

# 新設脱塩装置について

青木 繁夫・平尾 良光・門倉 武夫・犬竹 和

## 1. はじめに

我国における出土金属製品の保存処理は、通常、クリーニング→安定化処理（注一）→合成樹脂の減圧含浸による強化→復元補修の工程で行なわれる。発掘後かなり時間を経過した遺物については、保存処理後新たな腐食が発生することが少ない。しかし出土後1～2年しか経過していないものについては、現在実施している安定化処理では、保存処理後にも腐食することが多い。そのため現在より効果的な処理法の開発が必要とされている。

金属遺物の錆は埋蔵環境において数百年かけて形成され、しかもゆっくり進行している。発掘という行為によって大気にさらされた金属遺物は酸化が促進される。これは空気中の酸素と直接・間接に接触し、酸化の速度が上がるためと考えられる。錆化の速度は酸素濃度・溶液のpH・温度・湿度・陰イオンの種類と濃度等に依存すると考えられている。なかでも介在する陰イオンの働きはその影響が大きい。事実、鉄製遺物において鉄錆の部分にかなり高濃度の塩化物イオン・硫酸イオンなどの陰イオンがゲータイト・オキシ水酸化鉄・マグネタイト等と共に含まれていることが確認されている。溶液中の塩化物イオンは最も錆化を促進する陰イオンといわれているが、硫酸イオンの可能性もある（少なくとも、これまで微量硫酸イオンの測定手段がなく見過ごされてきたために、長い時間をかけて錆の進行にどのように影響があるのか未知である）。

鉄製遺物の保存処理において、これらの陰イオンを除去することは錆の安定化処理に有効であるとされており、いくつかの処理法が提案されている。筆者らは鉄製遺物の保存処理において錆を安定化させるために脱塩過程が非常に重要であると考え、脱塩法について考察してきた。そのなかで、陰イオンの除去は純水で洗浄する方が各種アルカリ溶液を用いるよりも簡単で、遺物を傷めずに効果的ではないかとの観点からソックスレー装置を使用して脱塩処理法の研究開発を行ってきたが、良好な実験結果が得られ、実用化が可能になったので、ソックスレー装置を基本とした実用規模の脱塩装置を試作した。

## 2. 実 験

### 2-1 実 験 1

#### 2-1-1 ソックスレー装置

実験にはマントルヒーター、フラスコ、抽出容器、冷却器、アスピレーターからなるソックスレー装置（図一）を使用した。この装置内における水の動きは以下の様である。

- ① 装置の抽出容器（直径10cm×高さ19cm）中に抽出実験の対象となる鉄製品を入れる。
- ② フラスコ（容量3ℓ）を加熱し、そこから発生した水蒸気を冷却器に導く。
- ③ 冷却されて得られた蒸留水を鉄製品の入った抽出容器に導く。
- ④ この蒸留水は抽出容器内に一定量たまると、サイホンが働きフラスコにもどる。
- ⑤ 処理中の腐食の進行を防ぐためにソックスレー装置内に窒素ガスを1ℓ/min吹き込

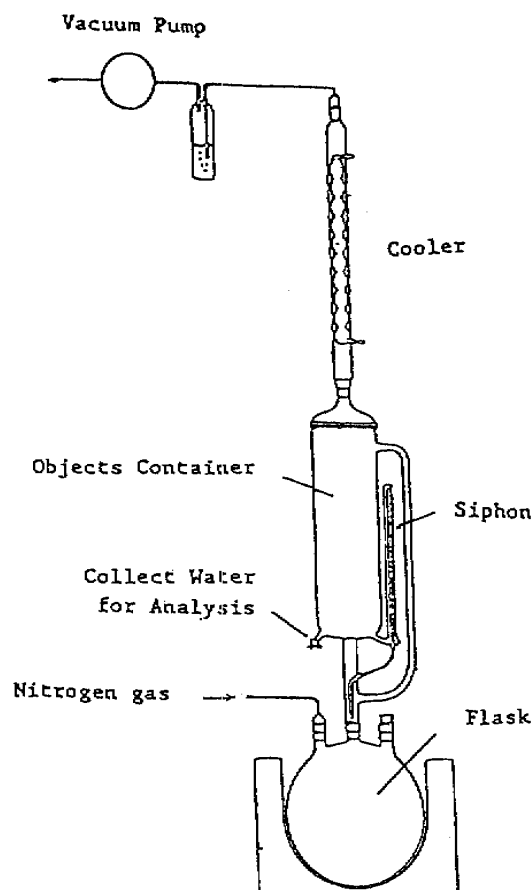


図-1 ソックスレー装置

Fig.1 Soxhlet system for desalting treatment

流 量：2 ml/min

標準液 (ppm)：Cl<sup>-</sup>=0.1, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>=4

予め標準試料でピーク位置 (RT) およびピーク高 (PH) を測定した後、試料液をそのまま注入して測定した。

### 2-1-3 結果

塩化物イオンおよび硫酸イオンが水に対して時間とともにどのように抽出されてくるかを次のように調べてみた。遺物を蒸留水中に浸漬し、その洗浄水を1時間毎に採取して陰イオン濃度を定量した。その結果を図-2で示す。試料は東京都狛江市久保前原遺跡から出土した184.8gの秤状の鉄製遺物で出土後約1年がたっている。最初の1時間で24.0ppmの塩化物イオンと7.6ppmの硫酸イオンが抽出された。2時間目で塩化物イオンが27.1ppm測定されたが1時間目の測定値から2時間目の測定値を引算してみると1時間の間でわずか3.1ppm、同じく硫酸イオンでは2.7ppmしか溶出されていない。この2時間で5時間浸漬していた時の約80%が抽出され、以後抽出量がほとんど増加してないことが判る。それゆえ同一洗浄水に2時間以上浸漬しても洗浄効果が少ないと考え、ソックスレー装置における洗浄水の交換時間を2時間と設定した。

つぎにソックスレー装置を2時間毎に洗浄水が交換されるように設定して動かし、2時間毎に水を採取し、陰イオンを定量した。その場合の塩化物イオンおよび硫酸イオンの抽出挙動を図-2の処理回数の2~15で表わした。同一洗浄水に5時間を浸漬した1-Eでは1時間当た

み脱気するとともに、アスピレーターで空気を排気してソックスレー装置全体を減圧にして脱酸素状態 (注-2) で運転する。

### 2-1-2 蒸留水中の塩素および硫酸イオン量

このソックスレー装置の洗浄水交換時間や回数など運転条件を設定するために鉄製品を抽出容器中で蒸留水に浸漬し、1時間毎の塩化物イオンおよび硫酸イオンの抽出状況を見るために溶液をイオンクロマトグラフィーで定量した。その結果を表-1、図-2で示す。

#### 分析条件

装 置：イオンマイクロアナライザー  
Model IC 100 (横川北辰電気製作所)

プレカラム：陰イオン (PAX 1-051)

分離カラム：陰イオン交換膜チューブ形 (NCXI-250)

