- 3) 宮崎元一: ぶんせき, **1980**, 888.
- 4) 日本薬学会編: 衛生化学, **24**, A14 (1978).
- 5) 浜野 孝, 三ツ橋幸正, 松木幸夫: 食品衛生学雑誌, **19**, 56 (1978).
- 6) R. N. Hager: *Anal. Chem.*, **45**, 1131A (1973).
- 7) K. Nagashima, S. Suzuki: *Anal. Chim. Acta*, **151**, 13 (1983).
- 8) 志田正二編: “化学辞典”, p. 51 (1981), (森北出版).
- 9) T. Sundén, M. Lindgren, A. Cedergren, D. D. Siemer: *Anal. Chem.*, **55**, 2 (1983).
- 10) P. K. Dasgupta, K. Decesare, J. C. Vllrey: *Anal. Chem.*, **52**, 1912 (1980).

☆

Continuous determination of sulfite by using a second-derivative spectrophotometer for gas phase. Kunio NAGASHIMA and Shigetaka SUZUKI (Faculty of Technology, Tokyo Metropolitan University, 2-1-1, Fukasawa, Setagaya-ku, Tokyo)

Gas-liquid separation and a second-derivative spectrophotometer (Model UO-1; YANACO) are used for continuous determination of sulfite. The sample is pumped at 2 ml min^{-1} to the mixing coil and mixed with 1.5 M phosphoric acid (4 ml min^{-1}) and then the mixture is fed through a gas-liquid separator (0.6 cm id , 18 cm length , 63°C). Sulfite release sulfur dioxide which is purged by

oxygen-free nitrogen (150 ml min^{-1}) into a heated optical cell (150°C , light pass length 25 cm , cell volume 80 ml) where the second-derivative absorbance at 211.0 nm is recorded. The conversion of sulfite to sulfur dioxide is quantitative between $(8 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-3}) \text{ M}$ sulfite. The response appears within $(3 \sim 4) \text{ min}$ after sample introduced and the equilibrium response is reached for $(3 \sim 4) \text{ min}$. The relative standard deviation ($n=6$) was 2.9% for $4 \times 10^{-4} \text{ M}$ sulfite. The system was calibrated for sulfite by using standard solution which was prepared by dissolving sodium hydrogen sulfite with $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ solution. This solution was prepared by heating (95°C , 5 min) of 10^{-5} M sodium hydrogen sulfite aqueous solution and was kept from air. A 1.5 M phosphoric acid was prepared by dissolving concentrated phosphoric acid with $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ solution and was heated (95°C , 5 min). The method has a detection limit of $2 \times 10^{-6} \text{ M}$ sulfite, and is applied to cooling beverage.

(Received March 31, 1983)

Keyword phrases

continuous determination of sulfite by second derivative spectrophotometer for gas phase; sulfite standard solution; continuous determination of sulfite after conversion to sulfur dioxide.

低温灰化処理における原子状酸素の塩化ナトリウム に対する化学作用

穂積啓一郎[®], 北村桂介, 西川孝子, 青木京子, 渡辺正彦^{*}

(1983 年 2 月 3 日受理)

酸素プラズマによる有機物質の低温灰化は ($100 \sim 150$) $^\circ \text{C}$ の緩和な条件で行われるため、無機元素の揮発や灰の飛散がなく成分の回収率が高いとされている。しかし塩化ナトリウムを含むセルロースパウダーをプラズマ灰化したところ、灰の銀滴定値から得られる塩化物の回収率は約 50% にとどまった。次亜塩素酸、亜塩素酸、塩素酸などハロゲンオキソ酸塩への変換が考えられたが、赤外スペクトル、薄層クロマトグラフィーなどから塩素酸塩の存在が確かめられ、かつ塩素酸塩への変換は $(3 \sim 4)\%$ であった。灰の水溶液はかなり塩基性で、おそらくプラズマ灰化中原子状酸素の高い活性が、低温条件にもかかわらず塩化ナトリウム中の塩素と置換し、残りの部分を酸化物又は水酸化物に変化させたものと考えられる。

* 京都薬科大学: 京都府京都市山科区御陵中内町 5

1 緒 言

医薬品、食品、天然物など有機物質中に含まれる無機元素の定量分析においては、試料前処理に高温をつば灰化法を用いることが多い。これは簡単な方法であるが高温による成分元素の揮発や灰の飛散などの問題があり、定量分析の目的には常に最良の方法ではない。純粋な酸素をプラズマ励起して原子状酸素を生成させ、有機質を(100~150)°Cの低温で緩徐に酸化除去して無機灰分を残留させる低温灰化法が成分の回収において優れていることが知られている¹⁾²⁾。

