

APPLICATION REPORT

200106

イオンクロマトグラフィーによる多形態リン酸塩の分析

【はじめに】

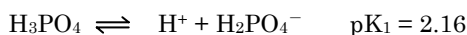
リン酸塩は、化学工業や食品工業をはじめとする分野で広く利用されています。また、リン酸塩の鉄やアルミニウム、マグネシウムなどの金属と結合しやすい性質を利用して、海水中の金属イオンの捕集、濃縮などにも応用されています。

しかし、過剰のリン酸塩は人の健康や環境に対して悪影響を及ぼすことが問題となっています。例えば、品質改良剤や結着剤などの用途で食品に添加されるリン酸塩が、腎臓障害や骨形成の妨害となる可能性が示唆されています。また環境面では、合成洗剤の普及や生活排水の増加に伴い、リンが河川や湖沼に流入して富栄養化現象などが起こります。

この技術資料では、イオンクロマトグラフィーを用いて、多様な形態をもつリン酸塩を測定するための最適な分析条件を紹介するとともに、分析例を示します。

【リン酸塩の性質】

リン酸（オルトリン酸）は、以下のように解離します。



陰イオンの分析には、溶離液として炭酸ナトリウムなどの炭酸系溶液または水酸化ナトリウムなどの水酸化物系溶液が用いられます。リン酸イオンは用いる溶離液の pH によって解離状態が異なり、炭酸系溶離液では HPO_4^{2-} として、水酸化物系溶離液では PO_4^{3-} として存在します。陰イオン交換分離においては、一般に価数の大きいイオンは保持が強く、溶出が遅い傾向があります。したがって、使用する溶離液の pH によってリン酸イオンの溶出順序が換わります。

同じカラムにおける、溶離液に炭酸ナトリウムと炭酸水素ナトリウムの混合溶液を用いた場合と、水酸化ナトリウムを用いた場合のクロマトグラムの違いを図 1、図 2 に示します。

同じカラムを用いても、溶離液の pH により、リン酸イオンの溶出位置が異なることがわかります。

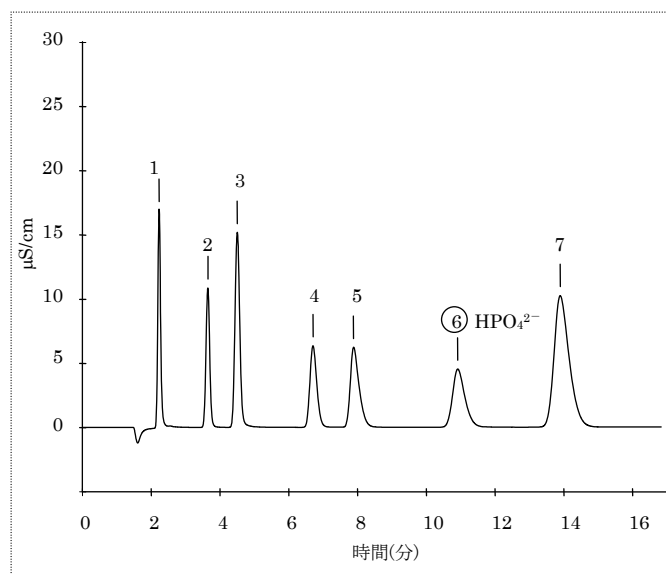


図 1 炭酸系溶離液を用いたときのクロマトグラム

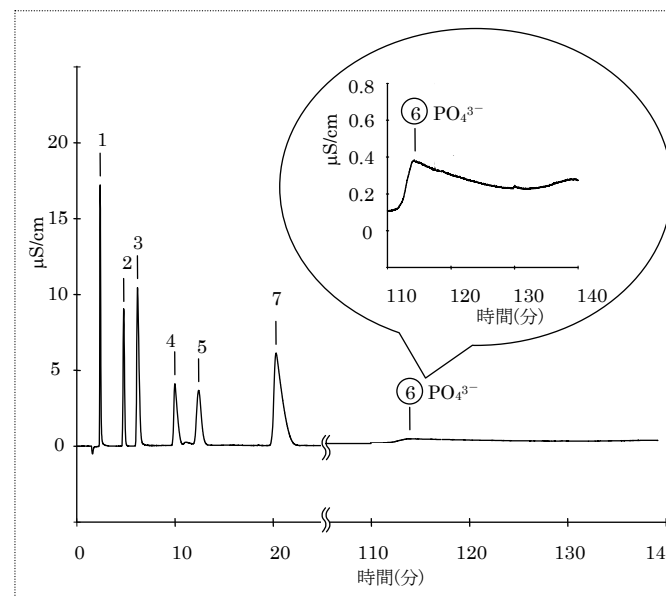


図 2 水酸化物系溶離液を用いたときのクロマトグラム

ピーク (mg/L)

