

## 道路たい積物におけるタングステン分析法の検討

### Analytical Method of Tungsten in Accumulation of Road-side

坪井 弘 高田 敏夫 川越 章善  
水木 徹生 市川 修三 高杉 信男

Hiroshi Tsuboi, Toshio Takada, Fumiyoshi Kawagoe  
Tetsusei Mizuki, Shyuzo Ichikawa and Nobuo Takasugi

#### 1. はじめに

近年、冬季間スパイクタイヤを装着した自動車の走行により、舗装材が削り取られるなどの経済的損失となっているとともに、融雪後、道路にたい積した舗装材等が、粉じんとなり生活環境に影響を与えている。

そこで、この粉じんが、スパイクタイヤによる影響とどの程度関与しているかを、道路たい積物におけるスパイクタイヤのピンの主成分と考えられているタングステンに着目して調べた。

タングステンの分析に関する研究報告例は鉄鋼関係に多く見られるが、土壌については、研究報告例が見受けられないことから、我々は、その分析法について検討し、若干の知見を得たので、報告する。

#### 2. 実験方法

##### 2-1 試薬及び装置

(1) タングステン標準液、和光純薬特級タングステン酸ナトリウム 2 水塩 1.80g を水にとかして 1ℓ とし原液とした、必要に応じ原液を水で希釈して標準液とした。

(2) 塩化第一スズ溶液、和光純薬特級塩化第一スズ 2 水塩 20g を和光純薬有害金属用塩酸で、加温溶解し、冷却後、同塩酸で 100 ml とした。

(3) チオシアン酸ナトリウム溶液、和光純薬特級チオシアン酸ナトリウム 20g を水に溶かし 100 ml とした。

(4) タングステン粉末、和光純薬 99.9%

(5) 炭化タングステン、三津和化学 WC (99%)  
W<sub>2</sub>C (99%)

(6) その他の試薬、いずれも有害金属用、精密分析用、特級試薬

(7) 装置

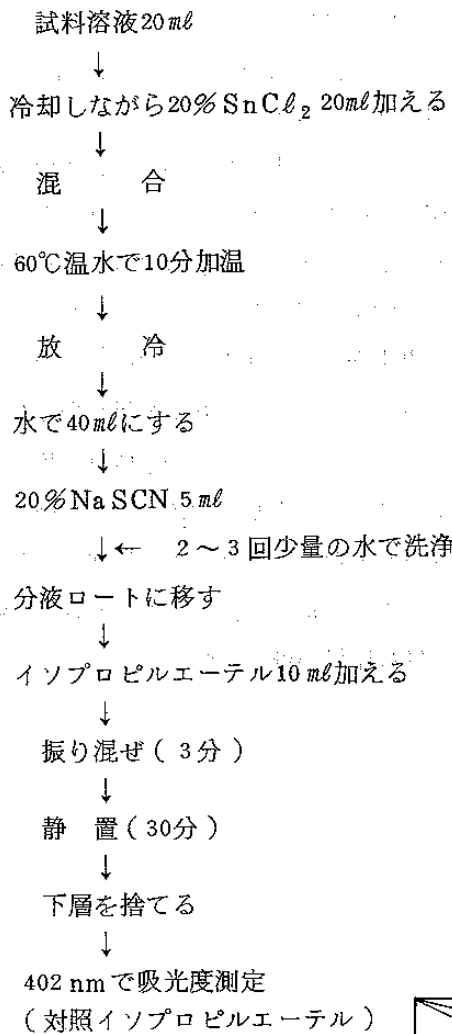
ア、分光光度計、日立 200 型ダブルビーム分光光度計

イ、電気炉

##### 2-2 定量法

定量法としては、原子吸光光度法、放射線分析法、吸光光度法などがあるが、図-1 のとおり比較的操作性の簡便な、JISK 0102 (工場排水試験法) チオシアン酸ナトリウム吸光光度法<sup>1)</sup>を採用した。

