

地球化学の話

⑬

同位体地質学〔9〕

とくにU・Th・PbおよびRb・Srについて

倉 沢 一

鉛とウラン・トリウム・の抽出と測定

(1) 鉛の抽出と測定上の問題点

鉛同位体比測定のためには 試料中の鉛の抽出法 測定時の鉛の chemical form あるいは質量分析計についての問題点がある。

岩石 鉱物中の鉛同位体組成の研究は ニーヤ(Nier)によって 1938年頃から本格的にはじめられた。その方法は 方鉛鉱(galena)を硝酸あるいは塩酸で分解しヨウ化ナトリウム溶液と反応させてヨウ化鉛とした。これを 質量分析計のイオン化室近くの炉の中で加熱しその蒸気をイオン化室に導入し 電子衝撃によってPb⁺イオンとした。この方法でえられた結果は ホルムス(Holmes)やハウタマンズ(Houtermans)による地球の年令の計算の基となった。この方法は 不安定なヨウ化鉛化合物であるため 連続分析には適しなかった。1950年代に入り コーリンズ(Collins)らは 一度ヨウ化鉛にした試料に Grignard 試薬を反応させて 4-メチル鉛とした。これは 前者にくらべて 蒸気圧が高く また安定な化合物であるが 発生するイオンが数種類もあり それぞれちがった質量数の領域があり さらに炭素同位体組成の影響がある。

これらの方法は 測定に必要とする鉛が数 mg 以上であるため 岩石や鉱物中の鉛(ppmオーダー)に対しては困難な方法である。

それを解決したのが 固体試料による方法である。パタソンらやティルトン(Tilton)らは 隕石や花コウ岩中の鉱物の微量の鉛を分離し測定した。この方法は次のようなものである。フッ酸と過塩素酸で分解した試料中の鉛は クエン酸アンモニウムや青酸カリウムによって 他のイオンを水溶液中に残し pH9 でジフェニルチオカルバジン・クロロホルム溶液で分離される。さらに過塩素酸で処理し ついで硝酸 ホウ砂を加えて水溶液の形で タングステン・フィラメントに塗付する。イオン化が選択的に生ずるので 質量スペクトルが非常にきれいであるという点で このすぐれた固体試料の表面電離法(surface ionization method)が盛んになった。つまり 気体試料にみられるような「memory」の影響

がないこと 鉛の量が少なくすむことの利点である。しかし イオン電流が小さく 普通 二次電子増倍管を使わなければならないこと イオン強度が時間と共に変化することなどの欠点がある。

その後 1957年頃から ティルトンら(Tilton & Nickolaysen)や チャウら(Chow & Mc Kinney)によって この方法が改良された。これが 硫化鉛法である。試料の分解 分離の最終段階で 硝酸鉛の水溶液中に硫化水素ガスを吹きこんで 硫化鉛の沈殿をうる方法で 最も広く用いられている操作である。この方法は イオン強度が大きく 炭化水素のバックグラウンドがないのですぐれている。微量の鉛を抽出する方法として 酸で分解した試料にアンモニアガスを加えて 鉛を他のイオンと共に水酸化物として沈殿させ これを塩酸で溶解してからイオン交換樹脂を使って他のイオンから分離することが キャタンザロら(Catanzaro & Gast)によって行なわれた。これは さらにジフェニルチオカルバジンで精製される。その他気体試料の方法としては 硝酸の濃度と温度による硝酸塩の溶解度の差を利用した 繰り返し方法で 硝酸鉛の純粋なものがえられるという技術も開発されている。しかし この方法は鉛が主成分であるものに限られる。

つまり 方鉛鉱のような鉛が主成分であるものでは 4-メチル鉛法やヨウ化鉛法が また微量のものについてはイオン交換・ジフェニルチオカルバジン・硫化鉛法で分離し 分析する方法が行なわれている。

さらに 微量の鉛を抽出する方法で蒸発法が開発された(Masuda 1962)。これは 真空中で溶融し 化学的分解処理からくる汚染の防止と 操作の単純化 スピードアップに非常にすぐれた方法である。さらに 硝酸バリウムによって 鉛をバリウムと共に沈殿させ 試料中の鉛の90%以上を回収することも開発されている(Tatsumoto 1966)。微量な鉛の抽出については 高い回収率と 少ない汚染の実現のための努力が必要である。

(2) 鉛 ウラン・トリウムの抽出法

鉛の抽出に入る前の段階で 岩石や鉱物の粉碎作業か

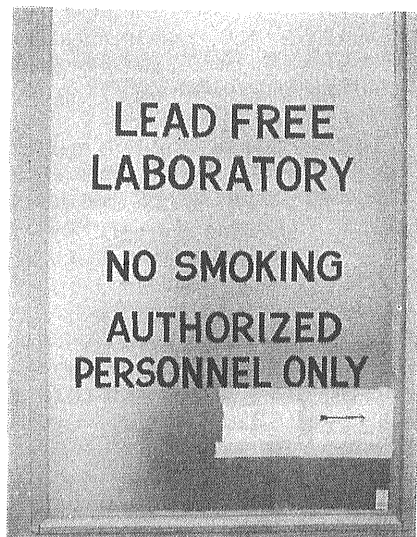
ら細心の注意を要する。ストロンチウムやウラニウムなどにくらべて鉛は いわばあらゆるところから混入してくる。したがって 試料の寸断 鉱物分離はもとより 試料の粉碎の前の洗浄を十分に行なう。