1	F ⁻	3	5	NO ₃ ⁻	10
2	Cl ⁻	4	6	HPO ₄ ²⁻ (PO ₄ ³⁻)	20
3	NO ₂ ⁻	10	7	SO ₄ ²⁻	20
4	Br ⁻	10			

〈図 1 の分析条件〉

カラム IonPac AG12A,AS12A (内径 4 mm)
 溶離液 2.7 mmol/L Na₂CO₃ / 0.3 mmol/L NaHCO₃
 溶離液流量 1.5 mL/min
 恒温槽温度 35℃
 検出器 電気伝導度 (サブレッサ使用)
 試料導入力 50 μL

〈図 2 の分析条件〉

カラム IonPac AG12A,AS12A (内径 4 mm)
 溶離液 40 mmol/L NaOH
 溶離液流量 1.5 mL/min
 恒温槽温度 35℃
 検出器 電気伝導度 (サブレッサ使用)
 試料導入力 50 μL

【次亜リン酸、亜リン酸、リン酸の一斉分析】

次亜リン酸、亜リン酸、リン酸イオンは、一定濃度の溶離液を用いるイソクラティック法でも測定できますが、試料中にフッ化物イオンや酢酸イオンが存在していると、次亜リン酸イオンと分離することが困難です。しかし、グラジエント分析をおこなうことにより、これらのイオンを一斉に測定できるだけでなく、フッ化物、塩化物、硫酸イオンなどと分離することができます。グラジエント溶出法を用いると、溶出の遅いクエン酸なども同時に定量することができます。

一斉分析が必要な例としてはニッケルメッキ液があります。還元剤として添加されている次亜リン酸は、浴の使用につれて亜リン酸イオン、リン酸イオンに酸化されます。これらのイオンを定量することにより、メッキ浴の劣化具合を把握することができます。

なお、グラジエントにおいては、溶離液の調製に注意する必要があります。グラジエントに用いる溶離液の水酸化ナトリウム溶液は、容易に空気中の炭酸を吸収し、バックグラウンド電気伝導度の上昇を引き起こします。できる限り炭酸を含まない溶離液を調製するためには、純度の高い水酸化ナトリウムを用いて 50% (w/w) 原液を調製し、吸収した炭酸を炭酸塩として沈殿させるなどの工夫が必要です。

また、溶離液ジェネレータ EG-40 を使用すると、超純水を送り込むだけで炭酸の混入のない水酸化カリウム溶離液を自動的に生成することができ、容易にグラジエント分析をおこなえます。

図 3 は、溶離液ジェネレータ EG-40 を用いて、水酸化カリウムによるグラジエント分析で得られたニッケルメッキ液のクロマトグラムです。

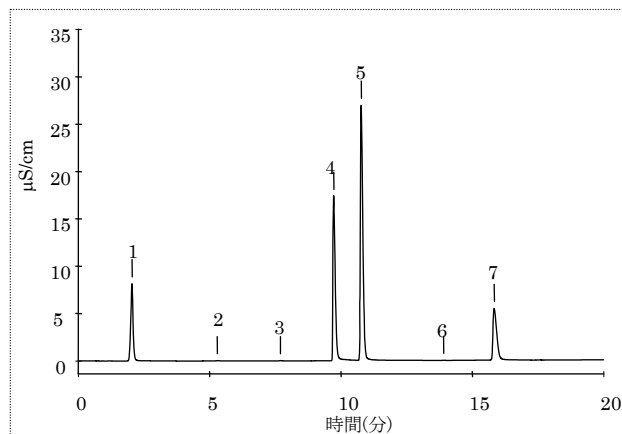


図 3 ニッケルメッキ液中の次亜リン酸、亜リン酸、リン酸の分析

ピーク	〈mg/L〉				
1	PO ₂ ³⁻	16	5	SO ₄ ²⁻	23
2	Cl ⁻	0.02	6	PO ₄ ³⁻	0.02
3	NO ₃ ⁻	0.03	7	クエン酸	31
4	PO ₃ ³⁻	58			

