

(様式第4号)

アスベストナノ繊維の常温分解における硫黄の酸化状態の *in situ* 分析法の研究

In situ Analysis of oxidation state of sulfur in asbestos nano-fiber: decomposition of asbestos at ambient temperature

田端正明、原榎 宏樹

Masaaki Tabata, Hiroki Haramaki

佐賀大学大学院工学系研究科

Graduate School of Science and Engineering, Saga UniversityE

※長期利用課題は、実施課題名の末尾に期を表す (I)、(II)、(III) を追記すること。

1. 概要

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ので、政府はアスベスト作業従事者を対象に石綿による健康被害の救済に乗り出している。我々は一刻も早く残存するアスベストを無害化するために、多硫化カルシウムによる常温無害化（分解）法を発表した。アスベスト繊維の分解は処理過程における硫黄の酸化による結晶破壊が主な要因と考えられるので、本研究ではアスベスト分解処理後の生成物中における硫黄化合物の酸化状態を X 線吸収端近傍構造 (X-ray Absorption Near Edge Structure, XANES) 法により測定し、標準硫黄化合物の XANES ピークとの比較から分解生成物の同定を行った。更に、処理前の硫黄の酸化状態を知るために、処理溶液中の硫黄の酸化状態も測定した。予想されたように、処理によって硫黄は $S \rightarrow S_2O_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$ と酸化されていた。処理時間が長いほど SO_4^{2-} の含有量が多くなった。アスベスト結晶層間にインターカレートした硫化物イオンが酸化され、イオン半径 ($SO_4^{2-} = 2.44 \text{ \AA}$) が大きくなるので結晶が破壊すると考えられる。

(English)

Since asbestos causes cancer when it is inhaled into lung, Japanese government has started the relief of the engaged for asbestos. We have reported a method for the decomposition of asbestos by treating it with calcium polysulfide under room temperature. It is expected that the decomposition of asbestos occurs by the oxidation of sulfur compounds intercalated into the crystal phases of asbestos fibers. We measured X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) spectra of sulfur for both standard compounds and the treated asbestos at BL11 at Kyushu Synchrotron Light Research Center in Saga. We also measured the oxidation states of sulfur compounds in solutions. As expected sulfur was oxidized from $S \rightarrow S_2O_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$. The content of SO_4^{2-} increased with the treating times. It is expected that the asbestos fibers are decomposed by the expansion of the crystal phase-interval due to the formation of SO_4^{2-} that has large ionic radius (2.44 Å).

2. 背景と研究目的：

処理済みアスベストの粉末X線回折を測定すると、アスベストに帰属するピークは消失し代わりに炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫黄、珪酸、酸化鉄が生成した(図1)。硫黄化合物は、アスベストの処理時間に依存した。更に攪拌混合に用いたボールミルにも依存した。アスベストの分解条件や分解機構を明らかにするためには、個々の硫黄の酸化状態を決定する必要がある。更に、用いた多硫化カルシウム溶液がアスベスト繊維に浸透しアスベストの分解が起きると考えられるので、溶液中のアスベストの酸化状態の情報が欠かせない。溶液中の硫黄化合物は、アスベスト処理時には多硫化カルシウム溶液は希釈されて用いられるので、希釈後の硫黄の酸化状態を知る必要がある。従って、本実験では、固体の硫黄化合物だけでなく溶液中の硫黄の酸化状態に主眼をおいて XANES スペクトルを測定した。

溶液中の硫黄の XANES 測定の例は少なく溶液中の硫黄の酸化状態の確証を得ることが出来れば、アスベスト処理剤中の硫黄の酸化状態を溶液からアスベスト処理過程までの一貫して捉えることが出来る。これによって、アスベストナノ繊維構造中の硫黄の酸化反応が明らかになる。

3. 実験内容 (試料、実験方法の説明)

①試料

標準硫黄化合物：固体； 硫化ナトリウム(Na_2S)、硫黄(S)、チオ硫酸ナトリウム($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)、亜硫酸ナトリウム(Na_2SO_3)、硫酸ナトリウム(Na_2SO_4)、硫酸カリウム(K_2SO_4)。

液体標準試料： 1M 硫化ナトリウム(Na_2S)、1M チオ硫酸ナトリウム($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)、1M 亜硫酸ナトリウム(Na_2SO_3)、1M 硫酸ナトリウム(Na_2SO_4)