恒温槽温度：40°C

試料注入量：100μl

溶 離 液：5 mM · HNO<sub>3</sub>

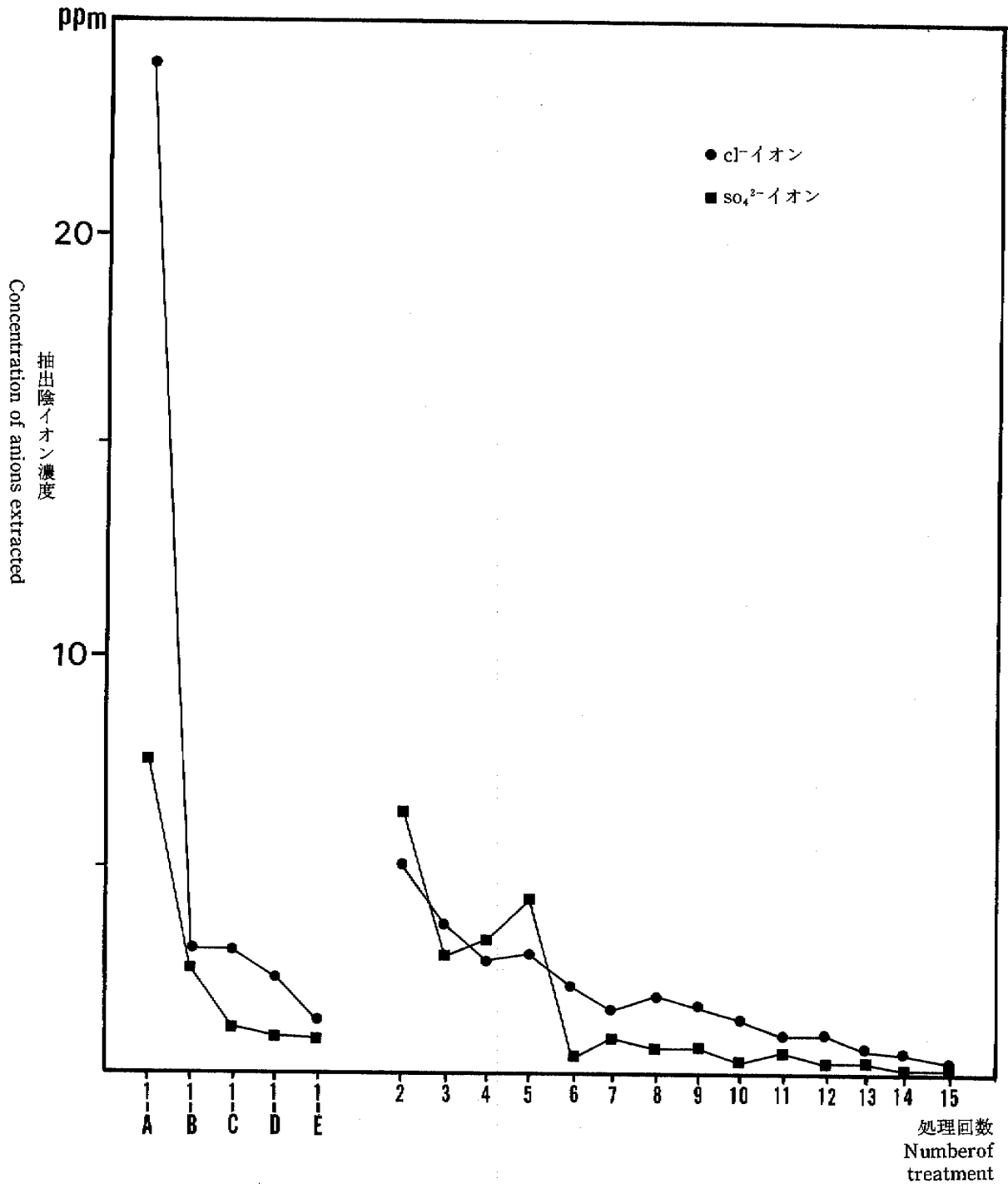


図-2 狛江市出土鉄器の抽出イオン量

Fig. 2 Desalting treatment of a object from Kubo Maehara Site.

り塩化物イオンがわずか1.2ppmしか抽出されていないのに洗浄水が交換されて2時間後に採取した処理回数2の洗浄水にはその約4倍の4.9ppmの塩化物イオンが抽出されている。これは長時間遺物を同じ洗浄水に浸漬していても抽出量の増大にはつながらず、一定時間で洗浄水を交換することが効果的であることを示している。この結果からソックスレー装置の洗浄水交換速度が1回/2時間であることは妥当であると考えている。

表一 1 狛江市久保前原遺跡出土鉄器抽出液の陰イオン濃度測定結果

回数	イオン (ppm)	
	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
1-A	24	7.6
1-B	3.1	2.7
1-C	3.0	1.1
1-D	2.3	0.9
1-E	1.2	0.9
2	4.9	6.3
3	3.6	2.9
4	2.8	3.2
5	2.9	4.2
6	2.0	0.4
7	1.5	0.8
8	1.9	0.7
9	1.6	0.7
10	1.3	0.3
11	1.0	0.5
12	0.9	0.2
13	0.5	0.3
14	0.4	0.1
15	0.1	0.1

- ① 秤状鉄器（東京都狛江市久保前原遺跡，平安時代と考えられる住居址内から発見）
- ② 重量185g
- ③ 1回の洗浄水量約1.5 ℓ
- ④ 洗浄水温度65°C

表一 2 山形市大ノ越古墳出土鉄器抽出液の陰イオン濃度測定結果

回数	イオン (ppm)	
	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
1-A	22.8	13.3
1-B	3.9	2.2
1-C	1.5	1.9
1-D	1.4	0.8
1-E	0.9	0.5
2	9.7	2.9
3	9.6	2.6
4	6.0	1.7
5	5.9	0.8
6	6.2	0.5
7	5.6	0.4
8	4.7	0.3
9	3.2	0.1
10	1.4	0.2
11	0.9	0.1
12	0.6	0.1
13	0.3	0.04
14	0.3	0.04
15	0.2	0.03

- ① 銀象嵌素環頭大刀・鍔他（山形市大ノ越古墳，5世紀頃）
- ② 重量1226g
- ③ 1回の洗浄水量約20 ℓ
- ④ 洗浄水温度80°C

## 2-2 実験 2

### 2-2-1 資料中の塩素濃度

従来，塩素の除去レベルの評価は，洗浄水中に抽出された塩素量を測定することで行われてきた。しかしこの方法では，処理の前後において遺物全体からどの程度塩素が除かれたか全く分からない。このように脱塩処理後に残留している塩素量が不明であるため新たに腐食が発生した場合，塩素に起因する問題であるかどうかの判断材料を提供できなかった。また本実験において蒸留水に抽出された塩素量だけで脱塩処理の終了を判断することは危険なので，脱塩処理前の資料における塩素含量そのものを測定し，さらに脱塩処理後の資料全体の塩素量を定量し，脱塩処理によってどの程度塩素が資料から脱離しているのかを判断した。

塩素は鉄器をソックスレー装置を使用して2時間毎に洗浄水を交換することを10回繰り返すことを1単位として，4単位までそれぞれの単位で資料中の塩素を放射化分析で定量した。10回の洗浄を1単位としたのは，イオンクロマトグラフィーによる塩化物イオンの定量(表一1)の結果，最初の1単位(10回)の洗浄で15回洗浄した場合の約95%の塩化物イオンが抽出されている。この後の洗浄で，少量の塩化物イオンを溶出したとしても全抽出量の90%程度は，10回の洗浄で抽出されていると考えられる。この値は洗浄効果を判断するひとつの目安と考えられるが最終的に洗浄処理を終了させる判断の裏付けにはならない。そこで10回の洗浄を1単位と

して資料中の塩素を定量することにした。

### 2-2-2 分析法

資料中の全塩素含量を求め、さらに脱塩処理後に同一資料中の塩素含量を求めるためにはいくつかの方法が考えられる。一つには資料全体を均一と見なして定量することである。各処理前後に一定量の資料を採取し、破壊分析してイオンクロマト法などで塩素を定量することである。この場合、全体を均一と見なす仮定が実物資料を取り扱う場合妥当かどうかには大きな問題があり、考察において常に問題点として残るかもしれない。もう一つの方法として、放射化分析法がある。塩素は中性子照射により放射化されやすく、感度が高い。しかも鉄は放射化されにくく、放射能をもちにくい特徴をもっている。そこでまず資料を脱塩処理前に中性子照射し、放射エネルギーから塩素量を求める。次に3～4週間放射能がなくなるのを待ち、脱塩処理を行なう。この資料について再度、放射化分析して塩素量を求める。この操作を必要な回数繰り返すと処理を行なっている資料中の塩素量変化を確実に捉えることが出来る。ただし、資料は放射能をもつので、利用にはそれなりの制約と注意が必要である。また、中性子照射のために原子炉へ資料を導入する場合に大きさの制限がある。一般的には太さ1 cm、長さ5 cm程度の円柱資料ならば、かなりの原子炉で受け入れ可能である。この程度の大きさまで有効ならば本実験資料としても使用できる大きさである。それ故、本実験では放射化分析法を用いて塩素を定量した。