〈図 3 の分析条件〉

カラム IonPac AG11,AS11 (内径 4 mm)
 溶離液 KOH (EG-40 使用)
 グラジエント 0.5 mmol/L 0~2.5 分
 0.5~5.0 mmol/L 2.5~6.0 分
 5.0~35.0 mmol/L 6.0~13.0 分
 35.0 mmol/L 13.0~20.0 分
 溶離液流量 1.5 mL/min
 恒温槽温度 35℃
 検出器 電気伝導度 (サブレッサ使用)
 試料導入力 25 μL

【縮合リン酸、アミノリン酸類の分析】

工業用に使用される洗剤の多くには、洗浄力を増強するために洗浄力強化剤 (ビルダー) や重金属イオン封鎖剤 (キレート剤) が含まれています。ビルダーとしてはピロリン酸ナトリウムやトリポリリン酸ナトリウムのような縮合リン酸塩、キレート剤としてはエチレンジアミン四酢酸 (EDTA) ナトリウムやニトリロトリ酢酸 (NTA) ナトリウムが挙げられます。

これらに含まれるリンや窒素は、河川や湖沼の富栄養化の原因となります。

図 4 にピロリン酸、トリポリリン酸および NTA、EDTA の測定例を、また図 5 にアミノリン酸化合物 (Dequest®) の測定例を示します。

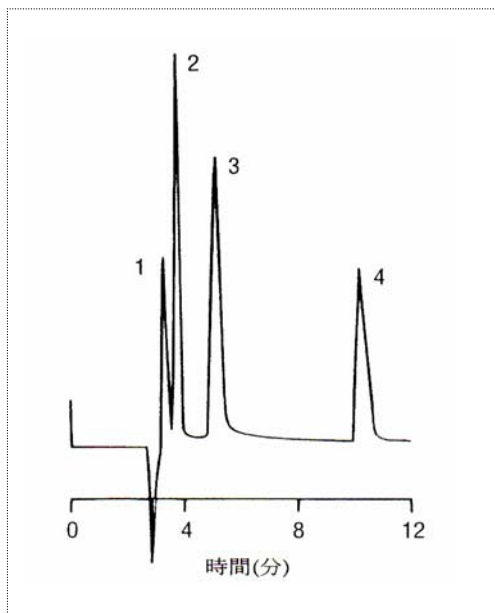


図4 ピロリン酸、トリポリリン酸、NTA、EDTA の測定例

ピーク

1	NTA	3	EDTA
2	ピロリン酸 (P ₂ O ₇ ⁴⁻)	4	トリポリリン酸 (P ₃ O ₁₀ ⁵⁻)

〈図4の分析条件〉

カラム IonPac AG7,AS7 (内径 4 mm)
 溶離液 70 mmol/L HNO₃
 溶離液流量 0.5 mL/min
 ポストカラム液 1g/L Fe(NO₃)₃·9H₂O / 2% HClO₄
 検出器 紫外可視吸光度
 検出波長 330 nm
 試料導用量 50 μL

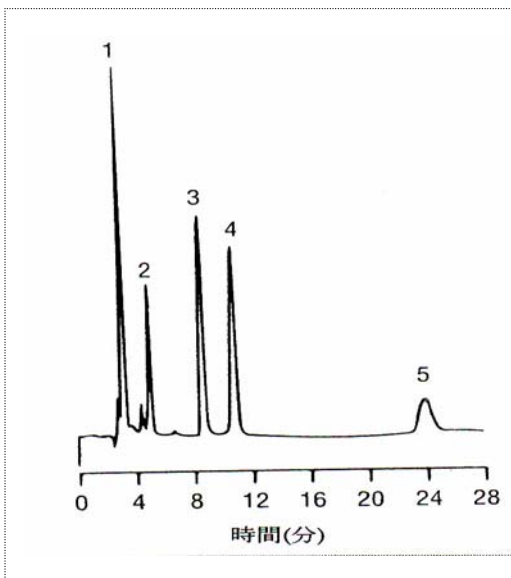


図5 アミノリン酸化合物 (Dequest®) の測定例

ピーク

1	Dequest® 2010	4	Dequest® 2041
2	Dequest® 2051	5	Dequest® 2060
3	Dequest® 2000		

〈図5の分析条件〉

カラム IonPac AG7,AS7 (内径 4 mm)
 溶離液 30 mmol/L HNO₃
 溶離液流量 1.0 mL/min
 ポストカラム液 1g/L Fe(NO₃)₃·9H₂O / 2% HClO₄
 検出器 紫外可視吸光度
 検出波長 330 nm
 試料導用量 50 μL

