文 献

- 1) H. A. Sloman: *J. of the Inst. of Metals*, **71**, 391 (1946).
- 2) 後藤秀弘, 池田重良, 大沼 明: 金属誌, **27**, 558 (1963).
- 3) S. L. Hoyt, M. A. Schell: *A. I. M. E.*, **125**, 328 (1937).

☆

Determination of oxygen in metallic manganese by argon carrier fusion method. Hidehiro Goto, Shigero IKEDA and Akira ONUMA (Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, Sendai)

The relatively high vapour pressure of manganese metal at the temperature of vacuum fusion with the reduction of its oxides by carbon often

leads to give it the role of a getter by which is lost a portion of carbon monoxide evolved in the reaction.

In the proposed method using argon carrier, the gettering effect of manganese vapour is suppressed and inactivated very much by the use of a tin bath. Carbon monoxide evolved was isolated quantitatively and determined as carbon dioxide by a capillary trap condensation. The reaction was carried out at $1650 \pm 30^\circ\text{C}$ and tin was added each time when manganese sample was charged into the crucible. Manganese concentration in the tin bath should be lower than 8% in weight. The flow rate of carrier was 250 ml/min, and carbon monoxide thus obtained was oxidized by I_2O_5 and trapped by liquid air. The recovery of oxygen by this method was 95~110% on the known amount of manganese oxide.

(Received May 2, 1964)

イオン交換クロマトグラフ法による市販トリポリリン酸ナトリウム中の各種リン酸塩の分離定量

白石 直典, 射場 智之*

Cl⁻ 陰イオン交換樹脂を用い市販トリポリリン酸ナトリウム中の各種リン酸塩の分離を行なうについて、塩化カリウム濃度、pH および温度の変化が、種々の縮合リン酸塩の分布係数に及ぼす影響を検討した。オルト、ピロおよびトリポリの各リン酸ナトリウムの溶離には、pH 5 の 0.25M 塩化カリウム溶液を用い、トリメタリン酸ナトリウムの溶離には pH 6.8 の 0.55M 塩化カリウム溶液を用いるのがよい。また温度と分布係数の関係について、トリポリリン酸ナトリウムの分布係数は pH 5 の 0.25M 塩化カリウム溶液の場合、 10°C で 28.0、 20°C で 40.7、 30°C で 55.0 と大きい変動を示した。

1 緒 言

縮合リン酸塩の分析には従来、ペーパークロマトグラフ法¹⁾²⁾が応用されていたが、著者らの経験では展開中に縮合リン酸塩が加水分解を起こしやすいこと、試薬、操作および所要時間などの諸点から適切な方法とはいえない。一方、近年イオン交換クロマトグラフ法が発表されていることから、著者らはイオン交換樹脂による分離の基礎条件を検討した。文献によれば、大橋ら³⁾の小型カラムを用いるイオン交換法、A. S. T. M.⁴⁾、Lundgrenら⁵⁾の例や小林ら⁶⁾の溶離液濃度変化、カラムの長さおよび樹脂の種類についての検討例もあるが、それらは実験の基礎過程について詳細に触れていない。

著者らは Beukenkamp ら⁷⁾の例より、樹脂に吸着した縮合リン酸ナトリウムを溶離するにあたって、樹脂量、交換容量および間げき容積を一定とした場合、種々の縮合リン酸ナトリウムの分布係数に対する溶離液の pH、および塩化物イオン濃度の変化の影響について詳細な検討を行なった。また、縮合リン酸ナトリウムのイオン交換分離における分布係数に及ぼす温度の影響について報告例をみないが、著者らの実験の結果、 $10 \sim 30^\circ\text{C}$ では分布係数は温度に比例することがわかった。

著者らはこれらの検討結果を工業製品トリポリリン酸ナトリウムの分析に応用するにあたり、この試料は通常トリメタリン酸ナトリウムは微量であるからオルトリン酸ナトリウム、ピロリン酸ナトリウムおよび主成分であるトリポリリン酸ナトリウムの分離を重点として検討を

