

無毒な重液 SPT(ポリタングステン酸ナトリウム)とその利用

檀原 徹¹⁾・岩野英樹¹⁾・糟谷正雄¹⁾・山下 透¹⁾・角井朝昭²⁾

1. はじめに

従来使用されてきた重液は一般に毒物や劇物に指定され、広く利用されているブromホルムなどは強い発ガン性物質でもある。重液による粒状物質の比重分離は基本的な分離技術の一つであり、その有効性については特に論じるまでもない。しかし使用される重液の危険性に対しては有効な打開策がないため、ともすれば見過ごされがちであり、特に大学や多くの機関でその基本的な取扱いの教育すら行われていない場合があると推測される。本報告は、河内(1988)の紹介記事に触発され、直ちに製造元のSOMETU®よりSPTを輸入し使用を試みた約3年間の試行錯誤の産物である。

最も気になる毒性に対してははまだ積極的に確認されていないが、SPTが非常に安定した不揮発性物質であることから、取扱いを誤らない限り作業面および環境への安全性という点では既存の重液(第1表参照)に優るものと我々は判断している。ただし安定した人工的の化学物質であるフロンやPCBが深刻な環境被害を与えていることを考慮すると手放して安心することは禁物であろう。その意味でSPTの安全性については今後も注意深く見守る必要があるが、現時点での選択におそらく異論はないであろう。SPTという不思議な特性を持つ重液が環境問題先進国であるドイツ(旧西ドイツ)で開発され、米国・英国・オーストラリア・ニュージーランド・フィンランドで利用され始めていることは、重液使用においても作業員および環境への安全性を重視しなければならないという国際的な潮流の表れと思われる。

本報告に先だち檀原(1989)はこのSPTに関する紹介を行い、その直後から数ヶ所以上の大学・研究

機関などで利用が始められている。ただしその取扱いについてはいくつかの決定的なノウハウが必要で、SPTを入手しても必ずしも有効には使用できていないようで、マニュアルの公開を求める声も高かった。ここにSPTの特性を述べ、実際の使用に有用なマニュアルを作成した。

我国では学術論文には該当しないこの種の報文を印刷する場がなく、本文の発表の場を与えていただいた地質ニュース編集委員会に対し心からお礼申し上げる。また、SPTの特性のうち特に粘性に関する

第1表 主な重液の比重と毒性

重液名	最高比重	毒性*
ブromホルム CHBr ₃	2.89	刺激性・摩酔性を有する発ガン物質で取扱い上特に注意を要する。
テトラブromエタン C ₂ H ₂ Br ₄	2.96	刺激性・摩酔性を有する物質で取扱い上特に注意を要する。
SPT (ポリタングステン酸ナトリウム) 3Na ₂ WO ₄ ·9WO ₃ ·H ₂ O	3.11	無毒。
ヨウ化メチレン CH ₂ I ₂	3.33	毒性についてはよく知られていないが、神経系にダメージを与える。消防法で危険物に指定。
クレリチ溶液(マロン酸タリウムとギ酸タリウム混合物) CH ₂ (COOTl) ₂ +HCOOTl	4.25 (20°C)	毒性の強いタリウムを含んだ毒物。取扱いには許可が必要。

* 消防法・化学防災指針(日本化学会編)・薬事法・労働安全衛生法などの指針による。

キーワード: SPT, 無毒な重液, マニュアル

1) 東京都フィッシュン・トラック: 〒615 京都府京都市右京区梅津北町33

2) 地質調査所 燃料資源部

る実験では、同志社大学横山卓雄教授と1989年度卒研生脇谷昇氏に大変お世話になるとともに、未公表データの発表を御許可いただいた。また小倉直子氏には原稿の清書を手伝っていただいた。上記の諸氏に厚くお礼申し上げる。

2. SPT とは

SPT の開発の動機については明らかではないが、これまで危険な重液分離作業に携わってきた者にとって、無毒な高比重溶液の出現は切望されるものであった。地質学分野ではまず古生物研究者に注目され、Gregory and Johnston (1987), Savage (1988), Krukowski (1988)らによりコノドントの抽出分離に応用され有用性が実証された。SPT の取扱いについて述べるまえに、まずその特性について前述の文献や製造発売元 SOMETU® の説明書および同志社大学との共同研究結果をもとにまとめておく。

