

# 結晶質シリカのXRDによる定量法

濱田 佳穂\*, 笠利 実希\*, 長尾 圭悟\*

結晶質シリカについての法規制は世界的に年々厳しくなっており、日本でもリスクアセスメント対象物に認定された。よって、裾切値の可否を確認し、適切に管理していく必要があるため、定量分析の需要が高まっている。しかしながら、粉末中のシリカの定量を行う分析手法について規定はない。

本テクニカルノートでは、X線回折装置を用いた「検量線法」により定量する方法を提案する。また装置や光学系の比較も行い、最適な定量方法を比較検討した。

結晶質シリカ3種の検出限界はそれぞれ閾値の0.1%以下を達成した。また、標準試料を使用して作成した0-100%の2点検量線、マトリックスマッチング法を使用した0-1%検量線のいずれの検量線においても、調製値と良い一致を示したことから、検量線法が有効な手法であることがわかった。

## 1. はじめに

結晶質シリカは二酸化ケイ素( $\text{SiO}_2$ )の結晶の総称で、天然鉱物の一種である。砂、石、コンクリート、モルタルなどの材料に含有し、これらの材料はガラス、陶器、セラミック、レンガなどの製品製造にも使用されている<sup>(1)</sup>。しかしながら、結晶質シリカを吸入してしまうことで珪肺・肺がんや腎臓病などの健康被害を受ける可能性がある<sup>(2)</sup>。そのため、世界各国で結晶質シリカに対する規制が強化された。まず、海外での法規制を紹介すると、アメリカ合衆国では、労働省職業安全衛生局(OSHA)のHazard Communication Standard (HCS)にて、製品に結晶質シリカが0.1%(以下、%は質量分率の意とする)以上含まれる場合、安全シート(SDS)への記載・ラベルへ発がん性を示す警告を表示する必要があるとしている<sup>(2)</sup>。また、欧州連合(EU)ではRegistration Evaluation Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH)規則およびClassification, Labelling and Packaging (CLP)規則で規制しており、0.1%を閾値としている<sup>(3)-(6)</sup>。

日本では、厚生労働省が2023年4月1日より結晶質シリカ(石英(クォーツ)、クリストバライト、トリジマイトなど)を、労働安全衛生法第57条第1項の規定に基づくラベル表示、第57条-2 第1項の規定に基づくSDS交付及び第57条-3 第1項の規定に基づくリスクアセスメントの義務対象物質(リスクアセスメント対象物)のうち、作業記録等の30年間保存の対象となるがん原性物質とした<sup>(7)</sup>。その裾切値は0.1%と低濃度であり、この濃度以上の結晶質シリカを含有する

材料は多数存在する。このため、低濃度の結晶質シリカの定量分析の需要が高まっているが、現状定量方法は規定されていない。X線回折法は、非破壊で測定可能かつ結晶多形を区別した定量が可能であるため、結晶質シリカの分析に有効と考えられる。

本テクニカルノートでは、炭酸カルシウム中に含まれる結晶質シリカ3種類の定量分析を行い、定量手法および最適な光学系を比較検討した結果について紹介する。

## 2. 結晶質シリカの定量手法

### 2.1 検量線法および添加回収率

検量線法は、あらかじめ濃度を変えた被検成分と他成分(マトリックス)を混合した試料中の被検成分の回折線強度を測定し、被検成分の重量と回折線強度の関係式を利用して定量する手法である。

X線回折法での検量線を使った定量分析では以下のメリットが挙げられ、簡便に定量することが可能である。

- ①試料中に非晶質が含有していても、また未同定の結晶相があったとしても、試料重量に対する対象成分の濃度を正確に算出できる。
- ②リートベルト解析による定量分析のように結晶相の合計含有率を100%とする手法では他の相の定量精度が対象成分の定量値に影響するが、検量線法は着目しているピークのみを考慮すればよく、処理も簡便で正確性が高い。
- ③積分強度の取得は基本的にプロファイルフィッティングではなく、決められた $2\theta$ 範囲の強度を積算するピーク積算を用いるため、強度が低くピークの形

\*株式会社リガク プロダクト本部 アプリケーションラボ

状が崩れていたとしても、検出限界付近の微量成分の正確な定量が可能である。

- ④検量線の直線性が保たれている濃度範囲であれば、検量線の点数を0%ともう1点の2点のみにすると、0%の点が回帰直線上を確実に通るため、低濃度から高濃度まで正確に定量することができる。

今回は2種類の検量線作成方法を使用して結晶質シリカの定量方法を検討した。1つ目は0-100%検量線である。結晶質シリカの試薬を濃度100%の試料、マトリックス成分の試薬を濃度0%の試料として使用し、0-100%の2点検量線を作成した。0-100%検量線を使用する場合は、検量線作成のための試薬の混合が不要なため、定量分析をより容易に行うことが可能である。ただし、マトリックス成分の質量吸収係数が結晶質シリカと異なる場合、低濃度結晶質シリカ由来の回折強度はマトリックス成分による吸収量の違いのため減少または増加してしまう。その結果、定量値が正しく見積もれないため、「添加回収率」を算出して定量値の補正を行うことが有効である。添加回収率は(1)式から計算される。

$$\text{添加回収率}[\%] = \frac{\text{添加後の定量値} - \text{添加前の定量値}}{\text{添加濃度}} \times 100 \quad (1)$$

