

シラスバルーン中の結晶性シリカの迅速分析について

木村 邦夫

元産業技術総合研究所，ケイ・エム・アール 841-0081 佐賀県鳥栖市萱方町 218-34

1. はじめに

VSI 研究会内に設置したバルーン部会は、シラスバルーンの研究規格の制定、産総研ホームページ内の「研究情報データベース」（火山ガラス質堆積物の性状と利用）に対する協力等、一定の成果が得られたと判断し、平成 16 年度を最後に発展的に解消した。

このバルーン部会において、シラスバルーンは現時点では第一種および第二種指定化学物質には指定されていないが、将来指定され、結晶性シリカの含有率が 1wt%以上であれば「MSDS」に書かないといけない状態になってくる可能性があることが話題になった。そこで、シラスバルーン中の結晶性シリカの迅速分析の検討を行った。

ここでは、粉末 X 線回折(内部標準法)によるシラスバルーン中の結晶性シリカの迅速分析の検討結果について紹介する。

2. MSDS 制度

MSDS 制度とは、事業者による化学物質の適切な管理の改善を促進するため、対象化学物質を含有する製品を他の事業者へ譲渡又は提供する際には、その化学物質の性状及び取扱いに関する情報(MSDS(Material Safety Data Sheet))を事前に提供することを義務づける制度である。

取引先の事業者から MSDS の提供を受けることにより、事業者は自らが使用する化学物質についての正しい情報を入手し、化学物質の適切な管理に役立てることができる。

3. PRTR 制度

PRTR 制度(Pollutant Release and Transfer Register)とは、人の健康や生態系に有害なおそれのある化学物質について、事業所からの環境(大気、水、土壌)への排出量及び廃棄物に含まれて

の事業所外への移動量を、事業者が自ら把握し国に対して届け出るとともに、国は届出データや推計に基づき、排出量・移動量を推計し、公表する制度である。

PRTR 制度には、次のような多面的な意義が期待されている。

- (1)事業者による自主的な化学物質の管理の改善の促進
- (2)行政による化学物質対策の優先度決定の際の判断材料
- (3)国民への情報提供を通じた、化学物質の排出状況・管理状況への理解の増進

4. MSDS 制度の対象製品

第一種指定化学物質、第二種指定化学物質及びそれらを含有する製品。ただし、製品については、事業者による取扱いの過程で対象化学物質が環境中に排出される可能性が少なくと考えられる製品については、事業者の過度の負担を避ける観点から対象から除外する。

例外的に MSDS を提供しなくてもよい製品

- ・含有率が少ないもの：対象化学物質の含有率が 1%未満(特定第一種指定化学物質の場合は 0.1%未満)の製品
- ・金属板、管など：固形物(粉状や粒状のものを除く)
- ・乾電池など：密封された状態で使用される製品
- ・家庭用洗剤、殺虫剤など：一般消費者用の製品
- ・金属くず、空き缶など：再生資源

5. 無水珪酸を添加した試料の粉末 X 線回折

結晶性シリカ試料として、試薬特級の無水珪酸(沈降性)を用いた。結晶性シリカを含まないシラスバルーンとして、A 社の銘柄 Aa を水中で攪拌後、浮沈分離で回収した浮揚物を用いた。この試

料と無水珪酸の重量割合を 99.5 : 0.5, 99.0 : 1.0, 98.5 : 1.5wt%とした試料を作製し、通常の粉末 X 線回折の測定を行った。なお、装置はフィリップス社製 PW1710 型 X 線回折装置を用いた。測定条件は、電圧：30kV、電流：20mA、測定角度：3 ~ 50 °、ステップ幅：0.05 °、測定時間：2sec である。結果を図 1 に示す。

図によると 101 面(26.5 °)のピークは 0.5wt%でも確認できる。このことから、粉末 X 線回折(内部標準法)によるシラスバルーン中の結晶性シリカの迅速分析が可能であることが示唆された。

