

(様式第4号)

実施課題名

アスベスト繊維ナノ構造の常温化学分解機構に関する研究

Studies on Change in Nano-Fiber Structure of Asbestos by the Chemical Treatment at Room Temperature

田端正明・浅野桂祐
Masaaki Tabata・Keiyu Asano

佐賀大学
Saga University

1. 概要

多硫化カルシウム溶液でアスベストを処理するとアスベストは常温で徐々に分解する。それは、アスベスト結晶の層状間隙に浸透した $\text{CaS}\cdot\text{S}_x$ の硫黄が徐々に空気酸化され、硫酸カルシウムとなり、結晶層状間隙が膨張し、アスベスト構造を破壊するためと考えている。本実験では、アスベスト処理済み材料の硫黄の XANES を測定し、酸化状態の異なる標準硫黄化合物の XANES スペクトルとの比較により、アスベスト処理材料中のイオウの酸化状態変化を知り、アスベストの分解機構を考察する。

Asbestos gradually decomposed after the treatment with calcium polysulfide due to the oxidation of calcium sulfide intercalated in a space of asbestos crystal to calcium sulfate by air. To know the oxidation states of sulfur compounds involved in the asbestos X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) was measured for standard sulfur compounds (CaS , CaSO_3 , CaSO_4) and the treated asbestos. We determined the oxidation states of sulfur in the treated asbestos by comparing the observed XANES with those of the standard sulfur compounds.

2. 背景と研究目的：

アスベストはその微細な繊維が体内に吸入されると肺がんをもたらす危険であると指摘されている。我々は、簡便な多硫化カルシウムによるアスベスト繊維の常温無害化（分解）現象を見出した。2009年度の粉末 X 線回折測定では、処理によってアスベスト繊維の第一ピークが消失し、分解していることを確認した。しかし、小さなピークが多く、分解生成物の構造解明にまでには至らなかった。一方、常温分解現象はアスベスト繊維の結晶層間にインターカレートした多硫化カルシウムが徐々に空気酸化を受けて、硫黄の酸化数が-2 から+6 に変化し、イオン半径が大きくなりアスベスト繊維が破壊すると予想している。

本測定では、硫黄の XANES を測定して、アスベスト繊維の分解過程における硫黄の酸化状態の変化を知り、アスベスト繊維の常温分解機構を解明し、更に粉末 X 線回折から分解生成物の繊維構造を決定することである。前回(2009年)測定した Ca の XANES 測定から、処理済みアスベストの構造は処理剤の構造とは違っており、 CaSO_4 と似ているが完全な一致には至らなかった。今回は、岡島

氏が開発した He 置換法による常圧下における硫黄の XANES を BL11 で測定する。処理済みアスベスト中の硫黄は徐々に酸化状態を変化されると予想されるので、アスベスト処理剤（多硫化カルシウム）と処理済みアスベスト及び硫黄の酸化状態の異なった標準化合物を測定し、その比較より処理済みアスベストの硫黄の酸化状態を決定する。本研究によって、アスベストの無害化を構造科学から確認することが出来ると考えている。

3. 実験内容（試料、実験方法の説明）

①試料

標準硫黄化合物：硫酸ナトリウム Na_2SO_4 、亜硫酸ナトリウム Na_2SO_3 、チオ硫酸ナトリウム $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

処理済みアスベスト：処理済みクリソタイル、処理済みクロシドライト、処理済みアモサイト
アスベストは偏光位相差顕微鏡法により、含有率が 0.1%以下であることを確認した。

②試料調製

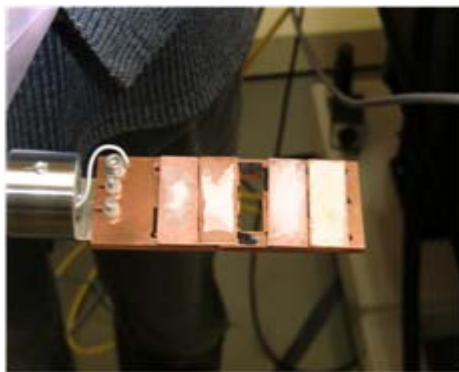
試料はアルコールと一緒にメノウ乳鉢で練り、その一部を銅板上に付着させさせて測定した。
下図に示すホルダーにペースト状の試料を塗りつけた。

