環境再生保全機構,2006年5月
- 16) B.D.カリティ 著,松村源太郎 訳,「新版X線回折要論」,(株)アグネ(1980)
- 17) 「第2版 機器分析のてびき(3)」 監修代表 塩川二郎,p73-88,(株)化学同人,(1996)
- 18) 「X線回折分析通則」JIS K0131-1996 日本工業規格
- 19) 関口晴男,「X線回折法によるアスベストの定量分析」Vol.55,No.1,p77-81,島津評論(1988)
- 20) 島津アプリケーションニュース X線分析 142,143,145,153,No.X,198
- 21) 「目で見えるアスベスト建材」 国土交通省,平成18年3月
- 22) 「石綿(アスベスト)を含有する家庭用品の実態把握調査の結果について」経済産業省,ホームページ
- 23) 環廃対発第060609003号「廃棄物処理施設解体時等の石綿飛散防止対策マニュアル」環境省,平成18年6月
- 24) 「建築廃材の再生利用のためにアスベストを調べる」 (株)リガク,ホームページ
- 25) 船坂邦弘,鶴保謙四郎,森義明,Vol.50,No.5,p333-337,生活衛生(2006)
- 26) 榊原正幸,上原誠一郎,35,p3-10,岩石鉱物科学(2006)