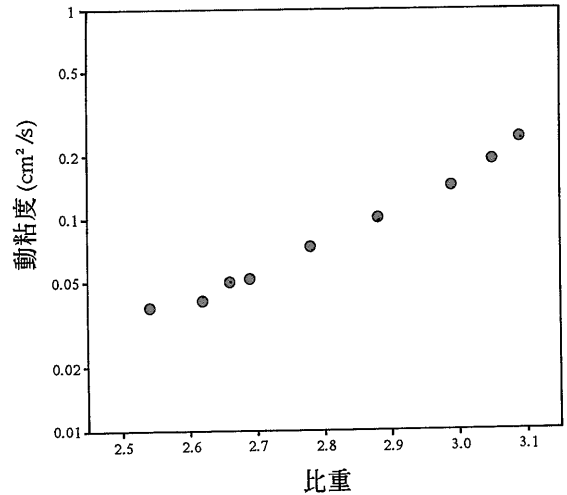
2.1 SPT の性質

- SPT : Sodium Polytungstate の略。
- 水を溶媒とする可溶性の無機化合物 (化学式: $3\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 9\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)。
- 無毒, 無臭, 不燃。
- 中性で pH2~14 の溶媒中で安定。
- 最大比重3.11。
- 蒸留水の希釈か蒸発で比重は1.0~3.1の間で自由に調整できる。
- 高比重液ほど粘性が高くなる。
- 水溶液は透明で、比重が増すと黄色味をおびる。
- 化学的に安定, 光で分解しない。
- 回収率が高い。

2.2 粘 性

SPT 溶液の他の重液に比べた時の最大の欠点は、粘性が高いことである。粘性は使用上重要な特性の一つであるが、SPT 溶液についてはほとんど定量的な研究が行われていない。そこで我々は同志社大学と共同で、SPT 溶液を有効に利用するために粘性・比重および液温の関係について一連の測定実験を行った。以下に、主要な測定結果のみについて述べておきたい。

まず SPT 溶液の粘性が全体に高く、また溶液比重が大きいほど高くなることが明らかとなった(第1図)。実験は20°Cにおける SPT 溶液の比重と動粘

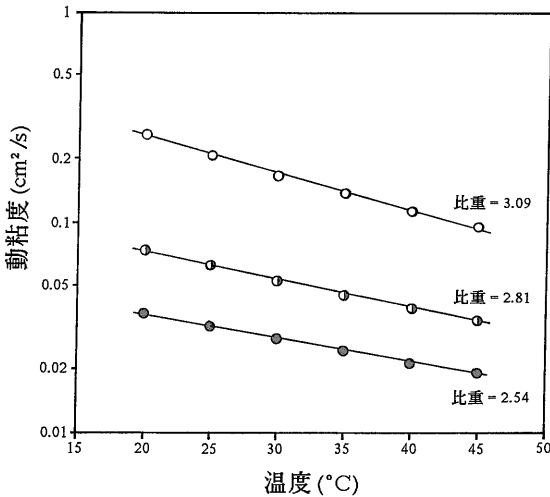


第1図 20°Cにおける SPT 溶液の比重と動粘度の関係

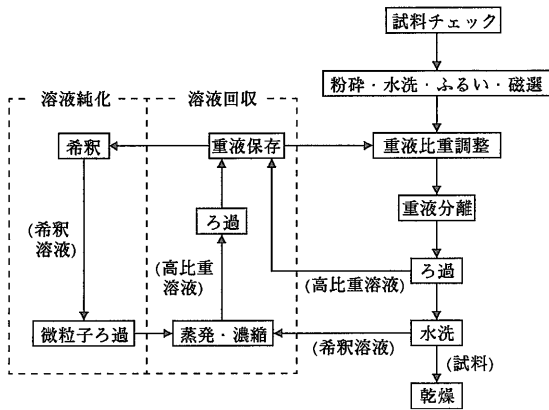
度 ($\text{cm}^2/\text{s} = \text{St}$) の関係を測定したもので、その結果は、液比重2.54のとき動粘度は $0.04 \text{ cm}^2/\text{s}$ 、2.78のとき $0.07 \text{ cm}^2/\text{s}$ 、最高比重に近い3.09のとき $0.24 \text{ cm}^2/\text{s}$ であった。ここで同様に他の液でも動粘度を測定したところ、蒸留水で $0.01 \text{ cm}^2/\text{s}$ 、グリセリンの40, 60, 80%水溶液では、それぞれ0.03, 0.10, $0.53 \text{ cm}^2/\text{s}$ が得られた。SPT 溶液の粘性は蒸留水と比較してかなり高く、特に最高比重に近づくと蒸留水の約24倍となり、ほぼ70%のグリセリン水溶液のもつ動粘度に相当する。またこれはテトラブロムエタンの粘性の約4倍近くにもなる (Gregory & Johnston, 1987) ことを意味する。

