

天然鉱物中の石綿含有率の分析方法の検討結果 報告書

平成 18 年 12 月 1 日

社団法人 日本作業環境測定協会

目 次

I. 目的	1
II. 製品中（原料を含む）の石綿含有率の分析方法の調査・検討	2
1. 委員会の設置	2
III. 天然鉱物中の石綿含有率の分析方法の検討結果について	4
1. 天然鉱物中の石綿含有率の分析について	4
1.1 背景	4
1.2 基本的考え方	4
1.3 結論	6
2. 天然鉱物中の石綿含有率の分析方法	8
2.1 適用範囲	8
2.2 試料の採取・調整方法	8
2.3 天然鉱物中の石綿含有率の分析方法	10
2.3.1 タルク中の石綿含有率の分析方法	10
2.3.2 セピオライト中の石綿含有率の分析方法	12
2.3.3 バーミキュライト中の石綿含有率の分析方法	14
2.3.4 天然ブルーサイト中の石綿含有率の分析方法	17
【参考資料】	
天然鉱物中の石綿含有率の分析方法に基づき各対象物質の 標準試料等の分析結果例	19
1. タルクの分析結果例	19
2. セピオライトの分析結果例	20
3. バーミキュライトの分析結果例	20
4. ブルーサイトの分析結果例	22

I. 目 的

石綿障害予防規則等の一部を改正する省令の施行等に伴う、不純物として含まれる天然鉱物中の石綿含有率測定分析において、0.1 パーセントまで含有率が測定できる方法を検討するため、調査・検討委員会を設置し、測定方法に係る国内外の情報の収集、調査、検討等を行う。

Ⅱ． 製品中（原料を含む）の石綿含有率の分析方法の調査・検討

1. 委員会の開催

本事業を進めるにあたり、表 1 に示す専門家 5 人により製品中（原料を含む）の石綿含有率の分析方法の調査・検討委員会を設置し、製品中（原料を含む）の石綿含有率の分析方法の調査・検討を行った。第 1 回から第 6 回の検討概要を表 2 に示した

表 1 委員会の委員

委員氏名		所 属
委員長	名古屋 俊士	早稲田大学 理工学術院 教授
委 員	富田 雅行	ニチアス(株) 環境管理部 室長
委 員	神山 宣彦	東洋大学 経済学部 教授
委 員	山崎 淳司	早稲田大学 理工学術院 教授
委 員	小西 淑人	(社)日本作業環境測定協会 調査研究部 部長

表 2 委員会の開催

回数	開催日および検討事項
第 1 回	平成 18 年 6 月 5 日（月）10：30～13：30 ① 主旨説明及び調査・検討の進め方 ② 製品中（原料を含む）の石綿含有率の分析方法の現状 ③ 具体的調査・検討方法
第 2 回	平成 18 年 7 月 3 日（月）10：30～13：30 ① 標準試料等の調整方法等について ② 製品中（原料を含む）の石綿含有率の分析方法 （具体的調査・検討方法）
第 3 回	平成 18 年 7 月 20 日（木）10：00～13：30 ① 標準試料等の調整方法等について ② 製品中（原料を含む）の石綿含有率の分析方法 （具体的調査・検討方法）
第 4 回	平成 18 年 8 月 11 日（金）10：30～13：00 ① 天然鉱物中の石綿含有率の分析における標準分析を実施及び分析諸条件の検討

回数	開催日および検討事項
第5回	平成18年8月18日（金）14：00～17：00 ① 天然鉱物中の不純物としての石綿含有率の分析試験結果について ② 測定対象となる天然鉱物中の石綿含有の有無の判定方法等について （1） ブルーサイト （2） タルク （3） セピオライト （4） バーミキュライト
第6回	平成18年9月15日（金）10：30～13：00 （本委員会） ① 石綿含有分析機関の能力向上事業 報告書 原案の検討

Ⅲ. 天然鉱物中の石綿含有率の分析方法の検討結果について

製品中（原料を含む）の石綿含有率の分析方法の調査・検討委員会にて検討した結果を以下に示す。

1. 天然鉱物中の石綿含有率の分析について

1.1 背景

労働安全衛生法施行令及び石綿障害予防規則（平成 17 年 7 月に施行。それまでは特定化学物質等障害予防規則）においては、これまで 1 重量%を超えて石綿を含有する製品を規制の対象としており、石綿含有製品と非含有製品とを峻別する方法として 1 重量%レベルの石綿含有率測定方法が行われてきた。今般、これらの法令が改定され、平成 18 年 9 月 1 日から、規制の対象となる石綿含有製品の石綿の含有率が 1 重量%から 0.1 重量%に改められることとなった。

意図的に石綿を 0.1 重量%を超えて添加したと思われる製品の石綿含有率の分析方法については、平成 18 年 3 月に JIS A 1481「建材製品中のアスベスト含有率測定方法」が示されており、一定条件下のもとでは、石綿含有率 0.1 重量%程度は分析できるものである。しかし、本 JIS 法においては、天然鉱物の不純物としての石綿分析は適用しないとしている。この理由は、天然鉱物は産地によって各種不純物を含んでいるため、酸等の化学処理も困難な鉱物もあったり、かつ石綿と同様な化学組成、結晶性、屈折率などをもつ鉱物も存在したりする等、石綿として精度よく分析するには、高度な分析技術が必要である。また、国際的にも、天然鉱物中の不純物としての石綿分析については、統一された分析方法は示されていない。

こうした状況で、天然鉱物に石綿が 0.1 重量%を超えているか否かの判定をする方法の検討を行った。その結果、いくつかの天然鉱物について一定の条件下では、0.1 重量%の可否の判定が可能であることがわかったので、その分析方法を以下に示す。

1.2 基本的考え方

工業的に利用されている天然鉱物は様々あるが、この天然鉱物の中に石綿を不純物として含むものもある。さらに、同一名の天然鉱物でも産地によって石綿を不純物として含むものと全く含まないものがある。これらの天然鉱物は各種の石綿と類似の屈折率や粒子形態をもつ多種多様な粒子から構成されており、その中の石綿を偏光顕微鏡や分散染色顕微鏡法で検出して定量的に計数するためには専門的な技術が必要である。一方、分析電子顕微鏡（エネルギー分散型 X 線検出器を備えた走査型あるいは透過型の電子顕微鏡）では、含有石綿を同定することは可能であるが、現在、バルク試料の微量含有石綿粒子の定量計数方法が確立されていないこと、分析電子顕微鏡そのものが測定機関に普及しておらず分析者の養成も進んでいないことなどから、広く測定機関で用いる判定方法として用いることは難しい。そこで、広く普及している X 線回折分析法と微分熱重量分析法を採用することにした。

(1) X線回折装置をどうするか

定量手段の X 線回折装置はその出力を上げれば、それだけ定量下限値を下げられるので、できるだけ高出力の X 線回折装置を使用することが望ましい。しかし、多くの測定機関では普及型 X 線回折装置を使用している。この普及型 X 線回折装置を用いた場合、バルク材中の微量結晶相の定量下限値は大略 1 重量%程度であり、試料の濃縮を行うことにより、大略 0.1 重量%が可能である。しかし、天然鉱物は、酸による溶解が容易でなく、試料の濃縮が困難なこと、また、繊維状だけでなく板状の粒子も石綿と同様な回折ピークを示すため、石綿のみの 0.1 重量%の定量は難しい。

しかし、分析機関等の現状からこの普及型 X 線回折装置を使用して最大限の精度を担保して、労働安全衛生法施行令に定められている条件にできるだけ近づける必要がある。

そのためには、多くの分析機関で使用している普及型 X 線回折装置を使用することを前提とするが、その装置の設定条件、操作条件を明確にする必要がある。更に、この分析の精度を確保するためには、分析機関の分析技術のレベルアップを図る必要がある。

(2) 粉末化して産業利用される天然鉱物で石綿含有の可能性のあるもの

現在までに、粉末化して産業利用されている天然鉱物で石綿含有の可能性のあるものとしては、タルク、セピオライト、バーミキュライト、天然ブルーサイト、及び蛇紋岩粉末などがある。これらに含有される可能性のある石綿としては、トレモライト（アクチノライト）とクリソタイルとがある。アモサイトやクロシドライトは、意図して入れない限り、これらの天然鉱物に含有する可能性はないと考えられる。

なお、アクチノライトはやや鉄成分の多いトレモライトのことをいい、通常の X 線回折分析では区別がつかない。分析電子顕微鏡などではじめて識別できるが、両者を識別しないときは一般にトレモライトと表現されることが多い。

(3) 0.1 重量%を超えているか否かの判別をどのように行うのか

前述（1）で指摘したように、普及型 X 線回折装置の設定条件、操作条件を明確することにより、回折ピークを検出するだけであれば経験的に 1 重量%以下の例えば 0.5 重量%程度の検出は可能である。そこで、0.1 重量%を正確に定量することは難しいが、多くの測定機関で同一の測定を行ったとき、一様に回折ピークを検出できる石綿含有率レベルの標準試料を準備する。その標準試料を用いて使用する X 線回折装置を適切に調整し、その装置で標準試料を測定したのと同じ測定条件で被検試料を測定して、目的の石綿の回折ピークの有無や回折線強度などを確認することで最終的に鑑別を行うことを提案する。