多硫化カルシウム溶液、原液(ND ロック液)、

1:1 希釈、1:3 希釈；原液(FND、飛灰を原料として調整した溶液(FND)、1:1 希釈、1:3 希釈溶液

処理済みアスベスト建材：白磁球処理 (処理時間 10 時間、20 時間、50 時間)、白鋼球処理 (処理時間、100 時間)、青ND磁球処理 (処理時間、20 時間、40 時間)、白 FND 磁

球処理 (処理時間、10 時間,20 時間)。

アスベストは位相差顕微鏡法分散染色法により、アスベスト含有率が 0.1%以下であることを確認した。

②試料調製

測定試料を化学実験室でメノウ乳鉢に取り粉碎し、アルコールを加えてペースト状にした。

クリソタイル

○ SiO_2 (PDF#00-001-0424) □ $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (chrysotile)(PDF#01-073-2378)
● S (PDF#00-002-0247) ■ CaSO_4 (PDF#00-004-0599)
△ CaCO_3 (PDF#00-005-0586) ▲ $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{CO}_3$ (PDF#00-004-0640)
◇ Fe_2O_3 (PDF#00-002-1165)

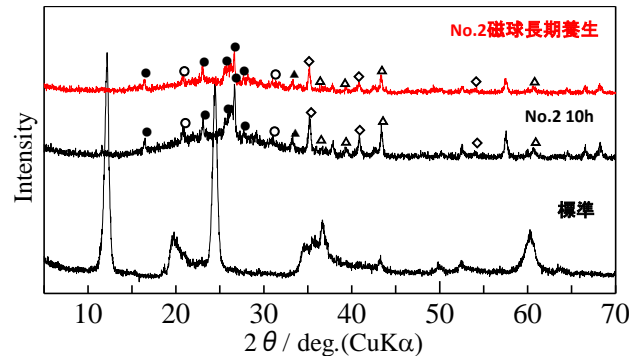


図1. 処理済前後のクリソタイルのXRD

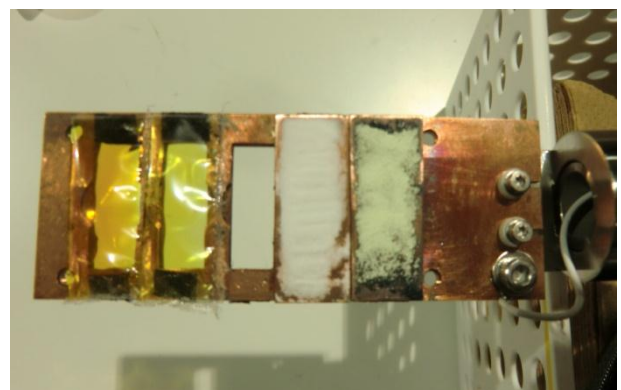


図2. 測定試料固定法：中央は空白取り付け、左二つは液体試料、右二つは固体試料

液体試料は、ビニール袋に入れ封じた。

図 2 に示すホルダーに固体試料はペースト状に塗りつけた。液体試料は、ビニール袋に入れた試料をそのまま取り付けた。

③測定

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電子収量として同時に測定した。

一つの試料：測定 30 分、試料の入れ替え、He 充填 合計 45 分。24 x45 分 =18 時間、装置の初期条件設定 初日 60 分、二日目 45 分 合計 19 時間 45 分

4. 実験結果と考察

4.1 固体と溶液の XANES スペクトルの比較：

溶液状態の XANES スペクトルの測定例は少ないので、標準物質の固体と溶液の XANES スペクトルを比較した。固体は電子収量(CEY)と蛍光収量(PFY)の両方が測定可能である、溶液試料は PFE しか測定できない。しかし、固体では CEYの方が PFYよりも綺麗なスペクトルが得られた。これは、粉末固体試料の PFE 測定の場合は試料ホルダー表面で反射された X 線が粉末固体表面の形状の影響を受けるためと考えられる。但し、XANES のピーク位置は同じである。従って、固体試料では CFE を液体試料では PFY を用いた。標準試料、硫酸カルシウム(K_2SO_4)と 1M 硫酸ナトリウム(Na_2SO_4)溶液の結果を図 3 に示す。何れも 2481eV,と 2496eV に吸収端ピークが表れた。ここで、固体の Na_2SO_4 (無水物)は測定中に試料ホルダーから剥がれやすかったので、代わりに K_2SO_4 を測定した。陽イオンの違いによる影響がないことは K_2SO_4 , $CaSO_4$ で確認した。このように溶液でも硫黄の XANES スペクトルが正確に測定できることが分かった。

