—ノ—ト—

(日本化学会誌, 1988, (10), p. 1768~1770)

© 1988 The Chemical Society of Japan

光化学分解法-イオンクロマトグラフィーによる 有機リン化合物中のリンの迅速分析法

(1988年1月5日受理)

伊藤 純一*・小俣 雅嗣

1 緒 言

有機化合物の分解法, および分析試料の前処理法としての紫外線照射はおおよそ 30 年前から検討されている¹⁾²⁾。有機リン化合物の紫外線照射分解法は環境水中の総リンを吸光光度法により定量する際の前処理法として報告されているが³⁾⁴⁾, これらの方法では分解の助剤として多量の酸を加えているため, イオンクロマトグラフィーによる定量には適していない。イオンクロマトグラフィーは同時に複数のイオンを迅速に定量できる利点があるが, 試料の分解などの前処理法に多量の硫酸, 硝酸あるいは過塩素酸を用いることは制限される。著者らは紫外線照射法が多量の酸化剤を用いることなく有機化合物中のハロゲンおよび硫黄を高圧水銀灯を用いて分解し, それぞれハロゲン化物イオンおよび硫酸イオンとしてイオンクロマトグラフィーにより定量する方法を確立した⁵⁾。この方法を有機リンをリン酸イオンとしイオンクロマトグラフィーで定量するさいの前処理法として応用したところ良好な結果が得られた。この方法は簡便な有機化合物中のリンの元素分析法として, また環境水試料中の有機リンの分解定量法として有用であると考えられる。

2 実 験

2.1 装 置

イオンクロマトグラフ; ポンプは HLC-803 D 型, 検出器は CM-8 型伝導度検出器 (ノンサプレッサー方式), 陰イオン分離カラムは TSK-gel IC-Anion-PW (4.6 mm i. d. × 50 mm), 濃縮カラムは TSK-gel IC-Conc. A を用いた (これらはすべて東ソー製)。リン酸イオン濃度として 1 ppm 以下の試料を測定する場合には, 濃縮カラムをサンプルループ (100 μ l) の代わりに装着した。溶離液は, グルコン酸カリウム 0.3 g, ホウ砂 0.5 g, ホウ酸 1.8 g, グリセリン 6.3 g, アセトニトリル 100 ml を 1 l の水に溶解して調製した。紫外線照射装置は英光社製 HOLOS-PIH 500 型。

2.2 試 薬

1000 ppm リン酸イオン標準液; リン酸二水素カリウム 1.4329 g を 1 l の水に溶解した。分解試料用リン化合物; 亜リン酸水素二カリウム, 亜リン酸トリエチル, トリフェニルホスフィンハート級, リン酸トリエチルは一級, *O*-ethyl *O*, *p*-nitrophenyl phosphonothioate (EPN) は残留農薬試験用を用いた。これらはすべて和光純薬工業製。その他の有機リン化合物は, Aldrich 製を用いた。これらの化合物が理論的に分解された場合, 最終分解試料溶液中にリン酸イオン濃度として 10 から 50 ppm 含まれるように, ホスホン酸カリウムは水に, その他の試薬はメタノールに溶解して標準試料溶液とした。メタノールは液体クロマトグラフ用 (和光純薬工業製) をそのまま, 過酸化水素水は特級 (三菱瓦斯化学工業製) を適宜希釈して用いた。また, 水はイオン交換水を 2 度蒸留したものを用いた。

2.3 分解および定量操作

外側に冷却水を流したダブルジャケットの反応容器に純水 179 ml をとり, リン化合物標準溶液を 1 ml, 20% 過酸化水素水 20 ml を加え, 反応容器の中心に紫外線ランプをセットして紫外線を照射した。試料溶液に酸素ガスを流し (1 ml/s), 通気によってかきまぜた。分解後この溶液をシリンジを用いて 100 μ l 試料ループに, または 4 ml までの適当量を濃縮カラム⁶⁾に注入後, 陰イオンカラムに導入しリン酸イオン濃度をピーク面積により定量した。

3 結果および考察

3.1 検 量 線

ピーク面積による検量線は, 100 μ l の試料ループを用いた場合はリン酸イオン濃度 1 から 50 ppm の範囲で, また濃縮カラムを用いた場合は 0.1 から 1 ppm の範囲で, 原点を通る直線となった。また濃縮カラムを用いた場合, 0.05 から 1 ppm の範囲で注入量を 2 から 10 ml まで変化させても検量線の傾きに影響はなかった。

3.2 照射分解速度に影響をおよぼす種々の要因

図 1 にリン酸トリエチルの分解曲線を例として示す。検討したすべての有機リン化合物の分解曲線も図 1 と同様の傾向を示した。すなわち分解速度は過酸化水素を加えない場合の方が, 濃度 1% の場合よりはやかっただが, 30 分照射後の分解率は 20~70% であり 90 分照射後でも完全に分解した化合物はなかった。濃度

6) 濃縮カラムはインジェクションバルブの試料ループと同じ位置にこれと付け替えた。

北見工業大学環境工学科, 090 北見市公園町

- 1) J. Beattie, C. Bricker, D. Garivin, *Anal. Chem.*, **33**, 1890(1961).
- 2) F. A. J. Armstrong, P. M. Williams, J. D. H. Strickland *Nature*, **211**, 481(1966).
- 3) J. T. H. Goossen, J. G. Kloosterboer, *Anal. Chem.*, **50**, 707(1978).
- 4) L. Zaiyou, W. Limin, *Talanta*, **33**, 98(1986).
- 5) J. Itoh, M. Komata, *Analytical Science*, **4**, 117(1988).

