

14) : エリオナイト

エリオナイトの測定・分析手法に関する検討結果報告書
標準物質の入手および検量線の作成

平成30年 1月23日

測定手法検討分科会

目次

1. はじめに.....	- 1 -
2. 文献調査.....	- 2 -
3. 捕集および分析条件.....	- 2 -
3-1 器具および試料.....	- 2 -
3-2 分析条件.....	- 3 -
4. ブランク.....	- 4 -
5. 検量線.....	- 4 -
6. 検出下限および定量下限.....	- 5 -
7. まとめ.....	- 6 -

1. はじめに

エリオナイトについて、浮遊粉じん中の繊維状物質濃度測定として「粉じんの濃度の測定法／環境庁告示第93号」、「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」、「繊維状物質測定マニュアル／(社)日本作業環境測定協会」、「室内環境等における石綿粉じん濃度測定方法／(社)日本石綿協会」による分析方法を基に検討を行った。さらに定量分析の精度向上のために、建材製品中のアスベスト含有率測定方法である国内規格 JIS A1481-3「アスベスト含有率の X 線回折定量分析方法」および国際規格 ISO/DIS 22262-3:2015(Air quality -Bulk materials-Part 3: Quantitative determination of asbestos by X-ray diffraction method)を組み合わせた定量測定方法を検討した。

【エリオナイトの物理化学的性状】

CAS 番号： 12510-42-8、66733-21-9

化学名： エリオナイト

別 名： エリオナイト;エリオン沸石

英語化学名： erionite

英語別名： erionite; ERIONITEII; ERIONITEFIBRE; Erionite fibers/ml CBNumber：

CB71324267

化学式： $(\text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Ca}, \text{Mg})_{4.5}\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$

官報公示整理番号

(化審法・安衛法)：該当しない

分類に寄与する不純物及び安定化添加物：

濃度又は濃度範囲：100%

物理的状態、形状、色など：(厚労省 2006) (Sheppard 1996) (ICSC 情報なし)

特徴ある劈開面をもった白、緑、灰色又は橙色の透明

もしくは半透明の結晶

微細な繊維状もしくはウール状に配列した微細構造からなる多彩な結晶

融点・凝固点：約 920°C (融点)

沸点、初留点及び沸騰範囲：データなし

引火点：該当しない

爆発範囲：該当しない

蒸気圧：negligible (推測)

蒸気密度 (空気 = 1)：該当しない

比重 (密度)：2.08-2.16 g/cm³ (密度)

労働安全衛生法：名称等を通知すべき有害物

(法第57条の2、施行令第18条の2別表第9)

(政令番号 第93号)

発がんの定量的リスク評価：(IRIS 1990) (WHO/AQG-E 2000) (WHO/AQG-G 2005)

(CalEPA 2011)に、ユニットリスクに関する情報なし(2015/12/24 検索)。

発がん性分類：

IARC：グループ1 (IARC 1987)

産衛学会：第1群（産衛 2015）

EU CLP：Carc. Cat.1、発がんのおそれ（区分 1A）

NTP 13th：Known to be a human carcinogen（NTP 2014）

ACGIH：情報なし（ACGIH 2015）

許容濃度の設定：

ACGIH TLV-TWA：設定なし（ACGIH 2015）

日本産業衛生学会：設定なし（産衛 2015）

DFG MAK：設定なし（MAK 2015）

NIOSH REL：設定なし（NIOSH）

OSHA：設定なし（OSHA）

2. 文献調査

エリオナイトの分析方法は、基本的に JIS A1481-3 および ISO/DIS 22262-3 を参考として、粉末 X 線回折測定で得られる結果に基底標準吸収補正法を適用することを検討した。

3. 捕集および分析条件

3-1 器具および試料

【器具】

シリコン無反射試料板：

（株）オーバースペースエクスレイスサービス製

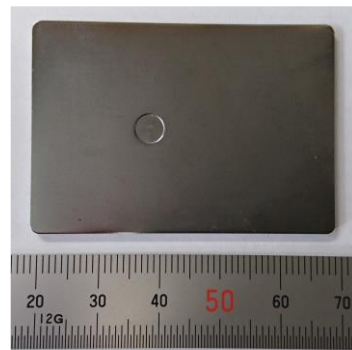
特注品：50 mm×35 mm×2 mm の試料板に、径 5 mm、深さ 0.2 mm の溝を加工

スライドガラス：49 mm×28 mm×2 mm

アルミホイル：幅 250 mm×厚さ 11 μm

メンブレンフィルター：オムニポア™ メンブレン

親水性 孔径 10μm、直径 13 mm



mm、深

ン、

写真2 シリコン無反射試料板

【試料】

長崎県平戸市生月島の露頭で採集した安の晶洞中に産する天然エリオナイト鉱物を実体顕微鏡にて確認してから、マイクロリルを用いてサンプリングし、さらにメ乳鉢にて粉碎して目開き 325 mesh のステス製篩を用いて篩分けした篩下を試験対料とした。

