

## 水素型陽イオン交換樹脂を用いるリン酸, 亜リン酸, 次亜リン酸 各イオンの電量検出型イオン排除クロマトグラフィー\*

田中 一彦\*\*, 砂原 広志\*\*\*

(1977年7月19日受理)

対応する酸が接近した第1次解離定数 ( $pK_1$ ) を有するリン酸, 亜リン酸, 次亜リン酸各イオンを, 水素型陽イオン交換樹脂を用いてイオン排除的に分離するために, カラム温度, 溶離液組成 (水と有機溶媒及び過塩素酸の混合系) を検討した。

水溶離液を用いた場合, 各リン酸イオンはその対応する酸が接近した  $pK_1$  (約 2, 18°C) であるため接近したキャパシティー比 ( $k'$ ) を示したが, カラム温度の上昇, メタノール, エタノール及びアセトン添加により溶離液の誘電率が低下して  $pK_1$  が増大する結果, これらリン酸イオンの  $k'$  は増大した。各リン酸イオンの  $k'$  は 0~80% (v/v) のアセトンにおいてその濃度の増大とともに直線的に増大し, 同様に (25~80)°C のカラム温度においてその温度の上昇とともに直線的に増大した。

カラム温度 50°C, 溶離液 70% (v/v), アセトン (1 ml/min) の分離条件下でこれらリン酸イオンの混合物は完全分離できた。

一方, 各リン酸イオンの電解効率は 0~80% のアセトン溶離液においてその濃度の増大とともに低下し, その程度は次亜リン酸, 亜リン酸, リン酸各イオンの順であった。

### 1 緒 言

既報<sup>1)2)</sup>において, 著者らは強酸の陰イオンである塩化物イオンからリン酸イオンを水素型陽イオン交換樹脂によって分離検出した結果を報告した。この方法は, 陽イオンを水素型陽イオン交換樹脂によって陰イオンに対応する酸として溶出させたとき, その解離水素イオンがイオン交換樹脂中の固定水素イオンによってイオン排除され, 強酸から弱酸になるに従い保持容量 ( $V_R$ ) が大きくなる, いわゆるイオン排除クロマトグラフィーとして

考察された。この場合, 各種陰イオンのキャパシティー比 ( $k'$ ) はそれに対応する酸の第1次解離定数 ( $pK_1$ ) に依存し, これらの間には直線関係が認められた。そのため, 接近した  $k'$  を示した塩化物イオンとリン酸イオンをイオン排除的に分離を可能にするには, カラム温度の上昇, 水溶離液へのアセトン添加によって溶離液の誘電率を低下させてリン酸の  $pK_1$  を増大させることにより完全分離が可能であった。

本報では, 上記の考察を基に対応する酸が接近した  $pK_1$  を有するリン酸, 亜リン酸, 次亜リン酸各イオンをイオン排除的に分離するために, カラム温度, 溶離液組成 (水-有機溶媒系, 水-過塩素酸系) について検討したところ, 水-アセトン系溶離液によって良好な結果が得られたので報告する。

\* 電量検出型液体クロマトグラフィーに関する研究 (第4報)。前報は田中一彦, 中嶋邦雄, 砂原広志: 本誌, 26, 102 (1977)

\*\* 名古屋工業技術試験所: 愛知県名古屋市北区平手町 1-1

\*\*\* 広島大学工学部: 広島県広島市千田町 3-8-2

## 2 実 験

## 2.1 装 置

用いた液体クロマトグラフは日立製 034 型であり、535 mm×9 mm (内径) のジャケット付きガラスカラムに日立カスタマイオン交換樹脂 No. 2613 を水素型として充てんした。検出器は日立製 030 型サーモメトリックモニターであり、カラムから溶出した酸の水素イオンは *p*-キノンの定電位電解反応を利用して検出し<sup>3)4)</sup>、その信号は日立製 056 型記録計及びタケダ理研製 TR2213 型デジタルインテグレーターによってクロマトグラム及び関連データを記録印字した。