塩化ナトリウムは食品、生物物質中に常に含まれる無機成分であり、保存食品ではその量的規制もなされている。ナトリウムの含量はスペクトルの方法で容易に測定可能であるが、食塩の量としては塩素の定量が望ましく、公定法でもつば灰化法の後塩化物イオンの銀滴定を指定しているものがある³⁾。著者らは低温灰化法を応用してつば灰化法より優れた塩素の回収率を期待したが、事実は著しく低い回収率にとどまった。灰分の解析より低温灰化処理中かなりの塩素の逃散と塩素酸塩の生成が認められ、原子状酸素の特異な化学作用が示唆された。

2 実 験

2.1 装置及び試薬

低温灰化装置：外径 8cm、長さ 25cm のバイレックス製プラズマチャンバーに誘導負荷型の高周波コイルを巻きつけた流通管型⁴⁾のものをを用いた。試料は長さ 95mm、幅 55mm、高さ 10mm の平底バイレックス製灰化ポットに載せ、チャンバー内のコイル中央部に位置させる。ロータリーポンプでチャンバーの一端から排気しながら、他端から 10 ml (常圧)/min の酸素を供給し、約 1.5 Torr に保った状態で高周波電力約 60 W (13.56 MHz) を入力した。

自動電位差測定装置：メトローム社製ポテンショグラフ E536 型。指示電極は磨いた銀線、参照電極は堀場ダブルジャンクション銀-塩化銀電極 2535A 型を用い、外部液に pH 8 のトリス緩衝液を入れた。

イオンメーター：コーニング社製デジタルイオンメーター 112 型。指示電極はオリオン社製ナトリウムイオン選択性ガラス電極 94-11A 型、参照電極は上記の 2535A 型を用いた。

赤外分光光度計：島津製 IR-400 型

セルロースパウダー：東洋汙紙製、(200~300) メッシュ

グラファイト：発光分光用の電極棒を粉碎し (200~250) メッシュのものを集めた。

薄層クロマトグラフィー：メルク製セルロース薄層プレートを用い 28% アンモニア水、アセトン、1-ブタノール (6:13:3) の混合溶媒で展開した。

試薬：10% 塩酸、1 M ヨウ化カリウム溶液、0.2 M 亜硝酸溶液、2 M 硫酸、0.1% オスミウム酸溶液、0.01 M 硝酸銀溶液

2.2 試料の調製

自然物に近い有機質でそれ自身に灰分が少なく、かつ再現性のよい物質としてセルロースパウダーを選び、その 1g を灰化ポットの中に均等に広げ、この上から 0.05 M 塩化ナトリウム水溶液を正確に 4 ml マイクロビュレットで全面に点滴し、含浸させた。デシケーター中で乾燥後、更に灰化ポットを軽くたたき試料表面を均等にならしておく。

3 結果と考察

3.1 灰化時間と塩化物の回収率

セルロースパウダーの灰化時間を知るために、塩化ナトリウムを加えない試料 1g を採り、2.1 に述べた条件で灰化した。1.5 時間で約 50% が灰化され、3 時間あまりでごくわずかな無機質を残して灰化が終了した。

次に塩化ナトリウムを含む試料を灰化し、灰化処理時間と塩化物の回収率を求めた。灰化未了の場合もあるので、灰化物を水に溶かし、不溶のセルロースなど固形物を遠心分離し、水層部をビーカーに採り、銀電極を用いて 0.01 M 硝酸銀標準液で自動電位差滴定した。Fig. 1 はその結果で、回収率は処理時間とともに減少し、セルロースパウダーの灰化が終了した 3.5 時間で約 50%、時間を更に延長するとこれ以下となった。

プラズマチャンバーへの高周波入力を 60 W から低下させ、より緩和な条件で灰化することにより回収率の向

Fig. 1 Recovery of chloride and weight decrease of cellulose powder vs. time of plasma ashing

上が見られるかを検討したが, 50 W のとき 3.5 時間灰化後で 54 %, 40 W のとき 5.25 時間を灰化に要して 44 %, 30 W のときは 7 時間を要して 46 % の回収率を得た。このことより低入力での灰化は塩素の回収率に関して利点のないことが分かった。