【イノシトールリン酸の分析】

イノシトールリン酸の中でも、イノシトール六リン酸（フィチン酸）は穀類や種子などに多量存在し、生理活性物質として、医学、生理学の分野で重要視されています。

イノシトールリン酸は、水酸化ナトリウムによるグラジエントを用いて分離することができます。リン酸の結合数が異なるイノシトールリン酸 (IP1～IP6) の分析例を図6に示します。IPと数字の組み合わせはイノシトールリン酸とリン酸の結合数を表します。

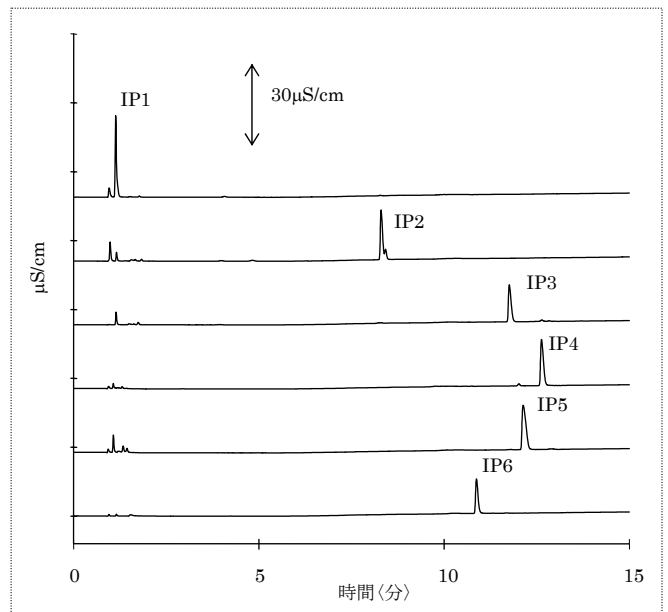


図6 イノシトールリン酸の分析例

〈図6の分析条件〉

カラム IonPac AG11,AS11 (内径 2 mm)
 溶離液 NaOH
 グラジエント 20 mmol/L 0～3分
 20～170 mmol/L 3～30分
 溶離液流量 0.5 mL/min
 恒温槽温度 35℃
 検出器 電気伝導度 (サプレッサ使用)
 試料導用量 10 μL

【ポリリン酸の分析】

ポリリン酸類は、薬学、化学、食品などの幅広い分野においてさまざまな用途で使用されています。一般には、ポリリン酸のカリウム塩またはナトリウム塩が pH 調整剤、酸化防止剤、結着剤、品質改良剤などの食品添加物として、または金属封鎖剤として用いられています。ポリリン酸は、生体内でのエネルギー代謝反応にも関与しており、過剰摂取によって味覚異常や骨形成異常などの原因となる可能性が示唆されています。

ポリリン酸の分析には、陰イオン交換カラム、NaOH によるグラジエントを用いる方法が有効です。図 7 に、縮合度 50 以上のポリリン酸のクロマトグラムを示します。なお、図中の P と数字の組み合わせは縮合リン酸とその縮合数を、P3m はトリメタリン酸を表します。

(図 7 の分析条件)

カラム	IonPac AG11,AS11 (内径 2 mm)	
溶離液	NaOH	
グラジエント	20 mmol/L	0~3 分
	20~170 mmol/L	3~30 分
溶離液流量	0.5 mL/min	
恒温槽温度	35°C	
検出器	電気伝導度 (サブプレッサ使用)	
試料導用量	10 µL	