今回は結晶質シリカ1%を添加した試料を使用して添加回収率を算出し、定量値を補正した。

2つ目はマトリックスマッチング法を使用した、0-1%検量線法である。マトリックスマッチング法とは、標準試料を未知試料のマトリックスに合わせて調製し測定する定量手法である。マトリックス成分に起因する強度補正をそのまま行えることがメリットである。一方で、不純物として結晶質シリカを含まない、もしくは無視できる程度の高純度のマトリックス成分の試薬が必要である。また、検量線作成のために高純度のマトリックス成分に対して結晶質シリカを正確に混合する必要があることがデメリットである。

## 2.2 試料調製

マトリックスとして、炭酸カルシウム(高純度化学研究所製)を使用した。標準試料には、クォーツ(高純度化学研究所製)、トリジマイト(Tri.31)(日本繊維物質研究協会製)、クリストバライト(1879b)(米国国立標準技術研究所(NIST)製)をそれぞれ使用した。これらを炭酸カルシウムに対して0.1, 0.2, 0.5, 1%の濃度となるように湿式混合した。

## 2.3 検出限界・定量下限

X線の計数値には統計変動があるため、統計的処理が必要となる。検出限界は測定値における標準偏差 $\sigma$ の3倍に相当するため、検出限界は(2)式で算出する<sup>(8)</sup>。

$$\text{検出限界} = \frac{3 \times \sigma}{k} \quad (2)$$

$k$ : 検量線の勾配  $\sigma$ : 強度の標準偏差

結晶質シリカである遊離けい酸の作業環境測定では、回折プロファイルのバックグラウンドや吸収補正等の影響から、1個の低含有量試料を繰り返し(通常10回)測定し、測定値の標準偏差の3倍を検出限界と定めている<sup>(8), (9)</sup>。

一方で、得られた定量値の再現性・信頼性があることを考慮すると、定量下限は(3)式のように標準偏差の10倍と定められている<sup>(8), (9)</sup>。

$$\text{定量下限} = \frac{10 \times \sigma}{k} \quad (3)$$

## 3. X線回折装置での測定・解析条件

### 3.1 試料成型

試料成型はリガク製粉末成型機を使用したバックプレス方式で行った。粉末成型機を使用することで、人為的誤差が少なくなり、偏心誤差を抑え、詰め替え再現性の向上、試料作製圧力の均一化などの利点がある<sup>(10)</sup>。試料ホルダーはAl試料ホルダー底なし( $\phi 24$  mm)(Fig. 1a)を使用した。この試料ホルダーは試料自動交換装置(Auto Sample Changer: ASC)に取り付けられるホルダーで測定の効率化および簡便化が図れる。全自動多目的X線回折装置SmartLab SEではASC-10(最大10試料の連続測定が可能)、デスクトップX線回折装置MiniFlexではASC-8(最大8試料の連続測定が可能)を使用した。また、バックプレス方式で十分な試料調製がされていないと、測定時に試料脱落のおそれがあり、装置内やASCを汚染する可能性がある。その場合にはASCと試料ホルダーの間にAl試料ホルダー(底なし)用試料脱落防止蓋(Fig. 1b)を置くことで汚染を最小限することができる。

### 3.2 測定条件

今回は全自動多目的X線回折装置SmartLab SEとデ



Fig. 1. 試料ホルダー。

a: Al試料ホルダー底なし( $\phi 24$  mm)

b: Al試料ホルダー(底なし)用試料脱落防止蓋

スクトップ X 線回折装置 MiniFlex の 2 つの X 線回折装置で 3 つの光学系条件により測定を行った。測定時間等の測定条件は以下の通りで、3.2.1 ~ 3.2.3 項に記載の 3 つの光学系条件で同様にした。測定範囲は各結晶質シリカの最強線を選択するのが望ましいが、トリジマイトの最強線は炭酸カルシウムの回折ピークと近接しているため、第 2 強線付近を選択して測定した。今回検出した 3 つのピークはピーク幅が広い(結晶子サイズが小さい)ため、ステップ幅は広めの設定としている。

・測定範囲

- トリジマイト：18°~21.5°
- クリストバライト：21°~23°
- クォーツ：25°~28°

・ステップ：0.02°

・スピード：0.5°/min

(3箇所合計測定時間：約45 min/回)

**3.2.1 SmartLab SE+BB 光学系+XSPA-400 ER**

SmartLab SE を用いて、管電圧 40 kV、管電流 50 mA (2 kW) で測定を行った。シームレス多次元ピクセル検出器 XSPA-400 ER<sup>(11)</sup> を搭載し、多層膜ミラー光学素子を使用しない Bragg-Brentano 擬似集中法光学系 (BB 光学系) (Fig. 2) で測定した<sup>(12)</sup>。検出器は縦置に設置し、受光ソーラスリットは通常より開口サイズの大きい「5.0°ワイド」を使用することで、より強度重視で測定できる光学系を選択した。またこの光学系は、検出器の高いエネルギー分解能によって低バックグラウンドかつ Kβ線を大幅に低減した測定プロファイルが得られる。

