粉じん線中の遊離珪酸含有率の決定*

—吸着式じん埃計に関する研究(第3報)—

正 会 員 萩 原 義 一**

中 村 忠 晴***

Determination of Free Silica Content on the Deck Glass

—Study on the Jet Dust Counter (3rd Report)—

Yoshikazu HAGIWARA, and Tadaharu NAKAMURA

Simplified method for determination of free silica in airborne dust in mine atmosphere is suggested in this report. This is to say, the fundamental study on the microscopic method for determination of free silica content in samples on the deck glass collected by the Jet Dust Counter applying the phosphoric acid method is reported in this paper.

This method has following merits:—

- 1) This method is simple and practical.
- 2) Less time and labours will be necessary for sampling.
- 3) Contents of free silica in very fine and injurious dust can be determined.
- 4) Direct relations between several mine works and free silica content in mine dust can be quested.
- 5) Free silica content can be shown by the percentage of number of particles, so from point of prevention for Silicosis, this is a very significant method.

1. 本研究の目的

炭鉱、鉱山における珪肺防止の問題を研究するに当つて、採鉱その他一連の作業に伴つて発生する浮遊粉じん中の遊離珪酸含有率を知ることは、極めて重要かつ基本的な意義を有することは論をまたない。

岩石鉱物中の遊離珪酸定量法については従来多くの方法が提案され****、近年著しい進歩をとげつつあることは周知の通りであるが、これらの方法の目標はいずれも遊離珪酸の精密定量にむけられている。ひるがえつて問題を「浮遊粉じん中の遊離珪酸の定量」に絞つて考えて見ると、なお幾多の重大な問題が残されている。例えば

1) 定量に必要な試料の採取に困難を伴う。すなわち比較的浮遊粉じんの少ない個所などにおける試料の採取には長時間をかけても必要量の試料を採取することが困難であり、たかだか1~2回分の分析試料を採取するのに終日を要することすらしばしばある。

2) したがつて坑内作業の推移に関連する分析試料の採取はほとんど不可能に近い。などの事項は特に重大である。

そこで筆者は分析試料の採取を簡単ならしめ、時間とともに変化する浮遊粉じん中の遊離珪酸含有率を求めるための簡単かつ実用的な方法として、例えば労研式じん埃計、粉研式コニメーターなどの吸着式じん埃計を用いて採取した粉じん試料中の遊離珪酸を直接定量する方法を提案するとともに、これに関して行なつた若干の実験的研究結果を報告するものである。

以下に記述する本方法の要旨は、これを要するに「吸着式じん埃計によつて採取した粉じん試料を磷酸法に準じて処理し、不溶性の遊離珪酸含有率を顕微鏡下に求める」ところにある。本方法は現在研究段階にあるものであつて、よりよい加熱条件の決定、計数方法の確立、分析値の精度の判定法の決定など今後改良研究すべき多くの問題点を残しているが、反面もしこの方法が確立されるならば浮遊粉じん中の遊離珪酸定量に関する前述の困難を除くことが出来るのみでなく、従来の方法では困難を伴う有害微細粉じんのみの中の遊離珪酸の定量が可能となり、かつ最も重大なことは、遊離珪酸含有率を個数パーセントで示すことが出来るから、珪肺防止の立場から極めて有効適切である。

2. 実験およびその結果

本方法を検討するために次のような実験を行なつた。

* 昭和33年6月22日受理

** 早稲田大学助教授 鉱山学教室

*** 東京大学地震研究所助手

**** 房村信雄：遊離珪酸の分析，三菱鉱業保安部

2・1 予備実験

2・1・1 屈折率の測定

本方法の骨子は以下に詳述するように、最終的にはデッキグラス上に採取した粉じん線の上に磷酸を滴下し、珪酸塩鉱物を溶解し去つて、磷酸処理前後に顕微鏡下に計数した粉じん数を比較して遊離珪酸含有率を偶数パーセントをもつて示すところにある。磷酸処理後の計数は磷酸の存在下において行なうこととなり、したがって磷酸の屈折率と遊離珪酸のそれとの差が小さい場合は、コントラストが弱く微細な粒子の識別は不可能となることが考えられる。位相差顕微鏡を使用する場合は、被検体粒子と浸液の屈折率の差が0.05以上であることが望まし