第2図に示すのは、SPT 溶液の温度と動粘度の関係をいくつかの異なる液比重をもつ溶液で測定したものである。その結果は、液温20°Cおよび45°Cでそれぞれ0.04, $0.02 \text{ cm}^2/\text{s}$ である。同様にして液比重2.81のとき20°Cおよび45°Cで0.26, $0.10 \text{ cm}^2/\text{s}$ である。これらの実験から、液比重にかかわらず SPT 溶液の粘性は液温が高いほど小さく、その減少傾向は高比重溶液ほど大きいことがわかった。

以上の実験結果から得られた SPT 溶液の粘性に対する定量的データは、SPT 溶液のもつ粘性の高さを示す。したがって SPT 溶液を用いる際には、高い粘性に対する注意と工夫とが必要となる。



第2図 SPT 溶液の温度と動粘度の関係



第3図 SPT 溶液を用いた鉍物分離作業フローチャート

3. SPT の利用マニュアル

ここでは鉍物分離のうちでも特に SPT を利用した重液分離に絞って話を進める。第3図に通常われわれが行っている鉍物分離作業のフローチャートを示した。これにより SPT による重液分離工程の全体像と基本的な操作手順を読み取ることができる。

3.1 前処理

重液処理作業の前段階として、試料チェック・粉砕・水洗・ふるいそして磁選のいわゆる前処理が必要であり、その過程でいくつかの基本的な注意事項がある。

①試料チェック・粉砕・水洗過程で、カルシウム陽イオン(Ca^{2+})の混入を避けることと、細粒の泥

質試料はよく水洗することである。前者の場合 SPT と反応して CaWO_4 が沈澱し濾過に支障をきたすとともに SPT 自身を消耗させる。後者は粒径数 μm 以下の微細粒子がろ過プロセスでの目づまりの原因になり、SPT 溶液そのものを濁らせる。また、我々は経験していないが、Krukowski (1988)は大量の硫化鉍物や還元物質の混入も避けるよう注意を促している。この場合のトラブルはタングステンの還元により溶液の色が青変することで、もし青変した場合には3%の過酸化水素水を2~3滴加えれば元にもどるとしている。

②ふるい・磁選過程で、試料の量をできるだけ減らす努力をすることが大切である。対象鉍物、粒径、必要量をはっきりさせ、重液処理にかかる試料の量を減らしろ過時間の短縮に努める。加えて鉄鉍物を除くことが不可欠である。鉄鉍物は SPT 溶液に溶けて液を青色に変色させるので、これらを事前にハンドマグネット等で除き SPT 溶液の変質を防ぐ。

3.2 重液処理

これが本文中の主要なテーマであり、(1)SPT 溶液の作成、(2)溶液比重の調製、(3)アルキメデス法による溶液比重測定、(4)重液分離、(5)SPT 溶液の回収と濃縮、(6)溶液の管理に分け、述べることにする。

(1) SPT 溶液の作成

購入した状態で SPT は白い粉末である。これを蒸留水に溶かして溶液を作る。SOMETU®の説明書によれば、20°Cで蒸留水160gと SPT 粉末840gから比重2.94の SPT 溶液が340ccできることが、だいたいの目安になる。

溶液の保存には、密閉できる容器を用いる。かなり重くなるので(1リットルで3kg弱)、ある程度しっかりした容器が必要である。使い勝手を考えると数100mlずつ分けて薬品ビンに保存するのがよい。

(2) 溶液比重の調整

液比重を測定しながら希望の比重に調整していく。溶液の比重を下げたいときは少しずつ蒸留水を加え、比重を上げたいときは高比重の SPT 溶液を少しずつ混合する。液比重が高くなるにつれ粘性が増し、ドロっとした感じになってくるので、経験を