具体的には、被検試料の回折線強度が標準試料の回折線強度以下である場合、回折ピークを検出できるか否かの限界の問題や種々の測定誤差、またトレモライト等の場合、そのすべてが石綿ではない（普通、繊維状と非繊維状の粒子のトレモライ

トとが共存しており、そのうち繊維状のみが石綿である) ことなどを考慮して、被検試料の石綿は 0.1 重量%を超えていないと判断する。

なお、一般にタルクやバーミキュライトなどの天然鉱物においては、弱酸溶液等で処理して含有アスベストのみを濃縮するのは難しいので(ただし、ブルーサイトは可能)、濃縮操作による定量下限値の向上は期待できない。

(4) 分析用標準試料はどうするか

X 線回折分析でタルク試料中の石綿回折ピークを検出できるか否かを調査した過去の結果では、多くの測定機関が確認できる含有率レベルとしてトレモライトの場合 0.5 重量%、クリソタイルの場合 0.8 重量%であった(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: 厚生省暫定法)。それより低濃度になると回折ピークを検出できる分析機関とできないところとに大きくばらつく。また、バーミキュライトはタルクとほぼ同じ X 線吸収係数をもつので、回折ピークの検出レベルはバーミキュライトにおいてもタルクと同様な状況と判断できる。

そこで、タルク試料とバーミキュライト試料の中のトレモライトとクリソタイルの判定には、以前のベビーパウダー中の石綿分析の方法と同じく、① 純粋タルク又は純粋バーミキュライトに 0.5 重量%のトレモライトを含有させた標準試料、および② 純粋タルク又は純粋バーミキュライトに 0.8 重量%のクリソタイルを含有させた標準試料、をそれぞれ用いて行う。

セピオライトについては、その中に混入しているトレモライトの 8 重量%が繊維状を呈しており、92 重量%のトレモライトは繊維状ではないという研究論文があることから、その点を考慮して、純粋セピオライトに 2 重量%のトレモライトを含有させた標準試料を準備し、それを用いて被検試料中のトレモライト石綿を 0.1 重量%以上か否かを管理するものである。

ブルーサイトは、弱酸(例えばギ酸やクエン酸、希塩酸)で容易に溶解するので、クエン酸処理でブルーサイトを消去し、その残渣について X 線回折分析と微分熱重量分析(DTG 分析)を行い、石綿の含有判定を行う。ブルーサイトには蛇紋石としてリザルダイトが混合することが多い。X 線回折分析ではリザルダイトの含有は分かるが、その中にクリソタイルが含有しているか否かの判定が難しいので、DTG 分析も合わせて行って、リザルダイトとクリソタイルの定性分析と含有率の判定を行う。したがって、ブルーサイトの標準試料は準備せず、測定方法のみを示す。

1.3 結論

一般にタルクやバーミキュライトなどの天然鉱物においては、酸処理などによる前処理が困難な鉱物から構成される場合が多いので、JIS A 1481 に示されているように、弱酸溶液等で、分析目的の石綿以外のものを処理して濃縮することは難しい。さらに、これらの天然鉱物に含まれる不純物としての石綿を X 線回折装置を使用して定量分析する場合、石綿でないにもかかわらず、あたかも石綿として分析されるおそれもある。

そこで、これらのことを勘案し、分析用標準試料として、

- ① 純粋タルク又は純粋バーミキュライトに 0.5 重量%のトレモライトを含有させたもの、
 - ② 純粋タルク又は純粋バーミキュライトに 0.8 重量%のクリソタイルを含有させたもの、
 - ③ 純粋セピオライトに、2 重量%のトレモライトを含有させたもの
- を用い、石綿が 0.1 重量%を超えているか否かの判定をすることとした。

また、天然ブルーサイトについては、標準試料を用いず、X線回折分析と微分熱重量分析（DTG 分析）を行い、石綿が 0.1 重量%を超えているか否かの判定をすることとした。

なお、ここで示す分析方法については、分析機関において広く普及している X 線回折分析法と微分熱重量分析法を用い、天然鉱物に石綿が 0.1 重量%を超えて含有しているか否かの判定をするものであるが、他の妥当な分析方法等により、石綿をその重量の 0.1%を超えて含有していないことが適切に判断できる場合には、その結果を用いても差し支えないと考える。

2. 天然鉱物中の石綿含有率の分析方法

2.1 適用範囲

工業的に利用されている天然鉱物の中には、石綿を不純物として含有するおそれのあるものがあるが、JIS A 1481「建材製品中のアスベスト含有率測定方法」では、石綿を不純物として含有するおそれのある天然鉱物等は適用範囲から除かれている。

本分析方法は、これらの天然鉱物のうち粉状のタルク、セピオライト、バーミキュライト（焼成品を含む。）及び天然ブルーサイト（軽焼マグネシウム及び重焼マグネシウムを含む。）について、石綿をその重量の 0.1%を超えて含有しているか否かの判定を行う場合において適用するものである。

なお、これら天然鉱物に含有するおそれのある石綿の種類としては、トレモライト及びクリソタイルがある。

【解説】

1. JIS A 1481 において、石綿を不純物として含有するおそれのある天然鉱物及びこれらを原料した製品を適用範囲から除いた理由は、天然鉱物中の不純物には、石綿に加え、弱酸処理で溶けないものが多く含まれ、かつ石綿でないにもかかわらず石綿と同様な回折線強度を示すものが多くあるため、濃縮して精度よく 0.1 質量%を定量することが困難であることによる。
2. ここに示された天然鉱物以外にも、石綿を不純物として含有する可能性のある天然鉱物も存在するが、十分な知見が得られるまでの当分の間、これらの天然鉱物のみを対象としたこと。
3. バーミキュライト等については、石綿鉱物を含有する場合、焼成が十分でないときなどは、必ずしも分解温度に達していない石綿鉱物の含有の可能性があることから、その焼成品も対象としたこと。なお、焼成前に分析を行い、石綿をその重量の 0.1%を超えて含有しないと判断されたものは、必ずしも焼成後に分析を行う必要はないこと。
4. 粉状の天然鉱物としたのは、繊維状を呈していない塊状の岩石は石綿等に該当しないが、これを微細に粉砕することにより繊維状を呈するクリソタイル等が発生し、その含有率が微細に粉砕された岩石の重量の 0.1%を超えた場合は、石綿等に該当するためである。
5. 天然鉱物を粉砕した場合であっても、繊維状を呈するクリソタイル等がその重量の 0.1%を超えて含有していないことを適切な分析等による方法により確認できれば、石綿等には該当しない（適用範囲にはならない）。

2.2 試料の採取・調製方法

試料の採取に当たっては、本分析方法が適用される天然鉱物が粉状で輸入される場合はその単位ごとに、また、塊状で輸入され、国内で塊状を粉砕して使用する場合はその塊状を粉砕する単位ごとに、同一ロットから 1 サンプル当たり 10 g 程度で、3 サ

ンプル以上採取する。

採取した試料はそれぞれ目開き 75 μm 以下の篩下に調製し、各試料ごとに分析する。

【解説】

1. 適用範囲における天然鉱物が塊状の状態で輸入され、塊状の状態で使用する場合は、たとえクリソタイル等がその成分として0.1重量%を超えて含有していたとしても、労働安全衛生法(以下「法」という。)第55条(製造等の禁止)の適用対象にならないが、塊状の状態の物を国内で粉砕して粉状の状態にするときに、又は粉状の状態で輸入するときに、繊維状を呈するクリソタイル等が0.1重量%を超えて含有している物については、法第55条に基づき、輸入、製造等が禁止となる。

そこで、法第55条の対象となる天然鉱物か否かを判断するためには、試料の採取が必要となる。

(1) 粉状で輸入される場合

輸入段階において、試料を採取する。

この試料採取については、同一鉱山からの産出物であることが前提となって定められているので、鉱山が異なる場合は、そのごとに試料を採取する必要がある。

なお、試料採取は、原則として船単位等でランダムに抽出して行う必要があるが、同一鉱山から産出するもの、かつ、その成分の変動の可能性が少ないと判断されるものについては、それらを考慮し、適切な頻度で行えば、必ずしも船単位等で行う必要はないと考える。

(2) 塊状で輸入される場合

輸入段階において、試料を採取する必要はない。ただし、それを粉砕して粉状にすることが想定される場合は、粉砕後に0.1重量%を超えることが明らかになれば、粉砕した物の使用等はできなくなるため、上記(1)と同様の取扱いとすることが望ましい。

(3) 塊状の物を粉砕して、粉状にする場合

試料の採取単位を、粉砕する事業所に搬入された塊状の物を粉砕する単位ごとにした理由は、搬入された塊状の物が上記(1)に示された鉱山が異なることも想定しているためである。よって、鉱山が同一であれば、事業所に搬入された塊状の物が同一ロットとなる。

