

ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる 有機リン化合物の分離挙動及び組成分析

佐藤 宗衛^{®*}， 大城 博伸^{**}， 田中 誠之^{***}

(1983 年 7 月 4 日受理)

スチレン-ジビニルベンゼン共重合架橋型ゲル (JAI Gel 1H) に対する各種リン酸トリエステル，亜リン酸エステル (トリ，ジエステル) 及びジエチルホスホン酸誘導体の分離挙動を検討し，各化合物の分子量 (M_w)，分子容 (M_v) 及び化学構造と溶出容量 (V_e) との関連性を考察した。これら有機リン化合物の V_e は，親油性基成分が脂肪族同族体の場合， M_w の対数との間に直線関係が示されたが，親油性基成分にフェニル基，ハロゲン原子などを有する有機リン化合物の V_e は分子量のみならず，分子形を含めた分子サイズ及び固定相ゲルとの相互作用によっても影響されることが示唆された。 M_w の代わりに M_v の対数と V_e との相関性についても検討した結果， V_e は M_w よりも M_v に対して高い相関性を示した。亜リン酸トリアルキル (特に低級アルキル型) エステルは分離中に一部分解することが示唆された。本法をプラスチックの添加剤の組成分析に応用したところ満足すべき結果が得られた。

1 緒 言

リン酸エステル，亜リン酸エステル及びホスホン酸エステルなどの有機リン化合物はその種類により種々の物性を有することから，各々の特性を利用して，石油製品，プラスチック製品などの各種添加剤，界面活性剤などに広く用いられており，我が国に輸入される量も多い。これら製品の原料となる有機リン化合物は各用途に応じて，単一の化合物から親油性基成分や置換度の異なるものの混合物の形で用いられるため，その化合物の構造の確認並びに組成分析には多くの困難を伴っている。この中で，著者らは構造確認の一方法として ^{13}C -NMR 法の有用性を報告¹⁾ した。一方，親油性基成分を知る方法として，これまで，ガスクロマトグラフ (GC) 法²⁾³⁾，ペーパークロマトグラフィー⁴⁾，薄層クロマトグラフィー^{5)~8)}などが一部の化合物について報告されている。しかし，有機リン化合物の中には不安定な化合物があり，著者らの経験でもクロマトグラフィーでの分離中に分解し，試料成分と分離される成分とが必ずしも対応しない場合もみられた。ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC 法) は主として分子サイズで分離されるた

め，試料成分と固定相との相互作用が少ないクロマトグラフィーであり，既に多くの化合物の分離挙動が化学構造，分子量及び分子サイズとの関連で検討されている^{9)~13)}。しかし，有機リン化合物について系統的に検討した報告はみられない。

著者らは，GPC 法により各種有機リン化合物の分離挙動並びに組成分析を検討したので報告する。

2 実験方法

2.1 試 料

標準の有機リン化合物として，東京化成工業(株)製及び Aldrich 社製の各種親油性基成分より成るオルトリン酸エステル (11 種)，亜リン酸エステル (ジ，トリエステル，14 種) 及びホスホン酸 ジエチルエステル誘導体 (8 種) を用い，応用例として実際のプラスチック添加剤を用いた。

2.2 装置及び測定条件

GPC 装置には日本分析工業(株)製 LC-07 型液体クロマトグラフを用いた。

カラム：日本分析工業(株)製，JAI Gel 1H (スチレン-ジビニルベンゼンの共重合体を基本骨格とする架橋型ゲルで，ポアサイズ $25 \text{ \AA}$ である) を固定相とする内径 $20 \text{ mm} \times 120 \text{ cm}$ のステンレスカラムで，排除限界はポリスチレンの分子量で 1000 程度である。

溶出溶媒：クロロホルム (特級)，流量：3 ml/min，注入試料：2% クロロホルム溶液 (w/v%)，3 ml 注入，検出器：示差屈折計及び紫外検出器 (254 nm，固定

* 東京税関輸入部分析室：108 東京都港区港南5-5-30

** 大蔵省関税中央分析所：271 千葉県松戸市岩瀬 531

*** 東京大学工学部工業化学科：113 東京都文京区本郷 7-3-1

波長)。

なお, 本カラムは分取タイプであるので, 必要に応じて分離成分を分取し, 溶媒留去後, 赤外吸収スペクトルを測定したが, 亜リン酸トリエステルの一部を除き, 分離前後で成分的な変化はみられなかった。