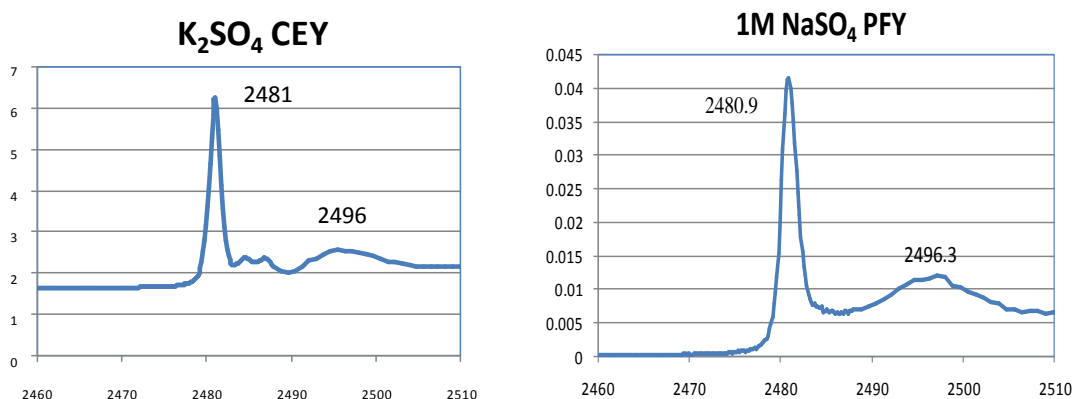


図 3. 固体の K_2SO_4 と溶液の Na_2SO_4 の XANES スペクトルの比較

4.2 その他の硫黄化合物の溶液の XANES スペクトル

多硫化カルシウム溶液は固体の硫黄と消石灰に水を加えて混合・加熱によって製造した均一な溶液である。アスベストとキルン内で混合攪拌すると次第に硫黄が酸化される。したがって、攪拌混合によって生成する硫黄化合物の酸化状態を知るために、S (固体) 以外は次の化合物の固体及び液体状態の試料を測定した。 Na_2S , $Na_2S_2O_3$, Na_2SO_3 , Na_2SO_4 の XANES スペクトルを測定した。それらの XANES スペクトルの主なピーク位置は次のとおりであった。S (2471.3 eV、固体)、1 M Na_2S (2476.6 eV)、1M $Na_2S_2O_3$ (2479.4eV)、1M Na_2SO_3 (2476.8.0 eV、溶液)、1 M Na_2SO_4 (2480.9 eV、溶液) であった。多硫化カルシウム溶液のピークは 2471.3eV (主) と 2479.5eV (ブロードピーク) であり、S とよく似ている。ただ、2469.5eV の小さな立ち上がりは 1M Na_2S の 2470.9eV と近い。従って、多硫化カルシウム溶液の主成分は S に近く、一部 S^{2-} の酸化状態を有している。S は水に不溶であるが、多硫化カルシウム溶液は透明な溶液であるので、 S_x^{2-} として溶解していると考えられる。その構造は硫黄のポリマー分子に負電荷が非局在化していると考えられる。