なお、上記(2)の但し書きによる試料の採取を行い、分析を行った結果、0.1重量%以下であると判定されているものについては、試料採取の必要はない。

2. 試料の採取量、試料の粒度は、通常、遊離けい酸含有率の分析で行うX線回折分析における定性/定量分析の考え方に沿って設定した。

2.3 天然鉱物中の石綿含有率の分析方法

2.3.1 タルク中の石綿含有率の分析方法

本法は、タルク中の石綿を X 線回折法を利用してその含有率を判定するものである。本法の対象とする石綿は、トレモライト及びクリソタイルである。普及型 X 線回折分析による検出限界は、概ねトレモライト 0.5 重量%、クリソタイル 0.8 重量%である。検出限界は、装置や試料の状態（マトリックス物質の X 線吸収係数の大小、均質性、粒径、粒子配向等）、分析技術等によって異なるが、これ以下のレベルでは再現性が乏しい。方法は、まず検出限界付近の標準試料を用いて標準試料中のトレモライトとクリソタイルの回折線を確実に検出できるように装置の較正を行い、かつ測定条件を選定する。次に、被検試料の当該回折線強度を標準試料と同一測定条件で求め、被検試料の示す回折線の強度を標準試料の石綿の回折線の強度と比較して、それ以下であることを確認する。

(1) X 線回折装置

普及型 X 線回折装置を使用するが、以下の点に留意する必要がある。

タルク中の石綿の検出については、微量の石綿を対象とすることから、X 線回折装置の選択と機器の精密な調整が重要である。

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、標準試料中の石綿の回折線を十分に明瞭なピークとして記録できるものを選ぶことが必要である。機器の調整、特にゴニオメーターの調整が不十分な場合は、回折線の誤認や回折線強度の減少が生じ、正確な判定が困難となる。その影響は回折角が低角度ほど大きいので、本試験で回折角 (2θ) 10.4° のトレモライトや 12.1° のクリソタイルの回折線の強度測定には十分な注意が必要である。

(2) 石綿含有タルク標準試料

トレモライト 25.0mg をタルク 4.975g によく混和させた粉末試料をトレモライト含有タルク標準試料とする。クリソタイル 40.0mg をタルク 4.960g によく混和させた粉末試料をクリソタイル含有標準試料とする。

(3) 分析操作

ア X 線回折装置の測定条件

測定範囲 (2θ) : トレモライト $10.0-11.0^\circ$

クリソタイル $11.0-13.0^\circ$ 又は $23.0-26.0^\circ$

管電圧及び電流 : 40kV、30mA 又はそれ以上で測定する。

対陰極 : Cu

単色化 : グラファイトモノクロメーター又は Ni フィルター

検出器 : シンチレーションカウンタ、プロポーショナルカウンタ、ガイガーカウンタ、半導体検出器等

スリット系：受光スリット 0.3mm 又は 0.2mm

発散スリット 1°

散乱スリット 1°

ゴニオメーター走査速度：毎分 1/8° 又はそれ以下

時定数：最適時定数を用いる。

チャートのフルスケール：回折線の強度測定はバックグラウンドを差し引いた正味のピーク面積を求める。記録チャートには回折線がピークとして確認できるような適切なフルスケールを選ぶこと。

イ 測定法

X線回折装置の測定条件を適切なものに設定する。トレモライト含有タルク標準試料とクリソタイル含有タルク標準試料をそれぞれ試料保持板に固く詰め、X線回折装置のゴニオメーターに装着する。トレモライト含有タルク標準試料を回折角（ 2θ ）10.0–11.0°（回折ピーク位置 10.4° 付近）、クリソタイル含有タルク標準試料を回折角（ 2θ ）11.0–13.0°（回折ピーク位置 12.1° 付近）又は 23.0–26.0°（回折ピーク位置 24.3° 付近）の範囲で測定し、回折線強度（面積）を記録する。

これらの標準試料を試料保持板に詰め直して、3回繰返し測定して、再現性のある回折線の強度（面積）が明らかに認められることを確認したうえで、それらの平均強度（面積）を記録する。

次に、被検試料の測定を同様に行う。試料を詰め直して3回繰返し測定する。このとき、トレモライトは、10.4°の回折線、クリソタイルは12.1°又は24.3°の回折線が認められるか否かを確認する。回折線が認められた場合は3回の平均強度（面積）が各々標準試料の当該回折線強度（面積）以下か否かを確認する。

ウ 判定方法

上記イの測定の結果、回折線が認められない場合又は標準試料の当該回折線強度以下である場合は0.1重量%を超えていないと判定される。

（4）分析上の留意点

タルクに共存しやすい鉱物として、緑泥石（クロライト）、方解石（カルサイト）、苦灰岩（ドロマイト）、マグネサイト、石英（クォーツ）等がある。石綿含有の判定には、まず試料タルクの定性分析を行い、石綿以外の共存物質の回折線が重なっていないか十分に調べておくことが重要である。トレモライトの10.4°の回折線には上記の鉱物の回折線は重ならないが、クリソタイルの12.1°と24.3°の回折線の付近には緑泥石の回折線が出現（各々12.5°と25.0°付近に出現）することがあることから、これらの回折線の重なりを十分注意する必要がある。

X線回折分析によりトレモライトを検出した場合、それが石綿かどうか決定するには、さらに分析電子顕微鏡を用いて粒子形状や化学組成を確認することが必要

である。しかし、現在、分析電子顕微鏡が普及していないことや分析電子顕微鏡による定量計数法が確立していないことなどから、本法では X 線回折分析によりトレモライトに相当する回折線の検出をもって石綿としている。

【参考文献】

- 1) ベビーパウダーの品質確保について、繊維状物質測定マニュアル付録；(社)日本作業環境測定協会
- 2) 神山宣彦、森永謙二 (1987) ベビーパウダー中のアスベスト、医学の歩み Vol. 147、No. 1、47-48.

2.3.2 セピオライト中の石綿含有率の分析方法

本法は、セピオライト中の石綿含有率を X 線回折法により判定するものである。本法の対象とする石綿は、トレモライトである。本法は、まず標準試料を用いて標準試料中のトレモライトの回折線を確実に検出できるように装置の較正を行い、かつ測定条件を選定する。次に、被検試料の当該回折線強度を標準試料と同一測定条件で求め、被検試料の示す回折線の強度を標準試料のアスベストの回折線の強度と比較して、それ以下であることを確認する。

(1) X線回折分析装置

普及型 X 線回折装置を使用するが、以下の点に留意する必要がある。

セピオライト中のトレモライトの検出については、微量のトレモライトを対象とすることから、X 線回折装置の選択と機器の精密な調整が重要である。

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、標準試料中のトレモライトの回折線を十分に明瞭なピークとして記録できるものを選ぶことが必要である。機器の調整、特にゴニオメーターの調整が不十分な場合は、回折線の誤認や回折線強度の減少が生じ、正確な判定が困難となる。その影響は回折角が低角度ほど大きいので、本試験で回折角 (2θ) 10.4° のトレモライトの回折線の強度測定には十分な注意が必要である。

(2) トレモライト含有セピオライト標準試料

トレモライト 100.0mg をセピオライト 4.900g によく混和させた粉末試料をトレモライト含有セピオライト標準試料とする。

(3) 分析操作

ア X 線回折装置の測定条件

測定範囲 (2θ) : トレモライト $10.0-11.0^\circ$

管電圧及び電流 : 40kV、30mA 又はそれ以上で測定する。

対陰極 : Cu

単色化 : グラファイトモノクロメーター又は Ni フィルター

検出器：シンチレーションカウンター、プロポーショナルカウンター、ガイガーカウンター、半導体検出器等

スリット系：受光スリット 0.3mm 又は 0.2mm

発散スリット 1°

散乱スリット 1°

ゴニオメーター走査速度：毎分 1/8° 又はそれ以下

時定数：最適時定数を用いる。

チャートのフルスケール：回折線の強度測定はバックグラウンドを差し引いた正味のピーク面積を求める。記録チャートには回折線がピークとして確認できるような適切なフルスケールを選ぶこと。

イ 測定法

X線回折装置の測定条件を適切なものに設定する。トレモライト含有セピオライト標準試料を試料保持板に固く詰め、X線回折装置のゴニオメーターに装着する。この標準試料を回折角（ 2θ ）10.0–11.0°（回折ピーク位置 10.4° 付近）の範囲で測定し、回折線強度（面積）を記録する。

この標準試料を試料保持板に詰めたものは、詰め直すと試料の配向効果などで強度の変化が起きるので、別々の試料保持板に詰めたもの 3 個を用意し、それらを測定して、再現性のある回折線の強度（面積）が明らかに認められることを確認したうえで、それらの平均強度（面積）を記録する。

次に、被検試料の測定を同様にを行う。この際、別々の試料保持板に詰めた測定試料 3 個を用意する、又は被検粉末試料から 3 回試料を採取し、試料保持板に詰め直すことにより、3 回測定する。このとき、トレモライトの 10.4° の回折線が認められるか否かを確認し、回折線が認められた場合は 3 回の平均強度（面積）が標準試料の当該回折線強度（面積）以下か否かを確認する。