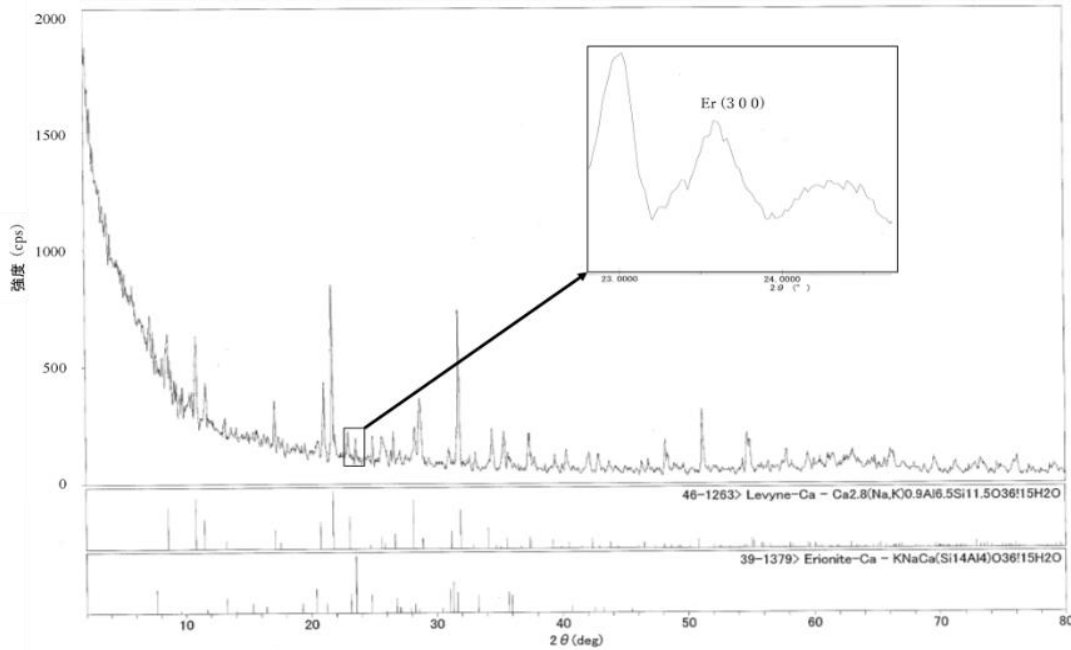


山 岩
結 晶
ロ ド
ノ ウ
ン レ
象 試

写真1 天然エリオナイト試料（白色結晶部）

図1は、試験対象試料の約 5 mg をシリコン無反射試料板の円形溝部に積載し、（株）リガク製 RINT-ULTIMAMIII 型粉末 X 線回折測定装置にて、湾曲 CuKα 線、管電圧 40 kV、管電流 30 mA、発散スリット 2/3°、受光スリット 0.3 mm、散乱スリット解放の条件で測定した X 線回折図である。今回、試験対象とした試料では、エリオナイトはレビ沸石（レビナイト）と密に共生しており、代表的な 10 本の X 線回折線強度

比から求めた混合質量比は、エリオナイト／レビ沸石= 0.262 であった。



3 - 2
分析条件
【測定試料の作成】
1) 用いるX線回折装置用の専用試料板の試料マウント部を基準にして、スライド

ガラスの X 線照射位置 (幅 20 mm×高 20 mm) に十分大きくアルミホイルを凹凸が無い様に張り付ける。さらに、そのアルミホイルの中央部にメンブレンフィルターを貼り付けたものを試料板とする。

- 2) 試験対象試料をマイクロ天秤にて秤量して、少量のエチルアルコール特級試薬を加え、超音波洗浄器を用いて 1 分間分散した分散液を試料板上のメンブレンフィルターの中心部に滴下する。
- 3) 試験対象試料を積載した試料板を約 60°C で乾燥して、十分にエチルアルコールを揮散させたものを、測定試料とする。

【測定条件】

作製した検量線用測定試料を X 線回折装置の試料板ホルダーに固定し、基底標準金属及び試験対象試料それぞれについて選択した回折線について、積分強度を計測する。使用する金属基底標準試料の主回折強度 I_0 は、メンブレンフィルターを装着した状態であらかじめ測定しておく。基底標準金属として純度 99.9 % 以上のアルミニウムの薄板 (フォイル) が望ましい。