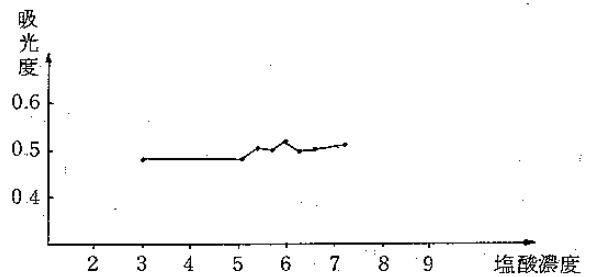
以下、塩酸濃度の影響、共存物質の影響など、チオシアン酸ナトリウム吸光光度法による定量条件の検討を行った。



図一 1 定 量 法

2-2-1 塩酸濃度の影響<sup>2)</sup>

タングステン 50 μg 含む溶液を試料として、還元剤である塩化第一スズ溶液の塩酸濃度を 1.5 N から 9 N まで変化させ、吸光度を調べた結果は、図一 2 のとおりであり、1.5 N と 9 N においては測定不能であり、6 N が最大吸光度を示した、5 N から 7 N においては、若干の変動はあるが影響はないものと思われた。以後の定量においては、塩酸濃度を 6 N にして行った。



図一 2 塩酸濃度の影響

2-2-2 共存物質の影響<sup>2)</sup>

タングステン 51 μg 含む溶液を試料として、鉄、アルミニウム、カルシウムをそれぞれ 10 mg、バナジウム 50, 100 μg、モリブデン 50, 100, 150 μg をおのおの試料にそれぞれ添加し、吸光度からその影響を調べた結果は、表一 1 のとおり鉄、アルミニウム、カルシウム、バナジウムについては、ほとんど影響はなかった。

しかし、モリブデンについては、若干の妨害が見受けられたので、さらに実際の試料である道路たい積物について検討を加えた。

表一 1 共存物質の影響結果

項目	物質名 添加量									
	W	Fe	Al	Ca	V		Mo			
吸 光 度	51 μg	10 mg	10 mg	10 mg	50 μg	100 μg	50 μg	100 μg	150 μg	0.510
絶 対 量 μg	51	51	51	51	50.4	51.9	54.4	53.2	50.4	0.510

2-2-3 道路たい積物に対するモリブデンの影響

道路たい積物 1 g を後で述べる 300 °C 2 時間灰化過酸化水素水酸化ナトリウム分解法で、分解した同一地点試料溶液おのおのにモリブデン 5, 10, 20 μg 添加し、その影響を調べた結果は、表一 2 のとおり 5 μg 以上含まれていると若干影響を受けた。

そこで、道路たい積物を 3 試料選び、その 1 g 中のモリブデン含有量を 300 °C 灰化過酸化水素水酸化ナトリウム分解チオシアン酸ナトリウム吸光度法 (JISK 0102)<sup>8)</sup> により分析を行った結果

は、表-3のとおりであり検出限界以下であった。

さらに、モリブデン 20  $\mu\text{g}$  添加し回収実験を行った結果も良好であったことから、道路たい積物 1  $\text{g}$  中には、5  $\mu\text{g}$  以上のモリブデンが含まれないと思われるので、実試料におけるモリブデンの影響はないものとする。

表-2 道路たい積物に対するモリブデンの影響

項目	添加量 道路たい積物 1 $\text{g}$	モリブデン		
		5 $\mu\text{g}$	10 $\mu\text{g}$	20 $\mu\text{g}$
吸光度	0.142	0.140	0.130	0.137
分析値 $\mu\text{g}$	13.5	13.3	12.5	13.0

表-3 道路たい積物のモリブデン分析結果

項目 試料	分析値		回収率 %
	たい積物 ppm	+MO20 $\mu\text{g}$	
No. 7	N.D	19	95
No. 8	N.D	20	100
No. 12	N.D	—	—
	N.D	—	—