## 2.2 試 薬

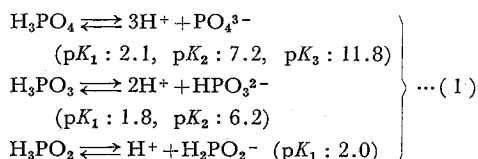
リン酸、亜リン酸、次亜リン酸各イオン及び非保持容量 ( $V_0$ ) を求めるための強酸の陰イオン (塩化物イオン) は各々和光純薬特級品のリン酸二水素カリウム、亜リン酸水素二ナトリウム、次亜リン酸二水素ナトリウム及び塩化カリウムを用い、陰イオンとして 1% (w/v) 水溶液として調製し、適宜希釈使用した。水との混合溶離液として用いたメタノール、エタノール、アセトン及び過塩素酸は和光純薬特級品を用い、その濃度は各々 0~80% (v/v) の有機溶媒及び 0~0.05% (w/v) 過塩素酸とした。

なお、 $k'$  は完全排除される塩化物イオンの  $V_R$  を  $V_0$  とし、各リン酸イオンの  $V_R$  から既報<sup>2)</sup> で述べた式を用いて算出した。

## 3 結果及び考察

3.1 リン酸、亜リン酸、次亜リン酸各イオンの  $k'$ 

リン酸、亜リン酸、次亜リン酸の最終的な解離式は式 (1) で示され、これらの  $pK_1$  は接近した値を有している。



そのため、これらリン酸イオンの  $V_R$  及び  $k'$  はイオン排除クロマトグラフィー的に考察すると  $pK_1$  が接近しているので接近した値を示すものと考えられる。水溶離液を用い、カラム温度 50°C における各リン酸イオンの  $V_R$  及び  $k'$  を Table 1 に示すが、ともに接近した値であり、 $pK_1$  の小さい順に溶出することが認められた。

そこで、接近した  $V_R$  を示したこれらリン酸イオンをイオン排除的に分離するために、溶離液組成及びカラム温度について検討した。

Table 1 Retention volume ( $V_R$ ) and capacity factor ( $k'$ ) of  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{HPO}_3^{2-}$  and  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$

Ion	Salt	$V_R$ (ml) <sup>a)</sup>	$k'$ <sup>b)</sup>	$pK_1$ of corresponding acid (18°C)
$\text{PO}_4^{3-}$	$\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	12.59	0.051	2.1
$\text{HPO}_3^{2-}$	$\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	12.20	0.018	1.8
$\text{H}_2\text{PO}_2^-$	$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	12.43	0.038	2.0

a)  $\text{Cl}^-$ :  $V_R=11.98$  ml; b)  $\text{Cl}^-$ :  $k'=0$ ; Column:  $\text{H}^+$ -form cation exchange resin (Hitachi custom ion exchange resin No. 2613), 535 mm×9 mm (i. d.); Column temp.: 50°C; Sample concn.: 500 ppm each; Sample volume: 0.1 ml; Eluent: Water, 1 ml/min

3.1.1 溶離液組成 カラム温度を 50°C とし、各々 500 ppm のリン酸、亜リン酸、次亜リン酸各イオンの混合試料 0.1 ml について、メタノール、エタノール、アセトンの各々 40% 及び 70% 溶離液と過塩素酸の 0.01% 及び 0.05% 溶離液 (1 ml/min の流量) 下で Fig. 1 に示すようなクロマトグラムを得た。

Fig. 1 から明らかなように各リン酸イオン混合物のクロマトグラムは水溶離液において一つのピークとして認められたが、40% のメタノール、エタノール及びアセトンではリン酸イオンに相当するピークがショルダーピークとして認められ、各リン酸イオンが分離する傾向を示した。70% のメタノール及びエタノールでは各リン酸イオンの  $V_R$  が増大したが、亜リン酸及び次亜リン酸各イオンの分離は完全でなく、リン酸イオンだけが分離できた。一方、70% アセトンでは各リン酸イオンが Fig. 1 の D-2 に示すように完全分離できた。