第1図 磷酸の屈折率

い。本方法においても屈折率の差は大きいほどよく、少なくとも位相差法における程度の差がのぞましい。以上の理由によつて 250~260°C に加熱してピロ磷酸としたものについて屈折率を測定したが、その結果は第1図に示す通りである。なおオルト磷酸の屈折率も測定したので参考のために併せて図示する。測定は日立製アツベ型 Refractometer を使用して行つた。温度は計数時の液温を考え 10~75°C の間を採つた。図より明らかなようにピロ磷酸の屈折率は石英のそれと少なくとも 0.1 程度の差を有し、したがってピロ磷酸の存在による遊離珪酸粒子の識別の困難にもとづく計数上の誤差は考慮の外においてよいものと判定した。

2・1・2 ガラス板上での分析

デッキグラス上での分析の可能性を判定するための予備実験を兼ね、試料の処理法特に加熱条件を決定するために次のような実験を行なつた。まず第2図に示すとき特殊のガラス板を作り、これをじん埃計に装着して溝

の中に粉じんを捕捉し定法にしたがつて粉じん数を計数しておく。次にこの溝の中に 250~260°C に予熱してピロ磷酸に変態せしめておいた磷酸を注射器を用いて約 0.01cc 加える。予熱の目的はオルト磷酸を用い

第2図

ると加熱の途中において 150°C 前後より発泡し、これによつて粉じんが飛散したり偏在したりするところがある。次に常法の装置*を用いて加熱し珪酸塩類を溶解し去つた残りの粉じん数をセジックラフターによる計数法に準じて計数し、この粉じん数の磷酸処理前に求めた粉じん数に対する比率をもつて求むる遊離珪酸含有率とした。

加熱条件を決定するために、石英粒子を溝の中に採り上記加熱装置による磷酸の温度上昇曲線を求めてみるとほぼ第3図のごとくなる。ただしこの場合電熱器上には厚さ約 3mm のアスベスト板をしいた。磷酸の量が極めて少ないために、温度の測定は困難であり第3図にかかげた曲線はサーミスタを直接磷酸中に挿入して測定し

第3図 ガラス板上の磷酸の温度上昇

* 房村信雄：前出，梅崎芳美：資源技術試験所報告，第36号，昭31-7。

た結果から画いたものであるが、サーミスターは感熱部の出来るだけ小さいものを選んだにもかかわらず、なお完全には磷酸中に浸入せず、一部は外氣中に露出するために、その冷却効果をうけて指示温度は実際の液温より若干低くあらわれているものと考えられる。

前に引用した諸文献によれば

1) ピロ磷酸よりメタ磷酸への変態温度は290~300°Cである。

2) 珪酸塩鉱物はピロ磷酸の範囲内において溶解し、特にメタ磷酸への変態点付近で溶解度は急激に上昇する。

3) 磷酸は珪酸塩鉱物を加えて加熱すると230~240°Cで透明化し320~330°C付近で急激に白濁を開始する。

4) 珪酸塩鉱物の溶解は、この透明化から白濁開始までの間で行なわれる。

といわれているので、肉眼によつて液の変化を観察することとした。筆者の行なつた観察によれば第3図のグラフにおける250°C前後が白濁開始の直前に当り、×印の時間付近において磷酸はほとんど全面的に白濁する。

以上によつて加熱条件を

電流：3A、電圧：75V、加熱時間：2分

と定めた。

この加熱条件下に2,3の鉱物粉じんについて磷酸処理を行ない、遊離珪酸含有率を求めると第1表に示すごとくである。

第1表 ガラス板による分析結果

試 料	遊離珪酸含有率%			普通の磷酸法 による遊離珪 酸含有率 %	産 地
	1	2	3		
石 英	100.8	99.0	102.7	98.5	静 岡
玉 子	18.0	90.0	—	86.4	
白 雲 母	3.8	4.0	—	3.6	茨 城 県
黒 雲 母	1.4	1.0	—	1.0	
正 長 石	2.8	3.6	1.5	2.0	
曹 長 石	83.3	80.5	—	75.1	

なお顕微鏡による計数の条件は次のごとくである。すなわち倍率は400倍、照明法は暗視野斜光法、磷酸処理後の粉じん計数に際して溝の中に定めた視野は10カ所、また磷酸の深さが0.2~0.3mmあるので対物レンズは20倍のものを特に用いた。