3 結果及び考察

3.1 GPC 法による有機リン化合物の分離性状

オルトリン酸エステル及び亜リン酸エステルは最大トリエステルまで取りうるため, その置換度及び親油性基成分の分布による分離法として, 分子サイズによる分離が可能と考えられる。そこで, GPC 系のカラムを用いて, これら有機リン化合物の分離性状及び各成分の溶出容量と親油性基成分の化学構造との関連性について検討した。

各ピークの分離は試料注入時からの各ピークの溶出容量 (Elution volume, 以下 V_e で表す) で表示した。

Fig. 1 は典型的なリン酸トリエステルの混合試料を JAI Gel 1H を用いて分離したクロマトグラムの一例を

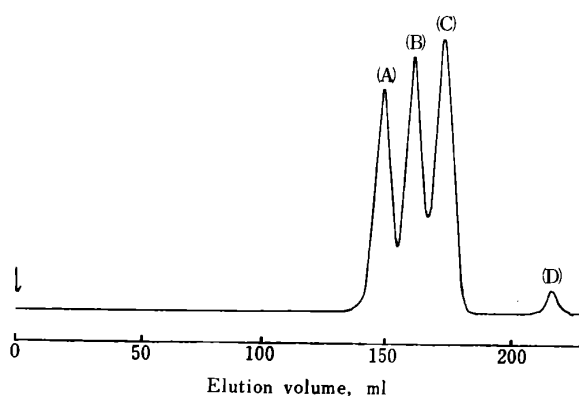


Fig. 1 Gel permeation chromatogram of some tri-alkyl phosphates

(A) : Butyl-, (B) : Ethyl-, (C) : Methyl-, (D) : C_2H_5OH ; Conditions—Stationary phase: JAI Gel 1H (Styrene-divinyl benzene copolymer, pore size 25 Å), 20 mm × 120 cm; Eluent: $CHCl_3$; Flow rate: 3 ml/min; Concentration: 2% $CHCl_3$ solution; Sample injection volume: 3 ml; Detector: Differential refractive index

示したものである。又, Table 1, Table 2 は各種工業製品の添加剤及びその原料として比較的良好に用いられているリン酸トリエステル, 亜リン酸ジエステル及びホスホン酸エステル誘導体の GPC における V_e とこれら化合物の分子量 (M_w) 並びに分子容 (M_v) との関連性を示したものである。

3.1.1 リン酸トリエステルの分離挙動

Fig. 1 及び Table 1 から, リン酸トリエステル及び亜リン酸ジエステルでは, 同族体の場合, いずれも分子量の増加とともに各ピークの V_e が減少し分子サイズにより分離されている。又, これらリン化合物の分子量の対数と V_e との関係は Fig. 2 及び Fig. 3 に示すようにほぼ直線関係が得られた。この中で, 親油性基成分が C_1 , C_2 , n - C_3 , n - C_4 のアルキル基より成るリン酸トリアルキルエステルの各 V_e 値には, アルキル基に応じて (6~10) ml 程

Table 1 Elution volume, molecular weight, and molecular volume of phosphoric acid triesters and phosphorous acid diesters

Compounds	M_w ^{a)}	M_v (ml) ^{b)}	V_e (ml) ^{c)}
(1) Triester phosphates			
$P(=O)(OCH_3)_3$	140	117	171
$(OC_2H_5)_3$	182	170	159
$(OC_3H_7)_3$	224	222	152
$(OC_4H_9)_3$	266	272	146
$(OC_2H_4Cl)_3$	285.5	205	163
$(OC_6H_5)_3$	326	257	160
$(OC_3H_6Cl)_3$	327.5	231	150
$(OC_6H_4CH_3)_3$	368	316	147
$(OC_2H_4OC_4H_9)_3$	398	390	135
$(OC_3H_5Cl_2)_3$	428	281	154
$(OCH_2CHBrCH_2Br)_3$	697.4	314	151
(2) Diester phosphites			
$H-P(=O)(OCH_3)_2$	110	92	178
$(OC_2H_5)_2$	138	129	167
$(OC_3H_7)_2$	166	163	161
$\{OCH(CH_3)_2\}_2$	166	159	167
$(OC_4H_9)_2$	194	195	155
$(OC_6H_5)_2$	234	190	168
$(OC_8H_{17})_2$	306	330	145
$(OC_{12}H_{25})_2$	418	459	129

a) Molecular weight, b) Molecular volume, c) Elution volume

Table 2 Elution volume, molecular weight, and molecular volume of diethyl phosphonates derivatives

