

**Keywords**

Catalyst

2-Nitroso-5-diethylaminophenol

Palladium

Spectrophotometry

## モリブドヘテロポリ酸の抽出、高速液体クロマトグラフィーによる水溶液中のリン酸及びケイ酸の定量

一瀬 典夫\*

(1978 年 3 月 20 日受理)

## 1 緒言

水溶液中に溶存するリン酸及びケイ酸はいずれもモリブデン酸と反応してヘテロポリ酸を生成し、その錯体の黄又は青の呈色を利用するリン酸及びケイ酸の吸光光度定量法は詳細に検討されている<sup>1)~3)</sup>。しかし、両者の共存下におけるリン酸又はケイ酸の分析はその相互妨害を除くことが必ず条件とされてきた。

著者は、リン酸とケイ酸を共存する希硝酸溶液から両者をモリブドヘテロポリ酸として同時発色させ、プロピオン酸メチル及びメチルイソブチルケトンを用いて抽出した後、各有機相の一部を液体クロマトグラフにかけてリン酸及びケイ酸を定量する方法を確立した。本法によれば、リン酸及びケイ酸の共存下でそれぞれの相互分離定量が可能であり、又、数 $\mu\text{l}$ の試料抽出液を連続的に液体クロマトグラフの分析に供することができるので、従来の吸光光度定量法よりリン酸及びケイ酸の迅速分析法として優れている。

## 2 実験方法

## 2.1 装置

液体クロマトグラフ：日立高速液体クロマトグラフ 635 形, UV 検出器

## 2.2 試薬

リン酸標準溶液：リン酸二水素カリウム 4.394 g を水に溶解して 1 l に正しくうすめ、リン酸原溶液を調製す

る。使用の際、適宜水でうすめてリン酸標準溶液とする。

ケイ酸標準溶液：ケイ酸ナトリウム九水和物 2.5 g を水に溶かして 500 ml にうすめ、ポリエチレン製容器に保存してケイ酸原溶液を調製する。重量法によりケイ酸含有量を求めた後、適宜水でうすめてケイ酸標準溶液とする。

モリブデン酸溶液 (5%)：モリブデン酸アンモニウム四水和物 50 g を約 50°C の温水 500 ml に溶解した後、室温に冷却して水で 1 l にうすめた。

## 2.3 定量操作

リン酸 ( $P \leq 0.2 \text{ ppm}$ ) 及びケイ酸 ( $Si \leq 2 \text{ ppm}$ ) を含む 0.25N 硝酸酸性溶液 25 ml を水浴中で約 60°C に加温した後、5% モリブデン酸アンモニウム溶液 1 ml を加え、約 5 分間加温してリン酸及びケイ酸のモリブドヘテロポリ酸を生成させる。室温に冷却した後、分液漏斗に移し入れプロピオン酸メチル 5 ml を加えて約 10 分間振とう (240 回/分) してモリブドリン酸をまず有機相に抽出する。モリブドケイ酸を含む水相を別の分液漏斗に移し入れ、これにメチルイソブチルケトン 5 ml を加え再び 10 分間振とうしてモリブドケイ酸を有機相に抽出分離する。リン酸又はケイ酸のモリブドヘテロポリ酸を含む抽出相を 3000 rpm で 2 分間遠心分離して水分などを除き、その上澄液の一部を UV 検出器付き高速液体クロマトグラフ分析に供する。あらかじめ作成した検量線より溶液中のリン酸及びケイ酸の含有率を決定する。

## 3 定量条件の検討

## 3.1 液体クロマトグラフの測定条件

液体クロマトグラフの測定条件を Table 1 のように定めた。

Table 1 Working conditions for molybdophosphoric and molybdosilicic acids

Packing material : Lichrosorb RP-18
Column size : 4 mm $\phi$ $\times$ 150 mm
Eluent : 30% H <sub>2</sub> O in CH <sub>3</sub> CN
Flow rate : 1 ml/min
Press. : 90 kg/cm <sup>2</sup>
Temp. : Amb.
Detector : UV { P : 252 nm Si : 352 nm
Range : 0.02 AUFS
Chart speed : 10 mm/min
Sample soln. (injection) : 2 $\mu\text{l}$