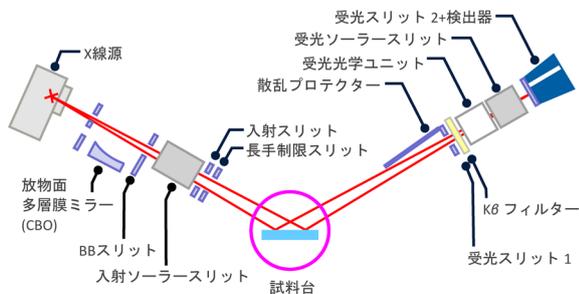


Fig. 2. BB 光学系の模式図。

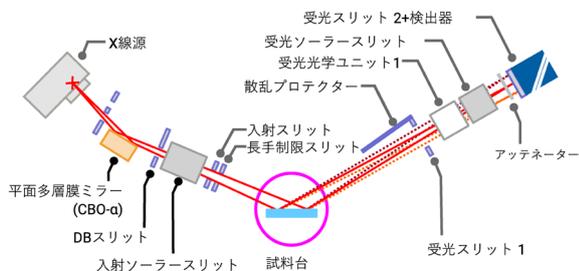


Fig. 3. DB 光学系の模式図。

**3.2.2 SmartLab SE+DB 光学系+D/teX Ultra 250**

3.2.1 項と同じ SmartLab SE に高分解能・高速 1 次元 X 線検出器 D/teX Ultra 250 を搭載した。平面多層膜ミ

ラー CBO-α ユニットを使用し、平面多層膜ミラーから得られる単色化された発散ビームを用いた Bragg-Brentano 擬似集中法光学系 (DB 光学系) (Fig. 3) を使用した<sup>(12)</sup>。

**3.2.3 MiniFlex**

MiniFlex を用いて、管電圧 40 kV、管電流 15 mA (600 W) で測定を行った。高分解能、高速 1 次元 X 線検出器 D/teX Ultra2 を搭載し、Bragg-Brentano 擬似集中法で測定した (Fig. 4)。Kβ フィルターは 15 μm + 23 μm の 2 枚の Ni フィルターを使用した。

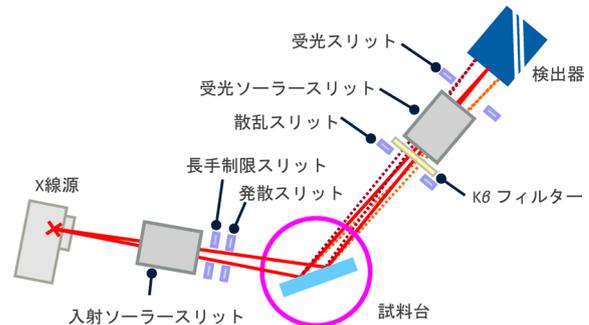


Fig. 4. MiniFlex の光学系模式図。

**3.3 解析条件**

全ての解析はリガクの統合 X 線解析ソフトウェア SmartLab Studio II<sup>(13)</sup> の Powder XRD プラグイン定量 (検量線) タスクを使用して行った。ピーク処理はプロファイルフィッティングではなく、ピーク積算を使用した。解析範囲はバックグラウンドが直線的に引ける範囲とし、今回は以下の通りとした。

・解析範囲 (2θ)

- トリジマイト：20°~21°
- クリストバライト：21.4°~22.5°
- クォーツ：26°~27.2°

**4. 分析結果・考察**

まず、Figs. 5-7 に SmartLab SE+BB 光学系による結晶質シリカ 3 種の各調製濃度でのプロファイルをそれぞれ示す。Figs. 8-10 に SmartLab SE+DB 光学系、Figs. 11-13 に MiniFlex によるプロファイルをそれぞれ示す。各光学系において、いずれの条件でも 0.1% のピークを確認することができた。このことからデスクトップ X 線回折装置であっても、低濃度結晶質シリカを問題なく検出できることが明らかになった。また全ての光学系で、トリジマイト (Figs. 5, 8, 11) はクォーツ・クリストバライト (Figs. 6, 9, 12・Figs. 7, 10, 13) と比較すると、含有率が低い場合のピークが見えにくいという同様の傾向が得られた。SN 比を向上させ微小ピークをより明瞭に観測するためには、走査スピードを遅くすることが望ましい。

次に各光学系による 0-100% 検量線を使用した、各

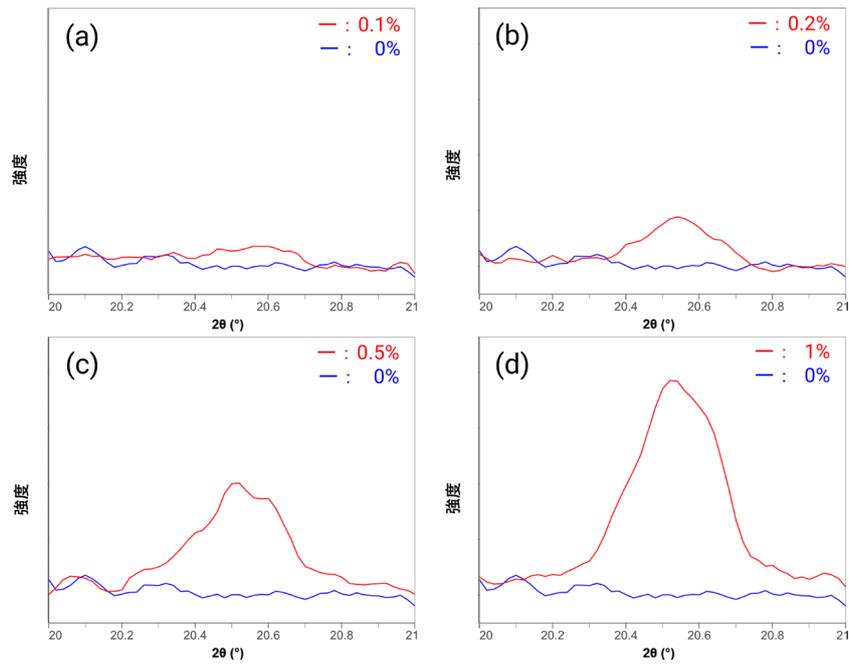


Fig. 5. BB 光学系でのトリジマイトの測定プロファイル。  
(a) 0%, 0.1%, (b) 0%, 0.2%, (c) 0%, 0.5%, (d) 0%, 1%.