### 2-3 分解法の検討

タングステン単体粉末 10  $\text{mg}$  ~ 60  $\text{mg}$  を使用して、分解法は図-3の1~4に基づき、分解抽出し、1  $\ell$  溶液とし、その一定量を用いて、各法の分解抽出率を調べた結果は、表-4のとおりであり、硫酸硝酸過塩素酸分解法及び王水過酸化水素分解法は、所定の成績が得られなかった。それに対して過酸化水素水酸化ナトリウム分解法<sup>4)</sup>5)とアルカリ溶融分解法<sup>4)</sup>5)は、良好な結果が得られた。

そこで、スパイクタイヤピンの主成分と思われる炭化タングステン(WC, W<sub>2</sub>C)粉末についても、過酸化水素水酸化ナトリウム分解法により、分解抽出率を調べた結果は、表-5のとおり 100%に近い良好な結果が得られた。

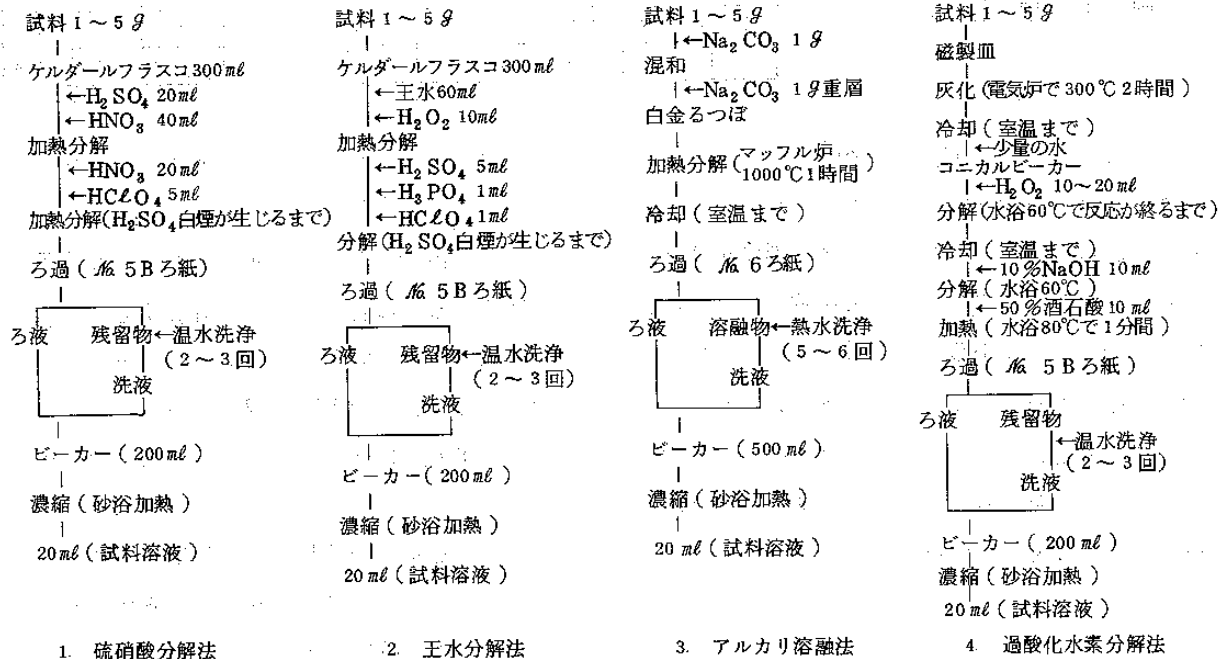


図-3 タングステン分解抽出法

表一4 分解抽出方法の検討結果

No.	区分		分析値 (mg)	回収率 (%)
	抽出方法	タングステン粉末 分解量 (mg)		
1	硫酸硝酸	10.0	N.D	0
2	王水過酸化水素	10.0	N.D	0
3	アルカリ溶融	64.0	62.5	98
4	過酸化水素	12.7	12.7	100
		12.8	12.8	100