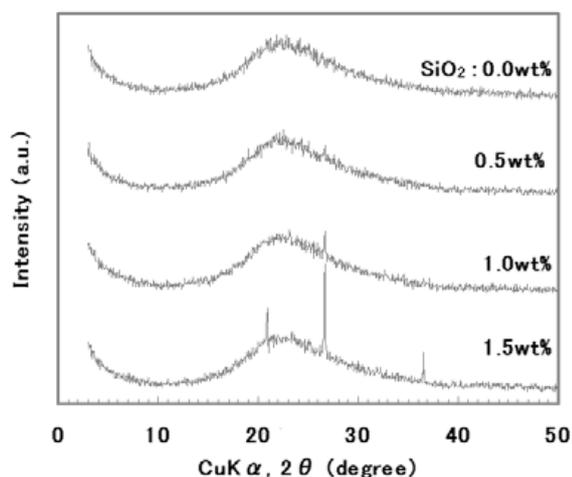


図 1 粉末 X 線回折測定結果

6. 検量線作成試料および方法

結晶性シリカを含まないシラスバルーンとして、上記の水中浮揚物を、結晶性シリカ試料として、試薬特級の無水珪酸(沈降性)を用いた。内部標準試料には、試薬特級の酸化亜鉛を用いた。前項と同様の条件で測定した無水珪酸と酸化亜鉛の粉末 X 線回折図を図 2 に示す。PDF (X-ray Powder Diffraction File) に記載されている測定範囲におけるピーク位置、強度比、回折面を表 1 に示す。

水中浮揚物、無水珪酸、酸化亜鉛試料の混合割合と秤量値を表 2 に示す。

内部標準試料として用いた酸化亜鉛の添加量は、表に示すように外割で試料重量の 2wt%とした。混合後、アルミナ製振動ミルで 30 秒粉碎し、粉末 X 線回折測定を行った。測定結果の一例を図 3 に示す。

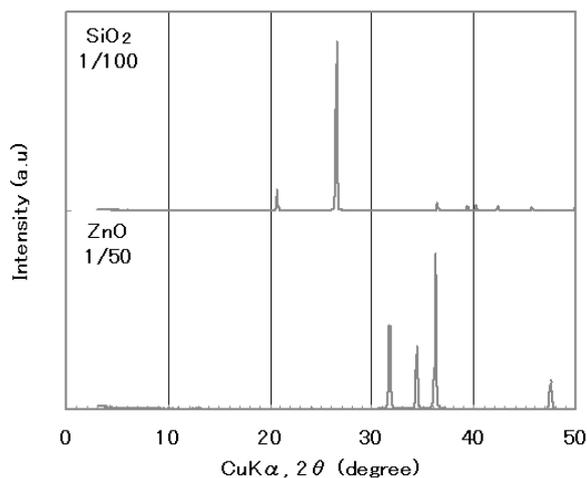


図 2 無水珪酸(SiO₂)と酸化亜鉛(ZnO)の X 線回折測定結果

表 1 無水珪酸と酸化亜鉛のピーク位置(CuK_α 2^θ), 強度比(I/I₀), 回折面(hkl)

	CuK _α 2 ^θ (degree)	I/I ₀ (-)	hkl
SiO ₂	20.85	22	100
	26.65	100	101
	36.54	8	110
	39.45	8	102
	40.28	4	111
	42.46	6	200
	45.81	4	201
ZnO	31.77	57	100
	34.42	44	002
	36.25	100	101
	47.54	23	102

表 2 各試料の混合割合(ZnO は外割)と秤量値

SiO ₂ (wt%)	ZnO (wt%)	浮揚物 (g)	SiO ₂ (g)	ZnO (g)	Total (g)
0.00	2	1.5000	0.0000	0.0300	0.1530
0.20	2	1.4970	0.0030	0.0300	0.1530
0.40	2	1.4940	0.0060	0.0300	0.1530
0.60	2	1.4910	0.0090	0.0300	0.1530
0.80	2	1.4880	0.0120	0.0300	0.1530
1.00	2	1.4850	0.0150	0.0300	0.1530