花コウ岩を構成する鉱物の結晶の間にある U Th Pb は非常に不安定な形で 岩石粉末を 6N HCl で洗うと U34% Th 42% Pb 40%が溶出するといわれる。

ドウ (Doe 1962) によると 長石中の Pb を分析する前に30分 6N の温 HCl さらに30分 6N 温 HNO₃ に浸して洗浄した上で Pb を測定すると 正常な値がえられるという。酸の中に溶出したUや Pb は結晶格子の外にあったものとされている。また 花コウ岩中の

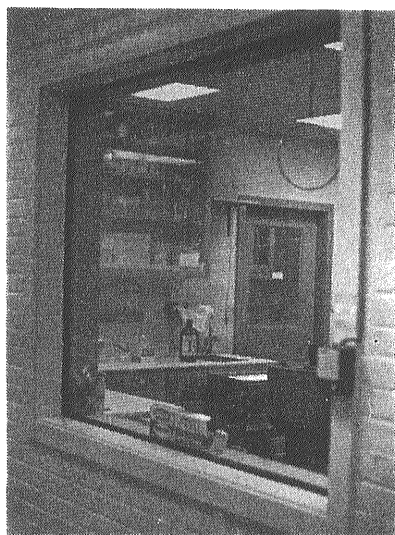
ジルコンは 溶出しやすい common Pb (放射性起源でないPb) が多く 3N HCl に浸すとジルコン中の Pb の半分が溶出された報告もある (Faul ら 1963)。こうした ジルコンやモナズ石の鉱物はもちろん 岩石試料などは 熱 6N HCl で10分間ほど洗うことが望ましい。最後に 蒸留水で 超音波洗滌機を用いて洗浄する。

Pb U Th の抽出方法はさまざまであるが 以下 合衆国地質調査所の同位体地質学部で行なわれている方法を写真を入れて紹介しながら記す。この操作過程には スパイクの添加 試薬類の精製など重要なことがあるが 後に説明する。Pb 同位体組成測定のための化学的処理は 次の説明からスパイクを除けばよい。

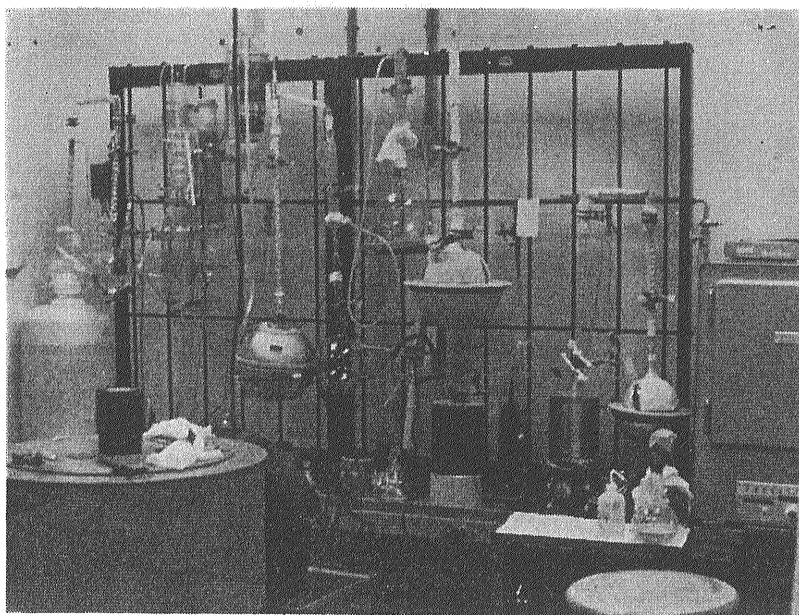


第1図 Pb-free 実験室入口の表示 このぐらいの注意が必要

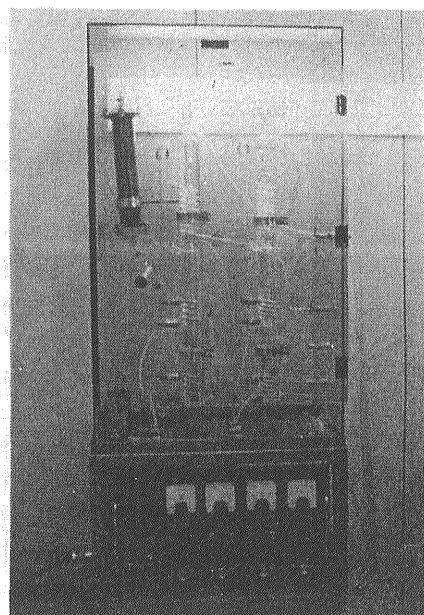
~ . ~



第2図 Pb 抽出実験室は危険な作業があるので 室内が見えるようにしておくことよい



第3図 試薬類の精製装置 (4組) 右から硝備 クロロホルム 予催 蒸留水製造 (カラムを入れて4段) の装置



第4図 4段式蒸留水製造装置 (地質調査所地球化学課)