ウ 判定方法

上記イの測定の結果、回折線が認められない場合あるいは標準試料の当該回折線強度以下である場合は 0.1 重量%を超えていないと判定される。

（４）分析上の留意点

セピオライトに共存しやすい鉱物として、方解石（カルサイト）、苦灰岩（ドロマイト）、マグネサイト、石英（クオーツ）等がある。トレモライト含有の判定には、まず試料の定性分析を行い、トレモライト以外の共存物質の回折線が重なっていないか十分に調べておくことが重要である。一般に、トレモライトの 10.4° の回折線には上記の鉱物の回折線は重ならないが、定性分析は重要である。

X線回折分析によりトレモライトを検出した場合、それが石綿かどうか決定するには、さらに分析電子顕微鏡を用いて粒子形状や化学組成を確認することが必要である。しかし、現在、分析電子顕微鏡が普及していないことや分析電子顕微鏡による定量計数法が確立していないことなどから、本法では次のようにしてトレモライト石綿を判定している。

セピオライト中のトレモライトの粒子形状を調べて、繊維状と非繊維状の粒子割合とそのサイズから繊維状粒子の重量%を求めた研究論文がある。それによると、トレモライト粒子の中で繊維状を呈しているのは全トレモライト粒子の約 8 重量%であるとしている。本法では、検出されたトレモライトの約 8 重量%が繊維状トレモライトであるということと、低濃度領域の誤差の大きさを考慮して、セピオライト中に 2 重量%相当のトレモライトを含有する標準試料のトレモライト回折線強度より被検試料のトレモライト回折線強度が低い場合、被検試料中のトレモライト石綿は 0.1 重量%を超えていないと判定するものである。

【参考文献】

- 1) 茅原信暁他：長繊維セピオライト中の繊維状トレモライトの定量方法、Vol 4 3、No 4 粘土鉱物、2004年
- 2) 増子貴他：長繊維セピオライト中のトレモライトの X 線回折法による定量、Vol 4 3、No 4 粘土鉱物、2004年

2.3.3 バーミキュライト中の石綿含有率の分析方法

本法は、X 線回折法を利用してバーミキュライト中の石綿の含有率を判定するものである。バーミキュライトは、その産地によりトレモライトやクリソタイルの石綿を含有することがある。バーミキュライトの約 12.4° の回折線がクリソタイルの 12.1° の回折線と重なり合う。また、バーミキュライトはその構造層間に水和したマグネシウム層をもつが、一般にバーミキュライトとされる鉱産物の多くは、構造層間にカリウムを比較的多く持ついわゆるハイドロバイオタイトを含むことが多い。そのハイドロバイオタイトの約 10.5° の回折線がトレモライトの 10.4° の回折線と重なり合うことがある。また、酸処理法や低温灰化法などの方法では、バーミキュライトやハイドロバイオタイトは分解しにくく、濃縮・定量は容易でない。こうした理由から、原鉱を単に粉末 X 線回折測定した場合は、石綿の含有を誤認したり、あるいは過剰量に評価したりしやすい。

そのため、本法は簡易な試料前処理を施した試料について X 線回折分析を行い、その結果から石綿含有を判定するものである。普及型 X 線回折分析による検出限界は、概ねトレモライト 0.5 重量%、クリソタイル 0.8 重量%である。検出限界は、装置や試料の状態（マトリックス物質の X 線吸収係数の大小、均質性、粒径、粒子配向等）、分析技術等によって異なるが、これ以下のレベルでは再現性が乏しい。方法は、まず検出限界付近の石綿を含有する標準試料に所定の前処理を施し、その前処理を施した標準試料中のトレモライトとクリソタイルの回折線を確実に検出できるように装置の較正を行い、かつ最適な測定条件を選定する。次に、被検試料にも同じ前処理を施し、その試料の当該回折線強度を標準試料と同一測定条件で求め、被検試料の示す回折線の強度を標準試料の石綿の回折線の強度と比較して、それ以下であることを確認する。

(1) X 線回折分析装置

バーミキュライト中の石綿の検出については、微量の石綿を対象とすることから、X線回折装置の選択と機器の精密な調整が重要である。

X線回折装置の選択には、指定された測定条件か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、標準試料中の石綿の回折線を十分に明瞭なピークとして記録できるものを選ぶことが必要である。機器の調整、特にゴニオメーターの調整が不十分な場合は、回折線の誤認や回折線強度の減少が生じ、正確な判定が困難となる。その影響は回折角が低角度ほど大きいので、本試験で 10.4° のトレモライトや 12.1° のクリソタイルの回折線の強度測定には十分な注意が必要である。

(2) 石綿含有バーミキュライト標準試料

トレモライト 25.0mg をバーミキュライト 4.975g によく混和させた粉末試料をトレモライト含有バーミキュライト標準試料とする。クリソタイル 40.0mg をバーミキュライト 4.960g によく混和させた粉末試料をクリソタイル含有バーミキュライト標準試料とする。

(3) 分析操作

ア 試料の前処理

以下の①カリウム溶液処理又は②加熱処理のいずれかの処理を施す。

① カリウム溶液処理

トレモライト含有バーミキュライト標準試料とクリソタイル含有バーミキュライト標準試料各々1.0gを1モルの塩化カリウム水溶液 100mL 中によく分散させ、 70°C から 80°C の温度で1時間以上放置して層間イオンを十分にカリウムイオンに置換する。処理物は、遠心分離機で遠沈させ、上清みを棄却する。その沈殿物に蒸留水を加えて攪拌し、再度遠沈させる。この操作を3回繰り返し沈殿物を良く洗浄する。洗浄後の沈殿物を、 100°C の乾燥機中又はシリカゲルデシケーター中で十分に乾燥させる。

被検試料も上記と同様なカリウム溶液による前処理を施す。

② 加熱処理

トレモライト含有バーミキュライト標準試料とクリソタイル含有バーミキュライト標準試料各々1.0gを、加熱炉中にて $350\pm 10^{\circ}\text{C}$ で1時間以上加熱処理する。加熱処理物はデシケーター中にて放冷し、室温になったら直ぐにX線回折測定に供する。

被検試料も上記と同様な加熱処理を施す。

イ X線回折装置の測定条件

測定範囲 (2θ) : トレモライト $10.0-11.0^{\circ}$

クリソタイル $11.0-13.0^{\circ}$ 又は $23.0-26.0^{\circ}$

管電圧及び電流 : 40kV、30mA 又はそれ以上で測定する。

対陰極 : Cu

単色化 : グラファイトモノクロメーター又はNi フィルター

検出器 : シンチレーションカウンタ、プロポーショナルカウンタ、ガイガ

ーカウンター、半導体検出器等

スリット系：受光スリット 0.3mm 又は 0.2mm

発散スリット 1°

散乱スリット 1°

ゴニオメーター走査速度：毎分 1/8° 又はそれ以下

時定数：最適時定数を用いる。

チャートのフルスケール：回折線の強度測定はバックグラウンドを差し引いた正味のピーク面積を求める。記録チャートには回折線がピークとして確認できるような適切なフルスケールを選ぶこと。

ウ 測定法

X線回折装置の測定条件を適切なものに設定する。前処理を施したトレモライト含有バーミキュライト標準試料とクリソタイル含有バーミキュライト標準試料をそれぞれ試料保持板に固く詰め、X線回折装置のゴニオメーターに装着する。トレモライト含有バーミキュライト標準試料を回折角（ 2θ ）10.0–11.0°（回折ピーク位置 10.4° 付近）、クリソタイル含有バーミキュライト標準試料を回折角（ 2θ ）11.0–13.0°（回折ピーク位置 12.1° 付近）又は 23.0–26.0°（回折ピーク位置 24.3° 付近）の範囲を測定する。それらの回折線強度（面積）を記録する。

これらの標準試料を試料保持板に詰め直して、3回繰返し測定して、再現性のある回折線の強度（面積）が明らかに認められることを確認したうえで、それらの平均強度（面積）を記録する。

次に、カリウム溶液処理又は 350°C 加熱処理を施した被検試料の測定を同様に行う。試料を詰め直して 3回繰返し測定する。このとき、トレモライトは、10.4° の回折線、クリソタイルは 12.1° 又は 24.3° の回折線が認められるか否かを確認する。回折線が認められた場合は 3回の平均強度（面積）が各々標準試料の当該回折線強度（面積）以下か否かを確認する。

