

論文 骨材に含まれる密度 1.95g/cm³ の液体に浮く粒子の代替試験方法に関する検討

辻本 一志^{*1}・石川 なをみ^{*2}・伊藤 康司^{*3}

要旨：JIS A 1141「骨材に含まれる密度 1.95g/cm³ の液体に浮く粒子の試験方法」に用いる試験溶液の代替品として、鉱物の重液分離に用いられる薬品を対象に、塩化亜鉛溶液を用いた場合と同等の結果が得られ、かつ人体及び環境への影響が小さい薬品を調査した。調査の結果、無機化合物であるポリタングステン酸ナトリウムが安全性、溶液の取り扱いやすさの観点から適当であることが分かった。また、ポリタングステン酸ナトリウム溶液を用いた試験の結果が、JIS A 1141 に規定されている塩化亜鉛溶液を用いた場合と同等であること、溶液の管理も塩化亜鉛と同様に行えばよいことが分かった。

キーワード：コンクリート用骨材、密度 1.95g/cm³ の液体に浮く粒子、ポリタングステン酸ナトリウム、重液

1. はじめに

JIS A 1141「骨材に含まれる密度 1.95g/cm³ の液体に浮く粒子の試験方法」は、骨材に混入した石炭・亜炭などを検出するための試験として規格化されたものであるが、現在は骨材運搬の方法が変化するなど、その必要性が薄れている。また、この試験には有害な物質である塩化亜鉛の溶液を高濃度で使用するため、人体の安全確保や環境保護の観点から本試験規格の廃止が検討されている。

一方、当該試験を石炭・亜炭などの検出ではなく、軽石や貝殻の混入量を把握するための試験として位置づけ、骨材の品質管理を行っている地域もある。このよう地域では試験方法が廃止されることによって、生コンクリー

ト工場へ流通する骨材の品質が低下する恐れがある。

そこで、人体や環境への影響が小さいとされる試験溶液を用い、JIS A 1141 と同等の試験結果が得られる試験方法について検討を行った。

2. 試験溶液の選定

JIS A 1141 では、密度 1.95g/cm³ に調整した塩化亜鉛溶液を用いて骨材に含まれる密度の小さい物質を選別し、その混入量を求める。表-1 は鉱物の重液分離に用いられている代表的な溶液または溶液の作製に用いる試薬を示したもので、表中には溶液の調整可能な最高密度、特徴、安全性を示した。なお、安全性は、安全データシー

表-1 重液または重液の作製に用いる試薬

名称	最高密度	特徴、毒性など	GHS による危険有害性の評価
塩化亜鉛 (ZnCl ₂)	2.1 g/cm ³	固体は毒物及び劇物取締法において劇物に指定されている。吸入や皮膚との接触により生命に危険を及ぼす。また、水中生物に非常に強い毒性がある。	急性毒性(経口、吸入)：あり 皮膚・眼に対する腐食・刺激性：あり 水生環境有害性：あり 発がん性：データがなく分類できない
ブロモホルム ³⁾ (CHBr ₃)	2.89 g/cm ³	水にほとんど溶解しない液体。吸入や皮膚と接触すると有害。また、暴露により臓器(肝臓、甲状腺、神経系)の障害の恐れがある。	急性毒性(経口、吸入)：あり 皮膚・眼に対する腐食・刺激性：あり 水生環境有害性：あり 発がん性：おそれの疑いあり
テトラブロモエタン ³⁾ (C ₂ H ₂ Br ₄)	2.96 g/cm ³	難燃性で水にほとんど溶解しない液体。吸入すると生命に危険を及ぼす。また、暴露により中枢神経系障害の恐れがある。	急性毒性(経口、吸入)：あり 皮膚・眼に対する腐食・刺激性：あり 水生環境有害性：分類できない 発がん性：データがなく分類できない
ヨウ化メチレン ³⁾ (CH ₂ I ₂)	3.33 g/cm ³	消防法で危険物に指定された水にほとんど溶解しない液体。毒性に関しては情報が少ないが、吸入すると有害。また、眼と呼吸器官、皮膚に刺激性。	急性毒性(経口、吸入)：分類できない 皮膚・眼に対する腐食・刺激性：あり 水生環境有害性：分類できない 発がん性：データがなく分類できない
クレリチ溶液 ³⁾ (HCOOTI+CH ₂ (COOTI) ₂)	4.25 g/cm ³ (20℃)	ギ酸ナトリウムとマロン酸ナトリウムを等量水に溶解させた水溶液。毒性の強いナトリウムを含有する。	データなし
ポリタングステン酸ナトリウム (3Na ₂ WO ₄ ・9WO ₃ ・H ₂ O) ^{4,5,6)}	3.1 g/cm ³	水を溶媒とする可溶性の無機化合物で無臭、不燃の固体。独メーカの安全データシート(SDS)などで無害とされる。	データなし
LST 重液 ⁷⁾	2.85 g/cm ³	無臭、不燃の液体。毒性に関する詳細なデータはないが、ポリタングステン酸ナトリウムと同様に無毒とされる。	データなし