A) 試料分解 (化学的方法) 試料 1 gm として

- ① Pb-free 室中で粉砕した試料を 100ml のテフロン皿 (Teflon dish) に秤量する
試料量は Pb の少ない塩基性岩 たとえばソレイライトのようなものでは多く (2 gm) とり 一般の岩石では 1 gm でよい ただし 特殊な鉱物には注意する
- ② 試料が湿る程度に水を加え ついで 2 ml HClO_4 を加える
- ③ 5 ml テフロンビーカー中に 混合スパイク溶液 (combined spike solution) を 2 ml 秤量する
これは 自動天秤上で行なう 正確な重量を測定するために ピペットから落した後の 時間的変化 (減量) を求める必要がある また もし 試料中に 1ppm 以上の U が含まれている場合は スパイクは 1 ml で十分である スパイクについては後述
- ④ 秤量したスパイク溶液を 7N HNO_3 で試料のテフロン皿に移す Pb 同位体組成測定のためのためには スパイクの必要はない
- ⑤ 10 ml HF を加え テフロン棒 (rod) でよくかきまぜる テフロンふた (lid) でふたをし ホットプレート上で (200 °F) 乾固近くまで放置 温度を上げる前に数分間待つこと
- ⑥ 蒸留水で ふたや皿のまわりの試料を皿底に洗い下す もし 試料が未分解であったら 5 ml HF を加え 必要ならば 1 ml HClO_4 をさらに加えて繰り返す
- ⑦ もう一度およそ 5 ml の H_2O (蒸留水) で洗いおとし ふたをしたまま乾固 さらに温度を上げて HClO_4 を追い出す
- ⑧ 15~20 ml conc. HNO_3 を加え 蒸発乾固 およそ 450 °F まで温度を上げて HClO_4 を完全に追い出す

以上の操作は すべてドラフトフード内で行なう。窒素ガス流中で これらの操作を行なうことが望ましい。これらの分解法は スパイクを加えて Pb U Th の同位体希釈法による定量を目的としている。したがって Pb をある一定量 たとえば 10 μg 必要とするときは 同位体希釈法で定量された Pb 含有量から 試料の必要量を計算して 最終的に 10 μg のオーダーにもっていけばよい。つまり 必要な試料量を 上記の方法で分解する。ただ 試料量が多くなると 分解が困難である。そのためには 蒸発法を用いるとよい (後述)。Pb の化学的抽出操作には 空気浄化装置をつけた Pb-free 室が必要である。また 器具類の洗滌などに用いる H_2O は 少なくとも 4 回蒸留したものをを用いるべきである。禁煙はもちろんのこと あらゆるところから Pb が混入してくるので 気を許してはならない。Pb の場合

ブランクを同一操作で行ない かならずチェックする。

B) バリウム共沈法による Pb の分離と PbS 沈殿法

- ① 50 ml conc. HNO_3 を分解した試料の入っているテフロン皿に加える
- ② よくかくはんして 10 分間ほど温める
- ③ 少なくとも 1 時間放置し 冷却
- ④ 50 ml 遠心分離管 (centrifuge tube) に移し 遠心分離を約 5 分間行なう テフロン皿は ⑥ のためにそのままにしておく
- ⑤ 上澄み液を 100 ml ビーカーにとる
- ⑥ 分離管に残った沈殿物を H_2O で ④ のテフロン皿に洗い落とす この分離管は ④ のために乾かして保存する 遠心分離管は テフロン製の方が操作が楽である
- ⑦ ⑤ のビーカーに 2 ml 飽和 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 溶液を壁をつたわらせて加えながら よくかくはんする 沈殿がすべて沈むまで放置する Pb に対するバリウム共沈の効率のテストによると バリウム溶液の量は 4 ml を越えてはならない さもないと Pb の回収率が減少する
- ⑧ ⑥ の分離管に HNO_3 溶液を Ba 沈殿物と共に移し 約 5 分間遠心分離 沈殿物の一部はビーカーに残っている 上澄み液の最後の一滴まで ⑥ のテフロン皿に移し よく混合する。この部分は乾固近くまで行ない C の ① へ Ba 沈殿物は ⑨ へ
- ⑨ 100 ml ビーカーに残っている Ba 沈殿物と 分離管のそれ (Ba 沈殿物のすべて) を水で 分液漏斗 (separatory funnel) に移す。分液漏斗には あらかじめ 4 ml の 25% $\text{NH}_4\text{-citrate}$ 溶液を入れておくことよい 遠心分離管は C の ① のために保存しておく
- ⑩ NH_4OH (およそ 1 ml) で pH 8.5~9 に調整 5 ml の 2% KCN 溶液を加える
- ⑪ ジチゾン (Dithizone)— CHCl_3 で Pb を抽出 (ジチゾンは 6~8 ml) ジチゾン層 (purplish pink layer) を乾燥させた 20~30 ml ビーカーにとる ジチゾン層以外の上層を混入させないこと 分液漏斗中に さらに ジチゾン— CHCl_3 を 2 ml 加えて さらに 2 回繰り返すとよい
- ⑫ ステップ B の ⑨ から使ってきた 分液漏斗を H_2O で洗浄した後 この漏斗に ⑩ の抽出物をもどす これに 1:100 HNO_3 溶液 5 ml を加え もどす この 5 ml HNO_3 溶液 (Pb が含まれている) に 5 ml CHCl_3 を加えよくシェイクする CHCl_3 層を流しすてる これらを合計 3 回程度行ない HNO_3 溶液層を 10 ml ビーカーにとる
- ⑬ このビーカーに Pb が回収されている 蒸発は 蒸発タンク内で 下の口から N_2 ガスを通じながら行なう ホットプレートは 最初は 150W からはじめ 乾固してから 400