また磷酸処理後の残渣の中には、磷酸に不溶性の遊離珪酸以外の物質を含んでいることがあり、そのために常法の磷酸法においては、この残渣をさらに弗酸によつて処理し、その時の残渣をもつて補正するが、一般の鉱山粉じんにおいてはこの補正值は極めて小さいのが普通であり、本法による分析値には大きな誤差とはならないものと考えられる。

表によつて明らかように、常法の磷酸法による分析値

* 梅崎芳美：前出

に比較して多少結果が多く出る傾向が見られるが、その理由として本法の分析値が個数パーセントで示されているという本質的な理由のほかに、

1) 粉じん線に磷酸を加えると極めてよく分散するが、そのために処理前の計数において1個と数えた粉じんが実は数個の粉じんの集合体であつたり——逆の場合も考えられる——することがあつて、磷酸処理前後の条件にもとづく計数上の問題があること。

2) 粒子の大きさが不同であるために溶解度が異なること*

などの影響があるためと考えられる。

2・2 本 実 験

以上の如く本方法のごとき分析法が粉じん線中の遊離珪酸含有率の定量に用いることをほぼ確認しえたので次にデキガラス上に採取した粉じん線中の遊離珪酸含有率を求めるための実験を行なつた。

試料としては、あらかじめ粉碎して-270 meshにフルイ分しておいた各種の鉱物、岩石の粒子を飛散装置にかけて飛散せしめ、これを労研式じん埃計によつてデキガラス上に採取したものをを用い、この粉じん線を顕微鏡下において分析した。方法は略次の通りである。

1) まずデキガラス上の粉じん線中の粉じん数を常法にしたがつて計数する。

2) 次にこの粉じん線のほぼ中央に予熱しておいたピロ磷酸を1滴滴下する。この場合の磷酸量はほぼ0.005cc位に当り、この程度の量だと加熱後直径約5mmの円形に拡がり最も処理し易い。

3) これを前述の加熱装置にかけて加熱し、珪酸塩鉱物を溶解する。前述の通りこの際磷酸はやや拡がつてほぼ円形——以下磷酸円と仮称する——になる。また粉じん線中の粉じんは磷酸円内にほぼ均等に分散する。

4) 磷酸円内に存在し、磷酸によつて溶解されないで残つている粉じん粒子数を計数する。計数の方法は第4図(b)に模式的に示すごとく、磷酸円内に粉じん線に直角に等間隔に数カ所の視野を定め、スライドガラスを横に移動しつつ、視野のほぼ中央に定めたオキュラーマイクロメーターの帯状区画 $a_1, \dots, a_n$ 内に存在する粉じん数を計数する。筆者らの研究によれば粉じん数を計数すべき帯状区画の数は5カ所とれば十分である。

5) 以下に示す方法にしたがつて遊離珪酸含有率を求める。

N ：粉じん線の全長（オキュラーマイクロメーターの目盛を単位として求める）

n ：磷酸円の直径（オキュラーマイクロメーターの目盛を単位として求める）

$a_1, a_2, \dots, a_n$ ：粉じん数を計数した帯状区画の面積（オキュラーマイクロメーターの目盛を単位とし

第 4 図

て求める)

$s : a_1, a_2, \dots, a_n$ 内の粉じん数の合計

$$n' = \frac{na + nb}{2}$$

とすれば

磷酸円の面積 A は

$$A = \frac{\pi n^2}{4} \quad \text{だから}$$

磷酸円内に溶解せずに残っている粉じんの総数 S は

$$S = s \cdot \frac{\pi n^2}{4} \cdot \frac{1}{a_1 + a_2 + \dots + a_n}$$

$$= \frac{s \cdot \pi n^2}{4(a_1 + a_2 + \dots + a_n)}$$

故に粉じん線全体を磷酸処理したものとして、溶解せずに残る粉じんの総数 d は次式により推定される。

$$d = S \times \frac{N}{n'} = \frac{s \cdot \pi n^2 \cdot N}{4(a_1 + a_2 + \dots + a_n) \cdot n'}$$