Table 1 Determination of organic phosphorus by ion chromatography after ultraviolet irradiation

Sample	Chemical formula	Irradiation time (min)	Calculated (ppm as P)	Observed (ppm as P)	Recovery (%)
Potassium phosphonate	K_2PHO_3	30	3.85	3.85	100.0
Triethyl phosphite	$(C_2H_5O)_3P$	30	4.06	4.07	100.2
Triethyl phosphate	$(C_2H_5O)_3PO$	30	3.32	3.14	94.5
Ethyl phosphorodichloridate	$C_2H_5OP(O)Cl_2$	30	6.82	6.72	98.6
Ethyl phosphorodichloridothioate	$C_2H_5OP(S)Cl_2$	30	6.59	6.53	99.1
Dimethyl phosphorochloridothioate	$(CH_3O)_2P(S)Cl$	30	6.42	6.26	97.5
Triphenylphosphine	$(C_6H_5)_3P$	30	3.28	3.31	100.9
O-ethyl O, p-nitrophenyl phosphonothioate (EPN)	$C_{14}H_{14}NO_4SP$	90	8.15×10^{-2}	$7.96 \times 10^{-2} a)$	97.7

a) concentrated 40-fold with pre-concentration column.

Fig. 1 Decomposition of triethyl phosphate by u. v. irradiation

$H_2O_2(\%)$; $\bullet$ - 0, $\triangle$ - 1.0, $\blacktriangle$ - 1.5, $\circ$ - 2.0, $\square$ - 3.0

Triethyl phosphate; 10.2 ppm as PO_4^{3-}

1% から 2% までは過酸化水素濃度に比例して分解速度が増加し, 2~2.5% 以上の濃度では 30 分, EPN の場合は 90 分の照射で完全に分解した。濃度 3% 以上では過酸化水素による紫外線の吸収のため分解速度が低下する傾向があった。有機リン化合物を分解する場合は過酸化水素の添加が不可欠であった。照射試料溶液の pH は弱酸性から中性まで広い範囲で分解曲線に影響しないが, pH 10 以上では分解速度が遅くなった。

3.3 種々のリン化合物の分解と定量

濃度 2% 過酸化水素添加の条件で種々のリン化合物を分解し

た場合の分解率を表 1 に示す。分解率はほぼ 100% であった。有機リン化合物標準溶液の調製に用いたメタノールは紫外線によって大部分は二酸化炭素と水に分解されるが, 一部はポリカルボン酸に変化する。これらのポリカルボン酸は, リン酸イオンのピークの後に溶出し, リン酸イオンのピークと十分離れているため, 定量を妨害しなかった。

なお, 本法により重合リン酸の分解定量を試みたが, 回収率は 30% 以下であった。

3.4 他元素との同時定量

本法の条件で有機リンが完全に分解される時間内で, 有機化合物中のハロゲンと硫黄はハロゲン化物イオンおよび硫酸イオンにまで分解されるため, これらの元素とリンの同時定量が可能であった。たとえば, 表 1 中の ethyl phosphorodichloridate, ethyl phosphorodichloridothioate, dimethyl phosphorochloridothioate EPN についてはハロゲンおよび硫黄も同時に定量できた。

4 結 語

種々の有機リン化合物の少量を水に溶解し, 紫外線照射により分解しリン酸イオンとしてイオンクロマトグラフィーによりリンを定量する方法を確立した。この方法は簡便な元素分析法として, また種々の水試料中の有機物に含まれているリンの定量法として非常に有用である。さらにハロゲン, 硫黄およびリンの同時元素分析が可能であることも特長である。すべての有機リン化合物に適用できる照射時間を提案することはできなかったが, 既知の化合物で標準品が得られるならば, これにより定量的に分解される時間を設定できるであろう。

A Quick Method for the Determination of Phosphorus in Organic Compounds by the Photochemical Decomposition-Ion Chromatography

Jun-ichi ITOH* and Masashi KOMATA

*Department of Environmental Chemistry, Kitami Institute of Technology;
Koen-cho, Kitami-shi 090 Japan*

Various kinds of organic phosphorus compounds in aqueous solution were photochemically decomposed by ultraviolet irradiation and the phosphate ion produced was determined by ion chromatography. Hydrogen peroxide was added to the sample solution, which was prepared by adding methanol solution of phosphorus compounds to water. The mixture was, then, irradiated for 30~90 min under bubbling of O_2 gas. It took 30 min to decompose quantitatively most of phosphorus compounds. When a sample contained halogen and/or sulfur, proposed photochemical decomposition-ion chromatography method makes it possible to determine these elements simultaneously as X^- , SO_4^{2-} and PO_4^{3-} .