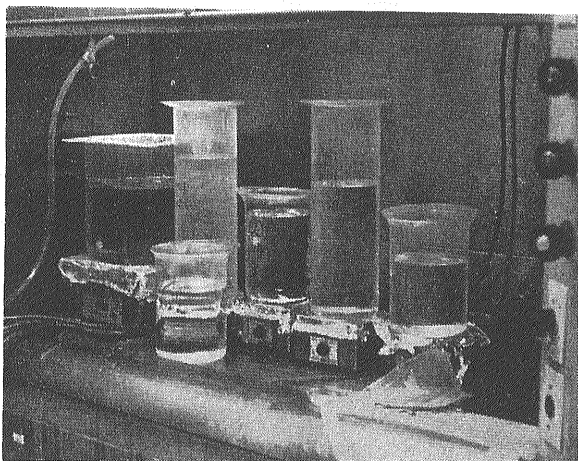
W 程度に温度をあげる こうして終了した状態で しばらくおくことはできる

- ⑭ 10ml ビーカー中に 1ml の 2% NH_4NO_3 を加え (syringe-pipette を用いるとよい) ビーカーの底 壁面を洗うようにした後 ピペットで 2ml 遠心分離管に入れる (2回). 同一のピペットで H_2S ガスを通じ PbS の沈殿 (黒色) をつくる. これを遠心分離管にかける. PbS を指ではじきながら 管の底に集める. このときピペットの先で管の壁に付着している微細な PbS 粒子をかき落とすといふ. そして再度遠心分離する. 上澄み部

分をすて さらに 2% NH_4NO_3 を加え H_2S gas と遠心分離 沈殿を 2~3 回くりかえす.

これらの作業に用いるマイクロピペットは 11~12cm 程度にガラス管を切り 中央部をガス焔で引き伸して作成する ガラス管の洗浄を忘れないこと

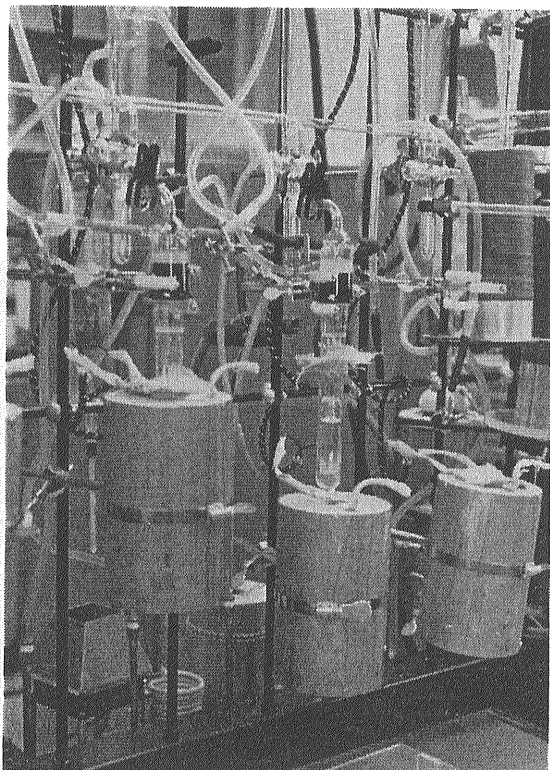
フィラメントへの塗付は syringe-pipette で PbS 沈殿物を吸いあげ loading し ゆっくり電流を流す. 急激な加熱は 塗付物の飛散となるので注意を要する.



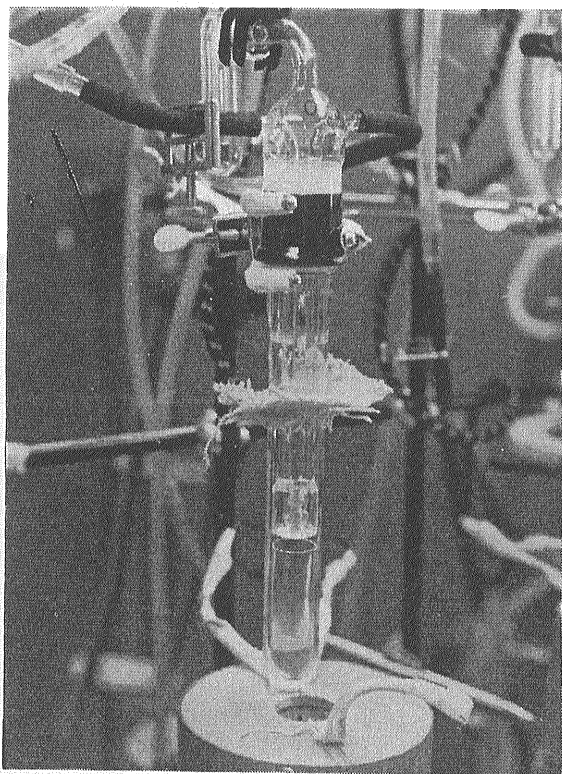
第5図 ガラス器具洗浄のための濃硝酸のビーカー Pb 抽出量の多少によって使い分ける



第6図 Pb 抽出のための試薬入り器具 嚴重にカバーする. 上段は洗浄済みの容器類



第7図 蒸発法 (Pyrochemical extraction) による Pb の抽出装置 左側が設置終了の状態 (U.S.G.S. の立体研究室)