このことは、上記有機溶媒の中で最も誘電率の低い溶媒であるアセトンによって溶離液の誘電率が低下し、これらリン酸イオンの  $pK_1$  を増大させたことによるものと考えられた。

一方、0.01% 及び 0.05% の過塩素酸ではその濃度の増大によって各リン酸イオンが分離する傾向を示したが、溶離液中の水素イオン濃度の増大によって記録計のベースラインが上昇して  $V_0$  付近に試料中の水の希釈による下向きのピークが認められ、0.05% 以上の濃度では記録計がスケールオーバーして測定不可能となった。

このことは、Wheaton<sup>5)6)</sup> らが述べているようにイオン排除クロマトグラフィーではイオン性物質と非イオン性物質との分離を行うものであり、当然溶質の  $pK$  を問題にしているが、一方でこの分離様式はドナン膜平衡によって説明される。その場合、イオン交換樹脂の内側 (樹脂相内に含まれる溶質の濃度,  $C_R$ ) とその外側 (移動相中に含まれる溶質の濃度,  $C_S$ ) との間での濃度比、

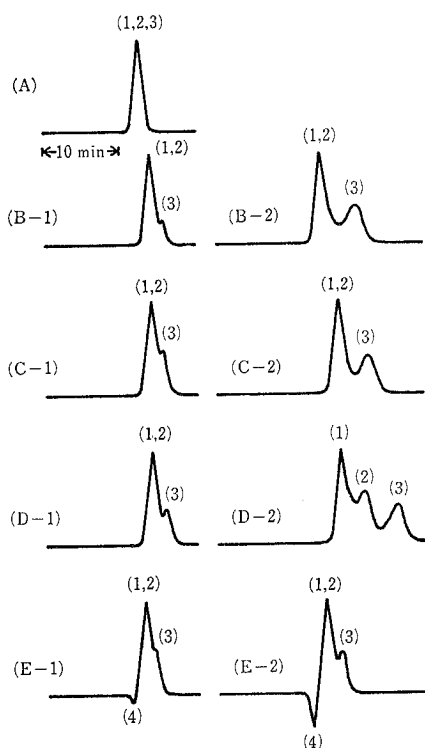


Fig. 1 Chromatographic profiles of mixture of  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{HPO}_3^{2-}$  and  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$

Eluent flow rate: 1 ml/min; Column temperature: 50°C; Sample concn.: 500 ppm each; Sample volume: 0.1 ml; (A) Water; (B-1) 40% (v/v) methanol; (B-2) 70% (v/v) methanol; (C-1) 40% (v/v) ethanol; (C-2) 70% (v/v) ethanol; (D-1) 40% (v/v) acetone; (D-2) 70% (v/v) acetone; (E-1) 0.01% (w/v)  $\text{HClO}_4$ ; (E-2) 0.05% (w/v)  $\text{HClO}_4$ ; (1)  $\text{HPO}_3^{2-}$ ; (2)  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$ ; (3)  $\text{PO}_4^{3-}$ ; (4) Water in sample solution

すなわち, 分配係数,  $K_d = C_R/C_S$  の違い (通常 0~1 の値をとる) によって溶質の分離が行われるものであり,  $K_d$  は一般に移動相中の溶質の種類と濃度及び樹脂の架橋度によって変化する. そのため, 水溶液に過塩素酸を添加するとその中の水素イオン濃度が增大する結果, 各リン酸の解離度は低下する. すなわち, 移動相中の各リン酸の解離度が低下することによってその解離水素イオンはイオン交換樹脂中の固定水素イオンによりイオン排除されにくくなり, その  $K_d$  の増大に伴って  $V_R$  が増大したものと考えられた.

以上の結果から, 最も良好な分離を示した水-アセトン溶液について更に検討した.