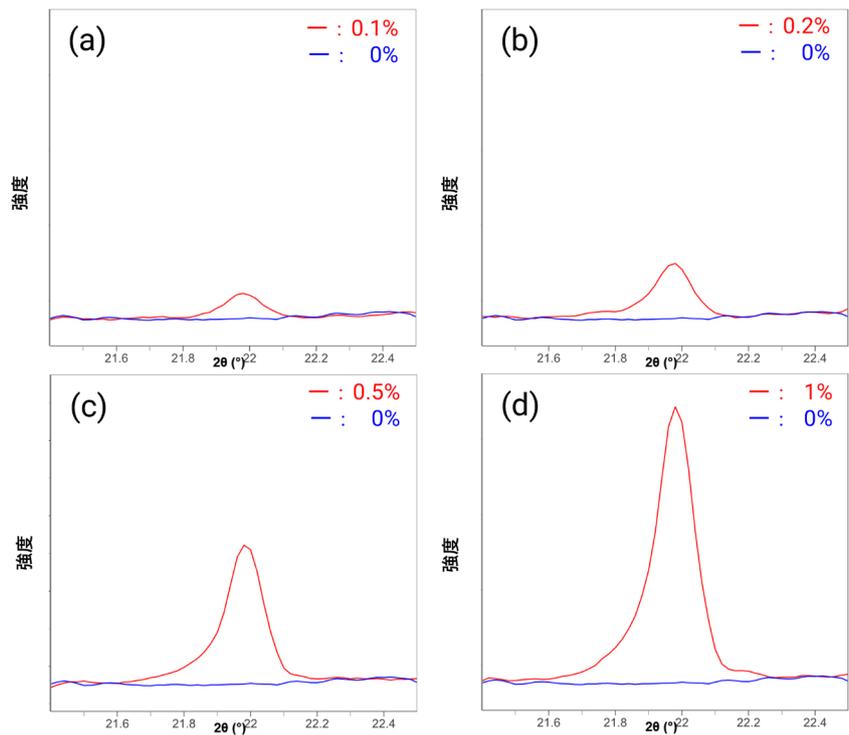


Fig. 6. BB 光学系でのクリストバライトの測定プロファイル。  
(a) 0%, 0.1%, (b) 0%, 0.2%, (c) 0%, 0.5%, (d) 0%, 1%.

結晶質シリカの検出限界・定量下限を Tables 1-3 にそれぞれ示す。検出限界・定量下限はそれぞれ添加回収率での補正を掛けた値を示している。ほとんどの場合で閾値の0.1%の検出を達成できた。

また装置・光学系による微量成分検出性能の違いについて検討した。Tables 1-3 の検出限界を比較すると、

いずれの被検物質でも概ね SmartLab SE+DB 光学系 < SmartLab SE+BB 光学系 < MiniFlex という傾向が得られ、SmartLab SE+DB 光学系が最も検出感度が高いことがわかった。この要因として、CBO- $\alpha$ により入射側でX線が単色化されているため、試料からの蛍光X線の発生を防ぎ、高強度・低バックグラウンドの測定が

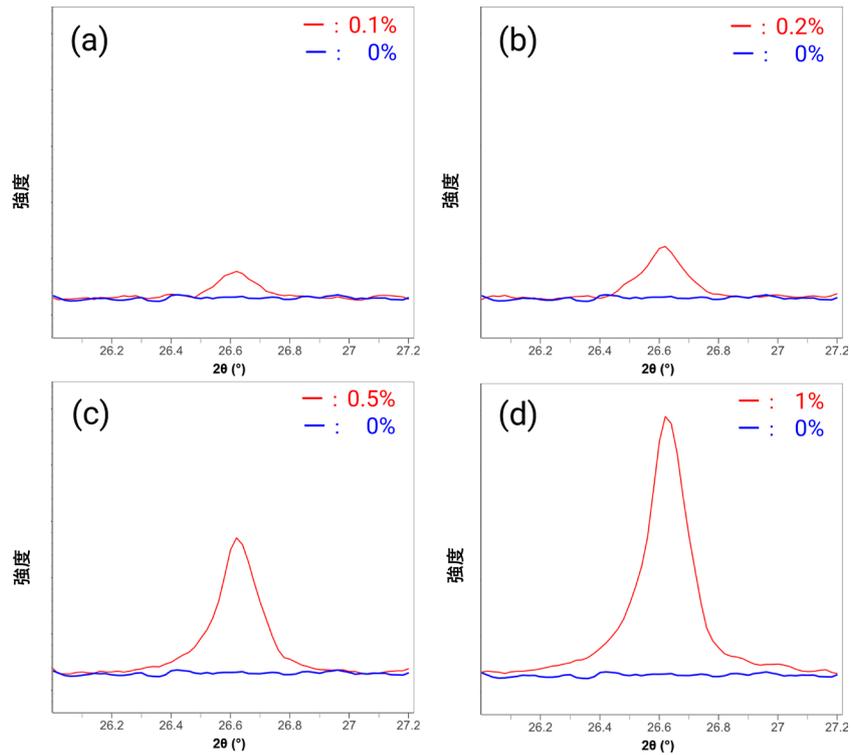


Fig. 7. BB 光学系でのクォーツの測定プロファイル。  
(a) 0%, 0.1%, (b) 0%, 0.2%, (c) 0%, 0.5%, (d) 0%, 1%.