第8図 Pb 抽出装置の一组を示す 中の石英ルツボ中に試料 その上はコールド・フィンガー

塗付を終ったフィラメントは 地質ニュース No. 171 p. 46の第14図のように カバーしておけば しばらく保存できる。 Re-フィラメント (切断面 0.001×0.030 inch) の場合で 1 amp 流し ついで 1.5 amp にするとよい。

C) U Th のイオン交換塔による分離法

- ① B⑧のステップのものに 10ml 7N HNO₃ と 30ml H₂O を加える 溶けない場合は少量の稀 HCl を加え 乾固 再度 7N HNO₃ を加えてくりかえす ついで B⑨で使用した分離管 (centrifuge tube) に移す アンモニアガスで Hydroxide 沈殿をつくる 遠心分離し上澄み液をすてる
沈殿物に 10ml の conc. HNO₃ を加え 続いて 15ml H₂O を加える 溶けた溶液を 5 分間遠心分離
- ② 上澄み液を 陰イオン交換塔に注ぐ 分離管に 10ml の 7N HNO₃ を加え 残留物とよく混合し 遠心分離し イオン交換塔に注ぐ 分離管を洗う必要はない 水洗液を含めて 液量は 60ml 以下とする イオン交換塔はそれぞれ独立に 樹脂を毎回つめかえて使用する ガラス塔の下部を細くし ガラスファイバーをつめて フィルターとする ファイバーは使いすてる 樹脂は AG 1-X 8 NO₃-form を 15ml 使用 樹脂 ガラスファイバー共にあらかじめ湿らせておくとよい (100~200 mesh φ 10 × 150mm)
- ③ 約 30ml の 7N HNO₃ でカラムを洗う (10ml づつで 3 回洗う)
- ④ 約 30ml の 0.5N HCl を交換塔に注ぐ (または 20ml の H₂O を注ぎ ついで 10ml の 6N HCl を加えてもよい) U Th の溶離液 (Elute) は 50ml ビーカーで受ける 溶離液をホット・プレート上で乾固 5ml の 7N HNO₃ を加えて 再乾固

⑤ このビーカーに 5 ml の 7N HNO₃ を加え 小さいイオン交換塔に注ぐ この交換塔は ②で用いたものより小さいもので 樹脂は同種であるが 3 ml 量でよい (100~200 mesh φ 5 × 130mm), 10ml の 7N HNO₃ でビーカーを洗い カラムに注ぐ

⑥ 10~15ml の 7N HNO₃ でカラムを洗い流す 15ml 以上の 7N HNO₃ を加えないこと

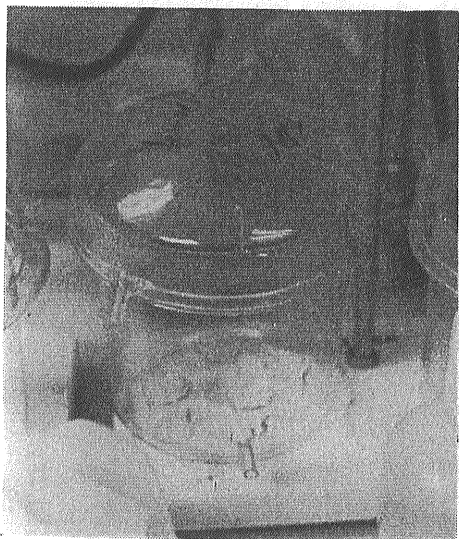
⑦ 10ml の 0.5N HCl を注ぎ 10ml テフロンビーカーに受ける 10ml の 0.5N HCl を注ぐ場合 2~3 回に分けて行なうとよい または 7 ml H₂O 3 ml の 6N HCl の順序で流してもよい

⑧ 250° F で 溶離液を乾固

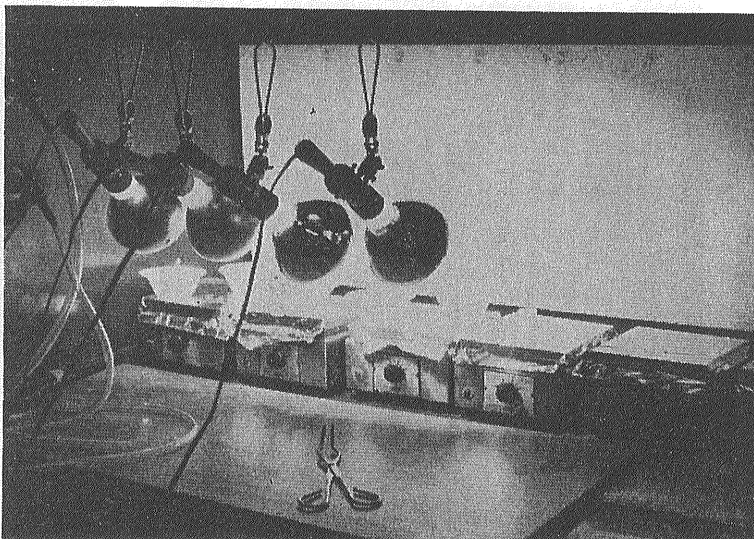
⑨ テフロンビーカーに 2~3 滴の HClO₄ と HNO₃ (HClO₄ : HNO₃ = 1 : 4) を加え 250° F 程度で乾固近くまで放置。 温度をあげて HClO₄ を追い出す 約 1 ml HNO₃ でビーカーの壁を洗い落す これを乾固 2 回繰り返すとよい 温度を 450° F に上げて HClO₄ を完全に追い出す