### 2-2-3 分析条件

分析は武蔵工業大学原子力研究所のTRIGA II型原子炉の気送管照射孔（中性子密度  $2 \times 10^{12}$  中性子/cm<sup>2</sup>/sec）で10秒間中性子を照射し、10分冷却後、4096チャンネル波高分析器と連結したゲルマニウム (Li) 検出器 (50cc) を用い、半減期37.3分の<sup>38</sup>Clが放出する2168keVの $\gamma$ 線強度を5～10分測定して求めた。塩素の比較標準は塩化ナトリウムの特級品を溶液とし、その一部を用いた。塩素は半減期が30分程度であるが、他の元素がかなり長い半減期なので、4週間冷却の後、放射能が自然レベルであることが確認してから脱塩処理を行なった。

### 2-2-4 実験

資料として東松山市鹿島古墳群出土鉄鏃を用いた。資料における塩素濃度にばらつきがあるので、同一実験条件で3個ずつの独立資料を処理した。

資料を長さ約2～3 cmに切断し、それを放射化分析して、ナトリウムと塩素を定量した。4週間以上経過した後、放射能が自然レベルになったことを確認してから、ソックスレー抽出法により脱塩処理した。蒸留水を2時間毎に10回交換することを1単位の処理とし、4単位までの抽出を行なった。各単位の間で放射化分析をして塩素量を求めた。

### 2-2-5 結果

脱塩処理前の塩素濃度は50～800ppm(表一3)とかなり大きな差があった。そこでこれらを統一的に理解するために溶出した塩素の絶対量ではなく、全塩素量のうち何%の塩素が失われ、実際に何%が残ったのかを塩素残留率として図一3に示した。これによると、最初の1単位の処理で全塩

表一3 遺物中の塩素濃度 ( $\mu\text{g/g}$ )

試料番号	処理前	1回目 処理後	2回目 処理後	3回目 処理後
1	50	27	21	23
2	170	110	82	91
3	800	450	340	360

素量の約50%が抽出されている。しかしその後はあまり塩素が抽出されていないことがわかる。したがって図-2の結果を勘案しても、2単位20回洗浄すればそれ以上洗浄効果があがらないことが分かった。

脱塩処理を行なうことによって遺物中の塩素がどのくらい抽出されるかは今まで定量された例がなく不明であった。このソックスレー法の実験では、遺物中の塩素が50%程度しか抽出されていない。塩素が何%除かれれば脱塩処理が成功したかは、遺物中の塩素の存在の仕方やその挙動など、判らないことが多く今後の重要な研究課題である。

イオンクロマトグラフィーと放射化分析の結果からソックスレー装置の運転条件を以下のよ

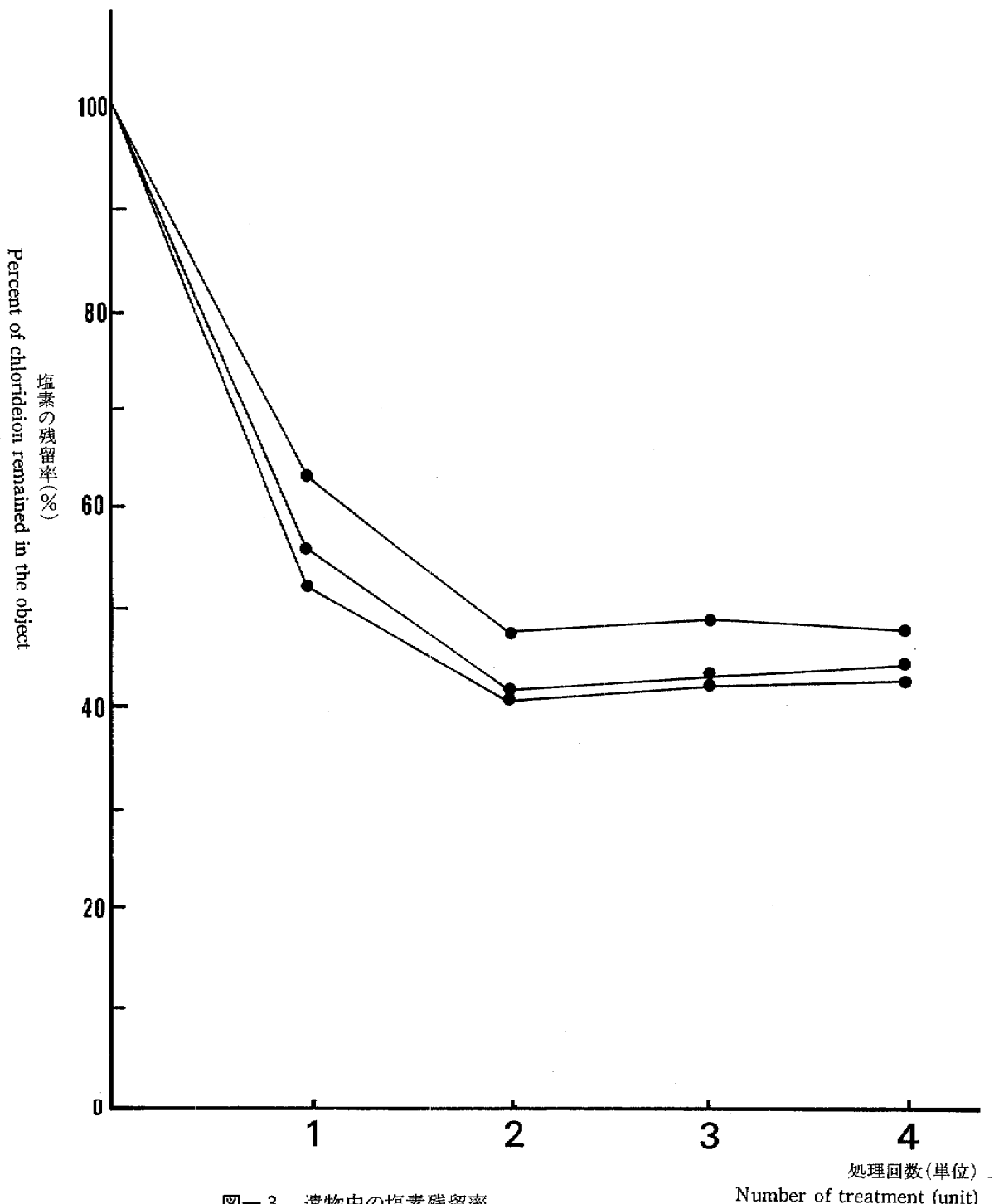


図-3 遺物中の塩素残留率

Fig. 3 Percent of chloride ion remained in the object

うに設定した。

- ① 洗浄処理は2時間毎にサイホンが働いて蒸留水が交換されるようにし、20回繰り返し洗浄することにした。
- ② 装置は水蒸気の発生を早めるためと、蒸留水に含まれる酸素を除くために100mm/Hg程度に減圧して運転する。
- ③ 処理中の錆の発生を防ぐために窒素ガスを1ℓ/min注入する。

### 3. 新設脱塩装置

ソックスレー装置による実験の結果から直刀や短甲のような遺物を脱塩処理できるソックスレー装置と同様な設計思想をもつ脱塩装置を(図-4, 5)を開発した。

この装置は、イオン交換純水器、温水器、洗浄槽、排気ポンプ、窒素ガス供給器からなる。その基本的機能は、イオン交換樹脂で作られた純水を定期的に交換して遺物に含まれる塩化物イオンなどの陰イオンを洗浄すること。処理中における新たな錆の発生を防止するために純水中の酸素を水の加熱、窒素ガスの吹き込みによって除く。洗浄槽内に吹き込まれる不活性な窒素