エ 判定方法

上記ウの測定の結果、回折線が認められない場合あるいは標準試料の当該回折線強度以下である場合は 0.1 重量%を超えていないと判定される。

(4) 分析上の留意点

バーミキュライトに共存しやすい鉱物として、緑泥石（クロライト）、金雲母（フロゴパイト）、黒雲母（バイオタイト）、方解石（カルサイト）、苦灰岩（ドロマイト）、マグネサイト、石英（クオーツ）等がある。石綿含有の判定には、まず被検試料（バーミキュライト）の定性分析を行い、石綿以外の共存物質の存在を十分に調べておくことが重要である。その上で、カリウム処理あるいは加熱処理を施した試料のバーミキュライトの回折線がトレモライトの 10.4° の回折線とクリソタイルの 12.1° と 24.3° の回折線に重ならないか十分に検討する。緑泥石が含有されている場合は、その回折線が 12.5° と 25.0° 付近に出現することか

ら、クリソタイルの回折線との重なりを十分注意する必要がある。

X線回折分析によりトレモライトを検出した場合、それが石綿かどうか決定するには、さらに分析電子顕微鏡を用いて粒子形状や化学組成を確認することが必要である。しかし、現在、分析電子顕微鏡が普及していないことや分析電子顕微鏡による定量計数法が確立していないことなどから、本法ではX線回折分析によりトレモライトに相当する回折線の検出をもって石綿としている。

【参考文献】

山崎淳司他：第46回 日本労働衛生工学会 抄録集、2006年

2.3.4 天然ブルーサイト中の石綿含有率の分析方法

天然ブルーサイト中には、クリソタイルが含まれていることが指摘されており、その含有の有無を判断するための方法が求められている。

天然ブルーサイトは、不純分として緑泥石（クロライト）、マグネサイト、ドロマイト、蛇紋石（サーペンティン）等を含有するため、X線回折法での含有率の定量は困難である。また、微分熱重量分析法（DTG法）においてもクリソタイルと減量温度が近接する共存鉱物（リザルダイト、クロライト、マグネサイト、ドロマイト等）の影響によりクリソタイルの定量を困難にしている。そこで、ブルーサイトに関しては、酸処理を行うことでブルーサイトを溶解し、溶解残さ中に不純物として存在するクリソタイルをX線回折法及び微分熱重量法（DTG法）を用い、その存在の有無を確認することで、天然ブルーサイト中のクリソタイル含有の有無の判断をする。

（1）分析用試料の作製方法

X線回折法及びDTG法に用いるための試料は次の様な手順で作製する。

ア ブルーサイトを乳鉢等を用いて粉砕する。

イ 粉末化したブルーサイト試料約5gを20%クエン酸200mLの入っているビーカーに加え、約1時間攪拌してブルーサイト試料を溶解させる。

ウ 溶解終了後、メンブランフィルター（ポアサイズ1μm）にて溶解残さを回収する。その後、溶解残さ試料を105℃で2時間乾燥後、溶解残さ分析用試料とする。

（2）分析方法

ア X線回折装置の測定条件を適切な条件に設定する。溶解残さ分析用試料を試料保持板に詰め、X線回折装置のゴニオメーターに装着した後、定性分析を行い、クリソタイルの存在を示す回折角（ 2θ ）12.1°又は24.3°の回折線の有無を確認する。

イ 次に、熱分析装置の測定条件を適切な条件に設定する。溶解残さ分析用試料約20mgを微分熱重量分析装置を用いて定性分析を行い、DTG曲線にクリソタイルの存在を示すピークの有無を確認する。

ウ X線回折装置と微分熱重量分析装置の測定条件

① X線回折装置による測定条件の例

測定範囲 (2θ) : クリソタイル 11.0–13.0° 又は 23.0–26.0°

管電圧及び電流 : 40kV、30mA 又はそれ以上で測定する。

対陰極 : Cu

単色化 : グラファイトモノクロメーター又は Ni フィルター

検出器 : シンチレーションカウンター、プロポーショナルカウンター、ガイガーカウンター、半導体検出器等

スリット系 : 受光スリット 0.3mm 又は 0.2mm

発散スリット 1°

散乱スリット 1°

ゴニオメーター走査速度 : 毎分 1/8° 又はそれ以下

時定数 : 最適時定数を用いる。

② 微分熱重量分析装置の測定条件

試料量 : 約 20mg

温度 : 室温～1000°C

昇温 : 20°C/min

試料周りの雰囲気 : 静止空気

基準物質 : α -Al₂O₃ を 20mg

測定項目 : DTG (微分熱重量)

(3) 判定方法

ア X線回折法による定性分析の結果、クリソタイルのピークが確認できなく、かつ、DTG法においてもクリソタイルのピークが確認できない場合は、ブルーサイト試料中には0.1重量%を超えて石綿を含有していないと判定される。

イ X線回折法及びDTG法のいずれかの方法並びに両方法においてにクリソタイルの存在を示すピークが認められた場合、0.1重量%を超えて石綿を含有していると判定される。

【解説】

1. 被検試料をクエン酸にて前処理した後、所定のX線定性分析条件下でX線回折装置による定性分析を行い、クリソタイルの存在を示す回折線が確認できない場合は、さらに、所定の条件でDTGに定性分析を行うものであること。

2. なお、X線回折法による定性分析の結果、12.1° 又は 24.3° のピークが確認された場合において、DTG法でクリソタイルのピークが確認できず、リザルダイト或いはアンチゴライトのピークが確認された場合は、X線回折法におけるリザルダイト或いはアンチゴライト、若しくは存在の確認されたその他の挟雑物のピークと重複しないクリソタイル特有のピークが確認できなければ、0.1重量%を超えて石綿を含有していないと判定されること。

【参考資料】 天然鉱物中の石綿含有率の分析方法に基づき各対象物質の
標準試料等の分析結果例

1. タルクの分析結果例

ア トレモライト 0.5 重量%含有タルクの X 線回折線強度(面積)

図 1. に本法にて調製した石綿含有タルク標準試料を、報告書記載のタルク分析方法(3)に示された測定条件にて回折線強度(面積)を測定した結果を示す。

2 θ : 10.5° 付近にトレモライトの回折線が確認できる。

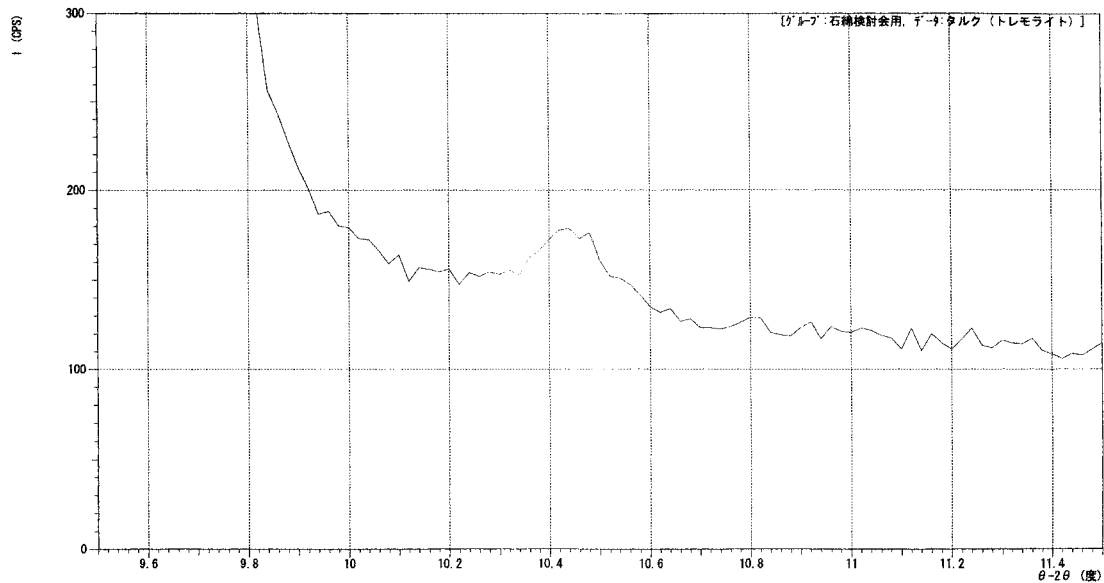


図 1

イ クリソタイル 0.8 重量%含有タルクの X 線回折線強度(面積)