*1 全国生コンクリート工業組合連合会 中央技術研究所 (正会員)

*2 全国生コンクリート工業組合連合会 中央技術研究所

*3 全国生コンクリート工業組合連合会 技術部 工学博士 (正会員)

ト(SDS)に示される GHS (Globally Harmonized System) に示される分類^{1,2)}に基づき評価した。

これらのうち、比較的、健康面や環境に与える影響が少ないと思われるものは、ポリタングステン酸ナトリウム (SPT) と LST 重液である。両者の特徴と相違点は表-2 に示すように、物質の状態が固体又は液体であること、飽和溶液密度、低温時の結晶化の有無などである。これらのうち、溶液の結晶化については取扱いの容易さの観点からできる限り生じない方がよい。また、入手のしやすさや価格面も考慮すると、ポリタングステン酸ナトリウムが最も適していると考えられる。

そこで、本実験ではポリタングステン酸ナトリウム溶液を JIS A 1141 に規定される塩化亜鉛溶液の代替品として用いることの適否を検討した。

3. 実験概要

3.1 検討項目

(1) ポリタングステン酸ナトリウム溶液の適用性

細骨材 1 種類 (陸砂)、粗骨材 2 種類 (陸砂利) の骨材を対象に、JIS A 1141 に従い塩化亜鉛溶液を用いた場合の試験結果とポリタングステン酸ナトリウムを試験溶液として用いた場合の試験結果を比較し、ポリタングステン酸ナトリウム溶液の適用性を調査した。

(2) 試験溶液の使用時の温度範囲

JIS A 1141 では、塩化亜鉛溶液の温度範囲を 21~27℃ に規定している。そこで、ポリタングステン酸ナトリウム溶液についても同様の温度範囲で、所定の密度が確保できるかを確認した。実験では、溶液の温度を 15~30℃ に変化させ、それぞれの密度が JIS A 1141 に示される $1.95 \pm 0.02 \text{g/cm}^3$ の範囲にあるかを調査した。

(3) 試験溶液の密度の経時変化

JIS A 1141 で用いる塩化亜鉛溶液は、試験後保管して繰返し使用される。そこで、ポリタングステン酸ナトリウム溶液の密度の経時的な変化を調査した。

実験では、溶液作製の直後、1, 3, 5, 7, 14, 21, 28 日後に溶液の密度を測定し、同様の条件で保管した塩化亜鉛溶液の密度と比較した。

また、試験溶液を繰返し使用した場合の密度の変化も併せて調査した。

(4) 試験溶液の粘性

溶液の粘度が高い場合、骨材と溶液を分離しにくくなり、作業効率の低下や試験結果へ影響を及ぼすことが危惧される。そのため、ポリタングステン酸ナトリウム溶液の粘度を塩化亜鉛溶液と比較した。実験では、溶液の温度を 15~30℃ に変化させ、JIS A 1141 に規定されている温度範囲 21~27 度の範囲で溶液の粘度が大きく変化しないことを確認した。

表-2 SPT と LST 重液との比較

項 目	SPT	LST 重液	塩化亜鉛
物質の状態	固体	液体	固体
再使用	可能	可能	可能
耐熱性	<95℃	<100℃	—
溶解性>20℃	良	良	良
溶解性<15℃	良	結晶化	良
結晶化点	<0℃	16~18℃	<0℃
飽和溶液密度	3.1g/cm ³	2.85g/cm ³	約 2.1g/cm ³
入手の容易さ	易←	塩化亜鉛>SPT>LST 重液	→難
価格	高←	LST 重液>SPT>塩化亜鉛	→低