マイクロピペットで サンプルビーカーに 1~2 滴の 4% HNO₃ を滴下。 ドラフト・フードの中で フィラメント全面に塗付。 サンプル・ドライヤーで電流を流し 1~1.2-amp で乾かす。 十分注意しながら 1.5~2.0-amp にあげる (1 秒間程度)。 フィラメントは三重フィラメントがよい。

急激に電流をあげるのは危険。 しばしば 残留 HClO₄ がおもに樹脂成分の有機物と反応して 貴重な回収試料を飛散させてしまう。 Pb の測定のためのフィラメントは シングルとする。



第9図 Pb 抽出最後の段階で用いる蒸発タンク 下の口から窒素ガスを流す 10ml ビーカーが中に入っている



第10図 ドラフト内での試料分解 乾固 テフロン皿をのせるホット・プレートにアルミはくのカバーをする。

D) Pb の蒸発法による抽出

Pb 含有量の少ない試料からの Pb 抽出 (extraction) のためには 分解すべき試料量が多くなる。つまり測定条件の重要なものの一つとして 回収量 (測定のための Pb 量) を可能な限り一定にすることである。筆者は 回収量を 20µg あるいはそれ以上としている。

化学的分解法による場合 試薬を多量に必要とすること長時間の操作のためなどから どうしても Pb の混入 (contamination) がいちじるしくなる。たとえば 試料 A 中の Pb 含有量を 同位体希釈法で定量した結果 5 ppm とする。回収率を 80% とし 必要 Pb 量を 20µg と規定すれば 簡単な計算から 試料量は 5 gm とする。

5 gm の粉試料を化学的に分解するのは そう容易ではない。沈殿物 液量 水酸化物量などの関係からも同様である。したがって 蒸発法 (別の表現で pyrochemical extraction) は いろいろなケースから混入してくる Pb を除くことと 操作の容易さの点で 非常にすぐれた方法である。一つの真空系を作れば いくつかの試料を同時に扱うことができる。粉末試料 (9) と粉末石墨 (graphite 1) とを 石英製長形ルツボ中でよく混合し 10⁻³~10⁻⁵ mmHg の真空中で ~1150°C に電気炉 (furnace) をあげて コールド・フィンガにとらえる。ただし 温度上昇を急激に行なうと 試料中の水などの影響で puff するので 10~12 時間で 1150°C に達するようにする。また ピクライト玄武岩あるいは 超塩基性岩類など 試料を多量に必要とするものについては 電気炉では抽出は無理である。高周波炉などによって 一試料ごとに 注意しながら 操作しなければならない。真空中で 石墨製ルツボを用いて 数 10gm の岩石片を ~1,300°C あるいはそれ以上に加熱 溶融しなければならないので 神経と労力を要する。

使用される石墨は 粉末 ルツボ共々 純粋なものはもちろんであるが 使用のためには 高周波炉などで 不純物の焼出し 追いだしをしなければならない。炉に入る部分 ルツボ コールド・フィンガー等は 石英製がよい。抽出管の上部はとりはずしができるように タールなどで密封してある。これを外部から温めては はずし コールド・フィンガーに抽出された Pb は 遠心分離管 (たとえば 操作 B で使用するものと同じもの) 中の conc. HNO₃ に浸すことによって溶出する。このあとは 操作ステップ B⑦の Ba(NO₃)₂ 溶液を加える過程からはじめる。

第11図 スパイク作成とそれらの測定値表 1つの例として

Shelf Standard Solutions*						
Source	Pb Shelf			U Shelf	Th Shelf	
	GS & metal	Analytical Lab. UO ₂ (NO ₃) ₆ ·6H ₂ O		Lindsay Chem. Div. Th(NO ₃) ₄ ·4H ₂ O	Lot #VO 104	
isotopic composition (atm. ratio)	6/4	6/7	6/8	235/238 = 1/137.8	232 = 100%	
conc. shelf solution	S.G. = 1.0546** 390.96 µg/g 412.2 µg/ml ~400 ml in stock	S.G. = 1.1926 1083.8 µg/g 1292.5 µg/ml ~900 ml in stock		S.G. = 1.0336 951.4 µg/g 983.4 µg/ml ~400 ml in stock		
dilute shelf solution	S.G. = 1.0499 39.220 µg/g 41.177 µg/ml ~90 ml in stock	S.G. = 1.0277 12.543 µg/g 12.890 µg/ml ~900 ml in stock		S.G. = 1.0316 9.507 µg/g 9.808 µg/ml ~900 ml in stock		
The Combined Spike Solution of Pb ²⁰⁶ , U ²³⁵ , Th ²³² (1000 ml in stock)						
isotopic composition (atm. ratio)	6/4	6/7	6/8	235/238 = 1534	230/232 = 6.8990	
concentration	12.98 µg/g 13.55 µg/ml	3.983 µg/g 4.158 µg/ml		4.497 µg/g 4.695 µg/ml		
S.G.	1.0440					

* All of shelf and spike solutions are nitric acid solutions.
** Specific gravity is shown as 20°C calibrated value.
*** Concentration is shown as total Pb, U, and Th.