Compounds	M_w	V_e (ml)	Compounds	M_v (ml)	V_e (ml)
$(RO)_2P(=O)-CH=CH_2$	164	163	$(RO)_2P(=O)-CH=CH_2$	154	163
$-CH_2SCH_2CH_3$	212	156	$-C_6H_5$	192	159
$-C_6H_5$	214	159	$-CH_2CH_2Br$	192	158
$-CH_2C(=O)OC_2H_5$	224	150	$-CH_2SCH_2CH_3$	193	156
$-CH_2C_6H_5$	228	158	$-CH_2C(=O)OC_2H_5$	198	150
$-CH_2CH_2Br$	244.9	158	$-CH_2C_6H_5$	208	158
$-CH_2CH=CHC(=O)OC_2H_5$	250	146	$-CH_2CH=CHC(=O)OC_2H_5$	222	146

R: C_2H_5

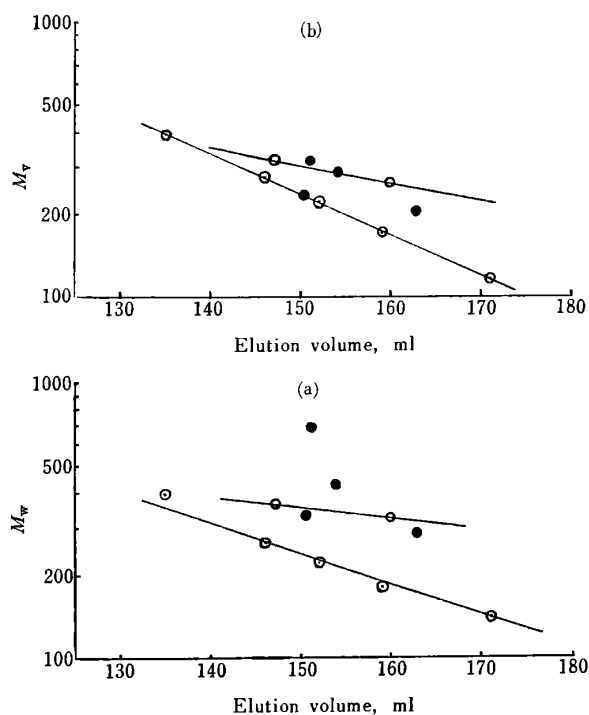


Fig. 2 Relationships between the elution volume and the molecular weight (M_w) or the molecular volume (M_v) of phosphoric acid triesters

○: Aliphatic type, ○: Aromatic type, ●: Aliphatic type containing halogen atom

度の差がみられるので、これら同族体の相互分離が可能である。一方、親油性基成分にハロゲン原子及びフェニル基を含むリン酸トリエステルは、脂肪族同族体の分子量の対数と V_e との関係から外れ、いずれも大きい V_e で溶出している。例えば、リン酸トリ(クロロエチル)エステルのピークは分子量がリン酸トリエチルエステルのものに比較して 100 程度大きいにもかかわらず、トリエチルのピークよりも大きい V_e で溶出している。更に、プロピル基の水素原子を塩素原子 1 個と 2 個で置換したトリ(モノクロプロピル)エステルとトリ(ジクロプロピル)エステルとでは後者の分子量が 100 程度大きくても V_e にほとんど差がなく、むしろ分子量の大きいトリ(ジクロプロピル)エステルのほうがわずかなではあるが、大きい V_e で溶出している。このような傾向はフェニル基導入によってもみられ、トリフェニルエステルとトリプロピルエステルとでは分子量に 100 程度の差があっても、両者のピークはほぼ同じ V_e で溶出し、分子量の差が V_e に反映されていない。しかし、フェニル基にメチル基が結合したリン酸トリクレジルエステルのピークはメチル基の増加によりトリフェニルエステルのものより V_e が 10 ml 程度減少する。このこ

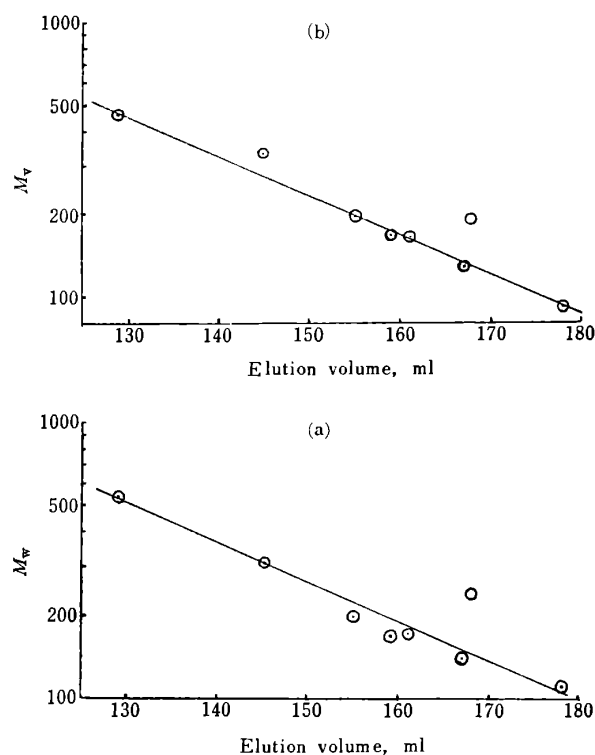


Fig. 3 Relationships between the elution volume and the molecular weight (M_w) or the molecular volume (M_v) of phosphorous acid diesters