写真-1 SPT 及び塩化亜鉛の外観

表-3 骨材の主要な物性

種類	表乾密度 (g/cm ³)	吸水率 (%)	微粒分量 (%)	粗粒率
細骨材 (陸砂)	2.59	2.88	1.4	2.95
粗骨材 A (陸砂利)	2.56	3.32	0.3	7.06
粗骨材 B (陸砂利)	2.52	3.12	0.4	6.94



写真-2 骨材の外観

(5) 1 試験における溶液の減少量

JIS A 1141 において骨材に付着した塩化亜鉛溶液は、すべて回収することができず、試験の都度、溶液が減少するため、減少した分の溶液を適宜補充することになる。そこで、ポリタングステン酸ナトリウム溶液の減少量を調査し、塩化亜鉛溶液と比較した。

3.2 使用材料

(1) ポリタングステン酸ナトリウム

実験には、写真-1 に示す固体（粉状）のポリタングステン酸ナトリウムを用いた。ポリタングステン酸ナトリウムは、水を溶媒とする可溶性の無機化合物で、化学的に安定した不揮発性の物質である。これを溶解した溶

液の密度は、水の稀釈あるいは蒸発で $1.0 \sim 3.1 \text{ g/cm}^3$ の間で繰返し調整が可能である。なお、溶液の粘度は密度の上昇にともなって大きくなる性質を有している。

(2) 骨材

実験には、貝殻ではなく風化岩や軽石などの密度 1.95 g/cm^3 の液体に浮く粒子が含まれる細骨材 1 種類（陸砂）、粗骨材 2 種類（陸砂利）を用いた。これら骨材の主要な物性を表-3 に示す。また、細骨材及び粗骨材の外観を写真-2 に示す。

3.3 試験方法

(1) 溶液の作製

試験溶液は、図-1 を参照して、ポリタングステン酸ナトリウムの質量濃度と密度との関係から溶液の密度が 1.95 g/cm^3 （質量濃度 60%）となる量のポリタングステン酸ナトリウムをイオン交換水に溶解させて作製した。また、塩化亜鉛溶液は JIS A 1141 に従って作製した。なお、それぞれの溶液の密度は、密度浮きひょう（目盛範囲 $1.920 \sim 2.000 \text{ g/cm}^3$ ，最小目盛 0.001 g/cm^3 ）で確認した。

作製した溶液の外観は写真-3 のように、塩化亜鉛溶液が無色透明であるのに対して、本実験で用いた SPT 溶液は若干黄色みがかっていたが、軽い粒子の選別に支障を来すほどの濃さではない。

(2) 密度 1.95 g/cm^3 の液体に浮く粒子の試験

密度 1.95 g/cm^3 の液体に浮く粒子の試験は、JIS A 1141 に従い、細骨材については公称目開き $600 \mu\text{m}$ の金属ふるいに留まる試料 150g，粗骨材については 2.36 mm のふるいに留まる試料 2,500g を $105 \pm 5^\circ\text{C}$ で一定質量となるまで乾燥させ試験に供した。

また、試験時の溶液温度は「4.2 試験溶液の使用時の温度範囲」に関する実験を除いて、JIS A 1141 に規定されている $21 \sim 27^\circ\text{C}$ の中心である 24°C とした。

4. 実験結果

4.1 ポリタングステン酸ナトリウム溶液の適用性

試験溶液のみをポリタングステン酸ナトリウム溶液に置き換え、JIS A 1141 に従って行った密度 1.95 g/cm^3 の液体に浮く粒子の試験結果と塩化亜鉛溶液を用いた場合の結果とを比較し表-4 に示す。なお、試験に供する試料は、同一ロットの骨材から試料分取器を用いて溶液毎に 2 つずつ採取した。表-4 において、ポリタングステン酸ナトリウム溶液による試験結果は、細骨材、粗骨材ともに塩化亜鉛溶液を用いた場合との差が 0.03%以下であった。また、2 回の試験結果のバラツキも試験溶液の相違による影響は認められないことから、JIS A 1141 に用いる試験溶液の代替としてポリタングステン酸ナトリウム溶液を用いても問題ないと思われる。

