終わりに、本研究を行なうにあたりご援助いただいた
神奈川県公害対策事務局岩上好智博士、当所小川 浩氏、
および種々ご助言をいただいた根岸良吉博士に感謝しま
す。

(1969 年 10 月、本会 18 年会において一部講演)

文 献

- 1) 那須義和：日本化学会第 19 年会講演要旨集，p. 403 (1966)。
- 2) 直野豊彦：“液体クロマトグラフ”，第 2 集，p. 11 (1966)，(南江堂)。
- 3) 堀川邦彦：未発表。
- 4) 鈴木義仁，石井大道，武内次夫：工化，69，223 (1966)。

☆

Concentration and quantitative determination of trace volatile fatty acids in water by liquid chromatography with thermal detector.

Kunihiko HORIKAWA (Industrial Research of Kanagawa Prefecture, Kanazawa-ku, Yokohama-shi)

In liquid chromatography, the thermal detector, that is, a thermistor inserted in the detector column is used and the heat of absorption of packing agent, is determined with this.

In this paper, trace amounts of volatile fatty acids in water were determined by liquid chromatography with thermal detector and the fundamental conditions for the concentration of the material was investigated.

In the procedure, the sample solution was supplied through a sample tube filled on the top of the separation column by a micro-injector. The sample tube used for the injection of the sample solution was made by teflon pipe and the amount of the sample to be injected could varied by changing the length of the teflon pipe.

In this paper, the effect of the amount of sample on the retention time, efficient of column and separation was determined and the results were discussed.

When 24 ml of 8 $\mu\text{g/ml}$ volatile fatty acids (formic, acetic and propionic acids) was injected, the peak height on the thermogram was 2~3 cm.

The recommended conditions were as follows; Separation column: $0.8\phi \times 100$ cm, detection column: $0.8\phi \times 10$ cm, flow rate: 0.68 ml/min, chart speed; 30 mm/H, sensitivity: 3/1000°C f.s., temperature of separation: 55°C, temperature of detector: 25°C, elution agent: 0.1 N HCl, packing agent: AG 1 $\times$ 8 (200~400 mesh), amount of sample: 1 ml~24 ml.

(Received Dec. 4, 1971)

水和五酸化アンチモンに吸着した ナトリウムイオンの除去

樋口 英雄*, 竹平 知義**

(1971 年 12 月 15 日受理)

1 緒 言

近年、Girardi らにより金属イオンの吸着剤としてリン酸ジルコニウム(IV)、二酸化マンガンの無機イオン交換体の開発が行われてきた¹⁾。この一連の研究の一環として、かれらは五塩化アンチモンの加水分解生成物を加熱して得られる物質、水和五酸化アンチモン(hydrated antimony pentoxide, 以下 HAP と略記)が濃塩酸溶液でナトリウムイオンとタンタル(V)イオンのみを選択的に吸着することを見いだした。もし溶液中のナトリウムイオンだけをカラム法で除去しようとする場合には、 10^{10} 程度の除染係数が得られる²⁾。そこで Girardi ら²⁾³⁾ および他の研究者⁴⁾⁵⁾ は生体および岩石試料中の微量元素の放射化分析の際、強い γ 線を放出する ^{24}Na を目的試料から除去する方法としてこの HAP を採用した。HAP は濃塩酸溶液中からナトリウムイオン(とタンタルイオン)だけを選択吸着する性質をもっているが、いったん吸着したナトリウムイオンを溶離することが困難であり、HAP をくりかえし使用することができないという欠点をもっていた。

ところが、Bourrelly ら⁶⁾ はバッチ法により濃過塩素酸溶液中においてナトリウムイオンの吸着率が低下することを見いだした。このことは HAP からナトリウムイオンの除去の可能性を示唆するものと考え、著者らはカラム法を用いて種々の鉱酸について検討した結果、HAP に吸着したナトリウムイオンが濃過塩素酸および濃硫酸によって容易に溶離することを見だし、かつナトリウムを定量的に回収できることが判明したので報告する。