積めば粘性からもおよその比重は判断できるようになる。

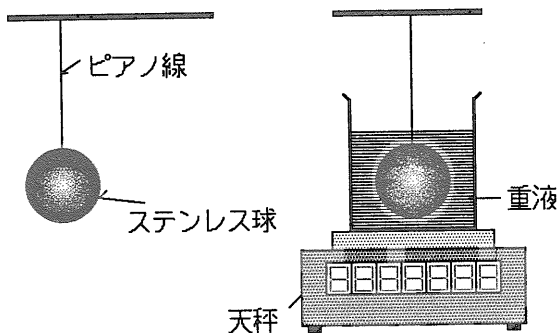
液比重の測定法としては、比重ガラスや比重計を用いるのが一般的だが、精度良く比重を決定したい時にはこれらは適さない。市販の比重ガラスセットは刻印された表示精度がせいぜい0.01程度で、しかも最後の桁まで信用できない例もあり、調整したい比重に都合よく一致する比重ガラスが準備されているわけでもない。一方、比重計は破損しやすく多量の溶液が必要という欠点がある。

少量溶液で比重を簡単にしかも精度よく測定するには、次項で説明するアルキメデス法がよい。SPTの利用に我々が成功した要因の一つには、この方法による溶液比重測定への導入があったと考えている。

(3) アルキメデス法による溶液比重測定

アルキメデスの原理によれば、流体中の物体はそれが排除した流体の重さに等しいだけ軽くなる(浮力が働く)。すなわち、流体には物体が受ける浮力に等しい反力が働き、その大きさは物体の排除した体積に相当する流体の重さになる。この関係を利用して流体の密度あるいは比重を測定するのがアルキメデス法である。

具体的には以下に示す要領で、精度の高い溶液比重の測定を手軽に行うことができる。主な使用器具は、秤量精度1mgの電子天秤と電卓、直径約28mmのステンレス球、50mlガラスビーカーである。まず比重測定をしたい溶液をビーカーに約50ml入れ電子天秤に載せる。次に風袋引きボタンを押しゼロ設定を行う。最後にあらかじめ長さ調節したピアノ線で吊されたステンレス球を溶液の中に入れて静止させ、電子天秤の表示を読み取る(第4図)。こ



第4図 アルキメデス法の説明図

こでステンレス球は、事前に同じ要領で蒸留水(比重1)を用いて測定を行い、正確に体積を出しておく。従って求めたい溶液の密度(≒比重)は表示重量を体積で割れば簡単に求められる。

以上の操作で、有効数字4桁の浮力および球体積の測定値から0.001オーダーの精度で液比重を算出することができる。実際に重液を調整して鉱物の単離を行う場合に、この程度の精度で液比重を調整すると分離精度はかなり向上する場合が多く、特に固溶体をなす鉱物の単離には有効である。またクレリチ液など高比重溶液を使用する場合にも、この方法は同じように適用され有効性を発揮するものと考えられる。

(4) 重液分離

重液分離とは、高比重溶液と粒状試料との比重の大小により、試料が浮くか沈むかで分離を行うものである。粒状試料の液中での挙動はストークスの法則に支配され、液体の動粘性率が大きいほど粒子の移動速度は小さくなる。重液分離においてしばしば問題となるのは分離に要する時間と溶液の取扱いである。ここでは自然分離が可能な場合と、強制的な沈降操作が必要な場合について説明を加える。

○自然分離による場合

SPT溶液の調整比重が2.8程度以下で、しかも調整比重と大きな比重差がある鉱物を濃集する場合(アパタイト、スフェーン、ジルコン、黒雲母、角閃石などの分離)に適用する。

このような場合には、SPT溶液の粘性の大きさは取り立てて問題にならない。プロモホルムを用いた従来の作業とほぼ同じ手順・装置で分離作業はできる。器具・消耗品としては100ccのガラス製ビーカー、市販のプラスチック製コーヒードリッパーとコーヒー用フィルターペーパー、プラスチック薬さじ、攪拌用テフロン棒、料理用ラップ、ステンレス製希釈溶液保存容器などを用いる。

処理する試料の分量が多くてもろ過時間を考慮すると、300ccや500ccビーカーを用いずに100ccビーカー数個に分けて、並行して作業するほうが能率は良い。

100ccのガラスビーカーの内側には薄くシリコングリースを塗布しておく、水切れが非常によくなる。シリコングリースを厚く塗ると粒子が附着してしまうので、塗布する量には注意が必要である。