○: Aliphatic type, ○: Aromatic type

とは、リン酸トリフェニルエステルとリン酸トリクレジルエステルの相互分離が可能であることを示唆する。又、ハロゲン置換体同志でみた場合、塩素原子が 1 個のもので、リン酸トリ(モノクロエチル)とリン酸トリ(モノプロピル)エステルとでは、アルキル基の分子量の差に対応した V_e で溶出するが、同じアルキル基で、塩素原子の数又は塩素原子と臭素原子などのハロゲン原子の種類により分子量に著しく差があっても、これらの化合物のピークはほぼ同じ V_e で溶出し、分子量の差が V_e に反映されていない。従って、ハロゲンの数及び種類が異なっても、アルキル基が同じリン酸トリエステル類相互の分離は困難なように思われた。

このような GPC における炭化水素同族体とアルコール、アミン類などの種々の官能基を有する化合物との分離挙動の比較、検討は、これまで多くの報告がなされている^{9)~13)}。Little ら¹²⁾は GPC の分離条件によるピークの形状、 V_e に対する影響を検討し、分離成分の中で、特に極性分子の場合は溶質間あるいは固定相との相互作用が生じ、 V_e に影響することを示唆している。一方、GPC における分子の物理的特性として、分子量ととも

に, 分子モデルより算出した有効炭素数 (又は有効分子鎖長) の対数と V_e との関係¹⁰⁾¹¹⁾, あるいは分子容と V_e との関連性が報告⁹⁾¹³⁾ されている. 分子容は分子 1 mol の占める体積で, 分子形を含むため, 分子量よりも GPC における分子サイズをより反映するものと考えられる.

そこで, 有機リン化合物についても, 各化合物の分子量と比重¹⁴⁾¹⁵⁾ より分子容 {Molecular volume, $M_v = M_w/d$, ここで, d は (15~25)°C における比重である} を求め, 分子量の代わりに分子容の対数と V_e との関連性を検討した. その結果を Table 1, Table 2, Fig. 2 (b), Fig. 3 (b) に示した. Table 1, Fig. 2 (b) に示されるように, リン酸 トリエステルの分子容の対数と V_e との関係は分子量の対数と V_e との関係に比較してより高い相関性を示している. すなわち, 親油性基成分が脂肪族同族体では分子容と V_e との相関係数が $R=0.999$ で, 分子量と V_e との相関係数 $R=0.997$ とほとんど差がないが, 親油性基成分としてハロゲン, フェニル基及びエーテル結合などを有するエステル類では, 分子量と V_e との相関性が $R=0.310$ と著しく低いものに対し, 分子容と V_e との相関性は $R=0.849$ とより高い相関性を示しており, これら官能基を有するエステル類は脂肪族同族体のエステル類の直線により近接している. 従って, これらリン酸トリエステル類全体でも, 分子容と V_e との相関性は $R=0.863$ で, 分子量と V_e との相関性 $R=0.557$ よりも高い相関性を示す. このような傾向は, 後述するように, 同様に求めた亜リン酸ジエステル及びホスホン酸エステル誘導体の場合にも示された. これらのことは, 有機リン化合物の GPC でも分子量よりも分子容のほうが V_e に対して相関性があることを示唆している.

一方, フェニル基及びハロゲン原子を有するリン酸エステル類では, 分子容の対数を用いても脂肪族同族体の直線から外れている. これは, 脂肪族同族体では溶質間, 溶媒及び固定相ゲルとの相互作用が少なく, GPC 分離中でも分子容がほとんど変化しないと考えられるのに対し, これらの極性分子では GPC 分離中に溶質間及び溶媒との相互作用により分子形 (分子容) が変化すること, 更に固定相ゲルとの相互作用 (吸着)¹⁶⁾ などによる要因も加わって多くの V_e を必要とするものと考えられる.

従って, フェニル基又はハロゲン原子を有する未知の有機リン化合物の正確な分子量の測定は, 各々の官能基を有する化合物を用いて作成した校正曲線により行う必要があると考えられる.