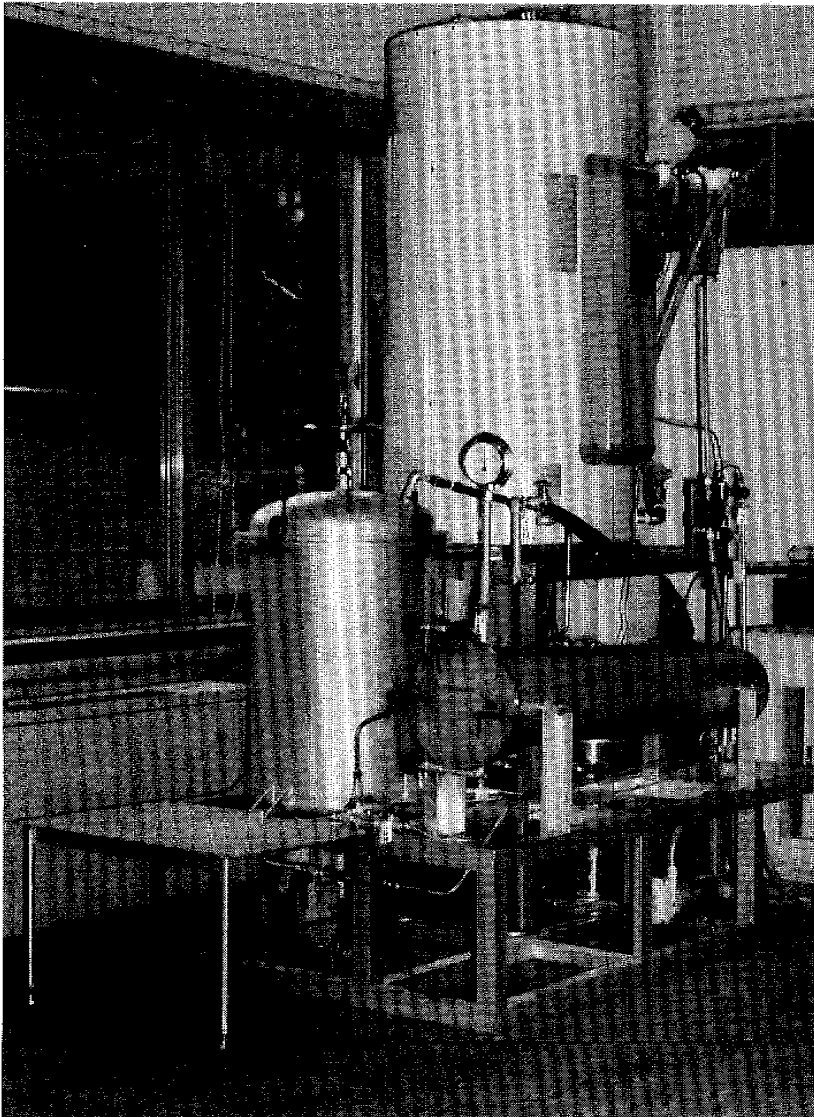


図-4 新設脱塩装置  
Fig. 4 New desalting system

素ガスの役割は、その泡で水を攪拌して常に新しい水が遺物に接触するようにすること、槽内を窒素ガス零圧とし、酸素を追出すことにある。

水道水は、フィルターを通してイオン交換樹脂の入った純水器に導かれ、可溶性塩類を除去した後に温水器にたくわえられ80°Cに加熱される。洗浄槽は堅型(A)と横型(B)の2種類が設置されていて、前者は短甲、後者は直刀など遺物の形状に合わせて処理ができるようにしてある。その洗浄槽に遺物を入れ排気ポンプを運転して100mm/Hg程度に減圧して窒素ガス(1ℓ/min)を流してから、遺物が完全に浸漬されるまで温水器から加熱された純水を供給する。槽内の純水を2時間毎に交換して脱塩処理を行なう。

この新装置の脱塩処理効

果を確認し、処理作業マニュアル作成するためにソックスレー装置と同じ条件で山形市大ノ越古墳出土鉄器を処理し、洗浄水中の塩化物イオンおよび硫酸イオンをイオンクロマトグラフィーで定量した(図-6)。その結果、塩化物イオンや硫酸イオンの洗浄はソックスレー装置による脱塩と同じ傾向を示すことが分り、この装置が有効であることが確かめられた。

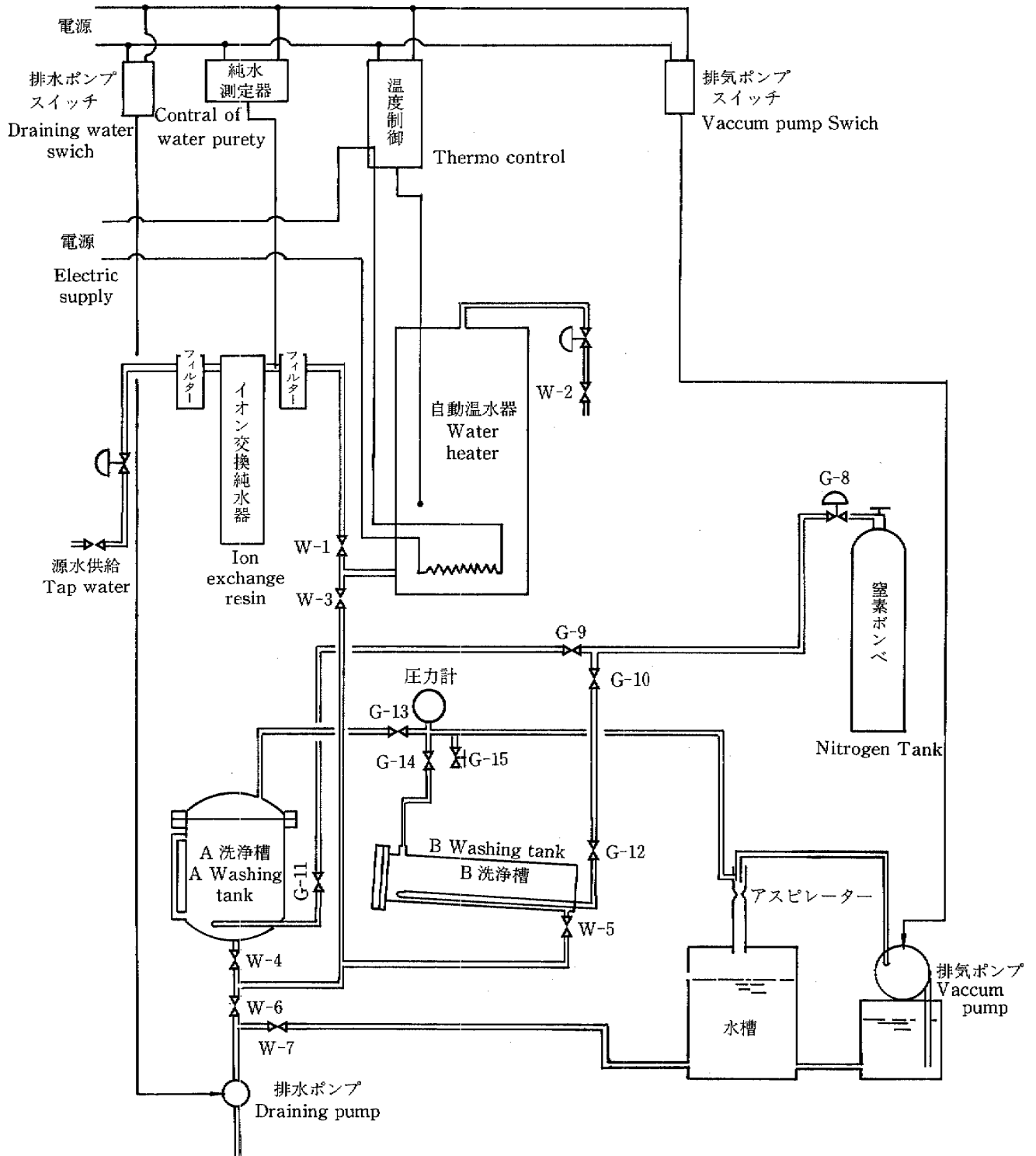
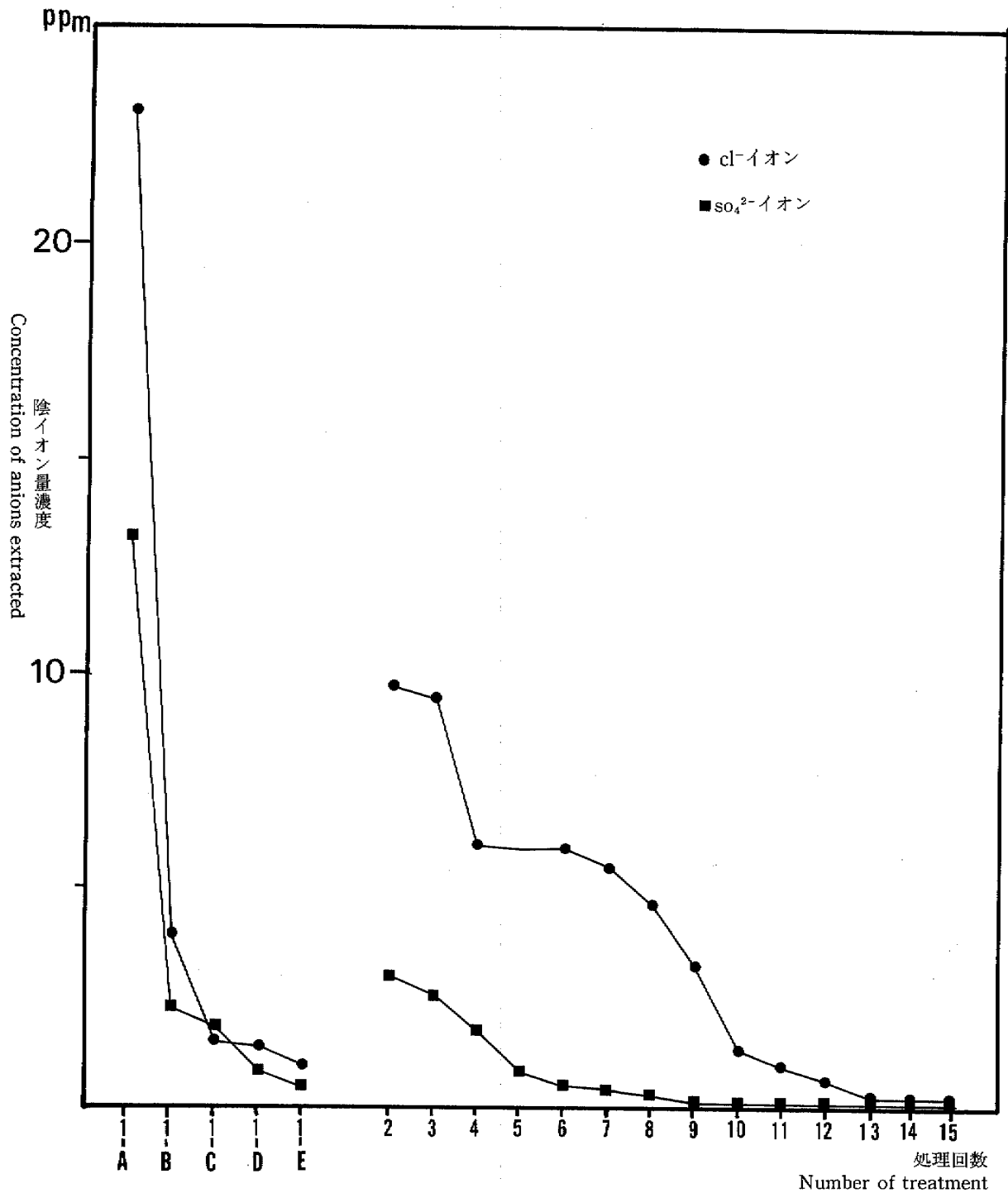