E) 試薬類の調製

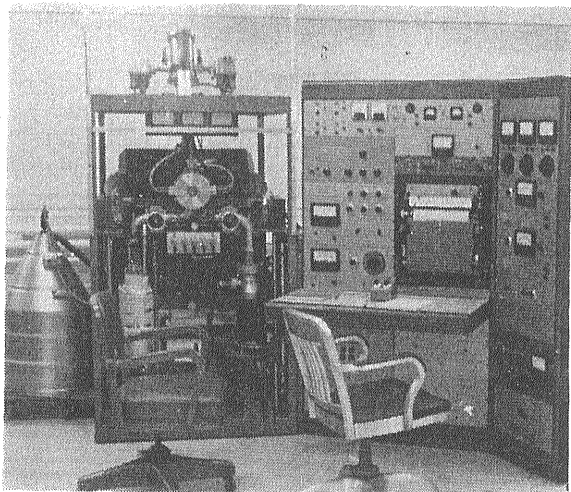
② 混合スパイク溶液

Pb²⁰⁶—U²³⁵—Th²³⁰ combined spike solution は それぞれ Pb-shelf (metal) U-shelf (UO₂(NO₃)₆·6H₂O) Th-shelf (Th(NO₃)₄·4H₂O) などのような source から作成する。それぞれの同位体組成を測定する。これらの shelf と spike は 硝酸溶液の形にしておく。それらの S.G. µg/gm µg/ml 溶液量を測定する。また それらを 1/10 に希釈し 第2の stock solution とする。Pb U Th の混合により Combined spike solution を調製する。その計算例を 第11図に示す。スパイク溶液は 期間をおくと 濃縮変化しているので 6ヵ月に1度は concentration と isotopic composition をチェックする必要がある。

① 試薬類

珪酸塩岩石や鉱物からの Pb の抽出 精製 (purification) のための 試薬類の調製法を次に示す。

蒸留水 (H₂O) は 多段式装置 (第4図) で 4回以上の蒸留によって精製する ガラス器具類の洗浄にも用いる



第12図 固体用質量分析計

フッ化水素酸 (HF) は テフロンびんを用いて 蒸留水中に HF ガスを注入することにより精製することが望ましい 50~60%wt がよい (Tilton ら 1955)

過塩素酸 (HClO₄) は Vycor 試薬が理想的 真空にひきながら 2回蒸留する

硝酸 (HNO₃) は 真空 (10mmHg) に引きながら 2回蒸留する (Tilton ら 1955)

クロロフォルム (CHCl₃) は 2回蒸留する

水酸化アンモニウム (NH₄OH) は NH₃ ガスを ポリエチレン (polyethylene) の逆流防止バルブ (strike back valve) を使用して 氷で冷却したポリエチレンびん中の蒸留水に注入してつくる 15%または25%の NH₄OH にする。

塩酸 (HCl) は 上の例と同様にして HCl ガスを蒸留水に注入してつくる 塩酸を蒸留して調製してもよい。 30% HCl とする。

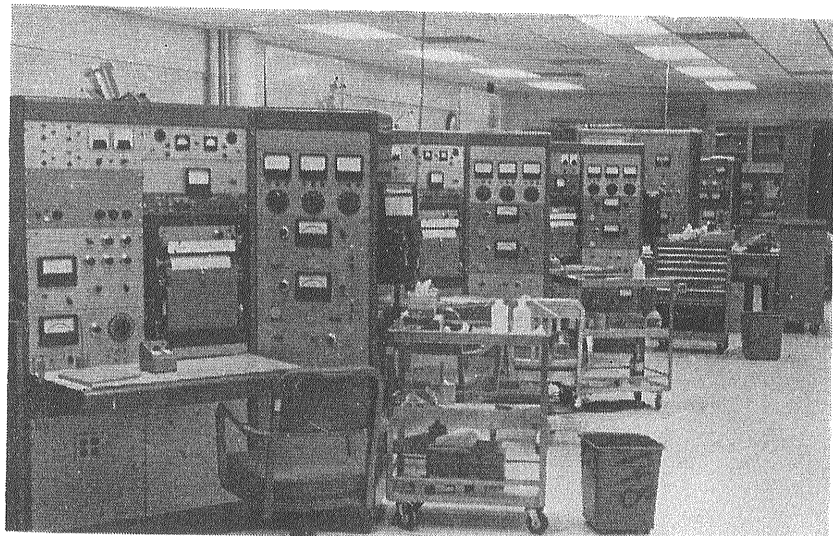
アンモニウム citrate (NH₄-citrate) は 結晶を最小限の熱水に溶かし 氷で冷却する操作を 2回行ない 再結晶させる これを sintered glass でろ過し 真空乾燥 この結晶を 4回蒸留水で 25~30% 溶液とする NH₃ ガスで pH9 にする クロロフォルム-ジチゾンで 2回抽出し ついでジチゾンのなくなるまで (6~7回) クロロフォルムで洗浄 精製する これを 2回行なうと より理想的である。

シアン化カリウム (KCN) は 蒸留水で10%溶液をつくる そして クロロフォルム-ジチゾンで 2回抽出し精製する。

ジチゾン (Dz, diphenylthiocarbazone) は 純粋なクロロフォルム 100ml 中に 1gm のジチゾンを溶解 1% NH₄OH の 50ml を 4回繰り返してよくかくはん 乾いたピーカー中で混合し NH₄OH 層を別の乾いたピーカーに移す これは 混入クロロフォルムをとりのぞくため 分液漏斗に移し酸性になるまで 6.5 N HCl を加える 20ml の純粋クロロフォルムを加えて よくかくはん これを 3回行なう 蒸留水で 2回洗い流す 50℃以下で 小さいピーカーでクロロフォルム層を蒸発乾固。