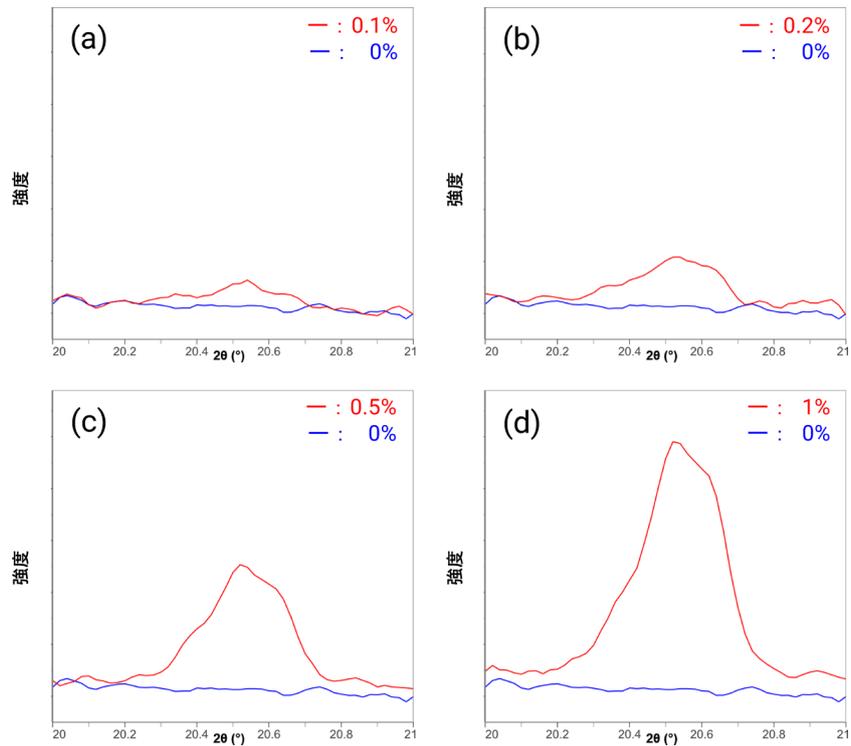


Fig. 8. DB 光学系でのトリジミットの測定プロファイル。  
(a) 0%, 0.1%, (b) 0%, 0.2%, (c) 0%, 0.5%, (d) 0%, 1%.

できているためと考えられる。なお、いずれの光学系の場合にも測定時間をより長くすることで、(2), (3) 式から検出限界を下げる事が可能である。

最後に、検出限界の低かった SmartLab SE+DB 光学

系において、0–100% 検量線とマトリックスマッチング法を使用した 0–1% 検量線の比較検討を行った。Tables 4–6 に各光学系による 0–1% 検量線を使用した、各結晶質シリカの検出限界・定量下限を、Tables 7–8

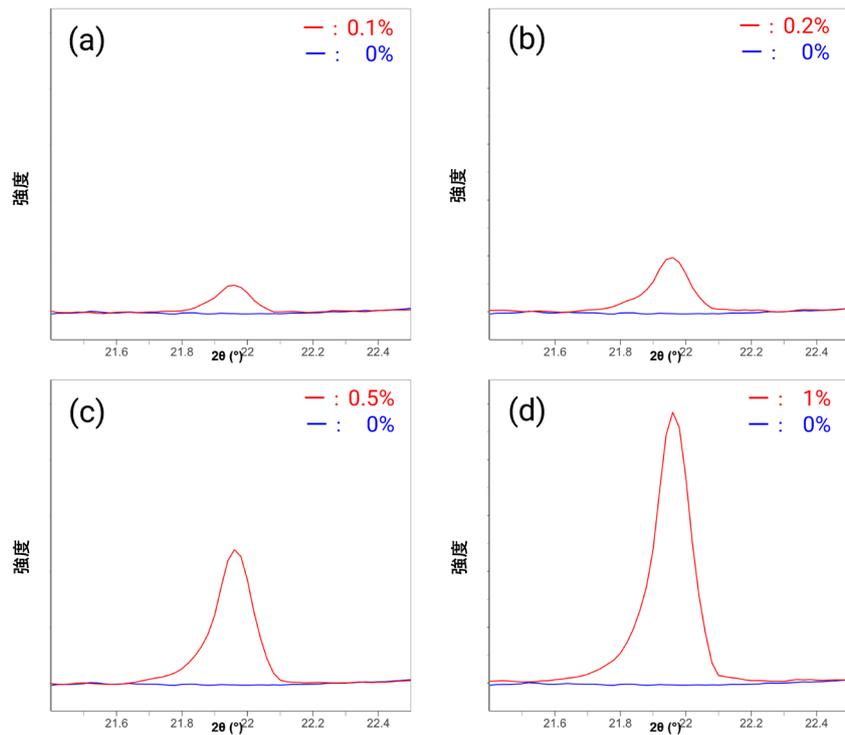


Fig. 9. DB 光学系でのクリストバライトの測定プロファイル。  
(a) 0%, 0.1%, (b) 0%, 0.2%, (c) 0%, 0.5%, (d) 0%, 1%.