定性ろ紙を使った場合、ろ過に時間がかかりすぎたり、目づまりをおこしたりするので、コーヒー用フィルターペーパーを用いる。薬さじや攪拌棒といった、SPT 溶液に直接触れる物には、鉄製品の使用は絶対に避ける。料理用ラップは、処理中に SPT 溶液から水分が蒸発するのを防ぐために用いる。希釈溶液保存容器は、濃縮プロセスまでの間、一時的に希釈溶液をストックするものである。希釈溶液はかなり大量に出るので、2 リットル以上の手付きビーカーなどが適している。

実際の作業は以下の要領で行う。

- 1) まずビーカーに約半分 SPT 溶液をいれ、その中に試料を入れる。試料はあまりたくさん入れず、多くて薬さじ 2 杯までとする。
- 2) テフロン棒で攪拌し、ラップ等でふたをし約 5 分間(浮遊している鉱物が液上面と底面に分離するまで)放置する。
- 3) 処理する量が多い時は、テフロン製の薬さじで液上面に分離した軽鉱物をすくって取り除き、新たに試料を入れて上の作業を繰り返す。あるいは複数のビーカーで行う。
- 4) 軽鉱物はビーカーを傾斜させ流出させる。この際ビーカーの内側にシリコングリースが塗布されていると便利で、軽鉱物が内壁につかず浮遊するので重鉱物への混入を防ぐことができる。
- 5) 重鉱物をビーカーの中で濃集するためにビーカーを約 30° 傾け、ラップ等でふたをし約 5 分間放置する。
- 6) 重液(軽鉱物を含む)を流出させ、重鉱物だけビーカー内に残す。
- 7) 分離させた軽鉱物は市販のコーヒードリッパーとフィルターペーパーを用いてろ過する。ろ過された SPT 溶液は保存容器に入れ再使用する。
- 8) ろ紙とろ紙上の軽鉱物は蒸留水で 3~4 回洗浄し、希釈溶液は保存容器に集める。
- 9) ビーカーに残った重鉱物は蒸留水を流し入れて 3~4 回洗浄する。希釈溶液は保存容器に集める。
- 10) 洗浄した重鉱物はさらに超音波洗浄で SPT を完全に洗い流す。洗浄が不十分だと乾燥後 SPT が析出し、粒子どうしが固まってしま

う。このときの洗浄水は微細粒子が多くて濁ることが多いので廃棄した方がよい。

- 11) 分離した軽鉱物も必要な場合は、SPT の回収のための洗浄を十分行った後、超音波洗浄によって SPT を完全に洗い流す。このときの洗浄水も濁ることが多いので廃棄する。

○強制的な沈降操作が必要な場合

SPT 溶液の調整比重と鉱物の比重差が極めて小さい場合(火山ガラス、サニディン、斜長石、石英などの分離)に適用する。

液比重を 0.001 オーダーで精密に調整し分離を行わねばならない時には遠心分離器を用いる。SPT 溶液と分離する鉱物との比重差が小さいと沈降速度が小さく、自然沈降による分離では時間がかかりすぎるためである。短時間で分離が終わると、水の蒸発による比重の変化を防ぐことができる。遠心分離器は SPT の粘性が非常に高い比重 2.8 以上の場合も有効で、重液中で鉱物を分離させるのに 1000 回転毎分程度の低回転速度で 1 分間も行えば十分である。我々が用いている遠沈管は 10 ml 用で比較的小さく、重液に浮かんだ軽いフラクションの分離・回収には工夫が要る。その場合には遠沈管に蒸留水をさらに加え、軽いフラクションを SPT と蒸留水の 2 層に挟み込んだ状態にしてピペットとピペットポンプを用いて分離・回収するとうまくいく。

(5) 希釈溶液の回収と濃縮

保存容器に集めた希釈溶液は低比重の SPT 溶液なので、水分を蒸発させ濃集させることにより高比重の重液として再利用することができる。SPT を用いる場合、蒸発・濃集作業はかなり頻繁に行うので、能率良く濃縮できる方法を取る必要がある。

濃縮プロセスでの注意として、あまり高温にしないことがあげられる。さもないと蒸発乾固させ、難溶性の NaWO_4 が析出するトラブルに見舞われるおそれがある。Krukowski (1988) では、希釈溶液を口の広いバットのような容器に入れて、60~70°C に設定した送風乾燥器を用いることを勧めている。

我々は簡単な方法として、市販の焼肉用ホットプレート上に置いたアルミバットに希釈溶液を入れ、液温を 60~70°C に保って加熱し、さらに蒸発効果を高めるために横から扇風機で風を送っている。この方法だと約 2 リットルの希釈溶液を約 6 時間で比重 3.0 程度の溶液に戻すことができる。