表一5 過酸化水素分解法の炭化タングステンの分析結果

項目		分解量 mg	分析値 mg	回収率 %
炭化 タングステン	WC	9.9	9.5	96
		12.4	12.2	98
W <sub>2</sub> C		16.3	16.3	100
		14.3	14.3	100

2-4 道路たい積物の分析法の検討

道路たい積物に含まれる有機物の灰化法としては、タングステンが、高温においても安定な物質と見られることから、高温灰化法について検討した結果、300℃2時間で有機物が十分灰化されたため、この温度におけるタングステン単体粉末並びに炭化タングステンの損失を調べた結果は、表一6のとおりほとんど損失がなく、良好な結果であった。

さらに、300℃2時間灰化過酸化水素水酸化ナトリウムチオシアン酸ナトリウム吸光光度法により、道路たい積物の繰り返し実験の結果は表一7のとおりほぼ一定の結果が得られた。

表一6 高温灰化法によるタングステンの分析結果

項目		分解量 mg	分析値 mg	回収率 %
タングステン				
タングステン粉末		13.2	13.1	99
炭化 タングステン	WC	109.2	107.4	98
		58.3	57.0	98
	W <sub>2</sub> C	21.3	21.8	102
		29.9	30.0	100

表一7 道路たい積物の繰り返し分析結果

測定回	1回目	2回目	3回目
濃度 (ppm)	22.7	24.5	22.7

3. 道路たい積物の分析結果

3-1 試料採取方法

昭和55年3月、7月、昭和56年3月に市中心部、国道5号線に沿って市公害部大気課が12点採取したものを、風乾後、40メッシュ以上にふるい分けたもの。

3-2 分析結果

2の実験結果から、300℃2時間灰化過酸化水素水酸化ナトリウム分解抽出チオシアン酸ナトリ

表一8 道路たい積物のタングステン濃度

試料区分 地点No.	56年3月 (ppm)	55年3月 (ppm)	55年7月 (ppm)
1	19	19	5
2	20	18	3
3	16	—	—
4	16	—	—
5	15	21	4
6	19	20	7
7	20	20	3
8	16	—	—
9	16	—	—
10	19	—	—
11	14	15	4
12	19	27	6

ウム吸光光度法による結果は、表-8のとおり、3月期に採取した試料中のタングステンが、昭和55年、56年とも同じレベルの濃度であり、7月期の採取試料中の濃度より、明らかに高い値を示した。

#### 4. 考 察

分析法については、以上の結果より、300℃2時間灰化過酸化水素水酸化ナトリウム分解抽出チオシアン酸ナトリウム吸光光度法とアルカリ溶融分解チオシアン酸ナトリウム吸光光度法が採用でき、そのうち、操作が比較的簡便な、300℃2時間灰化過酸化水素水酸化ナトリウム分解抽出チオシアン酸ナトリウム吸光光度法が、適していると考えられる。

さらに、道路たい積物中のタングステン濃度結果から、今後の道路粉じん中におけるスパイクタイヤの影響を調査するための、一つの手がかりが

得られたものと思われる。

#### 5. ま と め

道路たい積物のタングステン分析法としては、極微量のものを除いて、300℃2時間灰化過酸化水素水酸化ナトリウム分解抽出チオシアン酸ナトリウム吸光光度法が、十分採用できる。

#### 6. 文 献

- 1) 田原正邦編：工場排水試験法，P.153  
(1974)，日本規格協会
- 2) 結城修，南忠員：新潟県公害研報告(5)65，  
(1980)
- 3) 田原正邦編：工場排水試験法，P.152，  
(1974)，日本規格協会
- 4) 多田格三：分析化学 21，135～140(1972)
- 5) 神森大彦：分析化学 21，140～146(1972)