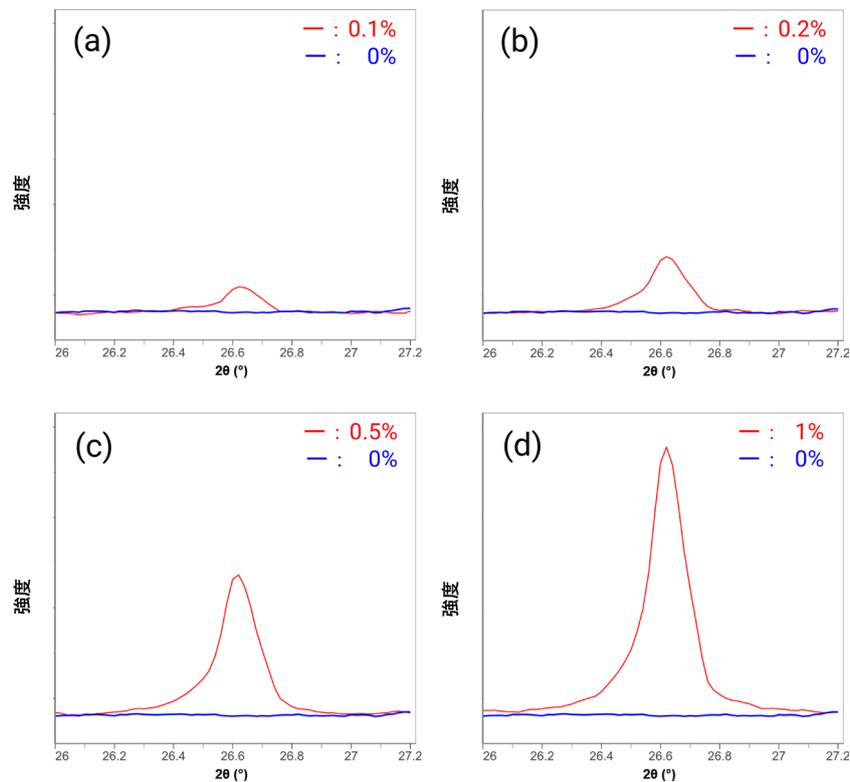


Fig. 10. DB 光学系でのクォーツの測定プロファイル。  
(a) 0%, 0.1%, (b) 0%, 0.2%, (c) 0%, 0.5%, (d) 0%, 1%.

に各検量線での定量結果を示す。Tables 1-3 と比較し、検量線の違いによる検出限界・定量下限に影響はないことがわかった。また定量結果は、いずれの検量線を

使用した場合にも調製値と比較して誤差の範囲内でよく一致していることがわかった。0-100% 検量線の結果は、CaCO<sub>3</sub> 中シリカ 1% を定量して得られた添加回

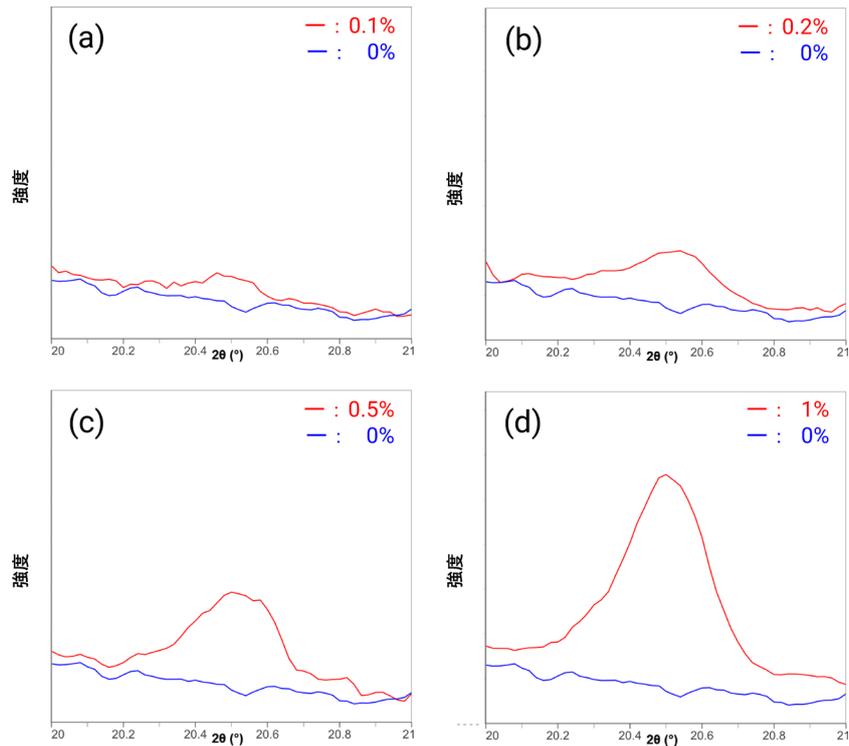


Fig. 11. MiniFlexでのトリジマイトの測定プロファイル。  
(a) 0%, 0.1%, (b) 0%, 0.2%, (c) 0%, 0.5%, (d) 0%, 1%.