図-5 新設脱塩装置のフローシート図  
Fig.5 Layout of New Desalting System





図一六 山形大ノ越古墳出土鉄器の抽出イオン濃度

Fig. 6 Desalting treatment of Iron object from Dainokoshi Tomb

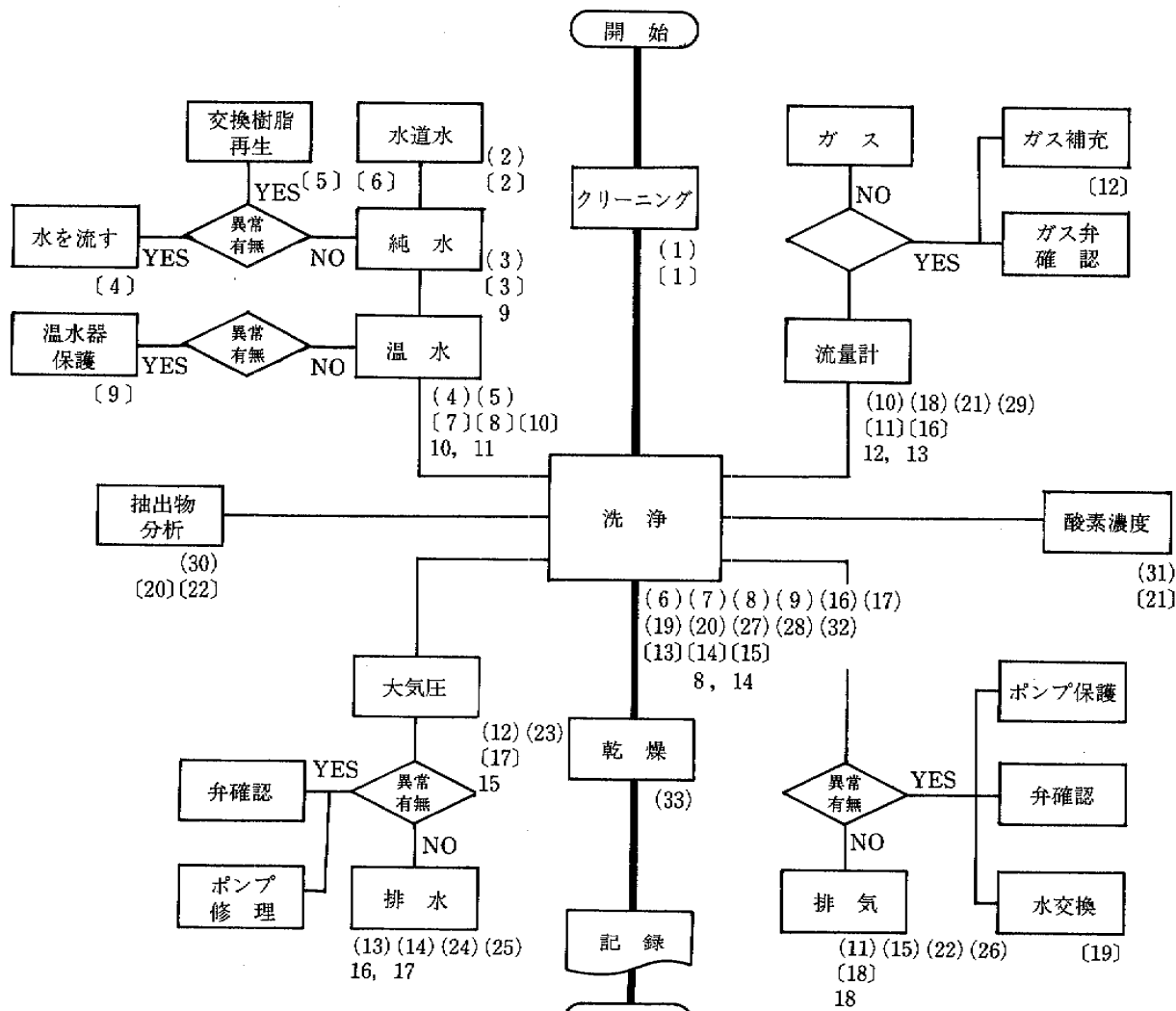
#### 4. 脱塩装置による洗浄処理作業マニュアル

このマニュアルは、新しく設計した脱塩装置を使用して遺物中の塩化物イオンや硫酸イオンなどの除去処理を行なうためのものである。

処理の過程をフローチャート（図一七）で示し、装置の運転は（操作）の項に説明した。また（操作）を分かりやすくするために写真（図一八～一八）を用い、フローチャートによる理解の補助とした。さらに処理上注意すべき点については〔注〕の項を設けた。