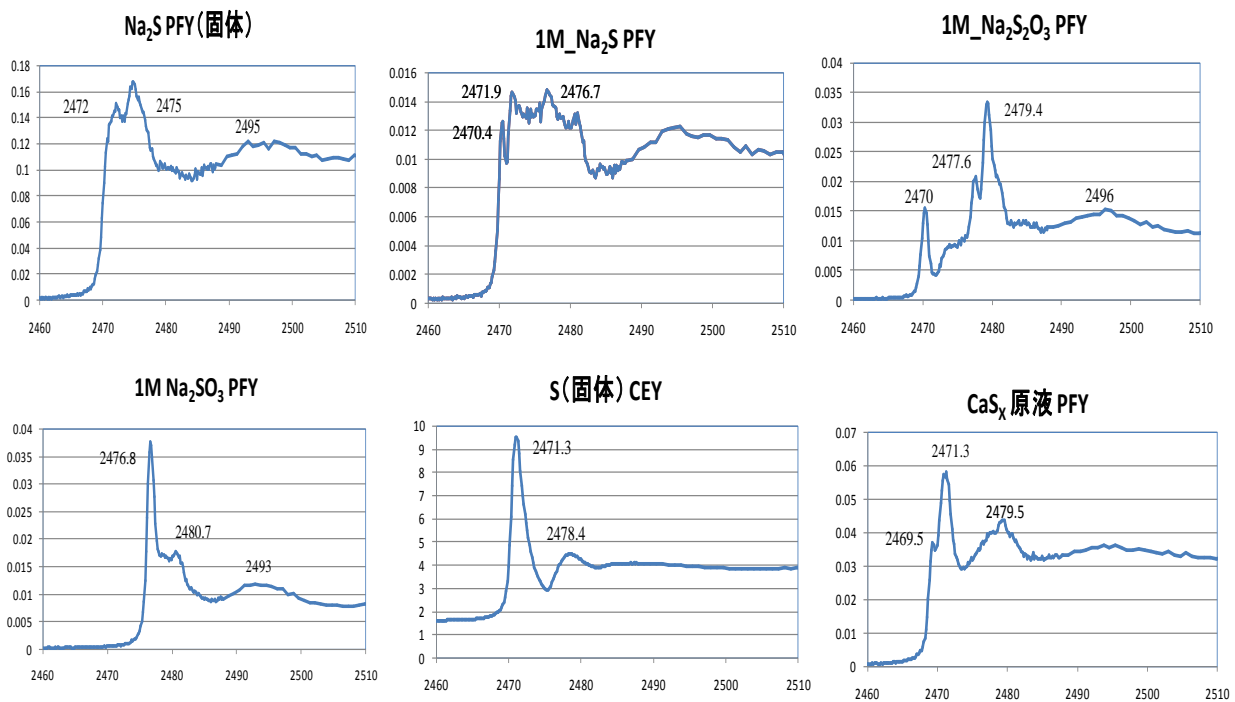


図 4. 硫黄化合物の XANES スペクトル

CaS_x の 3 倍希釈溶液も原液と同じ XANES スペクトルを与えたので、希釈による分子構造の変化は起こっていない。

以上の結果より次のことが明らかになった。

- ①溶液中の硫黄の XANES スペクトルは固体とほぼ同じスペクトルであった。
- ②多硫化カルシウム溶液(CaS_x)は硫黄と似たスペクトルを与えた。Na₂S 類似の化学種は殆ど含んでいない。
- ③アスベストを CaS_x で処理すると、SEM 測定で裏付けられたように、CaS_x はアスベスト繊維に浸透しアスベスト破壊が徐々におこり、硫黄が生成することが裏付けられた。

5. 今後の課題：

①試料固定法

硫化物（固体）を試料ホルダーに塗りつけ固定すると、硫化物が固定版の銅と反応して、黒く変色した(CuS の生成)。

②溶液中の硫黄の酸化状態

溶液中の硫黄の酸化状態を知ることが出来たが、処理済みのアスベスト（固体）中の硫黄化合物の酸化状態は先の報告書（図 5）に記したように硫黄、亜硫酸カルシウム、硫酸カルシウムの混合物である。従って、アスベスト分解過程の硫黄の酸化状態を直接知るにはアスベスト処理中の溶液及び懸濁アスベストの XANES の測定が必要と考える。

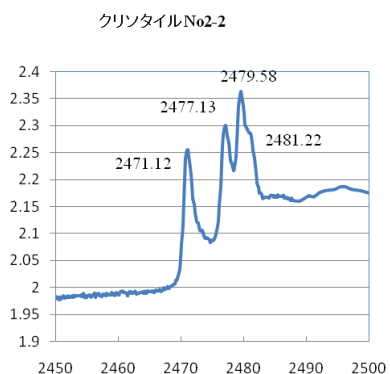


図 5. 処理済みアスベストの XANES スペクトル

6. 論文発表状況・特許状況

田端正明ら、平成 23 年度環境研究総合推進補助金推進研究事業総合研究報告書(K2140, 22096, K2309)
田端、岡島、アスベスト常温分解生成物における硫黄の酸化状態同時分析、2012 年 9 月、日本分析化学会第 61 年会（金沢）で発表予定

7. 参考文献

なし

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)

物質に X 線を照射すると X 線吸収原子の内殻電子の結合エネルギーに相当するエネルギーで X 線の吸収係数が急激に上昇する。X 線吸収スペクトルにおいてこのエッジ構造を吸収端と呼ぶ。吸収端のエネルギーは吸収原子と励起される内殻電子の量子数および価電子帯の電子配置によって決まる。

アスベスト

耐熱・耐摩耗性・耐薬品性・電気絶縁性などに優れ、糸や布に織ることができる繊維状の珪酸塩鉱物であるので、奇跡の鉱物と言われ建築材料、自動車のブレーキ部品などに使われてきた。しかし、アスベストの体内への吸入により肺癌や胸膜・腹膜中皮種の症状が起り使用が中止された。