写真-4 及び写真-5 はそれぞれの溶液を用いた試験

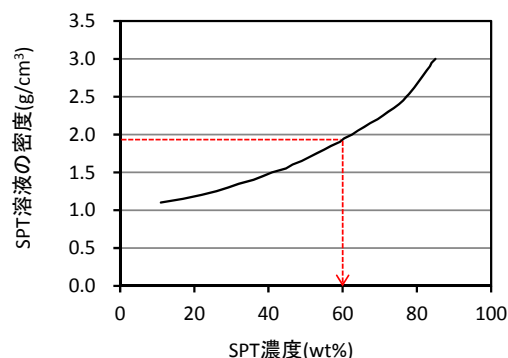


図-1 SPT 溶液の質量濃度と密度との関係

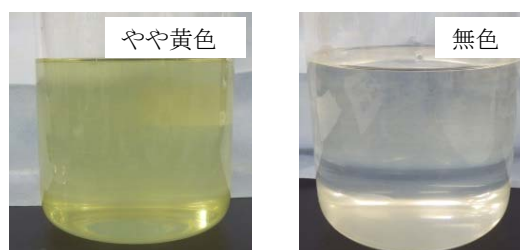


写真-3 作製した溶液の外観

表-4 溶液の相違が試験結果に及ぼす影響

骨材の 種類	溶液の 種類	No.	軽い粒子の質量分率 (%)		
			実測	平均	差
細骨材	SPT	1	0.45	0.43	+0.03
		2	0.41		
	塩化亜鉛	1	0.39	0.40	
		2	0.41		
粗骨材 A	SPT	1	0.76	0.71	-0.02
		2	0.66		
	塩化亜鉛	1	0.68	0.73	
		2	0.78		
粗骨材 B	SPT	1	0.83	0.83	-0.01
		2	0.83		
	塩化亜鉛	1	0.83	0.84	
		2	0.84		

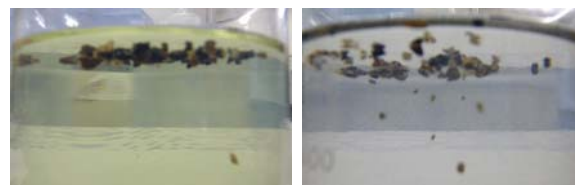


写真-4 細骨材の試験状況

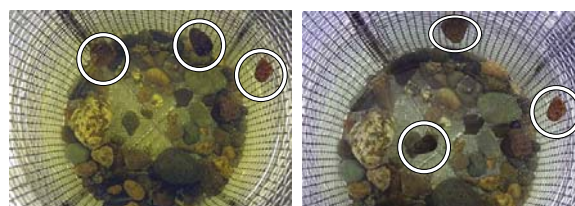


写真-5 粗骨材の試験状況

状況を示したもので、溶液の違いによる粒子の浮遊状態に違いは認められない。また、写真－6 及び写真－7 は試験終了後の試料の状態を示したもので、ポリタングステン酸ナトリウム溶液を用いた場合においても、試料への付着残留物や試料自体の変質は認められなかった。

なお、JIS A 1141 に規定される「試料が溶液と十分に接触させるために行うかくはん」や「浮遊粒子をこし網ですくい取る」などの操作全般においても、ポリタングステン酸ナトリウム溶液を用いることの不適切さは感じられなかった。

4.2 試験溶液の使用時の温度範囲

溶液の温度が 24℃において密度が 1.95g/cm³ になるように調整した塩化亜鉛溶液とポリタングステン酸ナトリウム溶液を用意し、それぞれの温度を 15, 18, 21, 25, 27, 30℃に変化させて密度を測定した。

試験結果は表－5 に示すように、温度 15～30℃の範囲では両溶液ともに密度の変化は認められず、いずれも JIS A 1141 に示される密度 1.95±0.02g/cm³ の範囲内であった。したがって、試験時のポリタングステン酸ナトリウム溶液の温度を JIS A 1141 の規定である 21～27℃の範囲で管理すれば、塩化亜鉛溶液を用いた場合と同等の試験結果が得られる。