2 実 験

2.1 HAP の調製

この研究に用いた HAP は Girardi ら²⁾ の方法により調製した。まず、ドラフト中で五塩化アンチモンを多量

* 立教大学原子力研究所：神奈川県横須賀市長坂 2 丁目

** (株)第一原子力グループ放射線研究所：神奈川県横須賀市長坂 2 丁目

の冷水中にかき混ぜながら徐々に加え、生じた加水分解生成物を分別し、水洗後 270°C で 5 時間加熱し、これを粉末にしたのちふるいにかけて 105~297 μ の部分を集めた。この HAP はアンチモン含有量が 81% を示し、また X 線粉末回折パターンによると $a_0=10.27 \text{ \AA}$ の立方構造を示した。カラムに詰めたとときの見かけの比重は 0.81 g/ml であった。

2.2 ナトリウムイオンの吸着率の測定

バッチ法においては HAP が溶液中で微粒子状になるため正確な吸着率が得がたい。本法ではカラム法によって吸着率の測定を行ない、同時に、カラム分離法に適用できるデータを得ることに努めた。

底にガラス繊維を詰めた直径 6 mm、高さ 40 mm のガラス製カラム（フッ化水素酸溶液で実験する場合はポリエチレン製カラムに脱脂綿を詰めたもの）に 1 g の HAP を入れる。吸着操作にはいる前にあらかじめ流すべき濃度の酸数 ml で HAP を湿らせる。次に 10 mg のナトリウムイオンおよび ^{22}Na トレーサー (8450 dpm) を含む酸性溶液 5 ml を室温で流し、さらに同じ濃度の酸 25 ml で洗い、これをはじめの流出液に加える。この 30 ml の流出液と HAP とをおのおの Well 型 NaI (Tl) シンチレーションカウンターで ^{22}Na の放射能を測定し吸着率を求める。

3 結果および考察

Fig. 1, 2 は過塩素酸および硫酸の種々の濃度に対するナトリウムの HAP への吸着率を示したものである。HAP に吸着したナトリウムイオンは Girardi ら²³⁾がすでに指摘しているように、塩酸、硝酸、フッ化水素酸、酢酸を溶離剤とする場合はどのような濃度でも溶離されない。ところが Fig. 1, 2 に示すように、吸着率は過塩素酸および硫酸の濃度が高くなるにつれて急速に減少する。

このことはナトリウムの HAP からの溶離は水素イオン濃度によらず、過塩素酸および硫酸の高濃度で生ずる現象と思われる。すなわち、HAP 中に存在する結晶水はナトリウムイオンを強く HAP の結晶格子に結びつける作用をする。そこでこのナトリウムを保持した HAP が濃過塩素酸または濃硫酸で処理される場合には、この水分子がこれらの酸の高濃度時で生ずる脱水作用により取り除かれ、ナトリウムイオンは結合手を失うことにより HAP の結晶格子からはずれると考えられる。

なお、濃過塩素酸または濃硫酸でナトリウムイオンを除いた HAP をふたたび 1M 程度の酸で洗浄することに

Fig. 1 Percentage of retention as a function of molarity of perchloric acid

Fig. 2 Percentage of retention as a function of molarity of sulfuric acid

より、この HAP の吸着力は回復し、その吸着量は濃過塩素酸または濃硫酸処理前の値（約 1 mM Na/g HAP）を示した。このような吸着-溶離サイクルを 3~4 回くりかえし行なってもナトリウムの吸着量の変化は見いだされなかった。