## 3.2 抽出溶媒

メチルイソブチルケトン抽出溶媒に用いるとリン酸

\* 浜松医科大学化学教室：静岡県浜松市半田町 3600

とケイ酸のモリブドヘテロポリ酸が同時に抽出されるが、モリブドリン酸の吸収極大 252nm 付近でメチルイソブチルケトン自身の吸収があるため、その付近で吸収を示さないプロピオン酸メチルでモリブドリン酸をあらかじめ抽出した後、水相中に残留するモリブドケイ酸をメチルイソブチルケトンで抽出することにした。プロピオン酸メチル抽出によればモリブドリン酸のみが選択的に抽出され、この1回の抽出操作でリン酸とケイ酸の定量的相互分離が可能である。

### 3.3 吸収曲線

モリブドリン酸のプロピオン酸メチル抽出液の吸収曲線は Fig. 1 に示すように 252nm 付近に吸収極大を示したので、モリブドリン酸の液体クロマトグラフィーは UV 検出器の波長 252nm で行った。モリブドケイ酸のメチルイソブチルケトン抽出液の測定は文献<sup>2)</sup>に準じて UV 検出器の波長を 352nm に設定して行った。

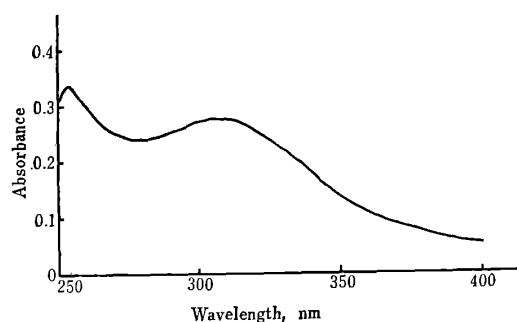


Fig. 1 Absorption spectrum of molybdophosphoric acid

Spectrophotometer : Uniongiken, Model SM 401; Ref. soln. : Methyl propionate; Sens. : 0.20 O. D./FS; Response : 1; Scan speed : 2 nm/s; Cell : Quartz 10 mm; P : 10 ppm

### 3.4 発色時の硝酸濃度

リン酸及びケイ酸をモリブドヘテロポリ酸として発色させ、これをプロピオン酸メチル又はメチルイソブチルケトンで抽出する場合の試料溶液の硝酸濃度が (0.2~0.3)N 付近でリン酸、ケイ酸とも液体クロマトグラフの波高値が最大値を示したので、0.25N 硝酸溶液から発色抽出することにした。

### 3.5 検量線

リン酸及びケイ酸を含む水溶液を 2.3 の定量操作により処理して得たリン酸及びケイ酸のモリブドヘテロポリ酸の液体クロマトグラム及び検量線の 1 例を Fig. 2 及

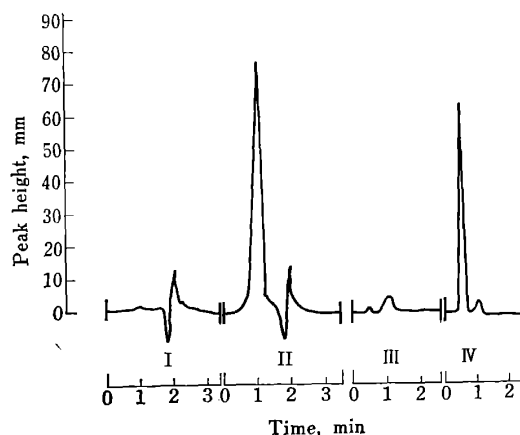


Fig. 2 Liquid chromatograms of molybdosilicic acid and molybdophosphoric acid

I : MIBK (352 nm); II : Molybdosilicic acid in MIBK (352 nm); III : Methyl propionate (252 nm); IV : Molybdophosphoric acid in methyl propionate (252 nm); Sample soln. (injection) : 2  $\mu$ l; Chart speed : 10 mm/min