【まとめ】

イオンクロマトグラフを用いると、多様な形態のリン酸塩を分離定量することができます。さらにグラジエント分析を用いることにより、一層応用範囲は広がります。

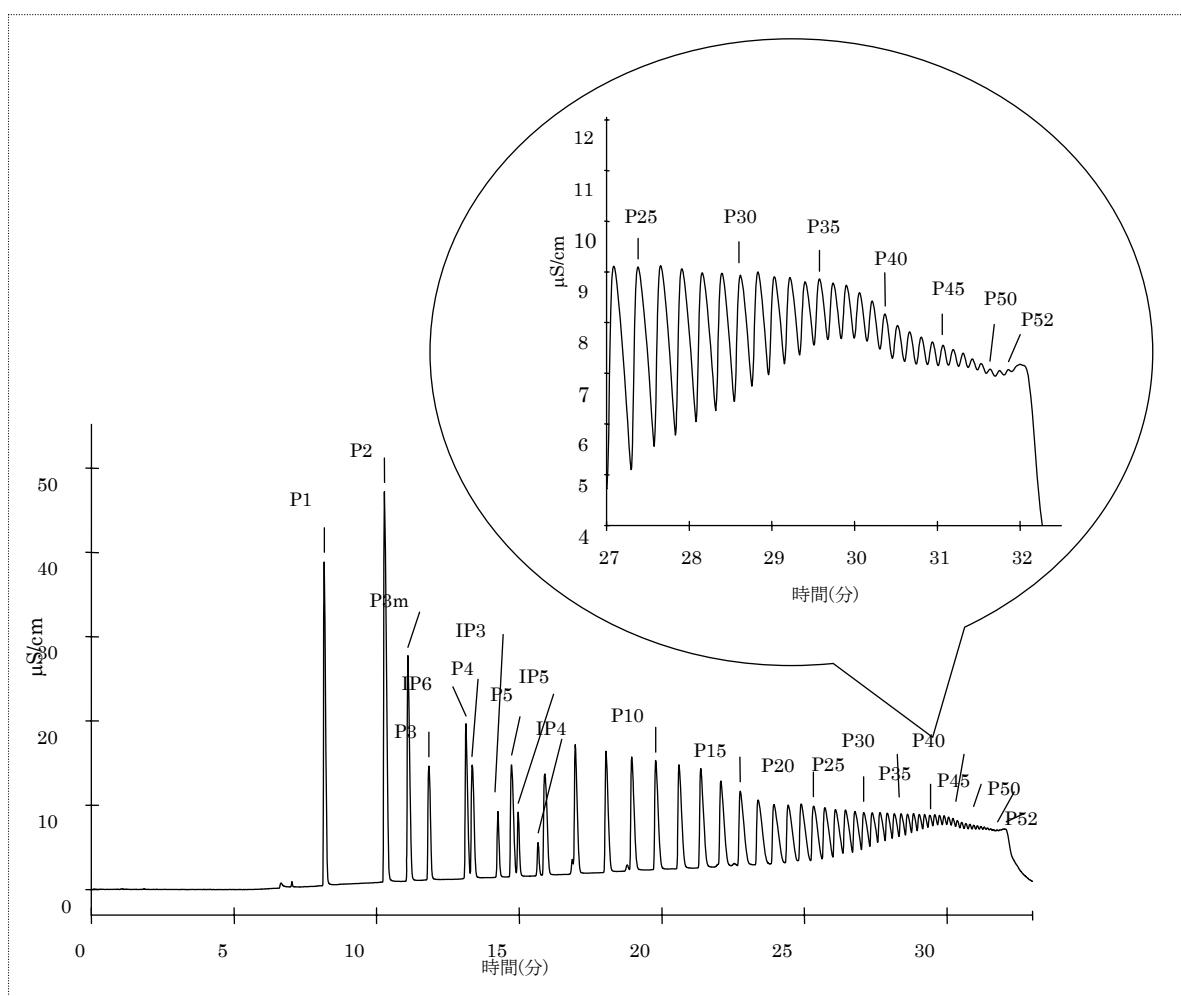


図 7 ポリリン酸の分析例

日本ダイオネクス株式会社

URL <http://www.dionex.co.jp>

- 本 社 〒532-0011 大阪市淀川区西中島6-3-14 DNX新大阪ビル
TEL(06)6885-1213 FAX(06)6885-1215
- 東 京 支 社 〒116-0014 東京都荒川区東日暮里5-17-9 イマス日暮里ビル
TEL(03)5850-6080 FAX(03)5850-6085
- 名古屋営業所 〒450-0002 名古屋市中村区名駅3-16-3 名駅アイサンビル
TEL(052)571-8581 FAX(052)571-8582
- 大阪営業部 〒532-0011 大阪市淀川区西中島6-3-14 DNX新大阪ビル
TEL(06)6885-1335 FAX(06)6885-1215
- 九州営業所 〒812-0038 福岡市博多区祇園町1-28 シグマ博多ビル
TEL(092)271-4436 FAX(092)262-0737