* セントラル硝子(株)宇部ソーダ工場: 宇部市沖宇部

行なったところ、満足すべき測定結果を得たので報告する。

2 試薬、装置およびリン酸比色定量法

2.1 試薬

オルトリン酸ナトリウム (Na_2HPO_4) : 試薬特級リン酸一水素ナトリウムを特級アルコールで6回再結晶し、これを 180°C で3時間加熱したものを使用した。

ピロリン酸ナトリウム ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) : 試薬特級ピロリン酸ナトリウムを特級アルコールで6回再結晶し、これを 500°C で3時間加熱したものを使用した。

トリポリリン酸ナトリウム ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) : 工業用トリポリリン酸ナトリウムを特級アルコールで7回再結晶して、これを常温で硫酸デシケーター中で乾燥したものを使用した。

トリメタリン酸ナトリウム ($\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$) : 試薬特級リン酸二水素ナトリウムを 600°C で7時間加熱し、冷却後粉碎したものを使用した。

0.25M 塩化カリウム溶離液 : 試薬特級塩化カリウム 18.65 g と試薬特級酢酸ナトリウム 0.34 g を水にとかし、試薬特級酢酸で pH 5 に調整し 1 l とする。

0.55M 塩化カリウム溶離液 : 試薬特級塩化カリウム 41.03 g と試薬特級酢酸ナトリウム 0.34 g を水に溶かし 1 l とする (この溶液の pH は約 6.8 になる)。

リン酸標準溶液 (10 mg P_2O_5 /ml) : 試薬特級リン酸二水素ナトリウム 19.175 g を水にとかして 1 l とし、この溶液を原液として 0.1 mg P_2O_5 /ml, 0.2 mg P_2O_5 /ml の標準液を調製する。

モリブデン酸発色試薬 : 試薬特級モリブデン酸アンモニウム 27 g と試薬特級メタバナジン酸アンモニウム 1.12 g を約 800 ml の温湯 (60°C 以下) に加温溶解後、試薬特級濃硝酸 (比重 1.375) 150 ml を加えて水で全容 1 l とする。

塩酸、アンモニア水 : それぞれ試薬特級品を使用した。

2.2 装置

樹脂柱 : 9mm ϕ $\times$ 250mm のガラス製カラムに陰イオン交換樹脂分析用 Diaion SA# 100, Cl 形, 100~200 メッシュを硫酸デシケーターで乾燥し、この 7 g を充てんしたものを使用した。

比色装置 : 日立光電光度計, EPW-4 型, セル 10mm。

pH メーター : 柳本製, 自動滴定器, AUT-2 型。

2.3 リン酸比色定量法

リン酸 (P_2O_5) の比色定量法にはバナドモリブデン酸法⁹⁾があるが、この方法を応用するにあたり、リンモリブデン酸生成による呈色溶液の酸の種類および酸の濃度や、また妨害イオンとしてケイ素、硫酸根、カルシウム、鉄および酢酸などの影響を検討した結果から、次の方法で行なうことにした。

リン酸 (P_2O_5 として) が 1 mg 以下になるように試料

を採取して 100 ml ビーカーに入れ、2N 塩酸 1 ml を加え約 20 分間加熱して、十分にオルトリン酸塩に加水分解する。冷却後 100 ml メスフラスコに入れ、さらに 2N 塩酸 1 ml およびリンモリブデン酸発色試薬 8 ml を加え水で標線までうすめて発色を行なう。同様に標準液は 100 ml メスフラスコにリン酸標準液 (0.1 mg P_2O_5 /ml) 10 ml, 2N 塩酸 2 ml およびリンモリブデン酸発色試薬 8 ml を添加し、水で標線までうすめて発色を行なう。ブランクは 100 ml メスフラスコに 2N 塩酸 2 ml およびリンモリブデン酸発色試薬 8 ml を加え、水で標線までうすめて 100 ml とする。これらの溶液について発色 30 分後に光度計 (波長 420 m μ) で比色定量する。