③測定

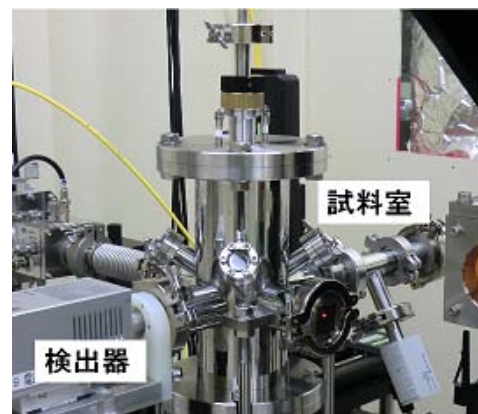
下図に示すように、試料室に試料ホルダーをセットした。

S の吸収端付近の XANES スペクトルを蛍光収量と転換電子収量として測定した。

一個の試料につき測定に 30 分測定した。



試料ホルダー



BL11 測定系

4. 実験結果と考察

(1)XANES

測定した標準硫黄化合物および測定試料の XANES スペクトル代表例を以下に示す。

硫黄の X 線吸収端近傍構造(XANES)スペクトルは、個々の硫黄の酸化状態に応じた固有のスペクトルを与え（図 1）。例えば、 CaSO_3 (2477.1, 2479.6 eV), CaSO_4 (2481.4 eV)。多硫化カルシウムで処理したアスベストは、アスベストの種類、処理に用いたボールミルの材質（磁性球、鋼鉄球）と処理時間並びに処理後の経過時間に応じた XANES スペクトルを与えた（図 2）。標準硫黄化合物のピーク位置と試料のピーク位置の比較によって、試料中の硫黄の酸化状態を同定した。処理したアスベスト中の硫黄は予想されたように酸化されているが、全て CaSO_4 でなく CaSO_3 などの硫黄酸化物の混合物であり、アスベストの種類、処理法に依存することが分かった。

今回初めて、常圧で He 置換法により試料中の硫黄化合物の個々の硫黄の酸化状態を簡単に、迅速

に同定することができた。Sは軟X線領域に吸収端を有するので真空中での測定が必要と考えられる。しかし、本測定のように、蒸気圧が未知である試料はで真空下での測定は不可能である。そのような化合物のSのXANESスペクトルが本法によって測定可能であることが明らかになった。

アスベストの多硫化カルシウムを用いた常温処理により、アスベストの結晶構造は破壊し、その生成物は CaSO_3 と CaSO_4 であることが分かった。アスベストの結晶の層間にインターカレートした多硫化カルシウムが徐々に酸化され、イオン半径が大きな硫酸イオンにより結晶破壊が起きていると考えられる。ナノ結晶構造中に貫入した化合物の空気酸化反応は初めての報告である。ナノ構造体中の化学反応はこれからの課題と考える。