したがって求める分析値 $B\%$ は

$$B\% = \frac{d}{D} \times 100\%$$

ただし D は磷酸処理前の粉じん数

なお、磷酸円が粉じん線のほぼ真上にくるように滴下すれば円の中心と粉じん線の中心線が一致して $na = nb$ となり、また、顕微鏡下においては粉じん線の太さに対して磷酸円の直径が極めて大きいから $n' = n$ と考えても実用上は差支えない。したがって $n' = n$ とすれば d は

$$d = \frac{s \cdot \pi \cdot n \cdot N}{4(a_1 + a_2 + \dots + a_n)}$$

第 2 表 デッキグラスによる分析結果 1

試料	遊離珪酸含有率 %					普通の磷酸法による遊離珪酸含有率 %	産地
	1	2	3	4	5		
石玉	100.9	86.9	107.7	100.3	98.0	98.5	静岡
美い石	98.5	89.2	88.9	93.6	89.3	86.4	岡明
すい石	4.6	2.3	6.0	3.2	—	3.6	〃
白雲母	≅0	2.2	1.3	—	—	1.0	茨城
黒雲母	≅0	0.3	—	—	—	0.5	不
長石	3.1	0.8	2.7	—	—	2.0	朝鮮
正長石	76.4	85.0	73.1	—	—	75.1	城明
曹長石	3.5	0.2	2.2	—	—	2.2	茨不
灰石	1.6	1.7	≅0	—	—	9.6	〃
輝石	1.4	3.6	1.5	—	—	0.5	新潟

で計算してもよろしい。

使用する磷酸の量が予備実験の場合に比較して少なくまたデッキグラスの厚さも予備実験に用いたガラス板に比べて薄いので、磷酸の温度上昇は予備実験の場合とは異なる。したがって前回同様肉眼観察を主として加熱条件を次のごとく決定した。

電圧：75V，電流：3A，

加熱時間：45秒

以上によって若干の鉱物につき求

めた結果の一部を第2表に示す。

表より明らかなように予備実験の場合に比べて、分析値にばらつきが多く。一般に普通の磷酸法によつて求めた値より大きく出てくる。これは前述した理由のほか特にデッキグラス上の分析の場合は加熱の経過を一定にすることが困難な点に原因があるものと考えられる。すなわち使用する磷酸量が少なく、デッキグラスが薄いため加熱条件を一定にしている

1) 予熱した磷酸をデッキグラス上に滴下してから加熱装置にかけの間に、磷酸の温度は室温の影響をうけ加熱開始時にすでに相当のばらつきがあること。

2) 加熱時間を一定にしているが、45秒加熱後の磷酸の温度に相当のばらつきが考えられること。

3) したがって加熱終了後に磷酸円の周縁にメタ磷酸の結晶が析出し、これを粉じん粒子と見誤つて計数したことがあること。

などが原因として考えられる。今後これらの点に関して技術的な検討の要がある。

次に手許にあつた数種の岩石に本法を適用した場合の結果の例を第3表に示す。

第 3 表 デッキグラスによる分析結果 2

試料	遊離珪酸含有率 %					普通の磷酸法による遊離珪酸含有率 %	産地
	1	2	3	4	5		
花崗岩	33.7	31.8	30.1	32.2	35.7	32.7	茨城
質砂岩	33.6	29.5	33.7	—	—	26.2	宮山
砂質頁岩	26.4	23.4	—	—	—	24.7	〃
砂岩 1	23.8	24.6	22.6	28.9	32.0*	42.8	〃
砂岩 2	40.4	35.6	50.9*	—	—	55.9	〃
砂岩 3	33.6	22.1	28.7	23.5	—	51.8	〃
砂岩 4	41.0	44.6	—	—	—	33.1	〃

注：* は加熱時間を30秒としたもの

表には、普通の磷酸法によつて求めた試料の遊離珪酸含有率を示してあるが、これは-270mesh に粉砕した試料の平均遊離珪酸含有率である。したがって飛散装置にかけて飛散せしめじん埃計で採取した浮遊粉じん中の遊離珪酸含有率とは本質的に必ずしも一致しない。このことは単体鉱物と異なり岩石粉じんに本法を適用する場合には求めた分析結果の精度をチェックすることが困難な

ことを示しており、今回の実験においては便宜上各粉じん線試料について2回以上の分析を行ない、近似した値を2つ以上得た場合にその値をもつて正しいものとして取り扱った。

また念のために加熱時間を30秒として求めた分析値を併せて表中に示してあるが、これらはいずれも45秒加熱した場合の分析値に比べて高く出ており、溶解すべき珪酸塩鉱物が残っていることを示しているものと考えられる。