3 実験

縮合リン酸のアルカリ滴定曲線は、Van Wazer¹⁰⁾ により与えられ、これらの酸としての性質を知ることができる。また、その pK 値は Beukenkamp ら⁹⁾ により示された (Table I)。

Table I Ionization constants

pK	H_3PO_4	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	$\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	$\text{H}_3\text{P}_3\text{O}_9$	$\text{H}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$
pK ₁	2.12	∞	∞	∞	∞
pK ₂	7.22	2.27	∞	∞	∞
pK ₃	12.36	6.63	2.79	∞	∞
pK ₄		9.29	6.47	...	2.78
pK ₅			9.24	...	

さらに Beukenkamp らは、リン酸塩の分布係数を与える式を次のように導いている。いま三塩基性酸を例にとり、これを H_3A とすると、Cl 形樹脂との交換反応は次の一連の式で示される。

(1), (2) および (3) 式よりイオン交換平衡定数 E は

$$E_1 = \frac{[\text{RH}_2\text{A}][\text{Cl}^-]}{[\text{RCI}][\text{H}_2\text{A}^-]} \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$E_2 = \frac{[\text{R}_2\text{HA}][\text{Cl}^-]^2}{[\text{RCI}]^2[\text{HA}^{2-}]} \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$E_3 = \frac{[\text{R}_3\text{A}][\text{Cl}^-]^3}{[\text{RCI}]^3[\text{A}^{3-}]} \quad \dots\dots\dots (6)$$

分布係数 K_d は、カラム中の樹脂量を $W(\text{g})$ 、樹脂の交換容量を $Q(\text{m eq/g})$ 、カラムの間げき容積を $V(\text{ml})$ 、電離定数を K_1, K_2, K_3 とすると、次の式により与えられる。

$$K_d = \frac{QW}{V} \times \frac{\frac{E_1 K_1 [H^+]^2}{[Cl^-]} + \frac{E_2 K_1 K_2 [H^+]}{[Cl^-]^2} + \frac{E_3 K_1 K_2 K_3}{[Cl^-]^3}}{[H^+] + K_1 [H^+]^2 + K_1 K_2 [H^+] + K_1 K_2 K_3} \dots\dots\dots (7)$$

四塩基性以上の多塩基性酸についても, (7) 式と類似の式により K_d が与えられる. これらの式は複雑であるが実際には 1 種あるいは 2 種のイオン種のみが多量にあって, 他のイオン種の量は無視できるので, 式は簡略化される. たとえば, pH 4.0 のピロリン酸塩の水溶液中には $H_2P_2O_7^{2-}$ のみがあるとみてよいので, その K_d は次式で与えられる.

$$K_d = \frac{QW}{V} \times \frac{E_2}{[Cl^-]^2} \dots\dots\dots (8)$$

この研究においては, 樹脂の交換容量およびカラムの間げき容積を一定に保ち, その場合の分布係数 K_d に及ぼす溶離液の pH と, 塩化物イオン濃度の関係について実験を行なうことにした.

3.1 縮合リン酸ナトリウムの分布係数に及ぼす塩酸およびアンモニアの影響

酸性側 (塩酸) およびアルカリ性側 (アンモニア) に対する縮合リン酸ナトリウムの分布係数について, 次の実験を行なった.