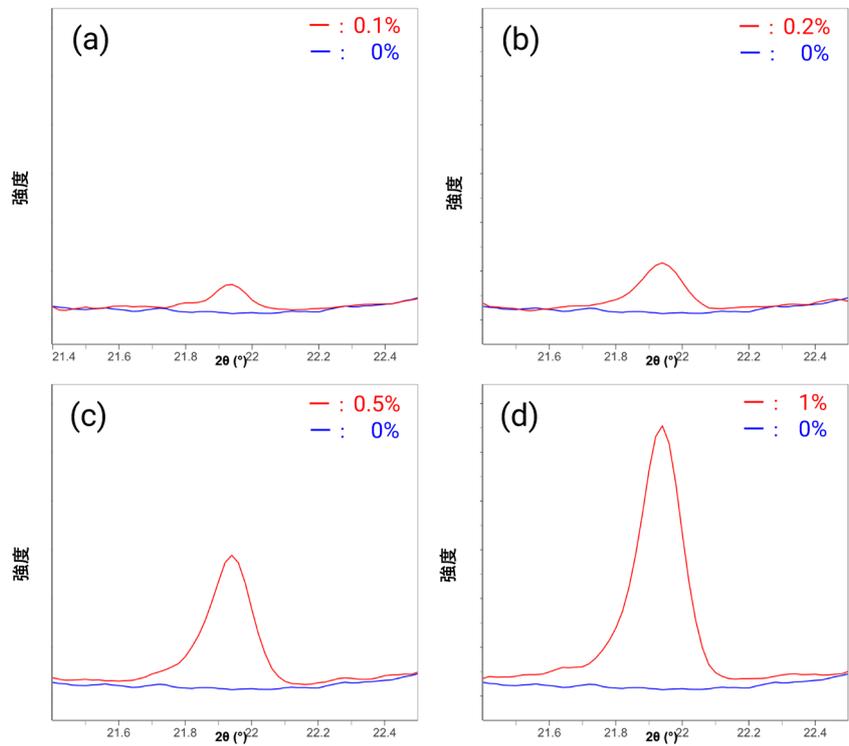


Fig. 12. MiniFlexでのクリストバライトの測定プロファイル。  
(a) 0%, 0.1%, (b) 0%, 0.2%, (c) 0%, 0.5%, (d) 0%, 1%.

収率で補正を行うことがポイントで、X線の吸収の影響を補正することができ、正確な定量が可能となる。以上のことから、今回掲載した2つの検量線法は定量分析に有効であるといえる。

### 5. まとめ

ここまで、X線回折法を用いた結晶質シリカの評価例を示した。検量線法を活用することで、正確度の高い微量結晶質シリカの定量が可能である。今回は、

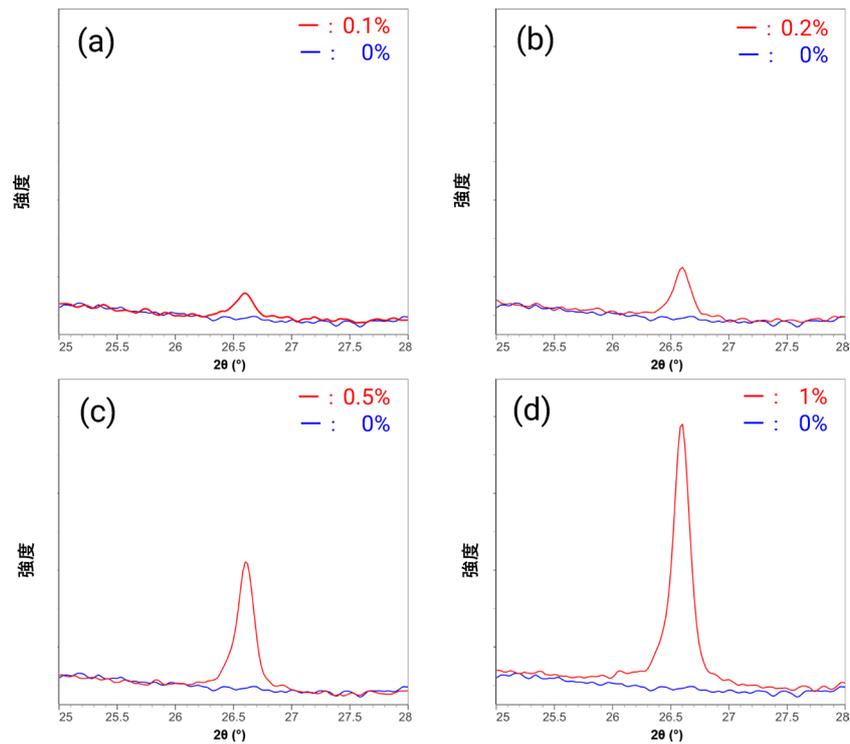


Fig. 13. MiniFlex でのクォーツの測定プロファイル。  
(a) 0%, 0.1%, (b) 0%, 0.2%, (c) 0%, 0.5%, (d) 0%, 1%.

Table 1. SmartLab SE+BB 光学系 0–100% 検量線を使用した際の炭酸カルシウム中での検出限界・定量下限.