プラズマ灰化の処理温度は温度計を用いる表面平均温度として (100~150) °C⁶⁾, リン酸の重合度を指標とした実効温度の推定で (250~300) °C とされているので⁶⁾, 塩化ナトリウムの熱分解による塩素の逃散は考えることができない。測定法が銀滴定であり, 塩化ナトリウムが試料灰化中原子状酸素の強い酸化作用を受けて次亜塩素酸, 塩素酸などハロゲンオキシ酸塩を形成し, 銀滴定から除外された可能性があるため, 次に灰化物についてこれらの存在を検討した。

3.2 灰化物構成物質の定性と定量

3.5 時間処理した試料の灰化物を試料ボートからかき取り, 臭化カリウム錠剤法によって赤外スペクトルを測定した。Fig. 2 は灰化物のチャートであり, 1640 cm⁻¹, 1320 cm⁻¹, 940 cm⁻¹ に特徴的な吸収が見られる。このうち 940 cm⁻¹ の吸収は最も強く, 塩素酸ナトリウムとよく一致し, 少なくとも塩化物の一部が塩素酸塩に変換していることは確実と思われる。他の吸収については塩素酸以外のオキシ酸塩への帰属を試みたが確証が得られず, あるいはセルロースパウダー由来のものが重複しているかとも思われる。

Fig. 2 IR spectrum of plasma-ashed cellulose powder containing sodium chloride

塩素酸塩を含め他のオキシ酸塩の存在を別途に明らかにするため, 薄層クロマトグラフィーによる定性を行った。セルロース薄層プレート上に灰化物の水溶液をスポットし, アンモニア水-アセトン-ブタノール混合溶媒で展開した。風乾後 10 % 塩酸と 1 M ヨウ化カリウム溶液の混合液を噴霧し, オキシ酸イオンの発色を行った⁷⁾。Fig. 3 のクロマトグラムでは灰化物は単一スポットを

Fig. 3 Thin-layer chromatograms

1: Sample (R_f 78); 2: Sodium hypochlorite (R_f 16);
3: Sodium chlorite (R_f 40); 4: Sodium chlorate (R_f 75)

与え, かつ R_f 値は塩素酸塩に一致し, 亜塩素酸塩や次亜塩素酸塩の存在はないか, 少なくともこの確認反応の限界以下の量と考えられる。

次にオキシ酸を塩素酸で代表させてその定量を行った。1 回の灰化処理物を水数 ml に溶解し, これに 2 M 硫酸 2 ml, 0.2 M 亜ヒ酸溶液 2 ml と 0.1 % オスミウム酸溶液 4 滴を加えて 40 分間放置し, 水を加えて 50 ml として, 塩素酸を全部塩化物イオンに還元して銀滴定を行った⁸⁾。このときの塩素の回収率を求め, 一方還元せずに求めた塩素の回収率を差し引くとその差が (3~4) % となり, このことから灰化物中の塩素の量は, 灰化前の試料中の全塩素に対し塩化物として約 50 %, 塩素酸塩として (3~4) % にとどまることが分かった。

試料中の塩化ナトリウムがセルロースパウダーの低温灰化処理で異常に塩素を失っていることは興味ある事実である。ここでは当然の結果として塩素と酸素の交換が起こり, ナトリウムの酸化物が生成すると考えるべきであるが, 1 回の灰化処理物を水 50 ml に溶解しその液性を調べると pH 11 前後を示したので, この推論はほぼ正しいと思われる。有機質の燃焼過程で生成する水及び二酸化炭素は, ナトリウムの酸化物から水酸化物や炭酸塩を形成する可能性があるが, 灰化物の赤外スペクトルに炭酸イオンの吸収がないことと, 水溶液に塩化バリウムを加えても沈殿を生じないことから, おそらく水酸化物として存在するものが多いと考えられる。灰化物の赤外スペクトルにもかなり幅広い水酸基の吸収が認められる。

セルロースパウダー燃焼時の水の生成が塩化ナトリウムの表面をイオン化し, 原子状酸素と塩素の交換を容易

にしたとも考えられるので、次に純度の高いグラファイト粉末を燃焼体として塩化ナトリウムを含浸させプラズマ灰化した。3.5 時間処理後の灰化物についての塩素の回収率は 79 % で、セルロースパウダーの場合より多少高い値を示したが、塩素酸塩の生成率は 3.5 % で、依然としてかなりの量の塩素の逃散が認められる。燃焼体による塩素の回収率の相異は水の生成の有無より塩化ナトリウムの燃焼体上の分散状態に関連するものと思われる。グラファイトでは塩化ナトリウムがグラファイト表面で結晶化しており、セルロースパウダーのように繊維内部に浸透して細かい分散が行われたものとの反応効率の差が現れたものと考えられる。