種々の縮合リン酸ナトリウムにつき樹脂に対する交換量が同一になるように, オルトリン酸ナトリウム 1.0g, ピロリン酸ナトリウム 1.4g, トリポリリン酸ナトリウム 2.00g およびトリメタリン酸ナトリウム 2.15g をおのおの採取して別々に 250ml メスフラスコに溶かした. 実験はバッチ法により, 250ml メスフラスコよりおのおの 2ml を採取して, 乾燥樹脂 1g を入れた 50ml のせんつきフラスコに入れる. これらを総液量 30ml になるように塩酸 (5.0~0.005N) またはアンモニア水 (0~0.1N) で各濃度に調整して, 20°C で 3 時間放置 (30 分に 1 度かきまぜる) 後, 乾燥口紙でろ過し, 口液の一定量について 2.3 の方法によりリン酸量を測定し, 分布係数を次の式より求めた.

$$\text{分布係数 } K_d (\text{ml/g}) = \frac{\frac{\text{吸着量}(\%) \times \text{樹脂量}(\text{g})}{100 - \text{吸着量}(\%)}}{\text{液量}(\text{ml})}$$

結果を Fig. 1, Fig. 2 に示す. なお本測定に使用した樹脂は, 分析用 Dowex 1, X 8, Cl 形, 100~200 メッシュおよび分析用 Diaion SA# 100, Cl 形, 100~200 メッシュの 2 種類とした.

Fig. 1 Variation of distribution coefficients with acidity (Dowex 1-X 8, Cl type, 100~200 mesh)

① Orthophosphate ② Pyrophosphate
③ Tripolyphosphate ④ Trimetaphosphate

Fig. 2 Variation of distribution coefficients with acidity (Diaion SA # 100, Cl type, 100~200 mesh)

① Orthophosphate ② Pyrophosphate
③ Tripolyphosphate ④ Trimetaphosphate

Fig. 1 では曲線 ③ (トリポリリン酸ナトリウム) と曲線 ④ (トリメタリン酸ナトリウム) とが交わっている. この現象について考察したが, この実験結果だけでは解明できなかった. また, Fig. 1 では塩酸濃度 5N でもなお吸着を示しており, このことは Fig. 2 (Diaion SA# 100) のほうが樹脂の再生に関しては正確であるといえよう. すなわち樹脂の再生は 2N 塩酸でよいことを示す. さらに Dowex 1, X 8 は Diaion SA# 100 に比べて 200 メッシュ以下の小粒が多く, カラムにつめた場合に溶液の流出速度が小さくなる. これらの 3 点から以下の実験にはすべて Diaion SA# 100, Cl 形, 100~200 メッシュを使用することにした.

さて Fig. 2 をみると曲線④、曲線③および曲線②は、塩酸濃度 0.1N, 0.09N および 0.03N でそれぞれの K_d は急激に減少している。このときの pH は曲線④では 1.0, 曲線③では 1.05 および曲線②では 1.5 となりいずれも pH の小さい領域である。このように小さい pH 領域においては、水素イオン濃度の増加よりも塩化物イオン濃度の増加のほうが K_d に及ぼす影響が大きい。このため曲線①～④ いずれにも塩化物イオン濃度だけをさらに大にすれば、いずれの曲線の K_d も減少し、また塩化物イオン濃度を小にすれば K_d は大となるであろう。これらの関係は (8) 式においても示される。

3.2 カラム法による塩化物イオン濃度および pH 変化の分布係数に及ぼす影響

カラム法における分布係数に及ぼす pH と塩化物イオン濃度の影響について、2.2 の樹脂柱を用いて実験を行った。

再結晶した種々の縮合リン酸ナトリウムの 1g を別々に 250 ml メスフラスコに溶かし、これより 2 ml を採取して樹脂柱に流す。溶離液は塩化カリウム 0.15~1.00 モル濃度になる量をはかり、pH 緩衝剤として酢酸ナトリウム 0.34 g をおのおのに加え、pH を 3~11 に酢酸およびアンモニア水で調整し水でうすめて 1 l にする。これらの溶離液を用いて、流出速度 1.0 ml/min, 液温 20°C で溶離を行ない、その各溶離液量から次式により分布係数を算出した。

$$K_d = \frac{U - V}{M}$$

K_d : 分布係数 (ml/g)

U : 吸着帯が溶出するまでの溶離液量 (ml)

