

ノート

## ポリリン酸塩の分析

天 野 千 秋 , 水 城 勝 美 , 鈴 木 正 男\*

### Analysis of Polyphosphates

Chiaki AMANO, Katsumi MIZUKI and  
Masao SUZUKI\*

\*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance  
531, Iwase, Matsudo - shi, Chiba - ken, 271 Japan

As for the qualitative analysis for polyphosphate mixtures of sodium pyrophosphate with sodium tripolyphosphate and the former with sodium hexamethaphosphate, the methods by means of paper chromatography, infrared spectrometry, X - ray diffractometry, raman spectrometry, differential thermal analysis and ion chromatography, were investigated, characterizing these methods. It was found that paper chromatography, infrared spectrometry and X - ray diffractometry methods were useful for the qualitative analysis for those compounds.

The determination of the mixture of sodium pyrophosphate and sodium tripolyphosphate could be well performed by ion chromatography.

- Received Aug. 25, 1983 -

### 1 緒 言

ポリリン酸塩はその化学的性質により、水処理剤、洗浄剤、食品添加物等に広く利用されている。

ポリリン酸塩の関税率表上の分類は、化学的に単一か否かにより適用税番が異なることから、輸入に際してはそのものの成分を確認することが必要となる。

ポリリン酸塩のうち、ピロリン酸ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム等は食品添加物に許容されており、食肉、チーズ等の食品加工分野で利用されている。これらは一般に単独で使用されるより混合製剤として使用される場合が多く、<sup>1)</sup> 輸入品も混合物である場合が多い。

ポリリン酸塩の分析については、1920 年代から各種の湿式化学分析法、1950 年代にはペーパークロマトグラフ法及びイオン交換クロマトグラフ法による分離法が研究され、<sup>2)</sup> さらに、薄層クロマトグラフ法、<sup>3)</sup> X 線回析法、<sup>4), 5)</sup> 赤外吸収スペクトル法、<sup>6)</sup> 核磁気共鳴吸収法<sup>7)</sup>、ラマンスペクトル法<sup>8)</sup>等の分析法も研究されている。

従来、この種の輸入品の分析はペーパークロマトグラフ法、赤外吸収スペクトル法、X 線回析法により得られた知見を総合的に判断することにより行っていたが、ここではさらに、ラマンスペクトル法、示差熱分析法、イオン<sup>4), 5)</sup>クロマトグラフ法についても併せて検討を行い、二、三の知見を得たので報告する。

\*大蔵省関税中央分析所 〒271 千葉県松戸市岩瀬 531

## 2 実 験

## 2・1 試薬及び試料

ピロリン酸ナトリウム (西独製)

トリポリリン酸ナトリウム (和光純薬製, 試薬 1 級)

ヘキサメタリン酸ナトリウム (和光純薬製, 試薬) 輸入試料

## 2・2 装置及び測定条件

赤外分光光度計 (日本分光 A-3)

KBr 錠剤法

X線回折装置 (理学電機 D-9C)

管球: 銅対陰極, 管電圧: 35kV, 管電流: 20mA, 計数管: シンチレーションカウンター, 粉末法

ラマン分光光度計 (日本電子 JRS-S1)

光源: 東芝 LA1-107 アルゴンイオンレーザー 488nm, 出力: 200mW, キャピラリー法

示差熱分析装置 (理学電機 TG-DTA 高温型)

熱電対: 白金-白金・13%ロジウム, 試料重量: 40~45mg. 標準試料:  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 示差熱感度:  $\pm 50 \mu\text{V}$ , 昇温速度:  $10^\circ/\text{min}$ .

イオンクロマトアナライザ (横河電機 1C100)

カラム: AX-1 (4.6  $\times$  50mm), サプレッサ: CX-1 (陽イオン交換膜式), 溶離液: 0.03M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 2ml/min. 除去液: 0.05M DBS. 4ml/min. 注入量 100  $\mu\text{l}$

ミキサーミル (スベックス 8000 型)

## 2・3 ペーパークロマトグラフィーの条件

ろ紙: 東洋ろ紙 No.51A

展開溶媒: イソプロピルアルコール 75ml 水 25ml, トリクロロ酢酸 5g, 濃アンモニア水 0.25ml

展開法: 上昇法, 室温 約 16 時間

検出法: モリブデン酸試薬

## 2・4 試料の調製

ピロリン酸ナトリウムにトリポリリン酸ナトリウム又はヘキサメタリン酸ナトリウムを段階的に配合し, ミキサーミルで約 20 分間混合したものを試料とした。

## 3 結 果

## 3・1 ペーパークロマトグラフィー

2・3 の条件により展開したピロリン酸ナトリウム・トリポリリン酸ナトリウム混合物のペーパークロマトグラムを Fig.1 に, ピロリン酸ナトリウム・ヘキサメタリン酸ナトリウム混合物のペーパークロマトグラムを Fig.2 に示す。これらの結果から, 各々の混合物中におけるトリポリリン酸ナトリウム及びヘキサメタリン酸ナトリウムの含有量がそれぞれ 10% 以上である場合には, これらを確認することができる。