4.3 試験溶液の密度の経時変化

(1) 保存中における密度の変化

ポリタングステン酸ナトリウム溶液の密度を作製直後、静置 1, 3, 5, 7, 14, 21, 28 日後に測定し、同様に保管した塩化亜鉛溶液の値と比較した。溶液は温度 24℃の室内において、容器に蓋をかぶせた状態で保存した。

試験結果は表－6 に示すように、保存期間 2 週までポリタングステン酸ナトリウム溶液と塩化亜鉛溶液の両者に密度の変化は全く認められなかった。なお、経過日数 21 日以降に若干密度が大きくなる傾向を示したが、その変化量は 0.002g/cm³ 程度であり、いずれも JIS A 1141 に示される密度 1.95±0.02g/cm³ の範囲内であった。

(2) 繰返し使用による密度の変化

ポリタングステン酸ナトリウム溶液及び塩化亜鉛溶液を繰返し使用した場合の密度変化を調査した。

なお、密度の測定は試料作製直後、1 試験終了後、2 試験終了後の計 3 回行った。

調査結果は表－7 に示すようであって、ポリタングステン酸ナトリウム溶液の密度は、塩化亜鉛溶液と同様に繰返し 2 回使用した後と作製直後とで明確な差異は認められなかった。

4.4 試験溶液の粘性

ポリタングステン酸ナトリウム溶液及び塩化亜鉛溶液の温度を 15, 18, 21, 25, 27, 30℃に変化させ、それぞれの粘度を B 形粘度計により測定した。



SPT 溶液使用 塩化亜鉛溶液使用
写真－6 試験終了後の細骨材



SPT 溶液使用 塩化亜鉛溶液使用
写真－7 試験終了後の粗骨材

表－5 溶液の密度に対する温度の影響

溶液の温度	溶液の密度 (g/cm ³)		
	SPT	塩化亜鉛	差
15℃	1.950	1.950	0.000
18℃	1.950	1.950	0.000
21℃	1.950	1.950	0.000
25℃	1.950	1.950	0.000
27℃	1.950	1.950	0.000
30℃	1.950	1.950	0.000

表－6 保存時の溶液の密度変化

経過日数	溶液の密度 (g/cm ³)		
	SPT	塩化亜鉛	差
作製直後	1.950	1.950	0.000
1 日後	1.950	1.950	0.000
3 日後	1.950	1.950	0.000
5 日後	1.950	1.950	0.000
7 日後	1.950	1.950	0.000
14 日後	1.950	1.950	0.000
21 日後	1.950	1.952	-0.002
28 日後	1.952	1.952	0.000

表－7 繰返し使用による溶液の密度変化

骨材の種類	溶液の種類	溶液の密度 (g/cm ³)			
		使用前	1 試験終了後	2 試験終了後	範囲
細骨材	SPT	1.950	1.950	1.950	0.000
	塩化亜鉛	1.950	1.950	1.948	0.002
粗骨材 A	SPT	1.950	1.949	1.949	0.001
	塩化亜鉛	1.950	1.950	1.949	0.001
粗骨材 B	SPT	1.950	1.950	1.950	0.000
	塩化亜鉛	1.950	1.950	1.950	0.000

測定結果は図-2 に示すようであり、塩化亜鉛溶液の粘度は温度 15℃で 43mPa・s、温度 25℃で 34mPa・s、温度 30℃で 33mPa・s となっており、温度の上昇にともなって粘度が小さくなる傾向を示した。これに対して、ポリタングステン酸ナトリウム溶液の粘度は全体として 6.5～8mPa・s と塩化亜鉛溶液の 1/5 程度の値であった。また、温度と粘度の関係については、わずかではあるが溶液の温度の上昇にともない粘度が低下する傾向を示した。

以上より、JIS A 1141 に規定されている温度 21～27℃の範囲であれば、ポリタングステン酸ナトリウム溶液の粘度の変化が試験結果に与える影響はないと考えられる。

4.5 1 回の試験における溶液の減少量

ポリタングステン酸ナトリウム溶液と塩化亜鉛溶液の試験 1 回で減少する溶液の量を表-8 に示す。表-8 において、細骨材を試験した場合のポリタングステン酸ナトリウム溶液の減少量は 100mL で、塩化亜鉛溶液の減少量と同等であった。これに対して、粗骨材を試験した場合の減少量は、粗骨材 A、粗骨材 B ともにポリタングステン酸ナトリウム溶液の方が少なかった。これは、ポリタングステン酸ナトリウム溶液の粘度が塩化亜鉛溶液よりも小さいためと思われる。