V : カラム全体に含まれる溶液量 (ml)。カラムにメチレンブルー溶液を通し、色のでるまでの容積より求めた結果 5 ml であった。

M : カラム全体に含まれる乾燥樹脂量 (g)。樹脂量は 7.0 g とした。

これらの結果を Fig. 3~Fig. 6 に示す。

Fig. 3~6 より、いずれの曲線も同一 pH では塩化カリウム濃度が大きくなると K_d は小となるが、このことは Fig. 2 の考察と同様である。

また、同一塩化カリウム濃度においてオルト、ピロ、トリポリおよびトリメタの各リン酸ナトリウムの K_d に大きい差がある。これは次のように説明される。たとえば pH 4.5 の条件で考察すると、オルト、ピロ、トリポリ

Fig. 3 Variation of distribution coefficients of orthophosphate with pH

① 0.15M KCl ② 0.20M KCl ③ 0.25M KCl

Fig. 4 Variation of distribution coefficients of pyrophosphate with pH

① 0.25M KCl ② 0.30M KCl ③ 0.35M KCl

Fig. 5 Variation of distribution coefficients of tripolyphosphate with pH

① 0.25M KCl ② 0.30M KCl
③ 0.35M KCl ④ 0.40M KCl

Fig. 6 Variation of distribution coefficients of trimetaphosphate with pH

- ① 0.45M KCl ② 0.50M KCl
③ 0.55M KCl ④ 1.00M KCl

りの各リン酸塩は*, 主として H_2PO_4^- , $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{H}_3\text{P}_3\text{O}_{10}^{3-}$ として存在しているので, これらのリン酸塩の分布係数の比は (9) 式で与えられる.

$$(K_d)_{\text{ortho}} : (K_d)_{\text{pyro}} : (K_d)_{\text{tripoly}} \\ = \frac{(E_1)_{\text{ortho}}}{[\text{Cl}^-]} : \frac{(E_2)_{\text{pyro}}}{[\text{Cl}^-]^2} : \frac{(E_3)_{\text{tripoly}}}{[\text{Cl}^-]^3} \quad \dots\dots (9)$$

ここで $p(E_1)_{\text{ortho}}$, $p(E_2)_{\text{pyro}}$, $p(E_3)_{\text{tripoly}}$ の値は, Beukenkamp ら⁹⁾ によると 1.00, 1.08, 0.94 で大差がないので, $[\text{Cl}^-] < 1M$ の条件においては $(K_d)_{\text{ortho}} < (K_d)_{\text{pyro}} < (K_d)_{\text{tripoly}}$ となる.

さらにピロリン酸ナトリウム (Fig. 4), トリポリリン酸ナトリウム (Fig. 5) およびトリメタリン酸ナトリウム (Fig. 6) は, いずれも同一塩化カリウム濃度において pH 10~11 で曲線が低下している.

またオルトリン酸ナトリウム (Fig. 3) は, 他の3成分と異なり pH 10~11 でいずれの曲線も上昇している. このような傾向も式 (7) を解析することによって推定される.

3.3 溶離液の塩化カリウム濃度

Fig. 3~6 よりカラムに吸着した種々のリン酸ナトリウムを pH 5 で, おおの最小の K_d を示す塩化カリウム溶液を用いて溶離を行なうとすると, それらの分離係数は Table II に示すことができる.

* トリメタリン酸塩は他のリン酸塩と同一塩化物イオン濃度で実験を行っていないので, この考察においては除外した.

Table II Distribution coefficients of phosphate species in solutions of various concentration of KCl (pH 5.0, 20°C)

Phosphate	KCl(mol)	V(ml)	$K_d(\text{ml/g})$	$\alpha(\text{separation factor})$
Ortho	0.25	24.0	2.71	1.9
Pyro	0.35	41.0	5.17	
Tripoly	0.40	103.0	14.00	2.7
Trimeta	0.55	100.0	13.57	

また, オルトリン酸ナトリウムの K_d が最小値となる塩化カリウム濃度 0.25M を基準として, 各リン酸ナトリウムの溶離を行なうと, pH 5 でオルト, ピロおよびトリポリの各リン酸ナトリウムの分離係数は Table III に示される.

