dingly this method is inapplicable to the analysis, especially when such components as Na_2O , K_2O , CaO and MgO are mainly consisted. This method was applicable to silicate sand whose SiO_2 is more than 90% in this study.

(Received Jan. 5, 1967)

縮合リン酸のイオン交換クロマト

グラフ分離法の改良

松浦二郎, 栗村芳実, 清川景一*

1 緒 言

縮合リン酸塩のイオン交換クロマトグラフ分離法による成分の定量は従来の研究¹⁻³⁾で尽くされたかのように思えるが, 高純度の縮合リン酸塩中の 1% 以下の成分を定量しようとするとき分離が不完全でその目的を達しにくい. 従来の方法を改善し上記の目的を達する方法を見いだしたので, その諸条件を報告する.

2 実験方法

使用する陰イオン交換樹脂は Dowex-I-X-8 100~200 メッシュ, 樹脂柱は長さ 25cm, 直径 1cm の塩化物型である. 使用したグラジエント・クロマトグラフ装置は共通すり合わせの結合部を持つガラス容器で, Fig. 1 にその概略を示す. リン酸はモリブデン青の比色により定量する. 発色用のモリブデン酸試薬は 5N 硫酸酸性とした 1% モリブデン酸アンモニウム溶液で, 還元試薬として硫酸ヒドラジン 0.15% 溶液を使用した.

3 実験結果と考察

実験材料としては, 5 回再結晶をくりかえして精製した三リン酸五ナトリウム六水和物を用いた. 市販の三リン酸塩は, かなり多量のオルトリン酸塩, ピロリン酸塩も含有しているので, それらの三リン酸塩からの分離は従来の方法で可能であるが, 再結晶試料は三リン酸イオンの大きなピークがピロリン酸イオンのピークをおおって見いだされない. したがってこれまで提案されている方法では, 階段的溶離法にせよ, グラジエント溶離法にせよ分離の困難な箇所があることを指摘できる. 著者らはこれに対し, 縮合度の異なるリン酸塩の電離平衡に着目して, 塩化物イオン濃度にこう配をつけるだけな

Fig. 1 Apparatus for gradient ion-exchange chromatography

A: 500ml tap funnel, B: 500ml conical flask, C: Delivery joint, D: Resin column (30cm), E: Magnetic stirrer

く, 溶離液の水素イオン濃度に対してもこう配をつけたグラジエント溶離法を試みた結果, Fig. 2 に示すように精製した三リン酸塩に含まれるほぼ 0.02% のオルトリン酸塩, 0.15% のピロリン酸塩を分離定量すること

Fig. 2 Ion-exchange chromatography of sodium tripolyphosphate

Resin: Dowex 1-X8; Eluate: 500ml 0.6M KCl + 500ml $2 \times 10^{-3}N$ HCl ; Sample: 69.4mg $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (found 99.8% in purity); Abbreviations used: O. P. (Orthophosphate), Py. P. (Pyrophosphate), T. P. (Triphosphate)

* 東京大学教養学部: 東京都目黒区駒場町

ができることを見いだした。実施法としては、はじめに Fig. 1 の B 容器の溶離を $2 \times 10^{-3} N$ の塩酸 500 ml とし、これに 0.6 M 塩化カリウム 500 ml を容器 A より滴下して、かき混ぜながら溶離液を樹脂カラムに送り込む。この際の溶離液の流速は 40 ml/hr ほどである。オルトリン酸イオンは約 100 ml, ピロリン酸イオンは 200 ml, 三リン酸イオンは 300~350 ml 溶離が進んだところで流出し、各回のくりかえし実験の結果ではその再現性はきわめてよいことが示された。また各縮合リン酸種の分離がよいため、樹脂柱の交換容量に近くなり多量の試料を分析に供することができる。このため微量成分の定量は比色法によりじゅうぶん正確に測定できるほどの吸光度が得られる。

主成分の比色に関しては、ヒドラジン試薬を加えてモリブデン青を発色させる直前に、試験液の熱い間に観察するとリンモリブデン酸の淡い黄色が現われているの

Fig. 3 Ion-exchange chromatographic analysis of commercial metaphosphoric acid

Gradient elution with 500 ml 1 M KCl + 500 ml $2 \times 10^{-3} N$ HCl. Abbreviations used: H. P. (Higher condensed polyphosphates including metaphosphates), O. P. (Orthophosphate), Py. P. (Pyrophosphate), T. P. (Triphosphate)

で、クロマトグラフ分離された試験液中のどの部分が主成分によるものか判明することが多い。このような場合には、分離液（著者らの場合は 10 ml）の一部（1 ml）をとって 10 倍ないし 100 倍に希釈し、モリブデン酸試薬を必要量追加し加熱後、ヒドラジン試薬を加えてモリ

ブデン青を発色させることが必要となる。

次に市販のメタリン酸 (HPO_3) を前記同様に定量した結果を Fig. 3 に示す。縮合度が高いものについては三リン酸塩に適用した 0.6 M 塩化カリウム 500 ml 溶離液に対し、さらに塩化カリウムの濃度を高める必要がある。Fig. 3 の結果は 1 M 塩化カリウム溶液を A 容器に入れて使用した溶離液として使用した例であるが、クロマト帯の位置は塩化カリウム濃度が高くなるほど接近してくるが、相互の分離はきわめて明りょうであることを示している。

文 献

- 1) 小林悦郎：工化，**64**，955 (1961)。
- 2) 白石直典，射場智之：本誌，**13**，883 (1964)。
- 3) J. A. Grand, J. Beukenkamp：Anal. Chem., **28**，1497 (1956)。

☆

Effective separation of condensed phosphate by ion-exchange chromatography. Niro MATSUURA, Yoshimi KURIMURA and Keiichi Kiyokawa (The College of General Education, University of Tokyo, Meguro-ku, Tokyo)

A conventional method of ion-exchange chromatography has been modified effectively for separating ortho- and pyro-phosphates, which were contained as impurities in recrystallized triphosphosphate, by gradient elution with 500 ml of $2 \times 10^{-3} N$ HCl, to which 0.6 M KCl is added continuously and mixed. The separation can be brought about at an elution volume of 100 ml for orthophosphate, of 200 ml for pyrophosphate and of 300 to 350 ml for triphosphate. In the course of pretreatment with molybdic acid for colorimetry, a faint yellow coloration is developed due to phosphomolybdate, if 10 ml of the fractionated aliquot contains a large amount of phosphate. One tenth portion of the yellow solution is then diluted to 10 ml for the subsequent colorimetry by the molybdenum blue method, in order to obtain an appropriate range of optical density. The use of 25 cm length of resin column allows to take some hundred milligrams of sample triphosphate for the determination of the phosphates as impurities as low as 0.01%. For the analysis of higher condensed polyphosphate, an eluent of more concentrated KCl solution is employed, for instance 1 M or 2 M KCl gives better separation similarly to that observed with diluted eluent. A recovery of total phosphorous is more than 95% by colorimetry.

(Received Jan. 28, 1967)