フローチャートの記号

記号	意味
	端子 開始, 終了などを表す。
	処理〔操作〕 あらゆる種類の処理〔操作〕を表す。
	判断 どの経路を取らせるか判断を要する個処を表す。
	流れ線 各記号をこれによって結び, 遺物の処理順序を表す。
(5)	(操作) 装置を操作するため手順については, ( )内の数字の項目を確認して行なうこと
{5}	(注) 装置を操作するために注意すべきところについては, { }内の数字の項目を確認して行なうこと
5	数字 操作を分りやすく認識するために写真図版入れた。



図一七 脱塩処理のフローチャート

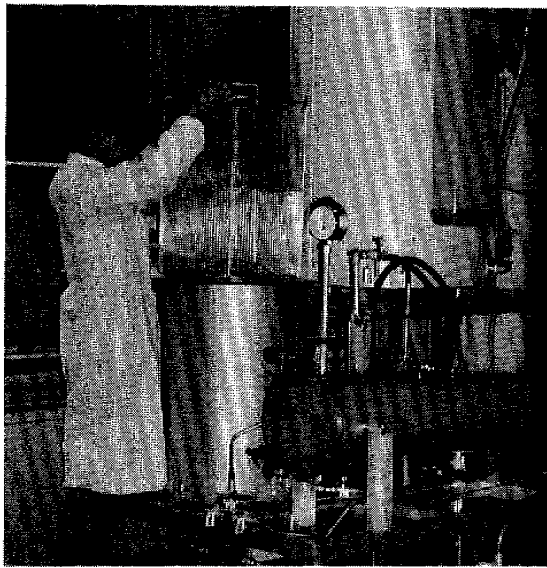
Fig. 7 A flow chart of desalting treatment

## ◎処理作業

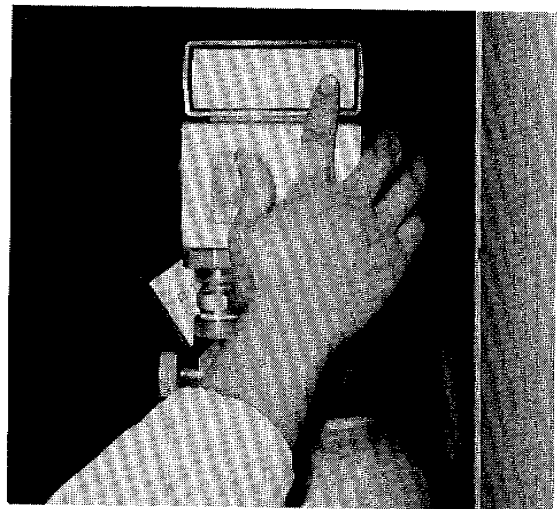
- (1) 処理対象遺物のクリーニングを行なう。
- (2) 水道栓を開け純水器に水を供給する。
- (3) 純水器から温水器に純水を供給する。  
→ W 1・2 弁「開」
- (4) 温水器満水  
→ W 1・2 弁「閉」、水道栓からの水供給停止。
- (5) 温水器電源投入,  
→ 電源スイッチ「入」、温度設定「高」
- (6) それぞれの遺物の形状に合った洗浄槽の蓋を開け遺物を入れる。

## A 洗浄槽

- (7) 窒素ガスを A 洗浄槽に供給する。流量は 1 ℓ/min。  
→ G 8・9・11 弁「開」
- (8) 排気ポンプを運転し、A 洗浄槽内を 400mm/Hg 程度に減圧する。  
→ 排気ポンプスイッチ「入」、G13 弁「開」 G15 弁「閉」
- (9) 遺物が完全に浸漬されるレベルまで温水器から A 洗浄槽に温水を供給する。  
→ W 3・4 弁「開」



図一 8 遺物を洗浄槽に入れる  
Fig. 8 Put objects in a washing tank



図一 9 純水監視装置  
Fig. 9 Control of water purity

- (10) 水位計に遺物が完全に浸漬されるレベルまでの温水量の印をつける。
- (11) A 洗浄槽満水。温水供給停止。  
→ W 3・4 弁「閉」



図-10 温水器に純水供給  
Fig. 10 Pure water supply to water heater



図-11 温水器電源「入」  
Fig. 11 Switch on water heater

- (12) 温水供給後遺物を2時間浸漬した後、洗浄水交換のためにA洗浄槽内を大気圧に戻す。  
→ G15弁「開」、排気ポンプスイッチ「切」
- (13) A洗浄槽内を大気圧に戻したあと遺物を洗浄した温水を排水する。  
→ W 4・6弁「開」、排水ポンプスイッチ「入」