Table III Distribution coefficients of phosphate species in 0.25M KCl (pH 5.0, 20°C)

Phosphate	KCl(mol)	V(ml)	$K_d(\text{ml/g})$	$\alpha(\text{separation factor})$
Ortho	0.25	24.0	2.71	2.90
Pyro	0.25	60.0	7.86	
Tripoly	0.25	290.0	40.71	5.18

Table II および III について考察すると, Table II のようにおのおの K_d を最小値にとると, 2成分の分離はあとから溶離される成分が大量のときは溶離帯が長くなるため, 2成分間に“テーリング”を生じやすくなり, Table II よりも Table III のように α を大にとるほうが安全となる. これらのことから塩化カリウム濃度はオルト, ピロおよびトリポリの各リン酸ナトリウムは 0.25M 溶液で溶離を行なうことにした. またトリメタリン酸ナトリウムについては, Fig. 6 より塩化カリウム濃度は 0.55M と 1.00M いずれも同一の結果を示し, また pH 変化による影響もあまりみられないので, トリメタリン酸ナトリウムの溶離には 0.55M 塩化カリウム溶液を用いることにした.

3.4 溶離液の pH

溶離液の pH についてオルトリン酸ナトリウムは pH 9~11 では pH 3~9 よりも K_d が大となるが, ピロおよびトリポリの両リン酸ナトリウムは pH 8~11 では反対に小となるために, 分離係数は小になりアルカリ性側は分離困難となる. また酸性側 pH 3~4 では, トリポリリン酸ナトリウムの K_d が大きくなり溶離液量は大量となる. これらのことから, 溶離液の pH は弱酸性側 4~7 としてさらに適正な pH を検討することにした.

再結晶したオルト、ピロおよびトリポリの各リン酸ナトリウムを 1g 採取して別々に 250 ml メスフラスコに溶かし、これより 2 ml 採取して樹脂柱に流した。溶離液は 2:1 の 0.25M 塩化カリウム溶離液として、その pH を酢酸で 4, 5, 6 および 7 の 4 種に調整したものをを用いた。また、再結晶したトリメタリン酸ナトリウムの 1g を 250 ml メスフラスコに溶かし、これより 2 ml を樹脂柱に流した。溶離液は 2:1 の 0.55M 塩化カリウム溶液とし、その pH を酢酸で 4, 5, 6 および 7 の 4 種に調整した。流出速度は 1.0 ml/min とし、液温 20°C で溶離を行なった結果を Table IV に示す。

Table IV Fractionation of phosphate species with eluants of various pH (20°C)

pH	Ortho		Pyro		Tripoly		Trimeta	
	fraction (ml)	K_d (ml/g)	fraction (ml)	K_d (ml/g)	fraction (ml)	K_d (ml/g)	fraction (ml)	K_d (ml/g)
4	12~24	2.71	35~60	7.86	160~320	45.00	0~100	13.57
5	12~24	2.71	36~60	7.86	150~290	40.71	0~100	13.57
6	12~24	2.71	40~60	7.86	90~240	33.57	0~100	13.57
7	12~24	2.71	40~60	7.86	70~230	32.14	0~100	13.57

Table IV によると、オルトおよびピロリン酸ナトリウムの溶離帯の pH 変化による差は小さいが、トリポリリン酸ナトリウムは大きく、pH 7 ではピロリン酸ナトリウムの溶離終了と、トリポリリン酸ナトリウムの溶離開始の液量間隔は 10 ml のため分離の安全性は十分とはいえない。また、pH 4 ではトリポリリン酸ナトリウムの溶離液量が大となり長時間になる。このことから pH は 5 および 6 が適当といえるが、酢酸塩緩衝溶液としては 6 より 5 のほうが安定であること、および市販トリポリリン酸ナトリウムの主成分であるトリポリリン酸ナトリウムの分離を確実にするためにオルト、ピロおよびトリポリの各リン酸ナトリウムの溶離は、pH 5 に調整した 0.25M 塩化カリウム溶液を用い、トリメタリン酸ナトリウムの溶離は、3:3 においても述べたように pH 6.8 の 0.55M 塩化カリウム溶液とすることにした。