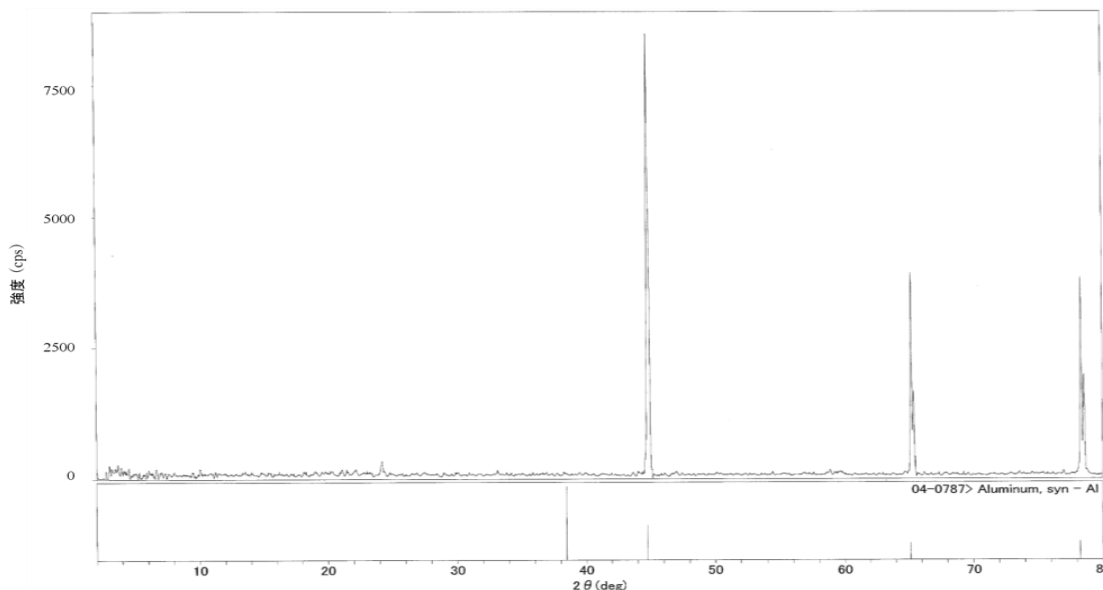
表 1 X線回折測定条件

X 線回折装置	RINT-ULTIMAIII (リガク)
X 線源	CuK α 線 (湾曲グラフアイトモノクロマータで単色化)
モード	連続スキャン
印加電圧	40 kV
印加電流	30 mA
走査速度	1/4°/min
サンプリング幅	0.001° (2 θ)
スリット	DS 2/3°, RS 0.3 mm、SS 開放

走査角度	エリオナイト (3 0 0) $2\theta=23.5^\circ\sim 24.5^\circ$ アルミニウム (2 0 0) $2\theta=44.2^\circ\sim 45.2^\circ$
------	--

4. ブランク

基底標準金属として選択したアルミニウム（アルミホイル）について、3-2に記された操作手順に従って試料板を作成してブランク測定を行った。結果として、基底標準に用いるアルミニウムの回折線として $2\theta=44.72^\circ$ (3 0 0) を選択した。



5. 検量線
【基底標準吸収補正法によるX線回折定量分析】
金属

図2 基底標準アルミニウムのX線回折図 (CuKα) (Al) を標準に用いた基底標準吸収補正法では、まず試料を載せる前のアルミニウムの回折線強度 (I_{Al0}) を測定する。次に、試料を載せた測定試料について、同様に対象物質 S とアルミニウム Al の2つの回折線強度 (I_S と I_{Al}) を測定する。試料層をX線が通過する間に吸収が生じ、アルミニウムの回折線強度は、試料を載せていない時に比べて減少する ($I_{Al} < I_{Al0}$)。この減少率 $T = (I_{Al}/I_{Al0})$ から、次式にしたがって補正係数 F を求める。

$$F = \frac{R \ln T}{T R - 1} \quad (1)$$

ここで、 R はアルミニウムと対象物質 S の回折角 θ の正弦比 $\left(R = \frac{\sin \theta_{Al}}{\sin \theta_S} A \right)$ 、

A は用いるフィルターによる係数であり、アルミホイルの主回折線 (200) の回折角度 ($2\theta = 44.72^\circ$) で測定した場合、メンブランフィルター-0.8、テフロンフィルターで 0.47 程度である。使用する X 線の波長が一定であれば R は定数となるので、 F は結局 T のみの関数となる。