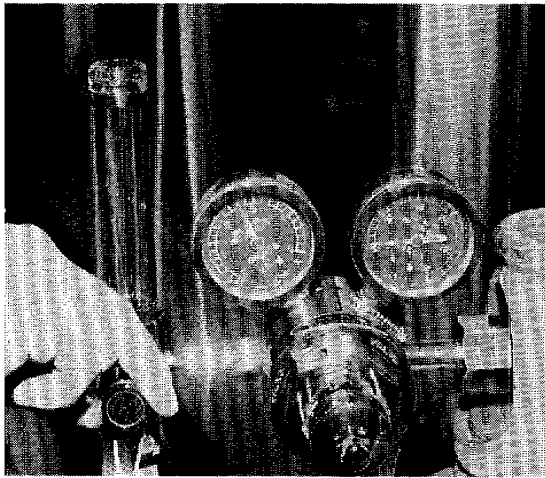


図-12 ガス流量調節  
Fig. 12 Flow control of nitrogen gas

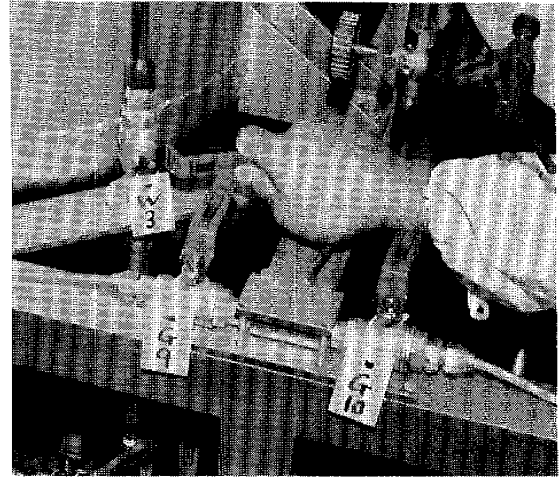


図-13 洗浄槽へのガス供給  
Fig. 13 Gas supply to washing tank

- (14) A洗浄槽内排水後  
→ W 4・6弁「閉」、排水ポンプスイッチ「切」
- (15) (8)に同じ。

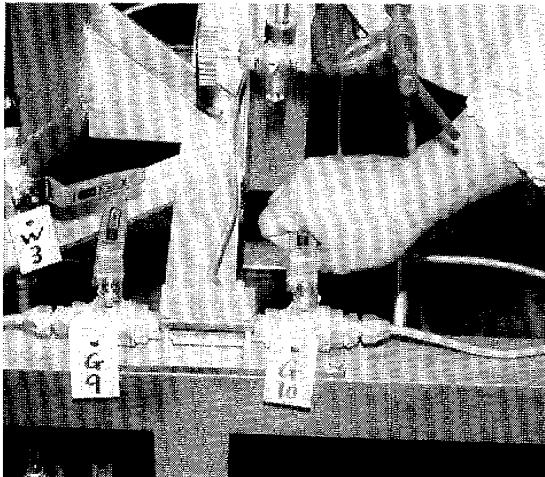


図-14 洗浄槽への温水供給  
Fig. 14 Hot water supply to washing tank

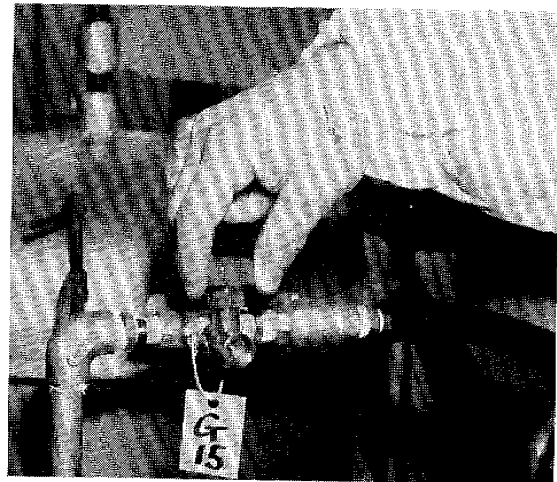


図-15 吸気弁「開」  
Fig. 15 Open of intake valve

(16) (9)に同じ。

(17) (11)に同じ。

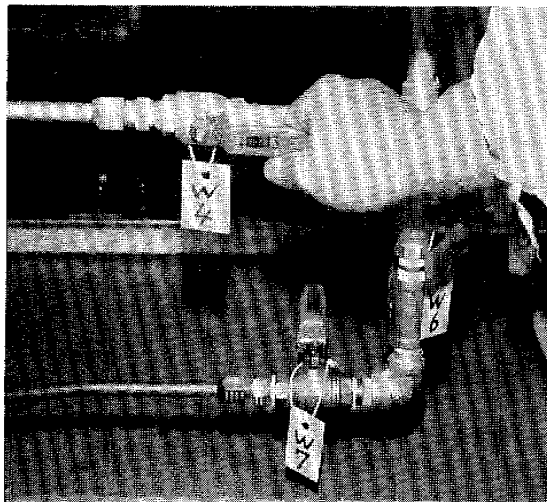


図-16 排水弁操作  
Fig. 16 Open of drain valve

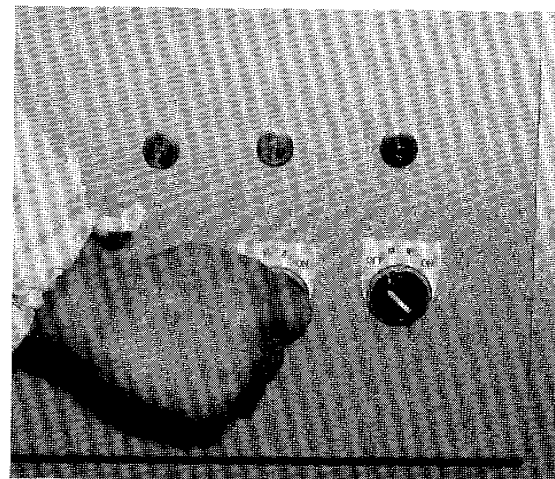


図-17 排水ポンプ運転スイッチ  
Fig. 17 operation of pumping switch

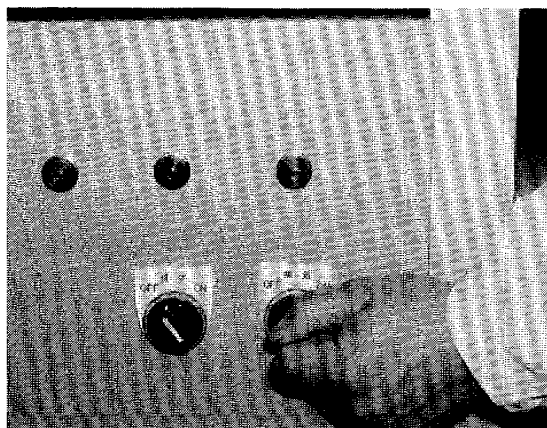


図-18 排気ポンプ運転スイッチ  
Fig. 18 operation of vacuum pump switch

(18) 夜間の運転は事前に温水中の溶存酸素を除いてから行なうこと。

→ガス流量を増大させる→ガス圧力計「0」指示→排気ポンプスイッチ「切」→ガス流量を1 l/minにもどし、翌朝まで供給し続ける。

B 洗浄槽

(19) 窒素ガスを B 洗浄槽に供給する。流量は1 l/min。

→ G 8・10・12弁「開」

(20) 排気ポンプを運転し、B 洗浄槽内を100 mm/Hg 程度に減圧する。

→排気ポンプスイッチ「入」、G14弁

## 「開」 G15弁「閉」

- (21) 温水器から B 洗浄槽に温水を供給する。  
→ W 3・5 弁「開」
- (22) B 洗浄槽満水。  
→ W 3・5 弁「閉」
- (23) 温水供給後遺物を 2 時間浸漬した後、B 洗浄槽内を大気圧に戻す。  
→ G15 弁「開」 排気ポンプスイッチ「切」
- (24) B 洗浄槽内を大気圧に戻したあと排水する。  
→ W 5・6 「開」 排水ポンプスイッチ「入」
- (25) B 洗浄槽内排水後  
→ G15 弁「閉」 W 5・7 弁「閉」 排水ポンプスイッチ「切」
- (26) (20)に同じ
- (27) (21)に同じ
- (28) (22)に同じ
- (29) (18)に同じ
- (30) 塩化物・硫酸イオンの洗浄程度を確認するために 1・5・10・15・20の各回数に洗浄水を採取して塩化物イオンを定量すること。
- (31) 洗浄水中の溶存酸素濃度の測定を行なう。
- (32) 20回(40時間)洗浄後、洗浄槽から遺物を取り出す。
- (33) 脱塩処理の終了した遺物を熱風乾燥機の中に入れ、110°C で24時間熱乾燥する。

## 〔注〕

- 〔1〕 脱塩処理に入る前に遺物に付着している泥や錆は除去しておくこと。また遺物に関連する有機物については樹脂などであらかじめ強化しておく。
- 〔2〕 水道水の供給流量は純水製造に影響を与えるため、3 ℓ/min 以下にする。
- 〔3〕 水道水に含まれる様々なゴミは、イオン交換樹脂の交換能力に影響を与えるのでフィルターを通して除くこと、また純水器から出た純水もフィルター通してから温水器に供給する。
- 〔4〕 イオン交換樹脂は使用していない時間が長いと、交換能力が低下してしまう。その水をそのまま温水器に入れると純水が汚れるので、20 ℓ程度流し捨ててからモニターの指示計が「LOW」以上を示すのをチェックして正常な状態の純水がえられるようになってから温水器に供給すること。
- 〔5〕 使用してイオン交換樹脂の交換能力が低くなった樹脂をそのまま使用していると、塩素などが含まれた水が供給されるため遺物を腐食させることになる。
- 〔6〕 モニターをよく監視し指示計が「LOW」を示したら直ちにイオン交換樹脂を再生すること。再生を依頼すると1週間程度かかるのであらかじめスペアを用意しておくことと便利である。
- 〔7〕 温水器は純水が満水になってから電源を入れること。温度設定は「高」80°C とする。
- 〔8〕 洗浄処理中に純水を温水器に供給すると内部の温水温度が低下するので純水を供給しないこと。
- 〔9〕 水量不足(これによる異常発生がもっとも多いので注意すること)や温度ヒューズの断線等が考えられる。