**3.1.2 アセトン濃度の影響** カラム温度を 50°C, 溶液流量を 1 ml/min とし, 各々 500 ppm のリン

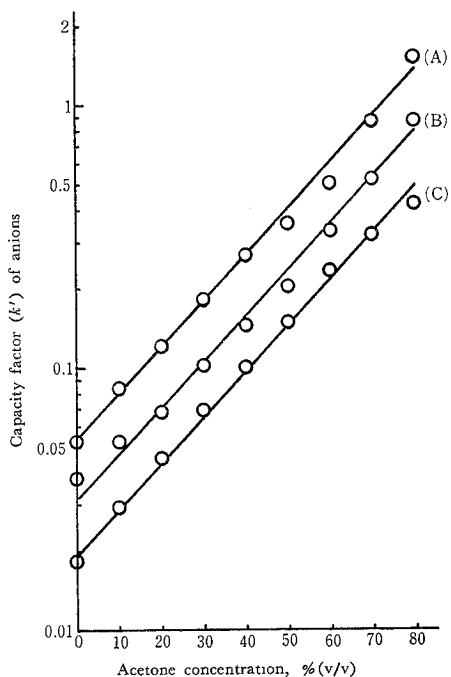


Fig. 2 Effect of acetone concentration on  $k'$  of  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{HPO}_3^{2-}$  and  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$

Eluent flow rate: 1 ml/min; Column temp.: 50°C; Sample concn.: 500 ppm each; Sample volume: 0.1 ml; (A)  $\text{PO}_4^{3-}$ ; (B)  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$ ; (C)  $\text{HPO}_3^{2-}$

酸, 亜リン酸及び次亜リン酸各イオンの 0.1 ml をカラム内へ注入し, これらリン酸イオンの  $k'$  とアセトン濃度の関係を検討した.

Fig. 2 に示すようにアセトン濃度の増大とともに各リン酸イオンの  $k'$  は直線的に増大した. これらの結果は各リン酸イオンに対応する酸の  $\text{p}K_1$  がアセトン添加濃度の増大による溶液の誘電率の低下によって増大し, それに伴って  $k'$  が増大したものである. Fig. 2 に示した直線関係は同じ傾斜を示したが, アセトン濃度の増大とともに各リン酸イオンの  $k'$  の値の実際の差は増大した.

**3.1.3 カラム温度の影響** 溶液を 40% アセトン, 溶液流量を 1 ml/min とし, カラム温度を (25~80)°C まで変化させ, 各リン酸イオンの  $k'$  について検討した.

Fig. 3 に示すように各リン酸イオンの  $k'$  はカラム温度の上昇とともにアセトン濃度の影響 (Fig. 2) と同様直線的に増大した. このことは, カラム温度の上昇によって溶液の誘電率が低下し, 各リン酸イオンの  $\text{p}K_1$  が増大したためと考えられる.

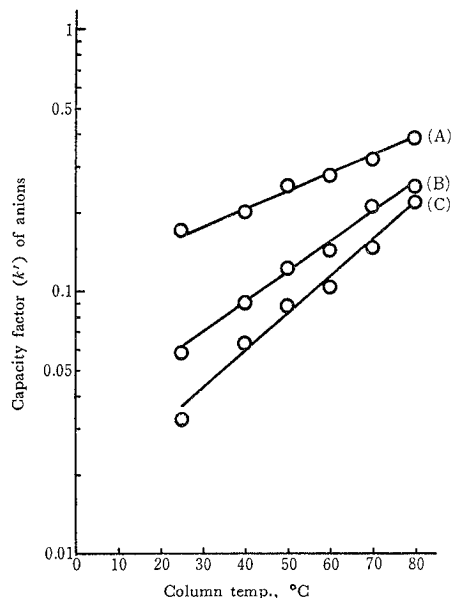


Fig. 3 Effect of column temperature on  $k'$  of  $PO_4^{3-}$ ,  $HPO_3^{2-}$  and  $H_2PO_2^-$