3.1.2 亜リン酸エステル類の分離挙動 亜リン酸ジエステル類の分離もリン酸トリエステル類の分離と類似した挙動を示し, 脂肪族同族体ではアルキル基の炭素数の増加とともに各ピークの V_e が減少し, $C_1 \sim C_4$ の炭素数を有する低級の亜リン酸アルキルジエステルの V_e にはそれぞれ (5~6)ml の差がみられる. 又, $C_8 \sim C_{12}$ の比較的長鎖アルキル基を有する亜リン酸ジエステルも炭素数に応じて V_e に差がみられる. 従って, これらジエステル間の相互分離が可能と考えられる. 次に, これらジエステル類の分子量又は分子容の対数と V_e との関係を Table 1 及び Fig. 3 に示した. 脂肪族同族体の場合, 分子量の対数と V_e との関係は一部のジエステルではわずかに外れているがほぼ直線関係 (相関係数 $R=0.985$) となる. 一方, 分子容の対数と V_e との関係は脂肪族同族体では $R=0.985$ で, 分子量を用いた場合とはほぼ同じ相関性を示すが, 亜リン酸ジフェニルを含めた場合では, 分子量と V_e との相関係数が 0.908 であるのに対し, 分子容と V_e との相関係数が $R=0.957$ であるため, 亜リン酸ジエステル類も分子量より分子容のほうが V_e に対して高い相関性を示すものと考えられる. 又, 亜リン酸ジフェニルが分子量に比較して, 大きい V_e で溶出することはリン酸 トリフェニルの場合と同様の理由によるものと考えられる.

なお, この条件下で, 亜リン酸トリエステル同族体相互の分離を試みたが, トリエステル類の一部は V_e がジエステルのものに相当し, 又, リサイクル操作により分離するとピーク強度が変化する傾向を示した. これは亜リン酸トリエステル, 特に, 低級型の亜リン酸トリアルキルエステル類は不安定なため, 分離過程で一部がジエステルなどに分解しているものと推定される.

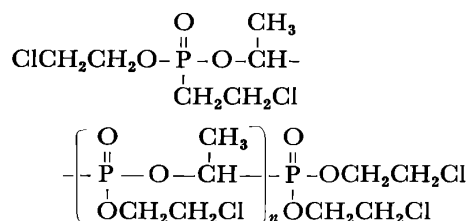
又, オルトリン酸トリエステルと亜リン酸ジエステルを同一炭素数のアルキル基で比較すると, 前者のタイプのピークが後者のものに比較して V_e が小さいのは, 両者の分子量の差を反映している.

3.1.3 ホスホン酸エステル誘導体の分離挙動 Table 2 に示されるように, ジエチルホスホン酸の各種官能基誘導体の分離は化合物の全体の分子量の差が 100 程度と比較的小さいために, 各化合物の V_e が近似し分離が十分でないが, 官能基として, アルケン, 脂肪族硫黄, 脂肪族エステルの場合では分子量と V_e との対応関係がみられる. 一方, フェニル基, 臭素原子を含むアルキル基より成るホスホン酸誘導体では, 分子量が増加しても V_e が増加する傾向を示し, 各化合物の分子量の差がわずかなこともあって V_e が近似する. 従って, これら官能基を含む化合物間の相互分離は困難なように思わ

れた。この一連の化合物の分子容と V_e との関係は、ベンジル基が分子容に比較してやや大きい V_e を示すが、他の官能基ではほぼ分子容の増加とともに V_e が減少し、この系列の化合物も分子量と V_e との相関性 ($R=0.671$) よりも分子容と V_e との相関性 ($R=0.765$) が高いものと考えられる。

3.2 実際試料の組成分析

3.1 で得られた知見を含めて、本法を実際試料の組成分析に応用した。この試料はプラスチックの難燃剤として用いられている有機リン化合物で、元素分析、赤外吸収スペクトル及び $^1\text{H-NMR}$ スペクトルなどの知見より次のような基本構造を有するものと考えられた。



次に、この試料のクロロホルム溶液 (2%, w/v %) を調製し、本条件下で分離すると、Fig. 4 のクロマトグラムに示されるように、この試料は数種のピーク成分に