3.5 温度と分布係数の関係

カラム溶離におけるリン酸塩の分布係数は、他の条件が一定であっても温度によって変化するはずである。著者らはオルトおよびトリポリの両リン酸ナトリウムについて、この温度の影響を検討した。

実験はバッチ法およびカラム法で行なった。バッチ法ではオルトリン酸ナトリウム 1.00 g およびトリポリリン酸ナトリウム 2.00 g (樹脂の交換容量はオルト、トリポリ両リン酸ナトリウムいずれに対しても 15 倍量) を

別々に 250 ml メスフラスコに溶かし、酢酸で pH 5 に調整し標線まで水でうすめる。これより 2 ml を乾燥樹脂 1g を入れた 50 ml のせんつきフラスコに採取して、pH 5 の 0.25M 塩化カリウム溶液で液量 30 ml とし 10°C、20°C および 30°C の恒温そうに 3 時間放置 (30 分に 1 度よくまぜる) 後、乾燥口紙で口過し口液の一定量を 2:3 によりリン酸量を測定し、分布係数を求めた。

カラム法では、再結晶したトリポリリン酸ナトリウム 1g を 250 ml メスフラスコに溶かし、これより 2 ml を採取して樹脂柱に流す。樹脂柱は二重管にして温度 10°C、20°C および 30°C に保ち、溶離液は pH 5 に調整した 0.25M 塩化カリウム溶液とした。それらの結果を Table V に示す。

Table V Distribution coefficients of ortho and tripolyphosphate in various temperature (pH 5, 0.25M KCl)

Temperature (°C)	Ortho operation batch K_d (ml/g)	Tripoly operation	
		batch K_d (ml/g)	column K_d (ml/g)
10	0.12	25.01	28.0
20	0.28	32.46	40.7
30	0.34	38.79	55.0

バッチ法とカラム法の K_d 値が異なるのは、2 方法の操作上の誤差および物理的要因などが理想条件にならないためと考えられ、本実験だけでは解明できなかった。

Table V の結果では、温度が高くなれば分布係数は大となり、著者らの測定した温度 10~30°C では、分布係数は温度に影響されることがわかった。

3.6 定量結果

再結晶品混合試料について 20°C で測定し、その回収率の検討を行なった結果、Table VI を得た。これより分離定量は正確であるといえよう。

Table VI Determination of phosphate species in synthetic mixtures

Taken (as P ₂ O ₅ mg)				Found (as P ₂ O ₅ mg)			
Ortho	Pyro	Tripoly	Trimeta	Ortho	Pyro	Tripoly	Trimeta
3.98	2.11	0	0	4.01 (100.8)	2.13 (100.9)	0	0
3.98	4.22	0	0	4.02 (100.8)	4.20 (99.5)	0	0
0	2.11	3.04	0	0	2.08 (98.6)	3.05 (100.3)	0
0	4.22	3.04	0	0	4.27 (101.2)	3.09 (101.6)	0
0	0	1.52	5.50	0	0	1.54 (101.3)	5.40 (98.2)
1.99	2.11	1.52	2.75	1.97 (99.0)	2.10 (99.5)	1.53 (100.7)	2.73 (99.3)

() : recovery (%)

4 結 語

以上, 市販トリポリリン酸ナトリウム中の各種リン酸ナトリウムのイオン交換クロマトグラフ法について, 基礎的諸条件を検討したが, 溶離液のカラム流出速度については, 本法ではすべて 1.0 ml/min で行なったが, これの詳細な検討をさらに行なう考えである。