灰化中の塩素の逃散が、試料の燃焼という一次過程の結果として二次的に起こるものか、あるいは原子状酸素が塩化ナトリウムに直接攻撃を加えて起こるものかを調べるために、次に 0.05 M 塩化ナトリウム溶液 4 ml を灰化用ボートに直接滴下し乾燥後、ボート内面全体に広がった塩化ナトリウム薄層に対し 3.5 時間及び 7 時間プラズマ処理を行った。処理物を水に溶解し、銀滴定を行ったところ、いずれの処理物も約 90 % の塩化物の回収率が得られ、塩素酸塩の生成量は約 2 % であった。又これら処理物の赤外スペクトルはほとんど同一で、Fig. 4 に示すように 940 cm^{-1} の塩素酸塩の強い吸収と、あとは弱い吸収であるが Fig. 2 と類似の性格のものが現れている。薄層クロマトグラフィーによっても塩素酸塩の存在を確認できた。

Fig. 4 IR spectrum of plasma-processed sodium chloride

更に塩化ナトリウムと原子状酸素との接触面積を減少して塩素の回収率を比較するため、試薬用塩化ナトリウム粒 {(30~50) メッシュ} を 11.7 mg 採取し、灰化ボート内に散布してプラズマ処理を行った。その結果塩素の回収率は平均 64 % の値が得られ、かつ塩素酸の生成は認められなかった。塩化ナトリウム水溶液を灰化ボ

ート中で蒸発させた場合との対比としては意外な結果を生じたが、一つの解釈としては粒状塩化ナトリウムは灰化ボートのガラス表面に点接触しており結晶表面における原子状酸素の再結合熱が蓄積して温度が上昇しやすい状態にあり、一方水溶液を蒸発して灰化ボート表面に薄層として付着させた塩化ナトリウムは上記再結合熱が効率よくボート本体に輸送され、このことが原子状酸素との反応性に相違をもたらしただけではないかと想像される。塩素酸の生成が塩化ナトリウム粒の場合認められないことも理由が判然としませんが、粒子温度に関係があるのではないかと考えられ、これら不明確な点は「灰化法」と直接の関連はないが更に検討を続ける予定である。

一方灰化物中のナトリウムに関して、その定量をナトリウムイオン選択性ガラス電極を用いて電位差測定法で実施した⁹⁾。灰化物を水 100 ml に溶解し、pH 8 のトリス緩衝液を加え、イオンメーターで測定したところ、ナトリウムの回収率はほぼ定量的で、灰化中ナトリウムの逃散はないことが分かった。

以上の実験結果をまとめると Table 1 のようになった。セルロースパウダーを 2 時間灰化した状態ではまだ一部の有機物が残っているが、このときまで塩素酸塩は定量的にも定性的にも生成が認められない。灰化が終了して引き続き灰化物を原子状酸素に接触させるとしだいに塩素酸塩が増えることが分かったが、これは灰化の終了によって濃度の高い原子状酸素が塩化ナトリウムに作用するようになった結果と考えられる。セルロースパウダーの場合に比べグラファイトを燃焼体にしたものと塩化ナトリウムを直接プラズマ処理したものとは塩素の回収率が後者において多少向上するが、この理由も燃焼の機構にはあまり関係せず、塩化ナトリウムの分散状態、すなわち原子状酸素との接触面積や反応熱の蓄積状況に主として関係するものではないと思われる。

灰化中の塩素の逃散がほぼ確定的になったので、試料を塩基性にしてこの逃散を防止することを試みた。塩化ナトリウムを含浸させ乾燥したセルロースパウダーに、0.025 M、0.05 M 及び 0.5 M 炭酸ナトリウム溶液 4 ml をそれぞれ点滴し、再び乾燥して灰化した。この添加法で塩素の回収率は多少の向上を見ることができたが、定量的な回収にはまだ遠く、塩素の逃散はプラズマ灰化法ではかなり本質的なもののように思われる。

Table 1 の最後に比較のため、衛生試験法に準拠したるつば灰化法⁹⁾¹⁰⁾の結果を記載した。推定灰化温度は 600°C 前後であり、この高温燃焼の結果塩素の回収率は 68 % が得られたが、一方植物試料のるつば灰化では