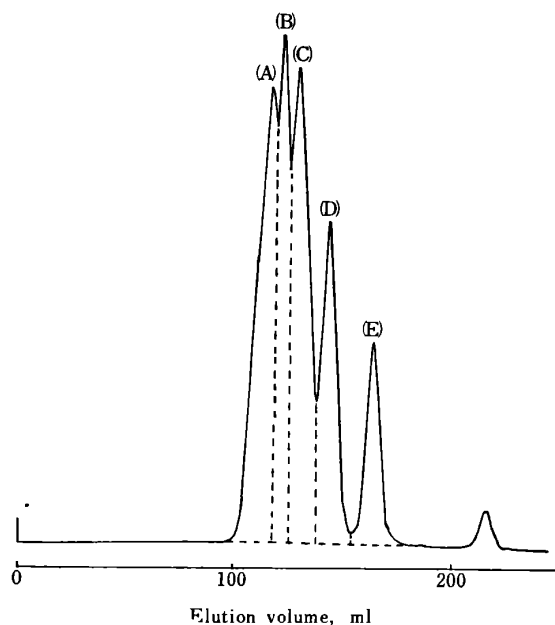


Fig. 4 Gel permeation chromatogram of organophosphorus compounds used as a plastics additive

The separation conditions are similar to that cited in Fig. 1. Component A: 20.3%, Component B: 29.0%, Component C: 20.9%, Component D: 20.6%, Component E: 9.2%

分離され混合物であることが分かった。各ピーク成分に相当する画分を分取し、溶媒留去後、回収量より各ピーク成分の相対的重量割合を求め、Fig. 4 に示した。又、各分離物の赤外吸収スペクトルを測定し (Fig. 5), 成分を検討した。分離成分 (A)~(D) は Fig. 5 の赤外吸収スペクトルに示されるように、吸収帯の強度に一部差があるもののいずれも類似した吸収スペクトルを示し、試料そのもののスペクトルとほぼ一致した。このことは、これら分離成分が同じ基本構造より成ることを示唆する。次に、Fig. 4 の (A)~(D) 成分の V_e よりこれら成分の分子量の推定を試みたが、この試料成分が多数の塩素原子を含むため、3.1 で記述したように、正確な分子量を求めることは困難と考えられた。

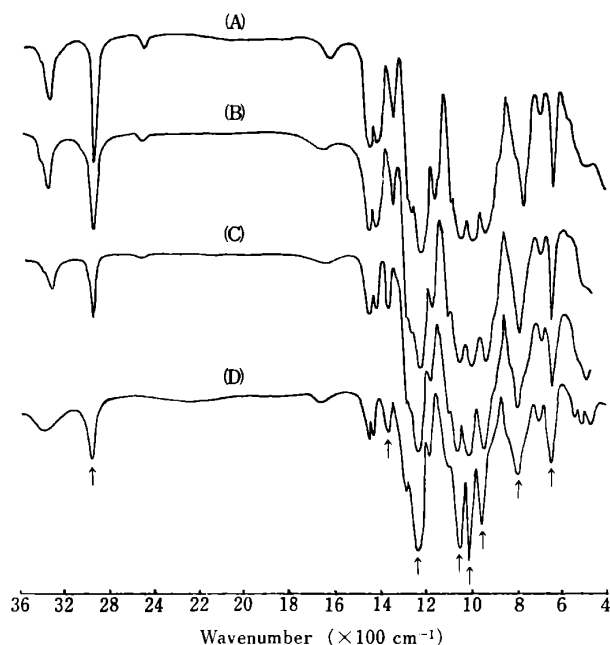


Fig. 5 Infrared spectra of the components separated by gel permeation chromatography

The spectra were measured by liquid film method. (A): Component A, (B): Component B, (C): Component C, (D): Component D

そこで、これらのピーク成分が同じ基本構造単位を有し、異なる重合度により分離された同族体と仮定し、(D) 成分を重合度 $n=1$ (分子量 M_w : 610.5 に相当する、以下同じ)、(C) 成分を $n=2$ (M_w : 781), (B) 画分を $n=3$ (M_w : 951.5), (A) 成分を $n=4$ (M_w : 1122) として、これらのピーク成分の分子量の対数とクロマトグラムから得られた V_e との関係を検討した結果、Fig. 6 に示されるようにほぼ直線関係が得られた。すなわち、この仮定は妥当なものと考えられ、本試料は上

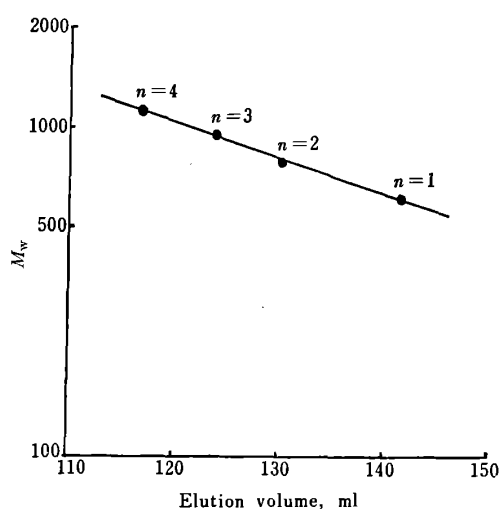


Fig. 6 Relationship between the elution volume and the tentative molecular weight of organophosphorus compounds used as a flame retardant of plastics