3. 結 論

以上の結果を総合して次のごとく結論しうる。

1) 本法は所期の通り、吸着式じん埃計を用いて空気中より採取した浮遊粉じん試料中の遊離珪酸含有率を、個数パーセントにて決定する可能性を有する。

2) したがって坑内浮遊粉じん中の遊離珪酸含有率の決定が比較的簡単に出来るのみでなく、その時間的変化などを求めることができ意義が深い。

3) 本法の適用範囲は一般の鉱山粉じんに限ることが安全である。何故ならば一般の工業粉じんには磷酸に不溶かつ遊離珪酸以外の物質がふくまれることが多いからである。

4) 火成岩粉じんに対する分析結果は、よく一致し本法の適用に問題が少ないが、水成岩類は有機物をふくむことが多く、したがって本法の適用にはなお相当の研究の余地があるものと考えられる。

5) 加熱条件は本実験において採用している、3A, 75V, 45秒間が必ずしも決定的なものとはいいがたく、今後この点についての検討を必要とする。

6) 磷酸処理後の粉じんの計数に当って、顕微鏡のピントの位置を定めることがやや困難であり、計数に相当の熟練を必要とする。

7) 本実験においては、ピロ磷酸を予熱して用いているが、その後の研究によれば磷酸の温度上昇過程における発泡は磷酸量が極めて少ないために瞬間的に終ることがわかつたから、常温のオルト磷酸を用いても差支えない。

8) 予備実験に用いたガラス板のごとく特殊の器具を用いないことを目標として本実験を行なつたが、これら特殊な器具を用いるならば、結果はさらに良好になるものと考えられ、現在ひきつづき検討中である。

9) 分析値のチェックが困難なことは本方法の難点の1つである。本実験においては前述のごとく各試料につき2回以上の分析を行ない、値にバラツキがある場合はそのうち2~3の近似した値をもつて分析値とした。

10) 本方法の値の精度としては、現在の研究段階では小数点以下のオーダーの数字には問題がある。

最後に本実験に対して数々の御助言ならびに御指導を賜わつた本学中野教授、房村助教授、終始かわらぬ援助を惜しまれなかつた鈴木浩之君、加藤栄一君に対して、厚く感謝の意を表する次第である。

1955年および1954年におけるアメリカ合衆国炭礦の死亡率

災害別ならびに場所別	歴 青 炭				無 煙 炭				合 計			
	死亡者数		死 亡 率*		死亡者数		死 亡 率*		死亡者数		死 亡 率*	
	1955	1954	1955	1954	1955	1954	1955	1954	1955	1954	1955	1954
落 盤 運 搬 爆 発 一部(局所) 大部分(大部)	192 60 2 —	177 65 2 15	0.41 0.13 — —	0.45 0.17 0.01 0.04	34 6 2 —	39 8 1 —	1.36 0.24 0.08 —	1.44 0.30 0.04 —	226 66 9 —	216 73 3 15	0.46 0.13 0.01 —	0.52 0.17 0.01 0.04
爆 発 運 搬 火 災 その他	9 15 4 —	5 11 14 1	0.02 0.03 0.03 —	0.01 0.03 0.04 —	2 — — —	— 1 — —	0.08 — — —	0.04 — — —	11 15 14 —	5 12 14 1	0.02 0.03 0.03 —	0.01 0.03 0.03 —
火 災 その他	5 —	— —	0.01 —	— —	5 2	2	0.20 0.07	0.07 —	10 2	2	0.02 —	— —
坑 内 計	297	290	0.64	0.74	49	51	1.97	1.88	346	341	0.71	0.81
坑 外 運 搬 火 災 その他	17 5 5 6	12 1 2 12	0.04 0.01 0.01 0.01	0.03 — 0.01 0.03	2 — — 5	1 — — 4	0.08 — — 0.20	0.04 — — 0.15	19 6 5 11	13 1 2 16	0.04 0.01 0.01 0.02	0.03 — — 0.04
坑 外 計	33	27	0.07	0.07	8	5	0.32	0.18	41	32	0.08	0.08
覆 土 運 搬 火 災 その他	5 8 7	2 3 4 7	0.01 — 0.02 0.02	0.01 — 0.01 0.02	— 2 1	3 2 1	— 0.08 0.04	0.11 0.07 0.04	5 10 8	5 6 8	0.01 0.02 0.01	0.01 0.01 0.02
計	20	16	0.04	0.04	3	6	0.12	0.22	23	22	0.05	0.05
総 計	350	333	0.75	0.85	60	62	2.41	2.29	410	395	0.84	0.94

* 死亡率は出炭 1,000,000 t 当り