Table 1 Recovery test of chloride after plasma ashing

Sample matrix containing 11.7 mg NaCl	Time of plasma ashing (h)	Recovery (%)		TLC test for ClO_3^-
		Cl^-	ClO_3^-	
1 g cellulose powder	1.0	82	—	—
	2.0	62	—	—
	3.5	48	2.3	+
	4.0	44	4.7	+
1 g graphite powder	3.5	79 ^{d)}	3.5	+
NaCl thin film covering bottom of glass boat ^{a)}	3.5	94 ^{d)}	2.6	+
	7.0	91 ^{d)}	2.6	+
NaCl granules dispersed in glass boat ^{b)}	3.5	64 ^{d)}	—	—
1 g cellulose powder alkalinized with 10 mg $\text{Na}_2\text{CO}_3^{\text{c)}$	3.5	51 ^{d)}	2.7	+
1 g cellulose powder alkalinized with 20 mg $\text{Na}_2\text{CO}_3^{\text{c)}$	3.5	60 ^{d)}	2.6	+
1 g cellulose powder alkalinized with 200 mg $\text{Na}_2\text{CO}_3^{\text{c)}$	3.5	73 ^{d)}	—	—
Crucible ashing ³⁾				
1 g cellulose powder		68 ^{d)}	—	—
1 g cellulose powder alkalinized with 200 mg $\text{Na}_2\text{CO}_3^{\text{c)}$		91 ^{d)}	—	—

a) NaCl aqueous solution in flat-bottom glass boat (95×55 mm²) was slowly dried up. b) NaCl granules {(30~50) mesh} were spread in glass boat. c) An alkaline medium was added to suppress liberation of chloride. d) Mean value of duplicate determinations.

塩素の損失が大きいのので炭酸ナトリウムを加えることを指定している実験書¹¹⁾もあり, この処理法に従って 1 g のセルロースパウダーに 200 mg の炭酸ナトリウムを添加して灰化したところ, 塩素の回収率は 91 % に向上した. なおろつば灰化法ではいずれの場合も塩素酸の生成は全く認められなかった.

(100~150) °C の低温灰化法で塩素の回収率が本実験のように低い値を与えることは, 原子状酸素の高い活性と特異な化学反応上の性格を物語っている. 又低温灰化法では灰分中に残存する塩化物の一部が原子状酸素の攻撃を受けてハロゲンオキシ酸に変化することが分かったが, 生成物はほとんど塩素酸塩で次亜塩素酸塩や亜塩素酸塩でないことは, 後二者のような中間の酸化数を持つオキシ酸イオンがやや安定性に欠け, むしろ塩素を頂点とする三角錐形の塩素酸イオンにまで活性な原子状酸素で酸化されて安定化するという想定で理解できる¹²⁾. 塩化ナトリウムで経験された以上の知見は, 他のハロゲンや陰性元素を含む試料のプラズマ灰化に, それぞれの挙動についての関心と呼び起こさせる.

(1982 年 9 月, 日本分析化学会)
(第 31 年会において一部発表)

文 献

- 1) J. R. Hollahan, A. T. Bell: "Techniques and Applications of Plasma Chemistry", p. 229 (1974), (John Wiley Inc., New York).
- 2) 穂積啓一郎: "低温プラズマ化学", 化学の領域増刊 111 号, p. 79 (1976), (南江堂).
- 3) 日本薬学会編: "衛生試験法注解", p. 62, 293 (1980), (金原出版).
- 4) 穂積啓一郎: 化学, **34**, 704 (1979).
- 5) 穂積啓一郎, 北村桂介, 藤田智美, 水野謙吾: 分

化, **24**, 410 (1975).

- 6) 穂積啓一郎, 北村桂介, 飯野ヒデ子: 分化, **29**, 457 (1980).
- 7) 奥村 保, 西川泰治: 分化, **25**, 419 (1976).
- 8) T.F. Tang, G. Gordon: *Anal. Chem.*, **52**, 1430 (1980).
- 9) 秋元直茂, 穂積啓一郎: 分化, **21**, 1490 (1972).
- 10) 長沢佳熊: 分化, **5**, 532 (1956).
- 11) 京都大学農学部農芸化学科編: "農芸化学実験書", 第 3 巻, p. 1059 (1957), (産業図書).
- 12) 藤原鎮男訳: "無機化学", 上巻, p. 322 (1975), (広川書店); {R. T. Sanderson: "Inorganic Chemistry", Reinhold Publ. Corp., New York}.