記化学構造を有する重合度の異なる同族体を主体とする混合物と考えられた。

なお、少量の (E) 成分はその V_e が Fig. 6 に示される推定分子量と V_e との関係から外れ、又、スペクトルは示さないが、分取物の赤外吸収及び $^1\text{H-NMR}$ スペクトルなどの知見も (A)~(D) 成分とは異なるため、上記構造の同族体とは異なる別の有機リン化合物と推定された。

本 GPC 法は、分子サイズ (分子量, 分子形) の異なる同族体並びに異種化合物間の分離が可能であり、又、分離成分の V_e は分子量 (又は分子容) と対応するため、 V_e より分子量の推定が可能なこと、更に、分離成分を分取後他の分析手段との併用により同定、定量しうることなどの優れた特長を有することから、複雑な組成より構成されることの多いこの種の試料の組成分析法として有用であることが分かった。

最後に、本研究を行うに当たり、GPC 装置の使用などについて種々の御助言、御配慮下さいました大蔵省関税中央分析所の関係各位の方々、並びに本研究を発表するに当たり、御配慮下さいました東京税関輸入部関係各位の方々に深く感謝致します。

文 献

- 1) 佐藤宗衛, 田中誠之: 分化, **32**, 246 (1983).
- 2) P. J. Bloom: *J. Chromatogr.*, **75**, 261 (1973).
- 3) E. J. Quinn, D. H. Ahlstrom: *Anal. Chem.*, **43**, 587 (1971).
- 4) 清水 勲: 油化学, **20**, 16 (1971).
- 5) A. Lamotte, A. Francina, J. C. Mertin: *J. Chromatogr.*, **44**, 75 (1969).

- 6) A. Lamotte, J. C. Mertine: *J. Chromatogr.*, **45**, 432 (1969).
- 7) J. Stenersen: *J. Chromatogr.*, **54**, 77 (1971).
- 8) A. Lamotte, M. Viricel: *J. Chromatogr.*, **76**, 381 (1973).
- 9) W. B. Smith, A. Kollmansberger: *J. Phys. Chem.*, **69**, 4157 (1965).
- 10) J. G. Hendrickson, J. C. Moore: *J. Polym. Sci., Part-A*, **4**, 167 (1966).
- 11) J. G. Hendrickson: *J. Chromatogr.*, **32**, 543 (1968).
- 12) J. N. Little, J. L. Waters, K. J. Bombaugh, W. J. Pauplis: *J. Polym. Sci., Part-A*, **7**, 1775 (1969).
- 13) A. Lambert: *Anal. Chim. Acta*, **53**, 63 (1971).
- 14) J. B. Tomson: "Dictionary of Organic Compounds", Vol. 1~8 (1972), (E & F. N. Spon. Ltd., London).
- 15) Aldrich Chemical. Co.: "Catalog/Handbook of Fine Chemicals", (1981).
- 16) 中村 茂: 分析機器, **11**, 105 (1972).

☆

Separation behavior and composition analysis of organophosphorus compounds by gel permeation chromatography.

Soei SATO*, Hironobu OHSHIRO**, and Shigeyuki TANAKA*** (*Tokyo Customs Laboratory, 5-5-30, Konan, Minato-ku, Tokyo, 108; **Central Customs Laboratory, Ministry of Finance, 531, Iwase, Matsudo-shi, Chiba, 271; ***Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, University of Tokyo, 7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, 113)

Separation behavior and composition analysis of organophosphorus compounds, which were used as additives for plastics and lubricating oil, was examined by gel permeation chromatography (GPC). Thirty three kinds of organophosphorus compounds such as orthophosphoric acid triesters, phosphorous acid di, triesters and diethyl phosphonic acid derivatives having alkyl and aryl groups as lipophilic moieties were used in this experiment. The correlation between the elution volume (V_e) and their molecular weight (M_w), molecular volume (M_v), and chemical structures of these compounds were discussed. The experiment was carried out using a model LC-07 (Japan Anal. Ind. Co.) equipped with UV (254 nm) and RI detector. The GPC condition was as follows; column: 120 cm $\times$ 20 mm I. D. stainless steel column packed with JAI Gel 1H (styrene-divinyl benzene copolymer, pore size 25 Å), eluent: CHCl_3 , flow rate: 3 ml/min. It was found that the elution volume of these compounds were closely related to their M_w , M_v , and chemical structures as follows: (1) In the case of aliphatic homologue compounds, the relation between the elution volume and logarithmic values of M_w or M_v were shown to be linear. (2) The elution volumes of organophosphorus compounds substituted with phenyl group or halogen atoms were greater than those of original compounds which have similar molecular structures. (3) Phosphorous acid triesters, especially having short alkyl chain, were partially decomposed to the diesters