Eluent: 40% (v/v) acetone, 1 ml/min; See Fig. 2 for the other chromatographic conditions; (A)  $PO_4^{3-}$ ; (B)  $H_2PO_2^-$ ; (C)  $HPO_3^{2-}$

一方、各リン酸イオンの理論段高さは既報<sup>2)</sup>で述べたようにカラム温度の上昇とともに減少するが、50°C以上では余り大きな変化はなく、50°C程度が適当と考えられた。

### 3.2 リン酸、亜リン酸、次亜リン酸各イオンの電解効率

**3.2.1 アセトン濃度の影響** 電解効率は水溶液を用いた場合 (1 ml/min の流量) の塩化物イオンのピーク面積を基準とし、アセトン含有溶液を用いた場合の塩化物及び各リン酸イオンのピーク面積から求めた。この結果を Fig. 4 に示す。Fig. 4 から明らかなように強酸の陰イオンである塩化物イオンは 0~80% アセトンまで変化が認められず、ほとんど 100% の電解効率を示した。しかしながら、リン酸、亜リン酸及び次亜リン酸各イオンのそれはアセトン濃度の増大とともに低下し、その程度は次亜リン酸、亜リン酸、リン酸各イオンの順であった。

以上の結果から、完全解離している塩化物イオンはアセトン添加濃度の増大によってその酸の解離に変化をもたらさないで 100% の電解効率を示したものと考えられるが、 $pK_1$  が約 2 である各リン酸イオンはアセトン添

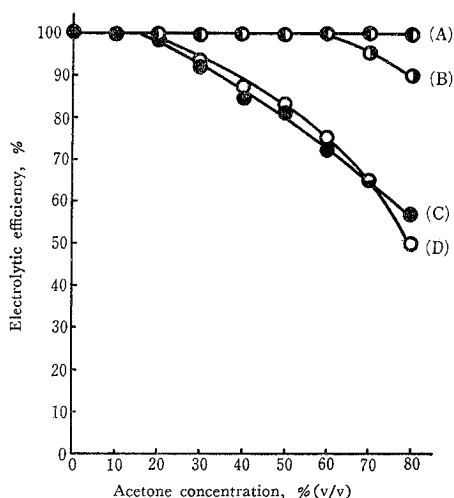


Fig. 4 Effect of acetone concentration on electrolytic efficiencies of  $Cl^-$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $HPO_3^{2-}$  and  $H_2PO_2^-$

Chromatographic conditions: See Fig. 2; (A)  $Cl^-$ ; (B)  $H_2PO_2^-$ ; (C)  $HPO_3^{2-}$ ; (D)  $PO_4^{3-}$

加濃度の増大による  $k'$  の増大の結果 (Fig. 2) から明らかなようにその  $pK_1$  が増大しているとその電解効率の低下することが考えられる。しかしながら、既報<sup>1)</sup>で述べたように  $pK$  が 4.8 である酢酸イオン、 $pK_1$  が 6.4 である炭酸イオン及び  $pK_2$  が 7.2 であるリン酸イオンなどが塩化物イオンと同様に 100% の電解効率で検出され、更にシアン化物イオン ( $pK$  9.1)、フェノレートイオン ( $pK$  9.9)、炭酸イオン ( $pK_2$  10.3) 及びリン酸イオン ( $pK_3$  11.8) などが検出されないことを考えると、 $pK_1$  が 7 程度の解離における水素イオンは検出されていることになる。すなわち、これら陰イオンの  $pK$  値が約 7 以下であれば、その水素イオンと  $p$ -キノンの間での定電位電解反応は pH が 7 になるまで水素イオンが消費されるように進行するため、アセトン添加濃度の増大によって各リン酸イオンの  $pK$  が増大してもその電解効率は低下しないことが考えられる。