- (10) 電源を切り，純水を供給して温水器を満水にして電源を再投入すること。
- (11) 窒素ガスの流量は，流量調節弁で1ℓ/minに調節して供給する。
- (12) ガスの流量が1ℓ/minならば大型窒素ガスボンベ1本あれば3日間の処理に十分であるが，かならずスペアのガスを用意しておく。また使用していない洗浄槽のガス弁は「閉」にする。
- (13) 遺物を洗浄槽に置き完全に浸漬されるレベルまで温水を入れ，そのレベルを水位計に印しておき，2回目以降の温水供給の目安にする。
- (14) 温水を供給してから2時間後に槽内の温水を排水する。この操作を20回（40時間）繰り返して脱塩を終了する。
- (15) 使用していない洗浄槽の温水，ガス供給弁と排気弁はかならず「閉」にしておく。
- (16) 夜間は，窒素ガスを流し続けたままにしておく。ボンベにガスがなくなった場合洗浄水がボンベに逆流する危険があるので，ガス残量を確認してガス欠にならないように注意する。
- (17) 排水するときは，吸気弁を「開」にして大気圧にもどしてから排水する。
- (18) 排気しない原因には洗浄槽の締め忘れ，過剰なガス供給などがあげられる。
- (19) 排気ポンプを設置した水槽内の水温が高くなると排気能力が低下するのでたえず注意し，40℃以上になったら水槽の水を交換する。
- (20) 洗浄水のイオンクロマト分析については，良く洗浄した20cc程度のガラスサンプル瓶3個に洗浄水を取り，分析を依頼する。
- (21) 洗浄水中の溶存酸素濃度の測定は，下記の溶存酸素計が簡単に使用出来て便利であろう。  
溶存酸素計 商品名「ケメット DO 計，No.K-7510」共立理化学研究所発売→付属のス

脱 塩 処 理 記 録

出土地			
遺物材質		処理前重量	
		処理後重量	
		腐食度	
塩化物・硫酸イオン分析法			
分析結果 回 数	塩化物イオン	硫酸イオン	
1			
5			
10			
15			
20			
備 考			
氏 名			
処理年月日                      年 月 日～ 年 月 日			

ナッパーにアンプルを差込んで先端を検査する水に浸ける。指でアンプルをおして先端を折る。指でアンプルの穴をふさぎ，2～3回振り攪拌し，2分後標準色と比べ，0であることを確認する。

- (22) 採取した洗浄水中の塩化物イオンの定量は，下記のいずれかの方法で行なうこと  
イオンクロマトグラフ法（JIS 試験法 M-0202）  
硝酸銀テスト（JIS 試験法 K-0102）  
イオン電極法（JIS 試験法 K-0102）

◎処理結果の整理

脱塩処理した結果は，図-19の書式のA4カードに必要事項を記入して，修復記録としてファイルしておくこと

5. さ い ご に

処理される金属遺物の種類や腐食程度の違いにより洗浄速度に若干の相違があるが，こ

図-19 脱塩処理記録カード

の脱塩装置を使用してマニュアルに指示されたように洗浄水を2時間で1回（洗浄水使用量が約30ℓ程度）交換する脱塩処理を行なうと、20回洗浄するのに40時間、1日5回洗浄（夜間は洗浄水の交換を中止する）を繰返すとして4日間の処理で済むことになる。この処理工程は前述したような実験結果と約20ほどの実施例から決められた。しかし1回の洗浄に50ℓ以上の洗浄水が必要な場合には、この装置では純水供給能力に限界があるため2日間程度処理期間が長くなることになる。

水酸化アルカリ溶液による脱塩処理は、脱塩処理後の廃水処理、長い処理期間、有機溶剤使用の危険、低い洗浄効果等多くの改良すべき問題を抱えている。それに比べ今回開発した方法によれば処理期間も短く、前述のような問題点も解決される。また処理期間の大幅な短縮は、処理能力の増大と処理費用の軽減をもたらすものと考えられる。

現在この装置は手動式である。そのため2時間毎に排水操作などを行わなければならない、また夜間は装置の運転を停止し、遺物を浸漬したまま窒素ガスを流している。人手をかけない排水操作、処理期間を短縮するため装置の夜間運転など、今後装置の全自動化に向けて改良する必要がある。

この装置を製作するにあたり、技術的援助をいただいた滝口製作所滝口進氏に感謝致します。

なおこれは、文部省科学研究費試験研究「プラズマ法による出土金属遺物の保存修復研究」の成果の一部である。

注一 1 錆の原因になる物質を除去あるいは安定させることを“stabilization treatment”（安定化処理）と云っている。ここでは錆が進行する原因になるとと思われる塩化物イオンや硫酸イオンの抽出除去のみを対象としている。一般的には脱塩処理と称している。

注一 2 洗浄水中の溶存酸素の存在は、金属の腐食速度を増大させる。しかし水温の上昇に伴い溶存酸素濃度が減少するため80°C前後から急激に腐食速度が減少するが、さらに溶存酸素の影響を少なくするために処理容器中を減圧状態にし、窒素ガスを注入して、溶存酸素を除くことが大切である。

#### 参 考 文 献

- 1) 「水溶液環境における腐食的性質」『防食技術便覧』腐食防食協会編、日刊工業新聞社（1988）
- 2) 「環境の腐食作用」『防食技術便覧』腐食防食協会編、日刊工業新聞社（1988）
- 3) 「各種環境下における腐食」『金属便覧』日本金属学会編、丸善（1986）
- 4) David A. Scott and Nigel J. Seely, 'The Washing of Fragile Iron Artifacts' "Studies in Conservation" 37, 73-76 (1987)
- 5) 沢田正昭, 秋山隆保, 江本義理「水中遺物の保存に関する研究—II アルカリ溶液による鉄器脱塩処理法の検討」『古文化財に関する保存科学と人文・自然科学』文部省科学研究費特定研究「古文化財」の総括班（1984）
- 6) 青木繁夫「筑波山古墳出土鉄製品の錆の安定化処理に関する研究」『保存科学』26, 35-41, (1987)
- 7) T. Kozuka, 'Desalting of Iron Objects Found in Inland Area by LiOH Method' "Current Problems in the Conservation of Metal Antiquities" The 13th International Symposium on the Conservation and Restoration of Cultural Property, 87-90 (1989)
- 8) S. Aoki, Y. Hirao, S. Hirai, and H. Kubota, 'Stabilization of Archaeological Iron' "Current Problems in the Conservation of Metal Antiquities" The 13th International Symposium on the Conservation and Restoration of Cultural Property, 80-86 (1989)
- 9) J. Parscheider and S. Veprek, 'Application of Low-pressure Hydrogen Plasma', "Studies in Conservation" 31, 29-37 (1986)



## On a Newly Developed Desalting System

Shigeo AOKI, Yoshimitsu HIRAO,  
Takeo KADOKURA and Nodoka INUTAKE

The removal of such anions as chloride and sulfate ions is considered to be effective for the stabilization of corrosion products in the process of conservation treatment of iron objects. Several methods of the treatment have been proposed and applied, but there is no absolute method. A method, washing with distilled water using Soxhlet system, has been developed by the authors based on the view point that washing by the water is simple and effective and does not damage the object during the treatment process rather than the other methods. Removal of anions was examined with a Soxhlet system of test scale (10cm $\phi$   $\times$  19cm height) after several experimental conditions were settled. It was found that chloride ion can be removed up to about 50 % of total concentration during 20 hours' washing and that the removal percent does not increase so far ever more than 40 hours' washing. Since the results are clear enough and are satisfactory for next organic functional silane treatment process, the washing system was scaled up to the size for handling armors (50cm $\phi$   $\times$  80cm) and swords (22cm $\phi$   $\times$  120cm).

A newly developed washing system consists of a container with ion exchange resin for deionized water, a heater, a washing tank, a nitrogen gas supplier and a vacuum pump. Its basic function is designed to be the same with a Soxhlet system. The condition of the pure water was controlled as follows.

- ① Deionized water that contacts to objects is heated to 80°C and is exchanged every two hours because fresh pure water is effective to remove chloride ion from objects.
- ② Oxygen dissolved in pure water is expelled by heating the water, by bubbling nitrogen gas (1l/min) and by reducing air pressure (about 100 mm/Hg) within a tank to prevent the corrosion during the treatment.

The leaching rate of chloride and sulfate ions of the new system was found to be the same as Soxhlet system of test scale. Such anion as chloride ion is removed by using this system. According to direction on the operation manual of the apparatus, the treatment using the new system can be completed in about 40 hours. With this method it is possible to shorten the treatment time. And this method has no effect to next conservation process rather than the other methods that use some kind of reagents.