during the GPC process. Therefore, the elution volumes of organophosphorus compounds were influenced by the molecular weight, the molecular size including molecular forms, and the interaction with stationary phase gel. This method was applied to the composition analysis of organophosphorus compounds used as plastic additives, and satisfactory results were obtained.

(Received July 4, 1983)

Keyword phrases

separation behavior of organophosphorus compounds by gel permeation chromatography; composition analysis of organophosphorus compounds by gel permeation chromatography; gel permeation chromatography; organophosphorus compounds.

アセトニトリル抽出-微分パルス アノードック ストリッピング ボルタンメトリーによるアンチモン (III, V) の定量

永長 幸雄[®], 佐名 俊一*

(1983 年 7 月 8 日受理)

水溶液中のアンチモン (III, V) の全量をアセトニトリルで塩析抽出後, 直接微分パルス アノードック ストリッピング ボルタンメトリーによって決定する方法を検討した. アンチモン (III) 及びアンチモン (V) が, 2.0 N 塩酸及び飽和塩化ナトリウム溶液から 0.1 M 過塩素酸テトラブチルアンモニウムを含むアセトニトリルへ抽出できることが分かった. その抽出液 (8.0 ml) 中のアンチモンを吊り下げ水銀滴電極で -0.35 V vs. 銀/塩化銀 で 3 分間前電解し, 30 秒間静置後 -0.35 V から -0.10 V まですパルス電圧 10 mV 及び電位掃引速度 0.5 mV s^{-1} で溶出曲線を記録し, そのピーク高さを測定することにより定量することができた. アンチモン (III) 及び (V) の定量下限は 0.2 ng/ml であり, 1.0 ng/ml での 10 回繰り返し精度は約 10% であった. 又, 5000 倍量の銅 (II) 及び 100 倍量の鉄 (III) が共存しても定量を妨害しなかった. 本法は中竜鉱山廃水及びメルク社製塩化ナトリウム中の微量アンチモンの定量に適用できた.

1 緒 言

従来, 微量のアンチモンの定量には吸光光度法, 原子吸光分析法, ポーラログラフ法, アノードック ストリッピング ボルタンメトリー (以下 ASV と略記) などが用いられており¹⁾, いずれも定量感度が高いのが特徴である. ポーラログラフ分析法では, 通常アンチモン (III) は微酸性水溶液中で直接定量できるが, アンチモン (V) は 1 N 塩酸-4 M 臭化カリウム溶液, 又は 6 N 塩酸中で定量が行われている²⁾³⁾. 又, アンチモン (III) の ASV 定量では多量のビスマス (III) 及び銅 (II) が共存すると著しい妨害を示す⁴⁾⁵⁾. 同量程度ではあるが, 水溶液中のアンチモン (III), ビスマス (III) 及び銅 (II) の ASV 定量を 1.0 N 塩酸⁶⁾又は 2.0 M 塩化ナトリ

ウム水溶液 (pH 1.0) 中⁷⁾で行っており興味深い.

著者らは, 少々煩雑ではあるが溶媒抽出後その抽出液を用いて ASV 分析すれば, 多量の前放電物質, ピーク電位の接近した物質及び金属間化合物を生成する物質が共存する場合に, 定量の選択性が向上すると考え本研究を行った. 既に, アセトニトリルを用いて幾つかの金属イオンを錯陰イオンとして塩析抽出した後ポーラログラフ定量できることは報告したが^{8)~10)}, 今回はこれを新たに ASV 分析に応用した. 本法を水溶液中で行う ASV 法と比較すると, 感度は同程度であるが銅 (II) に対する選択性が向上すること, 及びアンチモン (V) が 2.0 N 塩酸溶液から塩析抽出後定量できることなどが特徴として挙げられる. 更に, 本法は Merck 社製塩化ナトリウム及び鉱山廃液の分析に適用でき, その有用性が認められたので報告する.

* 福井大学工学部: 910 福井県福井市文京 3-9-1