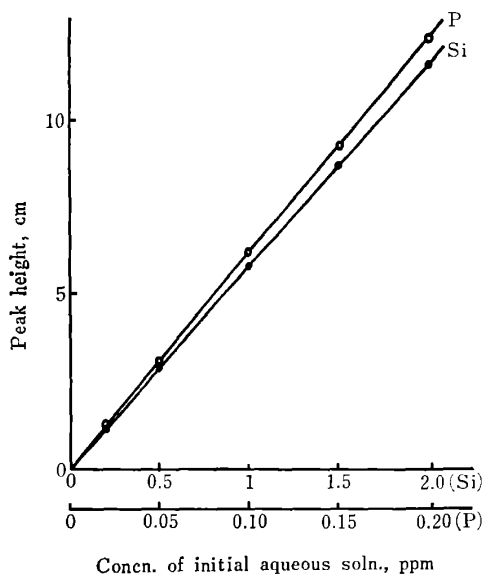


Fig. 3 Calibration curves

び 3 にそれぞれ示した。

リン酸は水溶液中のリン濃度が 0~0.2 ppm の範囲で、ケイ酸はケイ素として 0~2 ppm の範囲でそれぞれ直線性のよい検量線を得た。

### 3.6 妨害元素の影響

リンとして 0.5 ppm のリン酸を含む 0.25N 硝酸溶液約 25 ml にリン酸と同様にモリブデン酸とモリブドヘテロポリ酸を生成するケイ酸 {ケイ素 (IV) : 100 ppm},

ヒ素 {ヒ素 (V) : 100 ppm} 及びゲルマニウム {ゲルマニウム (IV) : 100 ppm} をそれぞれリンの 200 倍相当量を加えた各溶液を 2.3 の定量操作によりプロピオン酸メチル抽出を行って液体クロマトグラムをとり、リン酸定量に対する上記元素の影響を調べてみた。ヒ素とゲルマニウムはリン酸の定量をわずかに妨害することが認められたが、ケイ酸はほとんど影響しなかった。一方、ケイ酸定量に対するリン酸の影響も認められなかった。

#### 4 結 語

本法によれば、水溶液中に共存するリン酸とケイ酸をモリブドヘテロポリ酸として同時発色させ、それぞれ液体クロマトグラフ分析に供することが可能であり、従来の吸光光度定量にみられたような相互妨害もなく、少量の供試液を用いて連続的に迅速定量することができる。今後、本法の湖水又は海水中のリン酸及びケイ酸の定量への応用の可能性について検討する予定である。

終わりに、この研究を行うに当たり終始御指導を賜わった浜松医科大学吉利 和学長及び衛生学教室桜井信夫教授に深謝します。

(1977 年 10 月、本会第 26 年会において一部講演)

#### 文 献

- 1) D. F. Boltz, M. G. Mellon: *Anal. Chem.*, **20**, 749 (1948).
- 2) D. F. Boltz: "Colorimetric Determination of None-metals," p. 29, 47 (1958), (Interscience Publishers, Inc., New York).
- 3) D. F. Boltz, M. G. Mellon: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **19**, 873 (1947).

☆

#### Determination of phosphoric and silicic acids

**in aqueous solution by high-speed liquid chromatography using solvent extraction of the molybdoheteropoly acid.** Norio ICHINOSE (Department of Chemistry, Hamamatsu University School of Medicine, 3600, Handa-cho, Hamamatsu-shi, Shizuoka)

The procedure is as follows: Twenty-five ml of 0.25 N nitric acid solution containing phosphoric and silicic acids is heated in a water bath of about 60 °C. One ml of 5% ammonium molybdate is added to the solution, and the mixture is allowed to stand further for 5 min in the water bath. By this process, the molybdoheteropoly acid is formed. After cooling to room temperature, the aqueous solution is transferred into a separatory funnel together with 5 ml of methyl propionate. Molybdophosphoric acid is selectively extracted into the organic phase by shaking for 10 min. Then the aqueous phase is equilibrated with 5 ml of methyl isobutyl ketone. By this process, molybdosilicic acid is extracted into the organic phase. After centrifuging to remove water suspended in the both organic phases, the molybdoheteropoly acid is determined by high-speed liquid chromatography with a ultra-violet spectrophotometric detector. Phosphoric acid ranging from (0.015~0.2) ppm (as phosphorus) and silicic acid ranging from (0.15~2) ppm (as silicon) in aqueous solution can be determined rapidly by this method.

(Received Mar. 20, 1978)

#### Keywords

Liquid chromatography  
Molybdophosphoric acid  
Molybdosilicic acid  
Phosphoric acid  
Silicic acid  
Solvent extraction