終りに, ご校閲を賜った山口大学工学部吉野 隆博士ならびに発表を許可された当社研究部長菅 寿雄氏, 当工場長永山 明氏および技術課長早川正志氏に感謝の意を表します。

(昭和38年10月, 本会, 日本化学会)
中国四国支部常会において発表

文 献

- 1) Part 10, A. S. T. M., D 501-59 T. 1019 (1955).
- 2) Editha Karl-Kroupa: *Anal. Chem.*, 28, 1091 (1956).
- 3) S. Ohashi, S. Takada: *Bull. Chem. Soc. Japan*, 34, 1516 (1961).
- 4) Part 10, A. S. T. M., D 501-59 T, 1013 (1955).
- 5) Daniel P. Lundgren, N. P. Loeb: *Anal. Chem.*, 33, 366 (1961).
- 6) 小林悦郎: 工化, 64, 6, 955 (1961).
- 7) 小林悦郎: 日本化学会第 38 回中国四国支部常会講演 (1963).
- 8) J. Beukenkamp, W. Rieman III, S. Linden-

baum: *Anal. Chem.*, 26, 505 (1954).

- 9) 松原三徳: 本誌, 7, 505 (1958).
- 10) J. R. Van Wazer: "Phosphorus and Its Compound", Vol. 1, p. 459 (1958), (Interscience Publishers, Inc., New York).
- 11) 日本分析化学会編: "分析化学講座", 4-D, p. 40 (1957), (共立).

☆

Separation and determination of various phosphates in commercial sodium tripolyphosphates by ion-exchange chromatography. Naosuke SHIRAIISHI and Tomoyuki IBA (Central Glass Co. Ltd., Ube Soda Plant, Ube-City, Yamaguchi)

Ortho-, pyro-, tripoly- and trimetaphosphates were separated by the use of Cl-form anion-exchange resin, and phosphorus was determined colorimetrically on each fraction.

Distribution coefficients of the phosphate species were measured in aqueous solutions of various KCl concentrations and of various pH. A $0.25M$ KCl- $0.0025M$ CH_3COONa solution of pH 5.0 is recommended for the elution of ortho-, pyro- and tripolyphosphates, and a $0.55M$ KCl- $0.0025M$ CH_3COONa solution of pH 6.8 for trimetaphosphate.

Distribution coefficients of the phosphate species increase considerably with the raise of temperature, which therefore, should be kept constant during the elution. Satisfactory results were obtained for the analysis of synthetic mixtures of the phosphate species.

(Received Mar. 23, 1964)

対流電極を用いる電流滴定 (その2)*

尾崎 徳郎, 鈴木 淳亮, 森 ふみ子**

さきに著者らが報告した押出水銀滴を用いる円板回転式対流電極により, $0.2M$ アスコルビン酸溶液中における鉛(II), カドミウム(II)のEDTA電流滴定を検討した。アスコルビン酸の除酸素効果は, pH 6 付近において最も良好である。本法では試料に窒素または水素を通じて溶存酸素を除去する必要がないので, 所要時間を著しく短縮することが可能である。また極微量の銅を添加することは, 除酸素に対して非常に有効であり, 定量結果には影響を与えない。精度は濃度約 $10^{-5}M$ において0.5%以内であり, 鉛(II), タリウム(I)の同時定量もできることを知った。

1 緒 言

尾崎¹⁾はさきに円板回転式対流白金線電極による電流滴定を報告したが, この場合は電解セルの構造上溶液が

多量となり, 溶存酸素の物理的除去および外気とのシャ断が困難であった。そのため溶存酸素の影響の少ない反応系【重クロム酸イオン-鉄(II)イオンなど】を選ぶ必要があった。したがって, 酸素波の影響を受けるような反応系を同じ方法によって滴定するためには, あらかじめ試料に適当な還元剤を加え, 溶存酸素を化学的に除去

* 対流電極に関する分析化学的研究 (第9報)

** 静岡大学教育学部: 静岡市大岩3丁目