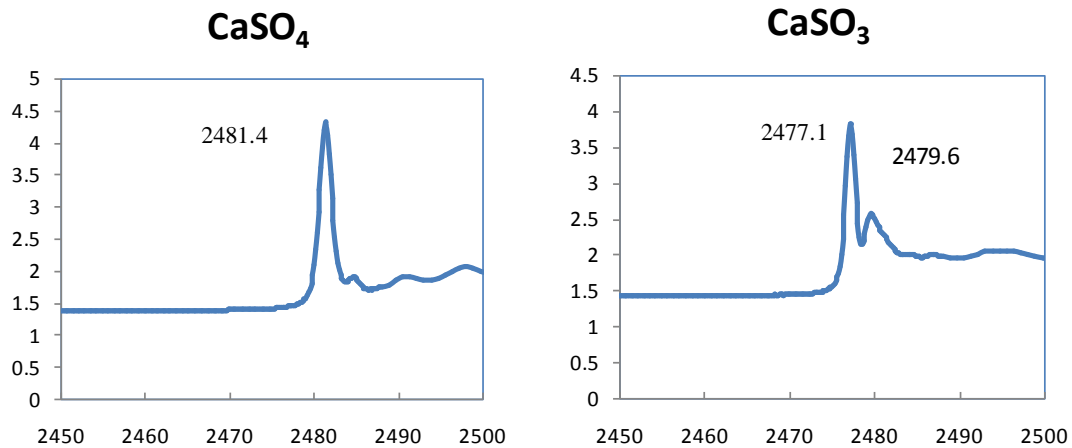


図1. 標準硫黄化合物のXANESスペクトル

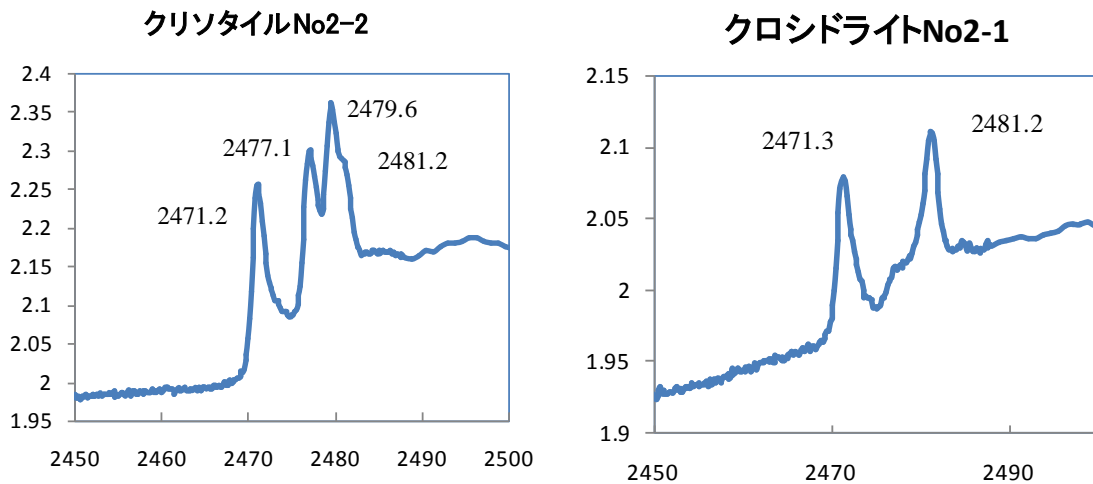
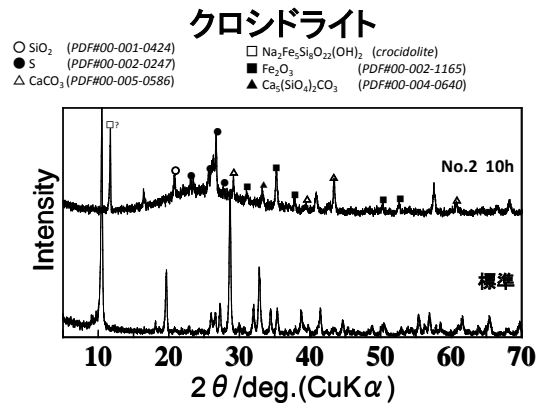
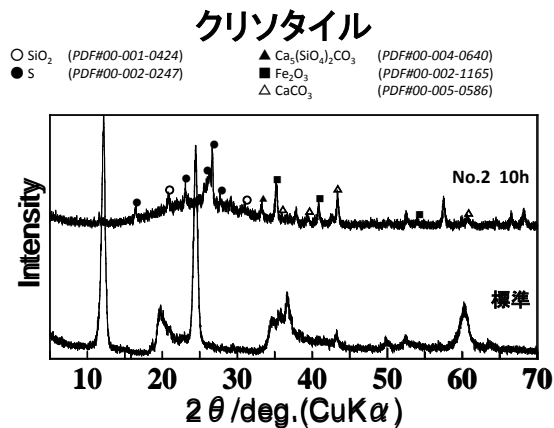


図2. 処理済みアスベストのXANESスペクトル

(2)粉末X線回折(XRD)

アスベストの処理前後の構造変化を知るために粉末X線回折を実験室用装置で測定した。



処理前後のデータを比較すると処理によってアスベスト特有のピークは消出している。処理後の主なピークはS、CaSO₄、CaCO₃、Fe₂O₃であった。CaSO₄は上記のXANES測定結果と一致している。しかし、XANESで観測されたCaSO₃はXRDでは観測されなかったため、その濃度は微量と思われる。

5. 今後の課題：

常圧でHe置換法によって、蒸気圧未知試料中の硫黄化合物のXANESスペクトルを測定することができた。処理済みアスベストは空气中で酸化され、CaSO₃とCaSO₄に変化していることが明らかになった。

しかし、上記のスペクトルから分かるように、2471.1eVの所にもうひとつのピークが観測された。これはXRDから明らかなようにSと考えられる。アスベスト分解物を同定するにはこのピークの帰属が必要である。Sは安全な化合物であるが注意深い試料の取り扱いが必要である。次回に試料調製法を確立してから測定する。

更に、処理済みアスベストのうち、青石綿を含有する建材のXANESスペクトルは、吸収端以下のエネルギー領域で少しずつ吸収強度が減少し続けた。再測定の必要がある。また、鋼球で処理したアスベストは、茶色がかかり少しベトついた。その結果試料ホルダーに塗り付けた後、暫くすると表面にクラックが生じ測定ができなかった。

本研究における今後の課題は、①標準硫黄(S)の測定、②標準化合物の陽イオンの違いによるXANESスペクトルの確認、③吸収端以下のエネルギーで強度が減少し続けた試料の再測定、④粘土状になった試料の再測定、⑤他のアスベスト含有建材の測定と処理法の影響、である。

6. 論文発表状況・特許状況

2011年9月に日本分析化学会で発表予定

アスベスト繊維の常温分解過程におけるXANES法によるイオウの酸化状態の研究

田端正明、大谷亮太、岡島敏浩、庄野章文、納富啓一

7. 参考文献

- Abudul Ghaffar, Masaaki Tabata, Applied Catalysis B: Environmental, 86 (2009) 152-158.
Dechlorination of p-chlorobenzene compounds on flyash; effects of metals, aqueous/organic solvents and temperatures

2. Abudul Ghaffar, Masaaki Tabata, *React. Kinet. Catal. Lett.* 97 (2009) 35-41.

Dechlorination of p-nitrobenzene using flyash. Effects of metal, mixed solvents and temperature

8. キーワード (試料及び実験方法を特定する用語を2～3)

X線吸収端近傍構造 (XANES) スペクトル

吸収端の前後 50 eV 程度までの領域に見られる構造をいう。X-ray Absorption Near Edge Structure と呼ぶ。この領域のピークは内殻電子が空軌道またはバンドへ遷移するエネルギーに対応する。吸収端領域のピーク構造を解析することで、X線吸収原子の電子状態を知ることができる。