以上のことから、各リン酸イオンの電解効率の低下は、 $pK_1$  (約 2) において 60% 以上のアセトン濃度で、 $pK_2$  (約 7) において 20% 以上のアセトン濃度でこれらリン酸イオンの  $pK$  が本法によって検出されない値以上になることにより生じたと考えられる。一方、リン酸イオンの  $pK_3$  は前述したように本法では検出されないため、検出可能な水素イオンは亜リン酸イオンの場合と同様に  $pK_1$  及び  $pK_2$  の二つであり、その値は式 (1) に示すように各々接近しているため Fig. 4 に示した電

解効率の低下はともに同様な結果を示したと考えられた。

#### 4 結 言

接近した  $k'$  を示すリン酸, 亜リン酸, 次亜リン酸各イオンを水素型陽イオン交換樹脂を用いてイオン排除的に分離するため, カラム温度の上昇, 水溶液へのアセトン添加濃度の増大による溶離液の誘電率の低下に伴う  $pK_1$  の増大効果を利用して分離検出した。カラム温度は (25~80)°C, アセトン濃度は 0~80% の範囲で検討した結果, 最適分離条件はカラム温度 50°C, 70% アセトンであった。一方, 各リン酸イオンの電解効率はアセトン添加濃度の増大によって低下し, その程度は次亜リン酸, 亜リン酸, リン酸の順に低下することが認められた。

(1977年4月, 日本化学会第36春季年会において一部発表)

#### 文 献

- 1) 田中一彦, 石原 豊, 砂原広志: 本誌, **24**, 235 (1975).
- 2) 田中一彦, 中嶋邦雄, 砂原広志: 同上, **26**, 102 (1977).
- 3) Y. Takata, G. Muto: *Anal. Chem.*, **45**, 1864 (1973).
- 4) 高田芳矩, 有川喜次郎: 本誌, **23**, 1522 (1974).
- 5) R. M. Wheaton, W. C. Bauman: *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 228 (1953).
- 6) R. M. Wheaton: *Chem. Eng. Progr.*, **52**, 428 (1956).
- 7) 山辺武郎: 工化, **61**, 774 (1958).

☆

**Ion exclusion chromatography of phosphate, phosphite and hypophosphite ions on a hydrogen-form cation exchange resin with flow coulometric detection.** Kazuhiko TANAKA\* and Hiroshi SUNAHARA\*\* (\*Government Industrial Research Institute, Nagoya, 1-1, Hirate-machi, Kita-ku, Nagoya-shi, Aichi;

\*\*Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Hiroshima University, 3-2-8, Senda-machi, Hiroshima-shi, Hiroshima)

In the separation and indirect detection of phosphate, phosphite and hypophosphite in a mixture by ion exclusion chromatography with a hydrogen-form cation exchange resin, a flow coulometric method was used for the detection of hydrogen ion liberated by cation-exchange. The chromatographic conditions such as the composition of an eluent containing organic solvents and column temperature were investigated. For a water eluent, the capacity factor ( $k'$ ) of these anions were 0.051 for phosphate ion, 0.018 for phosphite ion and 0.038 for hypophosphite ion, respectively, and depended on the first dissociation constant ( $pK_1$ ) of the corresponding acid. For the eluent of water-organic solvents or water-perchloric acid, the  $k'$  of these anions increased with decreasing dielectric constant of the eluent caused by the addition of organic solvents, such as methanol, ethanol and acetone. The increase of  $k'$  occurred also by the addition of perchloric acid. For the water-acetone eluent, the logarithm of  $k'$  of these anions increased linearly with the increase in the acetone concentration from 0 to 80% (v/v) and the increase in column temperature from 25 to 80°C. Each electrolytic efficiency of these anions obtained from the chromatogram peak area decreased with increasing acetone concentration, being 90% for hypophosphite ion, 57% for phosphite ion and 50% for phosphate ion, respectively, under the conditions of the 80% (v/v) acetone and flow rate of 1 ml/min. The separation of a mixture of these anions can be best achieved by elution with 70% (v/v) acetone at 50°C.

(Received July 19, 1977)

#### Keywords

Cation exchange resin  
Flow coulometry  
Hypophosphite  
Ion exclusion chromatography  
Phosphate  
Phosphite