図 2. に本法にて調製した石綿含有タルク標準試料を、報告書記載のタルク分析方法(3)に示された測定条件にて回折線強度(面積)を測定した結果を示す。

2 θ : 12.1° 付近にクリソタイルの回折線が確認できる。

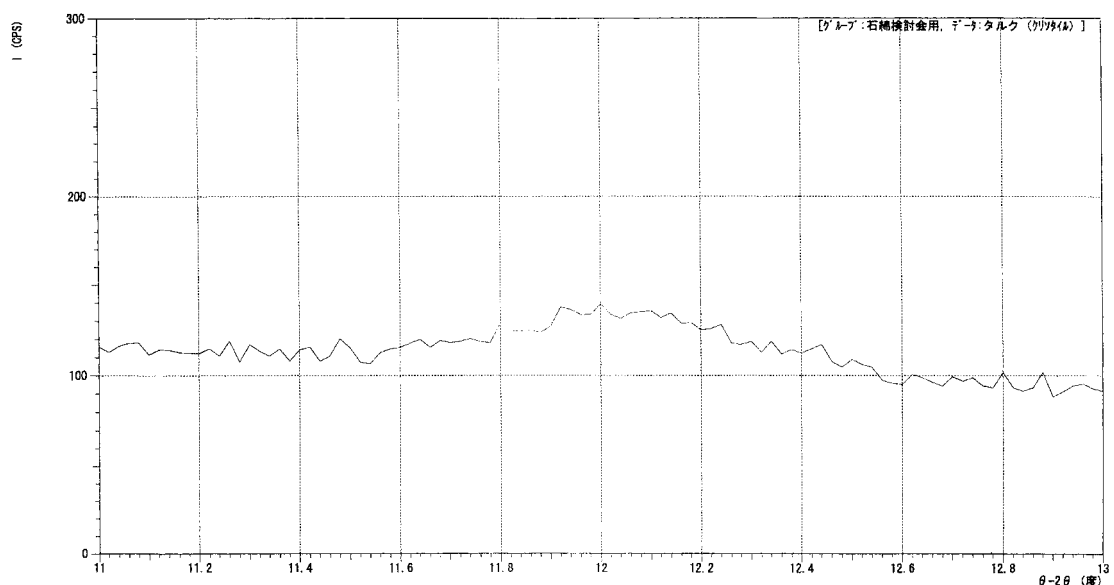


図 2

2. セピオライトの分析結果例

トレモライト 2 重量%含有セピオライトの X 線回折線強度(面積)

図 3. に本法にて調製したトレモライト含有セピオライト標準試料を、報告書記載のセピオライト分析条件(3)に示された測定条件にて回折線強度(面積)を測定した結果を示す。

2 θ : 10.5° 付近にトレモライトの回折線が確認できる。

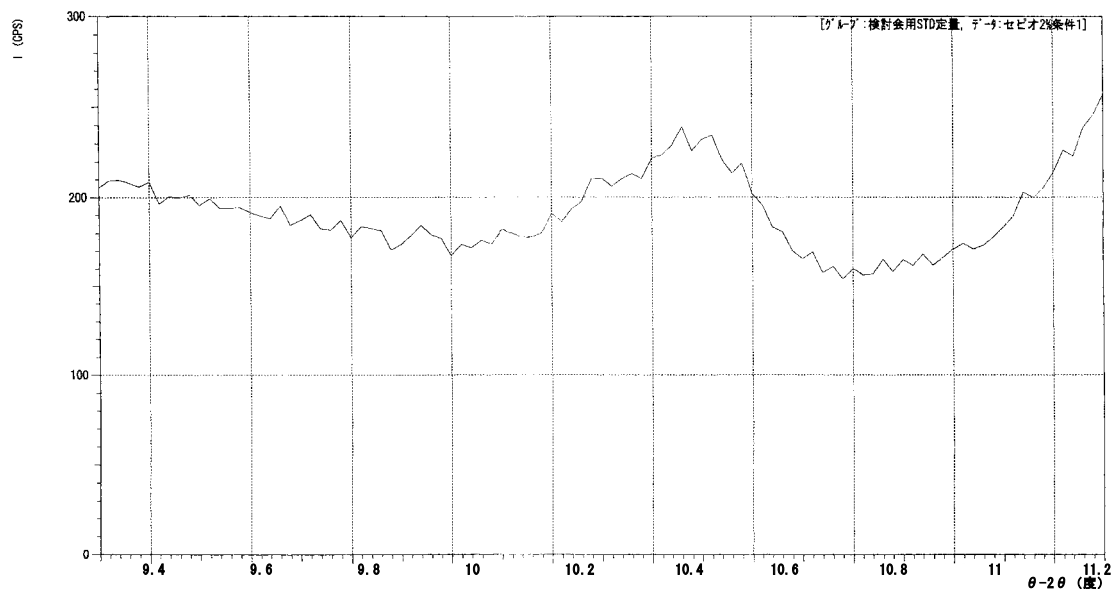


図 3

3. バーミキュライトの分析結果例

ア クリソタイル 1 重量%含有バーミキュライトの X 線回折線強度(面積)

図 4. に本法に習って調製したクリソタイル含有バーミキュライト標準試料(前処理なし)を、報告書記載のバーミキュライト分析方法(3)に示された測定条件にて回折線強度(面積)を測定した結果を示す。

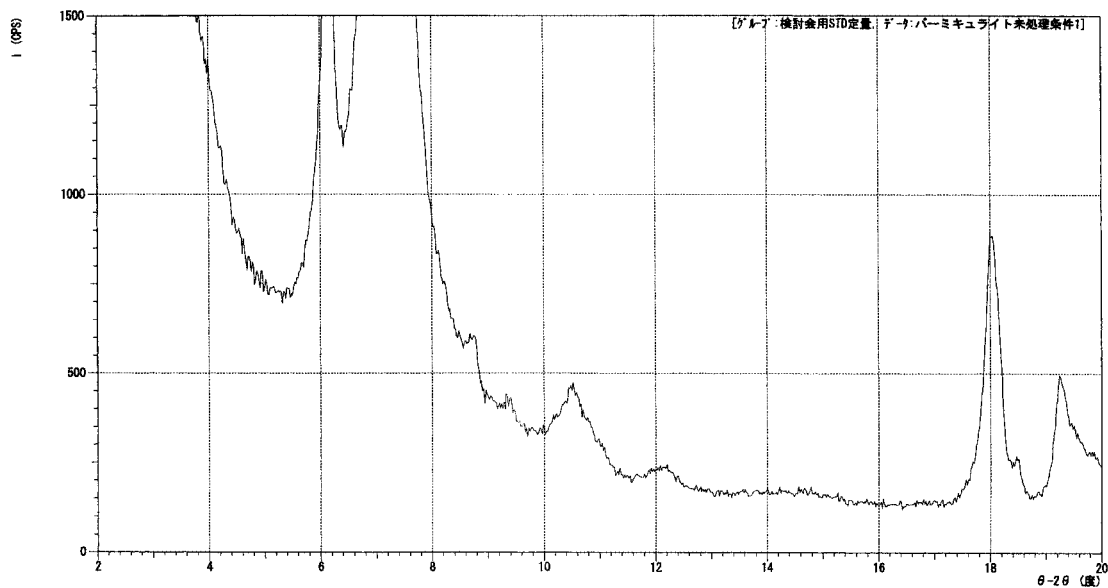


図 4

2 θ : 12.1° 付近にクリソタイルの回折線が確認できる。しかしながら 2 θ : 10.5° 付近にバーミキュライトと考えられる大きなピークが出現しており、クリソタイルの積分強度測定範囲に入ってしまった。また、このことから調製した標準試料についてトレモライトの含有の有無が判定困難である。

イ クリソタイル 1 重量%含有バーミキュライトの X 線回折線強度(面積)

図 5. に本法に習って調製したクリソタイル含有バーミキュライト標準試料(前処理後)を、報告書記載のバーミキュライト分析方法(3)に示された測定条件にて回折線強度(面積)を測定した結果を示す。

2 θ : 12.1° 付近にクリソタイルの回折線が確認できる。図 4 で認められていた 2 θ : 10.5° 付近のバーミキュライトと考えられるピークは本法の前処理により回折線が認められなくなっており、クリソタイルの積分強度測定範囲に影響はないものと考えられる。また、このことから調製した標準試料にはトレモライトの含有は認められないものと考えられる。

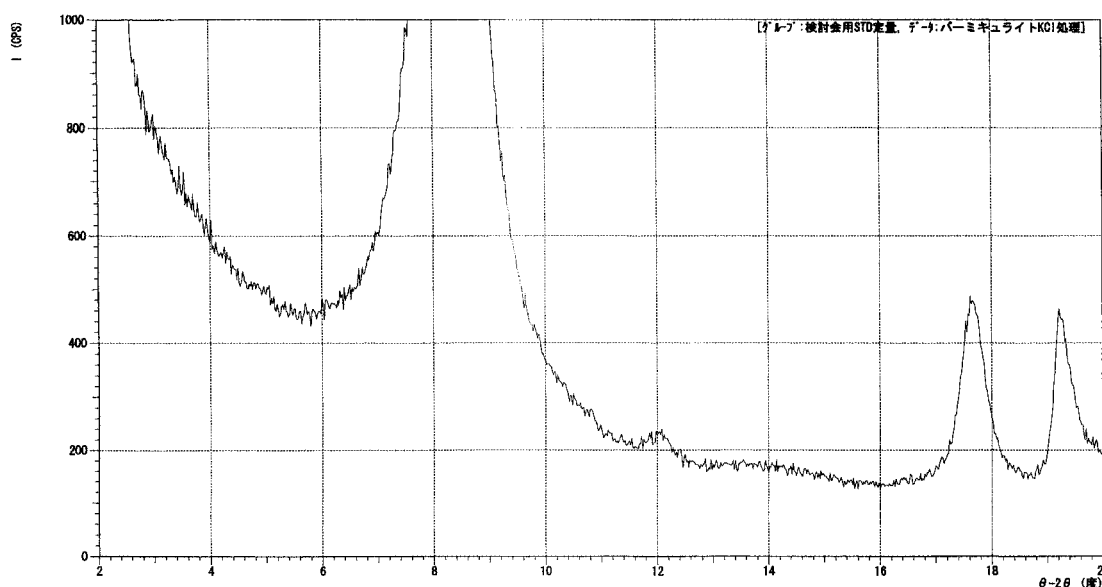


図 5

ウ 未知試料のバーミキュライト加熱処理による X 線回折線図形

図 6. に未知試料のバーミキュライトを加熱処理した場合の X 線回折線図形を示す。25℃では 2 θ : 10.4° 付近と 12.1° 付近に回折線が認められておりトレモライト及びクリソタイルの共生が疑われる。300° まではいずれの回折線は認められているが 400° の加熱処理を行った X 線回折線図形では、12.1° 付近の回折線が加熱による効果で認められなくなっており、この未知試料のバーミキュライトにクリソタイルの含有は認められないものと考えられる。しかしながら 10.4° 付近の回折線は残っておりトレモライトの含有の可能性があると考えられるので、この場合は、本法に習って調製したトレモライト含有バーミキュライト標準試料の回折線強度と比較して判断することとなる。