4 結 論

HAP に吸着したナトリウムイオンを濃過塩素酸または濃硫酸を用いて定量的に回収することが可能になった

ことで HAP を用いたナトリウムをも含めたアルカリ元素の相互分離が可能となる。比較的高価な HAP のくりかえし使用が可能となることはもちろんのことである。

終わりに、有益な討論を賜りました戸村健児、小沼直樹両氏ならびに本報の発表を許可された放射線研究所長武安俊彦氏に深謝します。

文 献

- 1) C. Bigliocca, F. Girardi, J. Pauly, E. Sabbioni, S. Meloui, A. Provasoli : *Anal. Chem.*, **39**, 1634 (1967).
- 2) F. Girardi, E. Sabbioni : *J. Radioanal. Chem.*, **1**, 169 (1968).
- 3) F. Girardi, R. Pietra, E. Sabbioni : *ibid.*, **5**, 141 (1970).
- 4) G. H. Morrison, J. T. Gerard, A. Travesi, R. L. Currie, S. F. Peterson, N. M. Potter : *Anal. Chem.*, **41**, 1633 (1969).
- 5) R. A. Nadkarni, W. D. Ehmann : *Radiochem. Radioanal. Letters*, **2**, 161 (1969).
- 6) I. N. Bourrelly, C. Cleyrergue, N. Deschamps, H. Jaffrezic, B. Vialatte, S. Alexandrov, H. N. Barrandon : *ibid.*, **5**, 43 (1970).

☆

Removal of sodium from HAP. Hideo HIGUCHI* and Tomoyoshi TAKEHIRA** (* The Institute for Atomic Energy, Rikkyo University, Nagasaka, Yokosuka-shi, Kanagawa-ken; ** FAPIG Radiation Research Laboratory Ltd., Nagasaka, Yokosuka-shi, Kanagawa-ken)

Removal of sodium from hydrated antimony pentoxide (HAP) was studied for several kinds of acid media.

The results show that sodium ion strongly retained on a HAP column can be easily removed by a concentrated perchloric or sulfuric acid as an effluent and quantitative recovery of sodium is obtained. The recovery of sodium from HAP are 98% and 99% in each 30 ml portions of 12M perchloric and 18M sulfuric acid, respectively.

When the HAP column treated with concentrated perchloric or sulfuric acid is passed with diluted acid solution, adsorbing ability for sodium is recovered and HAP regains the same total retention capacity (1m M Na/g HAP).

(Received Dec. 15, 1971)

金属イオンの塩化カリウム含浸微結晶性セルロース薄層クロマトグラフィー

石田 宏二*, 中込 喜仁**

(1971 年 12 月 25 日受理)

1 緒 言

無機イオンの薄層クロマトグラフの研究に固定相として微結晶性セルロースを用いた例は比較的少ない^{1)~6)}。

また、無機イオンの塩類含浸薄層クロマトグラフィーに関する研究もわずかに報告されているにすぎない⁷⁾⁸⁾。

本研究では固定相として微結晶性セルロースを用いてエタノール-6M 塩酸混合溶媒系について塩化カリウム含浸薄層と純セルロース薄層とにおける多数のイオンの R_f 値を測定して、両薄層上における金属イオンの挙動の差異を比較、検討した。その結果、塩化カリウムは金属イオンの錯化剤としても、また、沈殿剤としても作用することがわかった。また、本系においては金(III)-パラジウム(II)-白金(IV)などの困難な分離が容易に達成されたので、ここにあわせて報告する。

2 実 験

金属イオンの原液：主として各金属イオンの塩化物を 0.1M 塩酸に溶解して 0.1M 金属イオン溶液を調製した。アンチモン(III)、ビスマス(III)、スズ(IV)、チタン(IV)の原液は塩化物を、ジルコニウム(IV)の原液はオキシクロライドを 3M 塩酸に溶かしてつくった。セレン(IV)の場合には二酸化セレンを 0.1M 水酸化ナトリウムに溶解後、0.1M 塩酸溶液とした。モリブデン(VI)とタングステン(VI)の原液はモリブデン酸アンモニウムとタングステン酸ナトリウムをそれぞれ水に溶かしてつくった。銀(I)、鉛(II)の原液は硝酸塩を 0.1M 硝酸に溶解して調製した。ウラン(VI)の場合には硝酸ウラニルを 0.1M 塩酸に溶かしてつくった。

展開溶媒：エタノールと 6M 塩酸を体積比で 1:1, 3:1, 10:1 (v/v) に混合してつくった。

塩化カリウム含浸薄層：微結晶性セルロース、アビセル SF (FMC Corp., U. S. A.) 10g を乳ばちに入れ、0.1M 塩化カリウム溶液 30ml を加え、よく混合して安

* 杏林大学医学部化学教室：東京都八王子市宮下町

** 機山工業高等学校：甲府市下飯田町