硝酸アンモニウム (NH₄NO₃) は 純粋な conc. HNO₃ の 500または 100ml を 2l テフロンピーカーに入れる。 氷で冷却しながら NH₃ ガスを注入し 塩基性にする。 これを HNO₃ で pH5 に調製 結晶化するまで アスピレーター (aspirator) を用いて 真空デシケーター (トラップ使用) で乾固 あるいは 26.25ml の conc. HNO₃ を 1l に希釈し pH5 (4.5~) になるまで NH₃ ガスを注入する これが 2% NH₄NO₃ である

塩酸 (1.4N) は conc. HCl を蒸留水で 比重 (S.G.) 1.025 になるように調製する



第13図
質量分析計の集中管理の一例 この右側に電気工事 改善用工作室がある

硝酸 (6.7N) は 1 l 蒸留水中に400ml の conc. HNO_3 を加えて調製する

㊦ ガラス器具類の洗浄

ガラス器具類の洗浄は 大型ビーカー (ホット・プレート上) 中の conc. HNO_3 に浸しておいて 4回蒸留水で十分洗滌する。 conc. HNO_3 (温～熱) は非常に危険であるので ゴム手袋 長柄ルツボばさみを使用する。ピペット類は アスピレーターなどで引きながら酸→蒸留水でよく洗う。乾燥も忘れないこと。洗浄し乾燥させた器具類は ポリエチレン箱などの容器に保存する。ピペットは 対象別に使用を区別する。

㊧ Pb や U Th の汚染

とくに Pb の微量なものについての抽出実験においては 空気からの汚染が重要な問題である。また ガラス器具類 試薬類から混入する問題も重要である。

まず 空気からの汚染に対しては

- 1) 蒸発乾固など あらゆる化学処理を 可能な限り窒素ガスを流しながら その環境下で行なう
- 2) 実験室内を少しばかり加圧状態にする

3) 蒸留水で 十分な洗滌を心がける

4) 抽出後の 最後の乾固は 必ず 蒸発タンクのようなものの中で 窒素ガスを通じながら行なう (第9図)。

5) 禁煙 実験衣の着換えなど 細心の注意をする

6) Pb-free 実験室の入口は 外部に直接通じない方がよい 空気浄化装置をつける

などの注意が必要である。

そのほかの一般的な問題としては 実験室内の ドラフト 流し 水道 塗料 器具類などに鉛が入っていないかどうか チェックすることが必要である。試薬類からの汚染は blank test で検討できる。その test (それぞれの分析操作ごとに必ず行なう) でえられた laboratory contamination は たとえば 筆者の例では 0.1 μg 以下であった。

Sr についての汚染は注意する必要があるが U や Th の汚染は 一般の状態では ほとんど問題にならない。

さて このようにして いよいよ質量分析計による測定に入る訳であるが それまでの抽出実験の重要さが理解されたことと思う。(つづく)

(筆者は 地球化学課)

地学と切手



高野 竜 神 国 定 公 園

堀 内 恵 彦

和歌山・奈良の両県境 護摩の壇山 (1,370m) を最高峰とし 紀伊山地の西部にある構造山地で その北部にある高野山は ふるくから信仰の対象として有名で 付近は自然林が保存されており 護摩の壇山から竜神温泉にかけての一部には 原生林もみられ ハイキングコース ドライブウェイとしてもみごとで それらの目的のために設けられた公園です。

公園地域は高野山を最北端とし県境に 陣が峰 水が峰 白口峰 護摩の壇山を経て 南方の竜神温泉まで 南北約30km 東西約10kmの地域で 総面積約 192.13km² が公園地域です。

高野山…紀伊山脈の一部 楊柳山 陣が峰 弁天が岳などに囲まれた 標高900mの山頂の平たん地を 高野山と呼び 東西5.5km 南北2.2kmの広さで ここに 弘法大師 (僧空海) の開いた 真言宗総本山の金剛峯寺の寺院や付属の建物と 人家 官公庁などの 山上の市街があります。周囲は森林保護

のために伐採が禁じられているので うす暗い靈場らしいふんいきをただよわせており 松・ひのき・まき・もみ・つが・松の六種は 高野六木と呼ばれ とくに保護されています。

高野山は 長い間女人禁制とされていましたが 明治以降はその禁がとられました。高野山の寺院は大小 123 寺といわれ 重要建造物は六か所ですが 重要文化財は80余もあるといわれ 寺院は 金剛峯寺を中心とする部分 金堂付近 千手院橋から一の橋まで それから奥の部分の四部分に大別されます。荒神岳は奥高野と呼ばれ 雲海の眺めで有名です。

護摩の壇山…公園地区の中央よりやや南よりにある この付近の最高峰で むかし平維盛が この山上で護摩をたき占つたといわれています。

竜神温泉…公園地区の最南端で 日高川の渓谷をさかのぼった山間で 護摩の壇山ハイキングコースの基地として最適で 最近ではドライブコースもあります。温泉は役の行者に発見され 弘法大師により開かれたといわれる アルカリ炭酸泉で 大師に関係した史跡や維新の志士 天誅組に関するものがあります。

この公園はレクリエーション用に設けられたもので 公園指定は 昭和42年3月22日。切手の発行は 昭和44年3月25日に 神志が峰から望む高野山風景と 護摩の壇山にしゃくなげを配した 15円2種が発行されました。

(筆者は元所員 現日本科学技術情報センター)