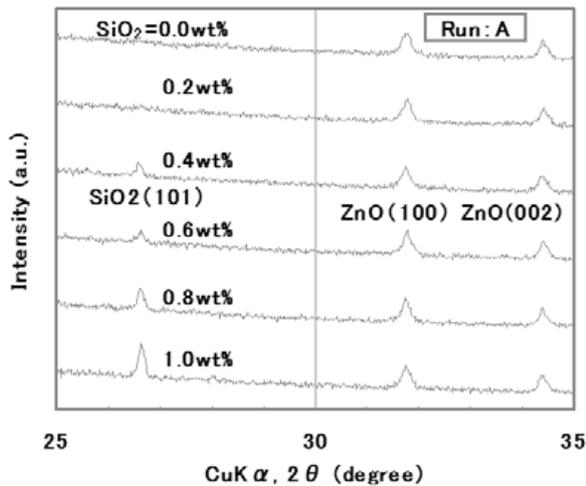


図3 内部標準試料(ZnO)添加測定の一例

検量線は下記により作製した。最初に、図3における $\text{CuK}\alpha, 2\theta$ の $26.65 \pm 0.50^\circ$ ($\text{SiO}_2(101)$)の積分強度(C1, ベースライン差し引き)と $31.77 \pm 0.50^\circ$ ($\text{ZnO}(100)$)の積分強度(C2, ベースライン差し引き)を算出し、C1/C2 を算出した。次に、添加した無水珪酸の添加量と C1/C2 の最小二乗法による一次近似式から係数を算出し、0.828 の値を得た。C1/C2/0.828 と無水珪酸の添加量との関係を図4に示す。

この検量線図からわかるように、測定精度は±0.1wt%と判断される。

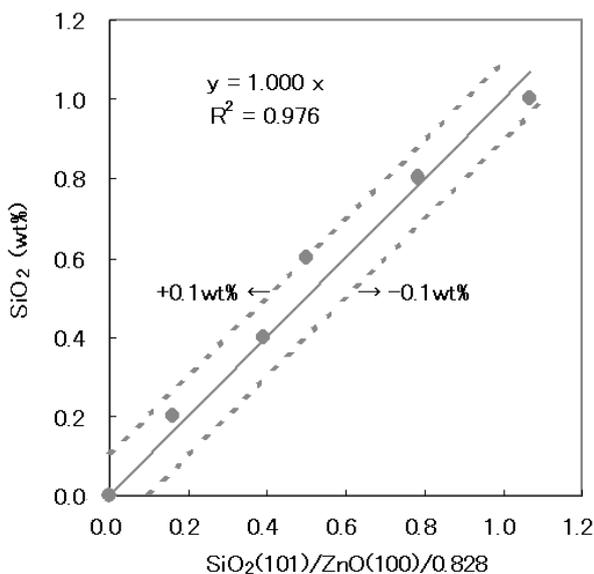


図4 検量線

7. バルーン部会で調査したシラスバルーンに含まれる結晶性シリカの測定結果

バルーン部会では、部会員の協力の下、7社15銘柄のシラスバルーンの提供を受け、粒度分布、色調、白色度、平均粒径、水浮揚率、密度、強度、耐熱温度等の物性を評価した。評価結果については、産総研ホームページ内の「研究情報データベース」(火山ガラス質堆積物の性状と利用)のシラスバルーンの製品物性の項に公開している。

<http://www.aist.go.jp/RIODB/vglass/welcome.html>

結晶性シリカの測定は、上記15銘柄のシラスバルーン試料 1.5000g と試薬特級の酸化亜鉛 0.0300g を混合、アルミナ製振動ミルで30秒粉碎後、粉末X線回折の測定を行った。なお、測定時間は、1試料当たり約40分であった。

結晶性シリカの含有割合(wt%)は、 $\text{CuK}\alpha, 2\theta$ の $26.65 \pm 0.50^\circ$ ($\text{SiO}_2(101)$)の積分強度(C1, ベースライン差し引き)と $31.77 \pm 0.50^\circ$ ($\text{ZnO}(100)$)の積分強度(C2, ベースライン差し引き)を算出し、この値を用いて、C1/C2/0.828 を算出することにより得ることができる。

測定後のプロファイルの図示と上記の計算を行うため、Window上で作動するプログラムをF-BASICで作成した。このプログラムに測定データを読み込むことにより、迅速処理が可能である。測定結果の例を図5および図6に示す。