☆

Chemical reaction of atomic oxygen on sodium chloride during low-temperature ashing. Kei-ichiro HOZUMI, Keisuke KITAMURA, Takako NISHIKAWA, Kyoko AOKI, and Masahiko WATANABE (Kyoto College of Pharmacy, 5, Nakauchi-cho, Misasagi, Yamashina-ku, Kyoto-shi, Kyoto)

Organic materials can be gently ashed in a glow-discharge plasma of oxygen remaining inorganic constituents which are readily soluble in aqueous media. The solutions thus made may be subjected to appropriate analytical techniques. Since the plasma ashing holds the sample materials at relatively low temperature of (100~150) °C, higher recoveries of the inorganic constituents are generally expected than in the case of crucible ashing at about 600 °C. It has been found, however, that the plasma ashing of cellulose powder containing known amount of sodium chloride resulted in unexpectedly low recovery of the chloride ion at about 50 % when it was determined by the argentometric titration, while the sodium ion was fully recovered by a potentiometric determination using a sodium selective glass electrode. Therefore, alteration of the chloride to oxohalogenides such as hypochlorite, chlorite, and chlorate was thought as a reason of the low recovery of the chloride after the

plasma process, but an IR spectrum of the ash and a TLC test identified merely chlorate as the oxo-halogenide and a quantitative determination of the chlorate evidenced only (3~4)% conversion of the initial chloride. It was finally deduced that the high activity of atomic oxygen replaced the chlorine atom of the sodium chloride under such low temperature forming sodium oxide and/or hydroxide as the rest. The aqueous solution of the ash indicated reasonable alkalinity. The analogy may be considered for other

metal salts involving negative elements.

(Received Feb. 3, 1983)

Keyword phrases

low-temperature ashing by atomic oxygen; chemical reaction of atomic oxygen on sodium chloride; determination of chloride in cellulose powder; oxidation of sodium chloride to oxohalogenides.

陽イオン交換樹脂膜中のアルカリ土類金属イオンの 定電流電気泳動

細江 守一[®], 柏井 秀明*, 垣花 秀武**

(1983 年 3 月 15 日受理)

イオン交換膜を定電流電気泳動用支持体とした場合の有用性とアルカリ土類金属イオンの膜中での泳動挙動について検討した。カルシウム(II)を基準とした膜中での相対移動度はマグネシウム(II), カルシウム(II), ストロニウム(II), バリウム(II)について各々 1.05, 1.00, 0.974, 0.920 となりマグネシウム(II)が一番泳動しやすい。これら 4 種のイオンに対する泳動の難易の順序は汙紙中あるいは水溶液中とはかなり異なっているが、この理由としてイオン交換膜中ではイオンの水和がかなり制限されているためと考えられた。泳動イオン種の質量の平方根が相対移動度と反比例すると仮定すると、マグネシウム(II), カルシウム(II), ストロニウム(II), バリウム(II)の膜内での水和数を 4, 4, 2, 1 とした場合が最もよく実験結果を説明しえた。

1 緒 言

イオン交換樹脂膜¹⁾は主に電気透析用の膜として広く使用され、工業的に海水よりの製塩、かん水よりの水製造、種々の廃液からの金属イオンの回収などに用いられている。この場合のイオン泳動のプロセスは自由水溶液から境界層への移動、境界層内拡散、膜内への取り込みと樹脂膜内拡散、膜外への放出、境界層内拡散、自由水溶液への移動より成っている。しかし、膜内でのイオン泳動に関して実際に膜内でどのようなイオン分布になるのか、あまりよく検討されていない。高井ら²⁾は海水濃

縮の際のイオン間の相互作用を知る目的で人工海水を電気泳動させイオン交換紙の選択透過性と移動度との関係を調べ報告している。垣花ら³⁾は金属イオンの相互分離の観点からイオン交換樹脂が金属イオンに対して選択的に働くことに注目し、イオン交換樹脂カラム内でコバルト(II)と銅(II)を電気泳動させ分離状況を調べイオン交換樹脂が泳動用支持体として有用であることを指摘した。又、垣花らはリチウム同位体を始めとする一連の同位体濃縮⁴⁾や元素分離⁵⁾の研究にイオン交換樹脂のみから成る膜を泳動用支持体として用い良好な結果を得ている。

本研究においては、補強材を組み込んである平均質性イオン交換樹脂膜を定電流電気泳動用支持体として、その膜内でのアルカリ土類金属イオンの挙動を検討した。

* 防衛大学校化学教室：神奈川県横須賀市走水 1-10-20

** 名古屋大学プラズマ研究所：愛知県名古屋市千種区不老町