各試料の測定値から得られる T から補正係数 F を求めて、強度補正した回折線強度 I_c を、

$$I_c = I_s \cdot F \quad (2)$$

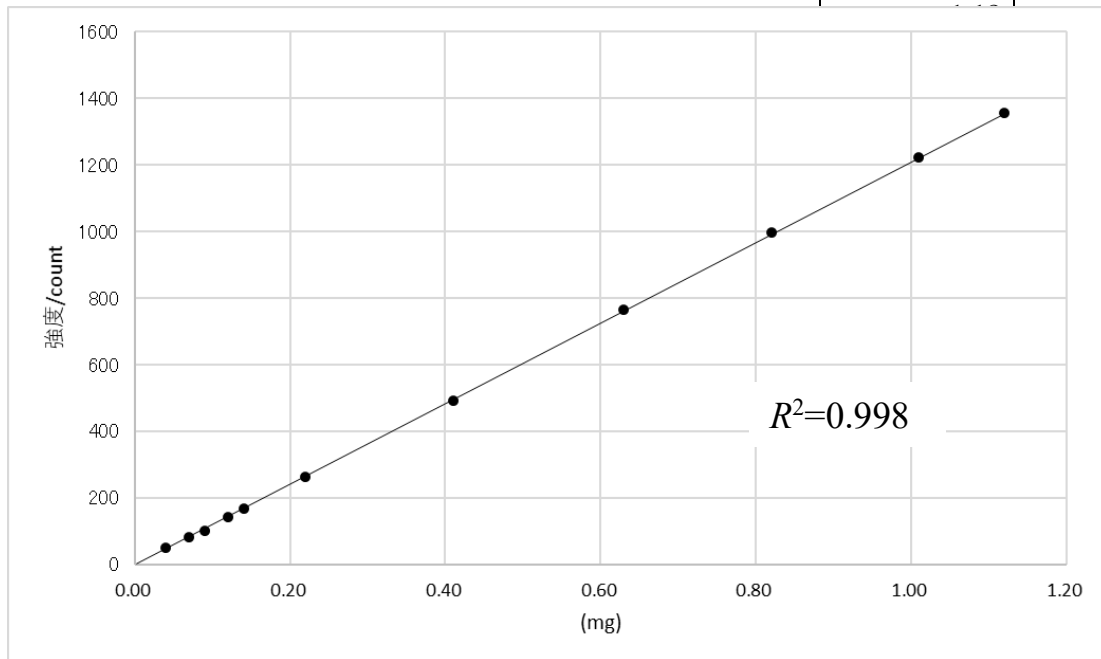
から求める。この値を純物質 S で作成した回折線強度 (I_c) と対象物質の質量 (W) との関係を示す検量線から対象物質の捕集量 W を求める。

【検量線の作成】

エリオナイト試料を秤量して測定試料を作成し、検量線の直線性について確認を行った。測定試料のエリオナイト質量は、エリオナイト／レビ沸石混在質量比= 0.262 を考慮して求めた。その結果、0.04 mg～1.12 mg の範囲で良好な直線性が得られた。

表 2 X線回折測定結果

エリオナイト /mg	補正回折積分強度/count
0.04	51
0.07	80
0.09	101
0.12	141
0.14	167
0.22	263
0.41	490
0.63	764
0.82	998
1.01	1224
1.12	1356



6 . 検出下限および定量下限
検量線作成時に調製し

図 3 エリオナイトの検量線
た標準試料の最小質量領域 (0.01～0.1 mg)

について、X線回折装置によって選択された回折線について繰り返し 10 回計測し、積分強度の標準偏差を求める。検量線の検出下限は式(3)によって、定量下限は式(4)によって算出する。

$$C_k = \{(\sigma/a)/M \times 100 \quad (3)$$

$$C_t = \{(3\sigma/a)/M \times 100 \quad (4)$$

ここで、

C_k : 検出下限 (%)

C_t : 定量下限

σ : 10 回計測の積分強度の標準偏差

a : 検量線の傾き

M : 測定試料の秤量値 (mg)

今回の試験は、各測定点1回の測定結果であることから標準偏差を求めるにはいたらなかったが、最小量（下限）0.04 mg までの十分な精度の検量線が得られた。

7. まとめ

健康被害が報告されたカップドキア（トルコ）産のエリオナイト鉱山がすでに閉鎖されており、在庫製品も基本的に管理処分され、日本へ搬入された記録も見当たらなかった。そこで、同種鉱物である天然エリオナイト試料を長崎県平戸市生月島にて採集し、測定・分析に供した。X線回折法による基底標準補正測定の結果では、総エリオナイト質量としては十分な微量質量領域についての検量線が得られた。ただし、国内産地から得られるエリオナイトは、一般に繊維状形態を呈さず、他種のゼオライト鉱物（レビナイト、チャバザイト、ヒューランダイトなど）と共生して産する。また、工業的に合成されているエリオナイトも微粒子で繊維状形態をなしていない。したがって、発がん性を有するエリオナイトの検出、分離、定量評価には、十分な注意と検証が必要であると考えられる。

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（社）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（社）日本石綿協会
- 5) JIS A1481-3「アスベスト含有率のX線回折定量分析方法」
- 6) ISO/DIS 22262-3:2015(Air quality -Bulk materials-Part 3: Quantitative determination of asbestos by X-ray diffraction method)