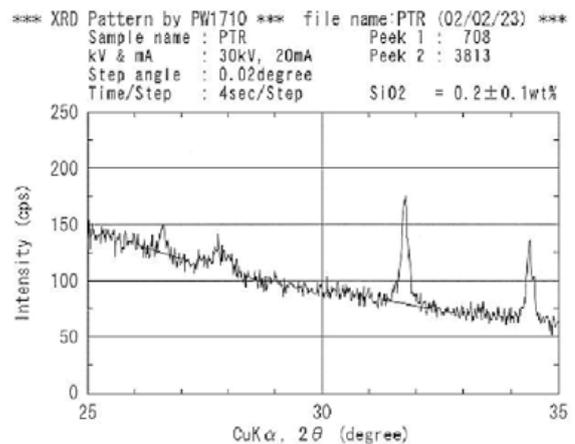


図5 測定結果の例1

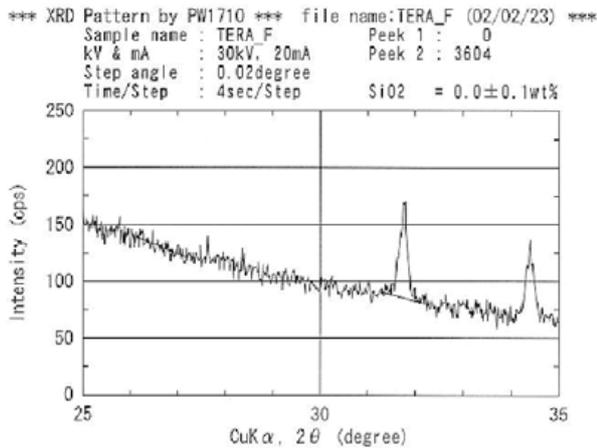


図6 測定結果の例2

全測定結果を表3に示す。なお、表3中の備考欄に記載したB-1-1～B-7-2は、上記の産総研ホームページ内の「研究情報データベース」(火山ガラス質堆積物の性状と利用)のシラスバルーンの製品物性の項に記載の試料番号に対応する。

表3によると、結晶性シリカの含有率が1wt%以上であれば「MSDS」に書かないといけない状態になった場合、該当するのは1銘柄だけである。この銘柄も精査すれば1wt%以下になる可能性がある。シラスバルーンは、その原料特性上、結晶性シリカの混入は起こり難い。しかし、バックデータ無しに、4項に記した例外的にMSDSを提供しなくてもよい製品の「含有率が少ないもの：対象化学物質の含有率が1%未満の製品」とは言えない。今回の検討で、その多くのシラスバルーンが上記「対象化学物質の含有率が1%未満の製品」であることが明らかになった。

表3 結晶性シリカ含有率の測定値

製造企業	銘柄	結晶性シリカ含有率	備考
A社	Aa	0.5～0.7wt%	B-1-1
同上	Ab	0.1～0.3wt%	B-1-2
同上	Ac	0.3～0.5wt%	B-1-3
B社	Ba	0.5～0.7wt%	B-2-1
C社	Ca	0.8～1.0wt%	B-3-1
同上	Cb	0.4～0.6wt%	B-3-2
D社	Da	0.9～1.1wt%	B-4-1
同上	Db	0.0～0.1wt%	B-4-2
E社	Ea	0.2～0.4wt%	B-5-1
同上	Eb	0.5～0.7wt%	B-5-2
同上	Ec	0.0～0.1wt%	B-5-3
同上	Ed	0.5～0.7wt%	B-5-4
F社	Fa	1.0～1.2wt%	B-6-1
G社	Ga	0.1～0.3wt%	B-7-1
同上	Gb	0.4～0.6wt%	B-7-2

8. まとめ

結晶性シリカの含有率が1wt%以上であれば「MSDS」に書かないといけない状態になってくることを踏まえ、シラスバルーン中の結晶性シリカの迅速分析(粉末X線回折、内部標準法)を行って見た結果、下記ことが明らかになった。

- 1) シラスバルーン試料1.5000gと試薬特級の酸化亜鉛0.0300gを混合、アルミナ製振動ミルで30秒粉碎後、粉末X線回折の測定を行い、測定後、定量プログラムを用いることにより迅速処理が可能である。
- 2) 測定精度は±0.1wt%と判断される。