濃縮後の溶液は、濃縮プロセスで混入する微細な埃などを除去するためコーヒーフィルターでろ過した後、比重をチェックして保管容器に密閉して保存・再利用する。

(6) SPT 溶液の管理

コーヒーフィルターは安価かつ丈夫でろ過速度も早いですが、微細な粒子は通り抜けてしまう。何度も作業を繰返すうちに SPT 溶液中に微細粒子が増えてくる。特に泥質な試料を処理するとたくさんの微細粒子がろ紙を通り抜けて SPT 溶液や、希釈溶液中に混入してしまふ。これらの粒子は SPT 溶液の透明感を損なううえに、ろ紙の目づまりの原因となり、作業に支障をきたす。

保存容器に希釈溶液を長期間保存していると、これらの微細粒子が互いに凝集沈澱して容器の底のほうに溜まる。このような時は上澄み液だけを濃縮プロセスに回すようにする。また、沈澱物はコーヒーフィルターよりも目の細かい No. 3~No. 4 定性ろ紙上で洗浄し、洗浄後の希釈溶液は濃縮プロセスに回す。

また、SPT 溶液中の微細粒子量を増やさないためには、濃縮する前の希釈溶液の段階で、希釈溶液全体を定性ろ紙を用いてろ過することが効果的である。希釈溶液は粘性が低く、ろ過に時間はかからない。しかし量が多いので、吸引ろ過器を用いると能率が上がる。

高比重状態で使っている SPT 溶液全体が濁ってしまった場合にも、ろ過によって溶液中の微細粒子を除去する必要がある。そのままの状態では極めて粘性が高いため、ろ過には時間がかかりすぎるので、蒸留水で数倍に希釈し粘性を小さくした上で、吸引ろ過器を用いて行う。再使用に際しては蒸発・濃縮し、比重を回復させる必要がある。

4. おわりに

SPT 溶液は主としてプロモフォルムの代替品として使用されている。粘性が高いのは使用上の難点だが、これまで述べたいくつかの工夫によりこの点

は克服できた。

SPT 溶液と従来の重液を比較して、SPT 溶液はとても高価であると言われる。しかしながら使い始めて約 3 年間で 500 回以上の鉱物分離作業の結果、購入した量 (2 kg 分) の 7 割以上が回収できており、現在でも重液処理には十分量確保できている。極めて回収率が高く、従来のプロモホルムの消費量と比較するとコストの面で 1 年でほぼ同等レベルとなり、3 年経った現在は 1/3 以下になっている。さらにプロモホルムではアルコール、SPT 溶液では蒸留水という洗浄液のコスト差も考慮すると、SPT 溶液を使用した方がコストパフォーマンスは高いといえることができる。

作業者の健康と環境汚染を考えると、使用に多少の手間はかかっても従来のプロモホルムよりは SPT を用いる方が良いとあらためて痛感させられる。

SPT の製造元はドイツの SOMETU® 社 (Falkenried 4, D-1000, Berlin 33) である。日本国内では特約代理店西進商事 (東京都港区虎ノ門 2-6-4 第 11 森ビル、電話 03-3503-2871) が扱っていて、同社を通して購入する場合 1991 年 1 月時点で 1 kg あたり 3 万 3 千円で入手できる。

文 献

- 檀原 徹 (1989) : 新しい重液 SPT について. 第 5 回 ESR 応用計測研究発表会講演要旨集, p. 4
- Gregory, M. R., and Johnston, K. A. (1987): A nontoxic substitute for hazardous heavy liquids-aqueous sodium polytungstate ($3\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 9\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) solution (Note). **30**, 317-320.
- 河内洋佑 (1988) : 新しい重液 (ニュース). マグマ, p. 30.
- Krukowski, S. T. (1988): Sodium metatungstate: a new heavy-mineral separation medium for the extraction of conodonts from insoluble residues. **62**, 314-316.
- Savage, N. M. (1988): The use of sodium polytungstate for conodont separation. **7**, 39-40.

DANHARA Tohru, IWANO Hideki, KASUYA Masao, YAMASHITA Tohru and SUMII Tomoaki. (1992): The use of sodium polytungstate, a new nontoxic heavy liquid.

〈受付 : 1992 年 1 月 13 日〉