5. まとめ

塩化亜鉛溶液の代替品を用いて JIS A 1141 と同等の試験結果が得られる試験方法について検討を行った。

本実験により得られた成果を要約し、以下に示す。

- (1) 密度 1.95g/cm³ に調整可能で人体及び環境への影響が小さい薬品として、溶液の取り扱いやすさ、入手のしやすさを含めて選定すると、ポリタングステン酸ナトリウムが最も適していると考えられる。
- (2) ポリタングステン酸ナトリウム溶液を用いた密度 1.95g/cm³ の液体に浮く粒子の試験結果と JIS A 1141 に従って塩化亜鉛溶液を用いて行った試験の結果に差異は認められなかった。
- (3) ポリタングステン酸ナトリウム溶液の密度は、温度 15～30℃において JIS A 1141 に示される密度 1.95±0.02g/cm³ の範囲内であった。また、保管時の経時的な密度の変化や繰返し使用にともなう密度の変化は、塩化亜鉛溶液と同様にほとんど生じない。
- (4) 密度を 1.95g/cm³ に調整したポリタングステン酸ナトリウム溶液の粘度は、塩化亜鉛溶液の 1/5 程度であった。また、溶液の温度上昇にともなわずかに粘度が低下する傾向を示した。
- (5) 骨材に付着し回収できない溶液の量は、試料が細骨材の場合、ポリタングステン酸ナトリウム溶液と塩化亜鉛溶液とで同等であった。粗骨材を試験した場合の減少量は、2 種類の粗骨材ともにポリタングス

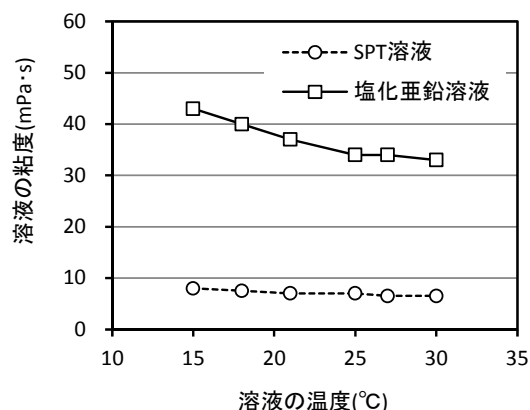


図-2 溶液の温度と粘度との関係

表-8 1 回の試験における溶液の減少量

骨材の 種類	溶液の 種類	No.	溶液の減少量（mL）		
			実測	平均	差
細骨材	SPT	1	100	100	0
		2	100		
	塩化亜鉛	1	100	100	
		2	100		
粗骨材 A	SPT	1	95	97.5	-7.5
		2	100		
	塩化亜鉛	1	110	105	
		2	100		
粗骨材 B	SPT	1	100	95	-5
		2	90		
	塩化亜鉛	1	110	100	
		2	90		

テン酸ナトリウム溶液の方が少なかった。

参考文献

- 1) 経済産業省：事業者向け GHS 分類ガイダンス(平成 25 年度改訂版)，2013.7
- 2) 経済産業省，厚生労働省：一GHS 対応一 化管法・安衛法におけるラベル表示・SDS 提供制度，2012.10
- 3) 工業技術院地質調査所：鉱物の単体分離，地質ニュース，No.68，pp.14-18，1960.4
- 4) 壇原 徹 ほか：無害な重液 SPT(ポリタングステン酸ナトリウム)とその利用，地質ニュース，No.455，pp.31-36，1992.7
- 5) 中村 威：最新選鉱技術事情(6)ー世界に通用する日本の選鉱技術者育成ー，金属資源レポート，pp.33-48，2013.3
- 6) 本間洋美，進藤晴夫：火山灰土壌中の炭化物の分離に及ぼす 3 種類の重液の比較，日本土壤肥料科学雑誌，Vol.67，No.6，pp.686-691，1996.12
- 7) 長谷部徳子：重液 LST の試用，フィッション・トラック ニュースレター，第 12 号，pp.43-44，1999