	検出限界 [%]	定量下限 [%]
トリジマイト	0.10	0.32
クリストパライト	0.03	0.10
クォーツ	0.07	0.23

Table 2. SmartLab SE+DB 光学系 0–100% 検量線を使用した際の炭酸カルシウム中での検出限界・定量下限.

	検出限界 [%]	定量下限 [%]
トリジマイト	0.08	0.27
クリストパライト	0.03	0.09
クォーツ	0.03	0.12

Table 3. MiniFlex 0–100% 検量線を使用した際の炭酸カルシウム中での検出限界・定量下限.

	検出限界 [%]	定量下限 [%]
トリジマイト	0.17	0.58
クリストパライト	0.02	0.08
クォーツ	0.04	0.14

Table 4. SmartLab SE+BB 光学系 0–1% 検量線を使用した際の炭酸カルシウム中での検出限界・定量下限.

	検出限界 [%]	定量下限 [%]
トリジマイト	0.10	0.35
クリストパライト	0.04	0.12
クォーツ	0.06	0.21

Table 5. SmartLab SE+DB 光学系 0–1% 検量線を使用した際の炭酸カルシウム中での検出限界・定量下限.

	検出限界 [%]	定量下限 [%]
トリジマイト	0.08	0.27
クリストパライト	0.03	0.09
クォーツ	0.04	0.12

Table 6. MiniFlex 0–1% 検量線を使用した際の炭酸カルシウム中での検出限界・定量下限.

	検出限界 [%]	定量下限 [%]
トリジマイト	0.17	0.58
クリストパライト	0.02	0.08
クォーツ	0.04	0.14

0.1%の結晶質シリカの有無を確認することができた。また、DB 光学系を使うことでより検出感度が上がることが明らかになった。

結晶質シリカが含まれないマトリックス成分を用意できない場合には「標準添加法」という検量線作成方法も適用できる。これは被検対象の純物質を被検試料に添加して検量線を作成する方法である<sup>(14)</sup>。ただし、バックグラウンドを直線的に引ける時(ピークの正味の強度をバックグラウンド補正によって正確に算出できる時)にのみ有効な解析手法である。

今後、結晶質シリカの定量分析をされる際にはご活用いただければ幸いである。

Table 7. DB 光学系 0-100% 検量線の定量結果.

	秤量値 [%]	定量値 [%]
トリジマイト	0.1	0.1*
	0.2	0.2*
	0.5	0.52
	1.0	1.0
クリストバライト	0.1	0.1*
	0.2	0.18
	0.5	0.48
	1.0	1.0
クォーツ	0.1	0.1*
	0.2	0.20
	0.5	0.48
	1.0	0.94

\*...定量下限以下

Table 8. DB 光学系 0-1% 検量線の定量結果.

	秤量値 [%]	定量値 [%]
トリジマイト	0.1	0.1*
	0.2	0.2*
	0.5	0.52
	1.0	1.0
クリストバライト	0.1	0.1*
	0.2	0.18
	0.5	0.47
	1.0	1.0
クォーツ	0.1	0.1*
	0.2	0.21
	0.5	0.51
	1.0	1.0

\*...定量下限以下

## 参考文献

- (1) アメリカ合衆国労働省職業安全衛生局：結晶質シリカ, 2025年1月22日, <https://www.osha.gov/silica-crystalline>.
- (2) アメリカ合衆国労働省職業安全衛生局：Standard Number: 1910.1200, 2025年1月22日, [https://www.osha.gov/laws-regs/standardinterpretations/1991-09-25-0?utm\\_source](https://www.osha.gov/laws-regs/standardinterpretations/1991-09-25-0?utm_source).
- (3) SAFESILICA: REACH classification and labelling, 2025年1月22日, <https://safesilica.eu/reach-classification-and-labelling/>.
- (4) ECHA: Tridymite, 2025年1月22日, <https://echa.europa.eu/substance-information/-/substanceinfo/100.035.882>.
- (5) ECHA: Cristobalite, 2025年1月22日, <https://echa.europa.eu/substance-information/-/substanceinfo/100.034.944>.
- (6) ECHA: Quartz (SiO<sub>2</sub>), 2025年1月22日, <https://echa.europa.eu/substance-information/-/substanceinfo/100.035.329>.
- (7) 厚生労働省：労働安全衛生規則に基づき作業記録等の30年間保存が必要ながん原性物質を定める告示を行いました, 2025年1月22日, [https://www.mhlw.go.jp/stf/newpage\\_29998.html](https://www.mhlw.go.jp/stf/newpage_29998.html).
- (8) 公益社団法人 日本作業環境測定協会(編)：作業環境測定ガイドブック1 [鉱物性粉じん・石綿・RCF] の測定の実務, 公益社団法人 日本作業環境測定協会, (2024), 99-100.
- (9) 上本道久：ぶんせき, **425**(2010), No. 5, 216-221.
- (10) 大森雅志：リガクジャーナル, **52**(2021), No. 1, 12-16.
- (11) リガクジャーナル, **54**(2023), No. 1, 17-20.
- (12) 刑部剛：リガクジャーナル, **47**(2016), No. 2, 7-11.
- (13) リガクジャーナル, **48**(2017), No. 1, 35-37.
- (14) 株式会社リガク応用技術センター(編)：改訂新版X線回折ハンドブック, 株式会社リガク, (2022), 72-78.