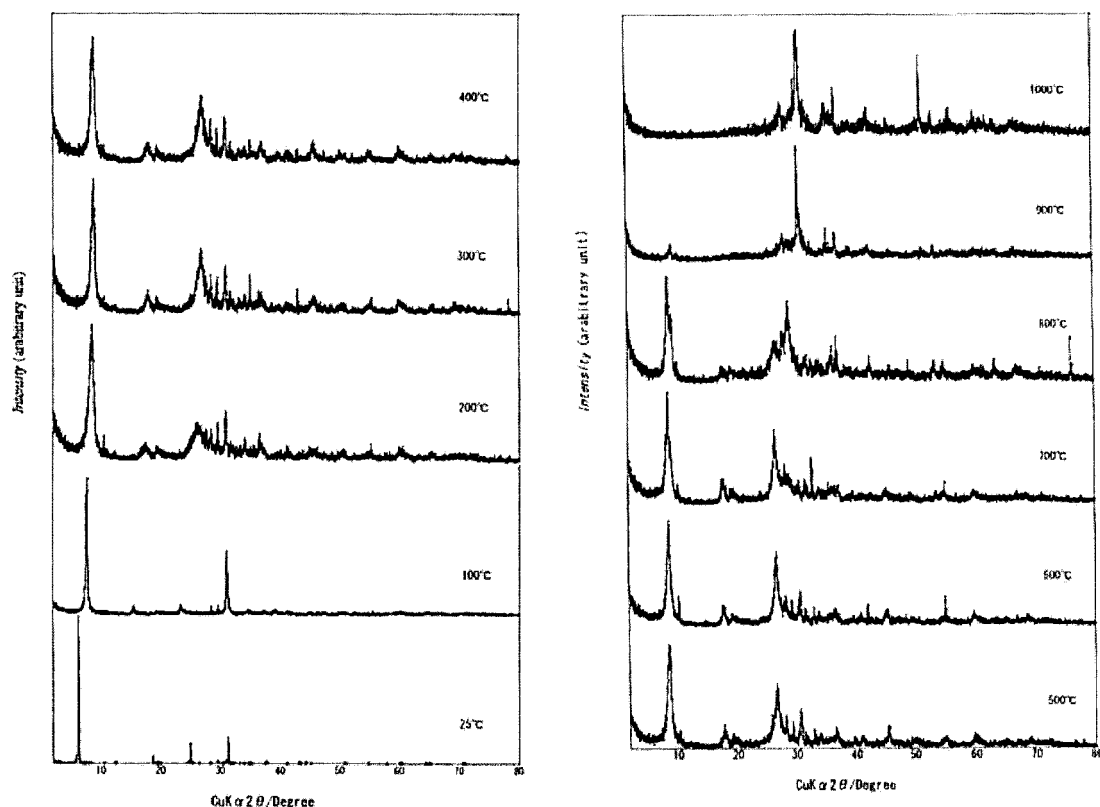


図 6 HT-XRD patterns of vermiculite heated

4. ブルーサイトの分析結果例

ア 天然ブルーサイトの X 線回折線図形

図 7. に報告書記載のブルーサイト分析方法(2)に示された測定条件にて天然ブルーサイトのクエン酸処理前及び処理後の回折線強度(面積)を測定した結果を示す。

この結果より、不純分としてマグネサイト、ドロマイト、蛇紋石(サーペンティン)を含有していることが分かる。

イ 天然ブルーサイト(クエン酸処理前)の DTG 測定結果

図 8. に報告書記載のブルーサイト分析方法(2)に示された測定条件にて分析したクエン酸処理前の天然ブルーサイトの DTG 測定結果を示す。この結果よりブルーサイトの脱水ピーク(420°C)が強く検出され、その他不純分のピークは小さく、この状態では、ピーク分離はもちろん、クリソタイルのピーク位置の判別はできないことがわかる。

ウ 天然ブルーサイト(クエン酸処理後)及び天然ブルーサイト(クエン酸処理後にクリソタイル添加)の DTG 測定結果

図 9-1. に報告書記載のブルーサイト分析方法(2)に示された測定条件にて分析したクエン酸処理後の天然ブルーサイトの DTG 測定結果を示す。これはクリソタイルを含有していない試料である。また、図 9-2 はクエン酸処理後の天然ブルーサイトに 16 重量%のクリソタイルを添加した試料の測定結果であるが、クリソタ

イル(675°C)ピークの低温側にマグネサイトの大きなピークが現れ、その裾がクリソタイルのピークと重複している。

この天然ブルーサイトのように大きな重複ピークが有る場合には、ある程度の含有量にならないと、ピーク分離解析でクリソタイルのピークの抽出が難しいことになる。

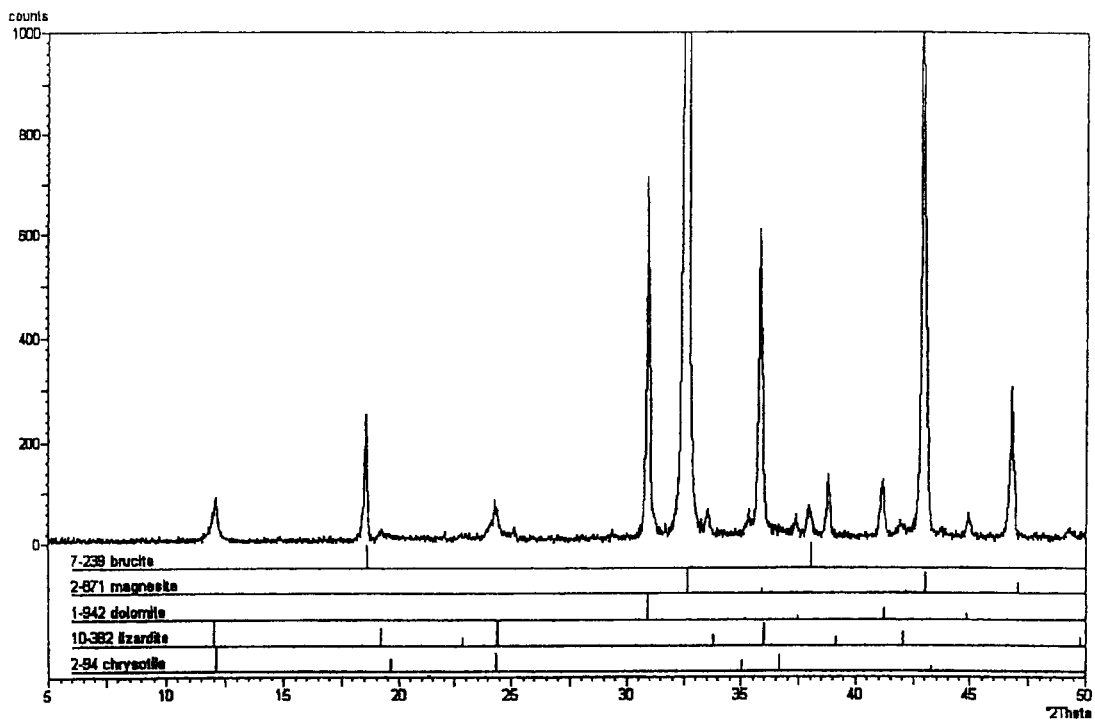
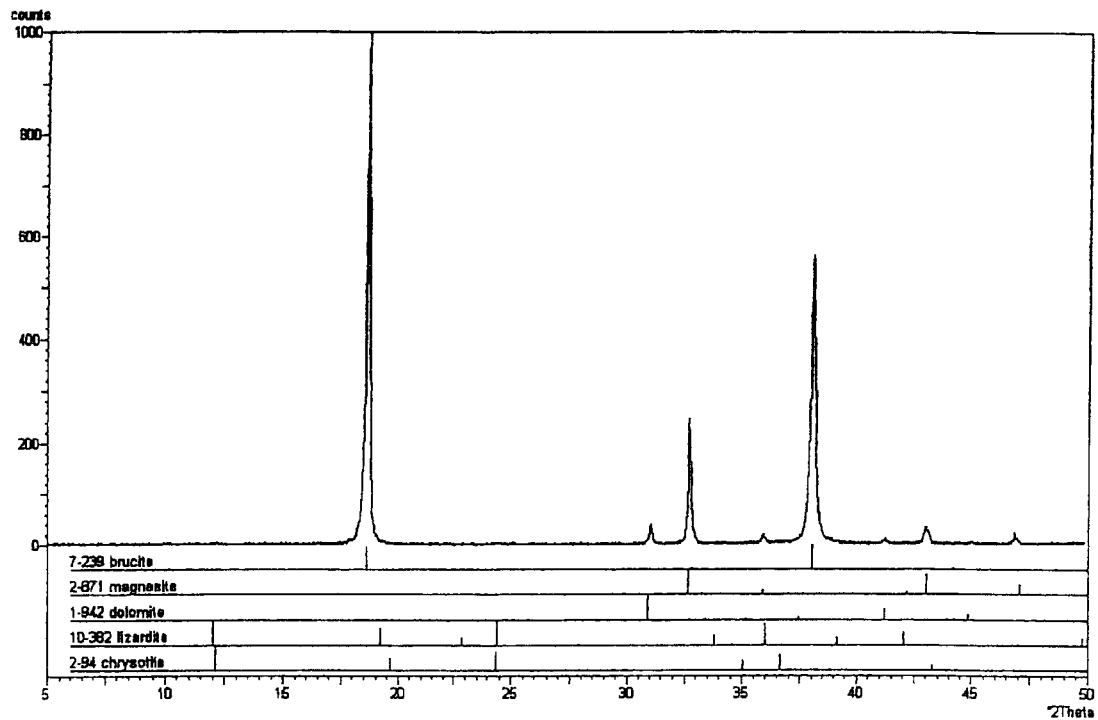


図7 クエン酸不溶分

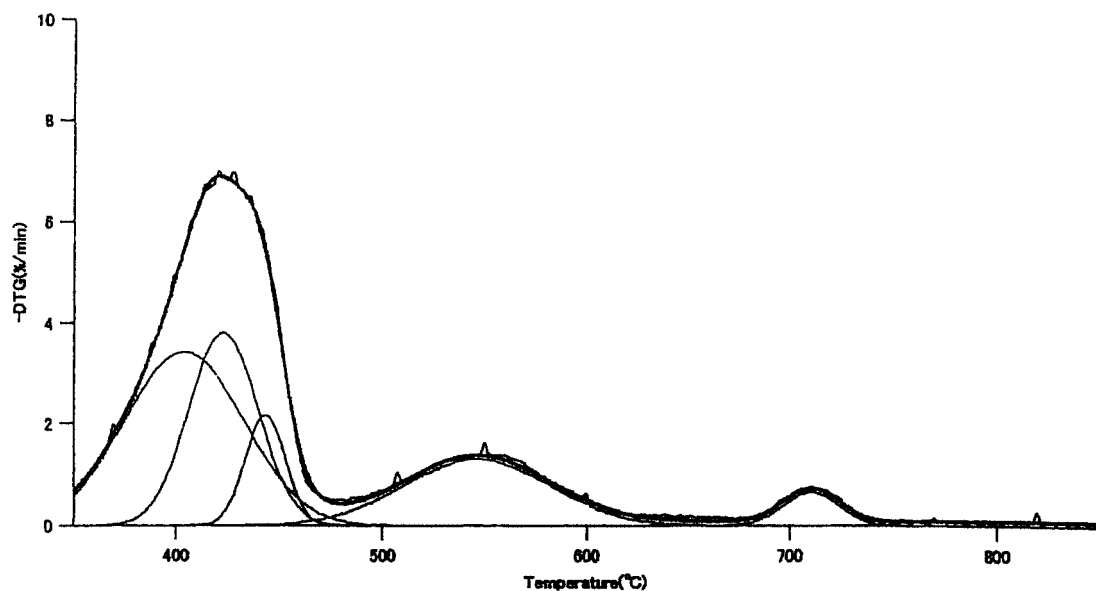


図8 クエン酸処理なし

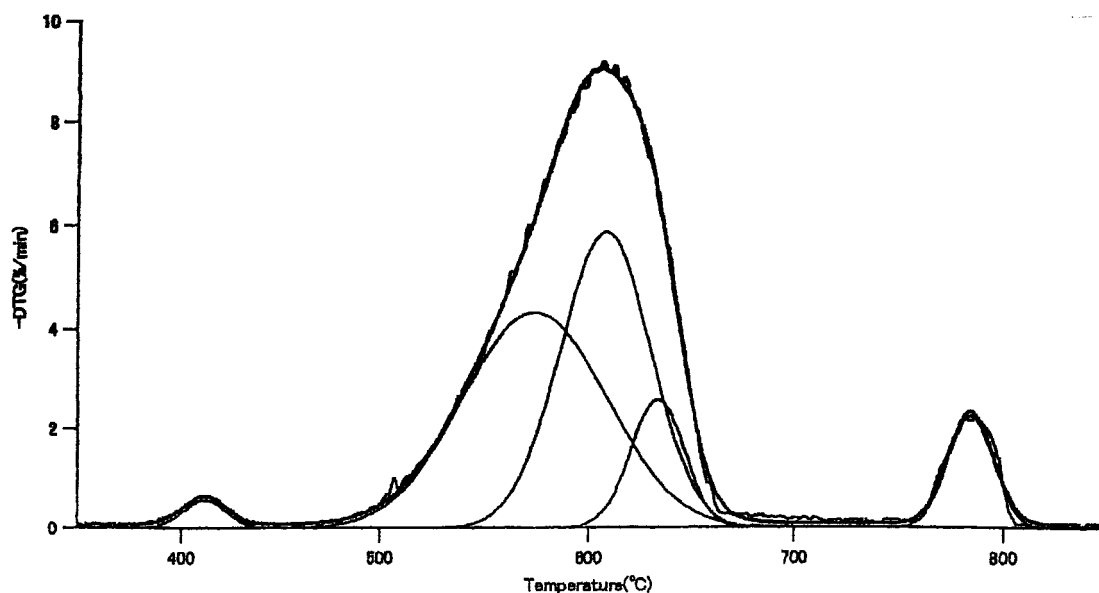


図9-1 クエン酸不溶分+標準 Chrysotile 0wt%添加

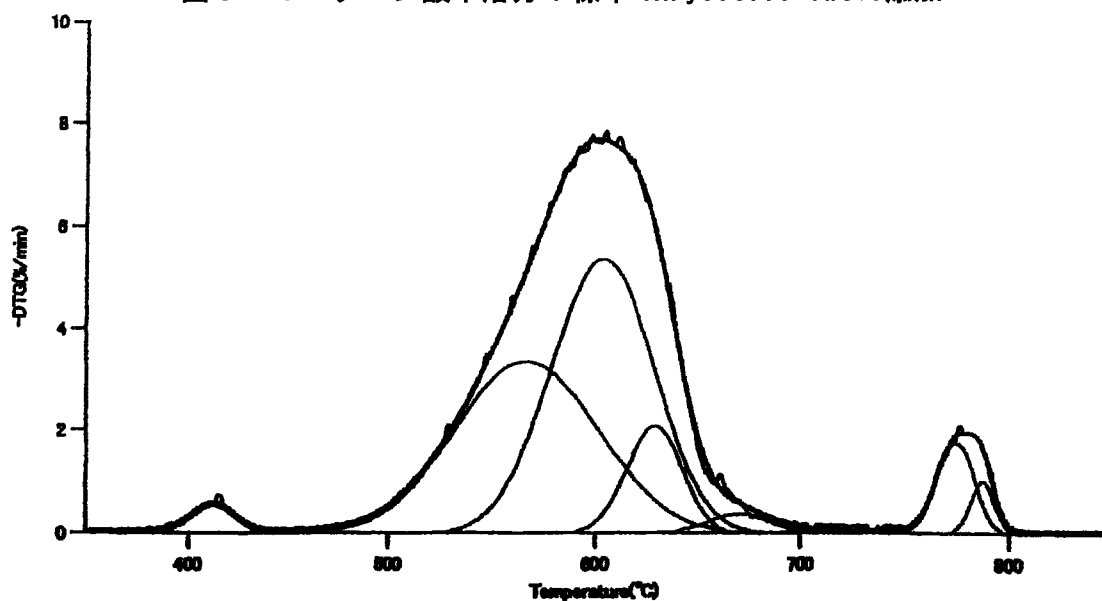


図9-2 クエン酸不溶分+標準 Chrysotile 16wt%添加

**天然鉱物中の石綿含有率の分析方法の検討結果 報告書
(非売品)**

平成 18 年 12 月 1 日

編集・発行 (社)日本作業環境測定協会

〒108-8372 東京都港区芝 4-4-5

三田労働基準協会ビル 3 階

電話：03-3456-0444