なお, 混合物中のトリポリリン酸ナトリウム及びヘキサメタリン酸ナトリウムの含有量が増加し, ピロリン酸ナトリウムの含有量が減少した場合には,

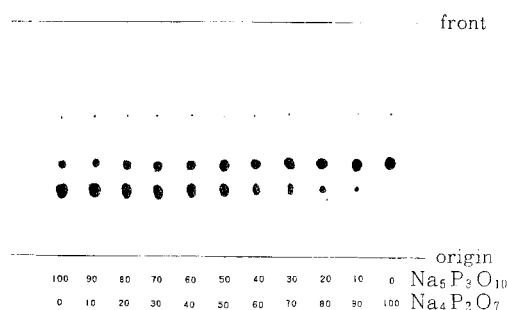


Fig.1 Paper chromatograms of mixture of sodium pyrophosphate and sodium tripolyphosphate

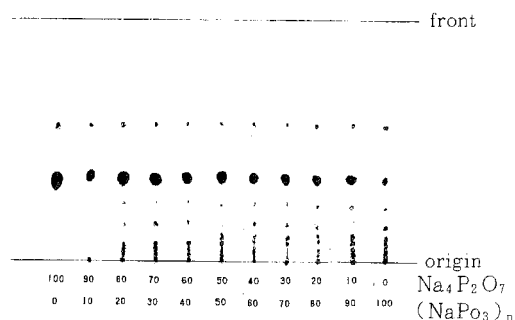


Fig.2 Paper chromatograms of mixture of sodium pyrophosphate and sodium hexamethaphosphate

ピロリン酸ナトリウムを含有しているか否かの確認が困難であった。

### 3・2 赤外吸収スペクトル

ピロリン酸ナトリウム・トリポリリン酸ナトリウム混合物の赤外吸収スペクトルを測定した結果を

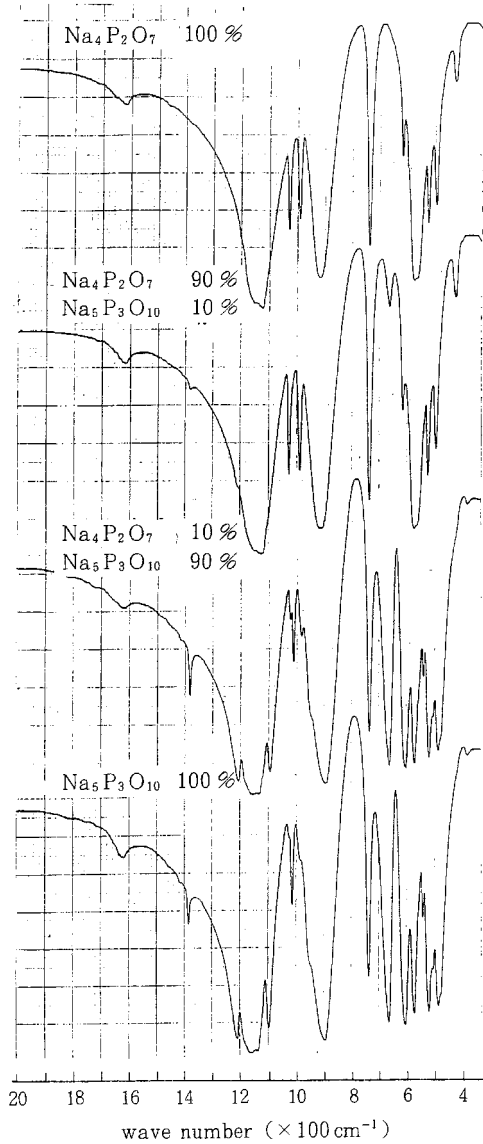


Fig.3 IR spectra of mixture of sodium pyrophosphate and sodium tripolyphosphate

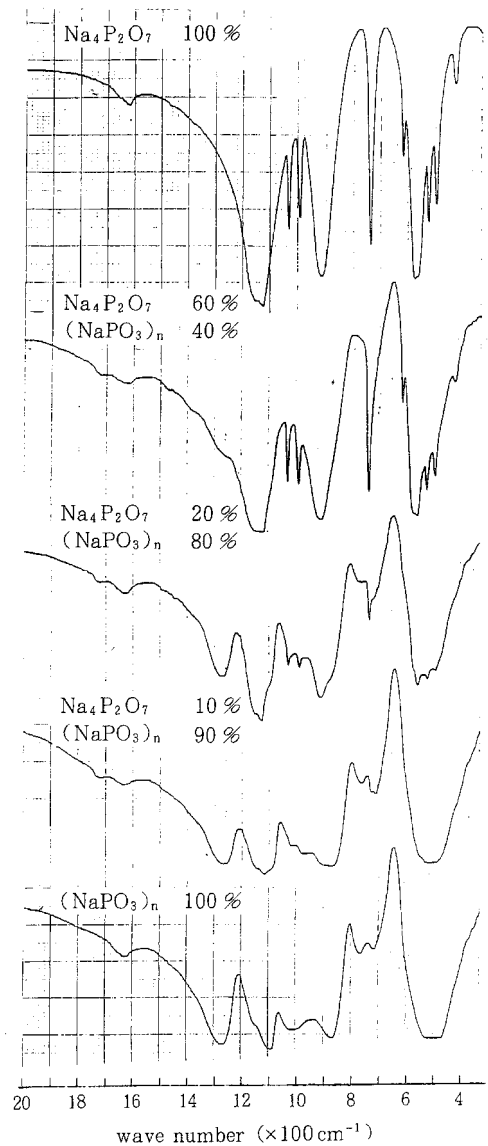


Fig.4 IR spectra of mixture of sodium pyrophosphate and sodium hexamethadphosphate

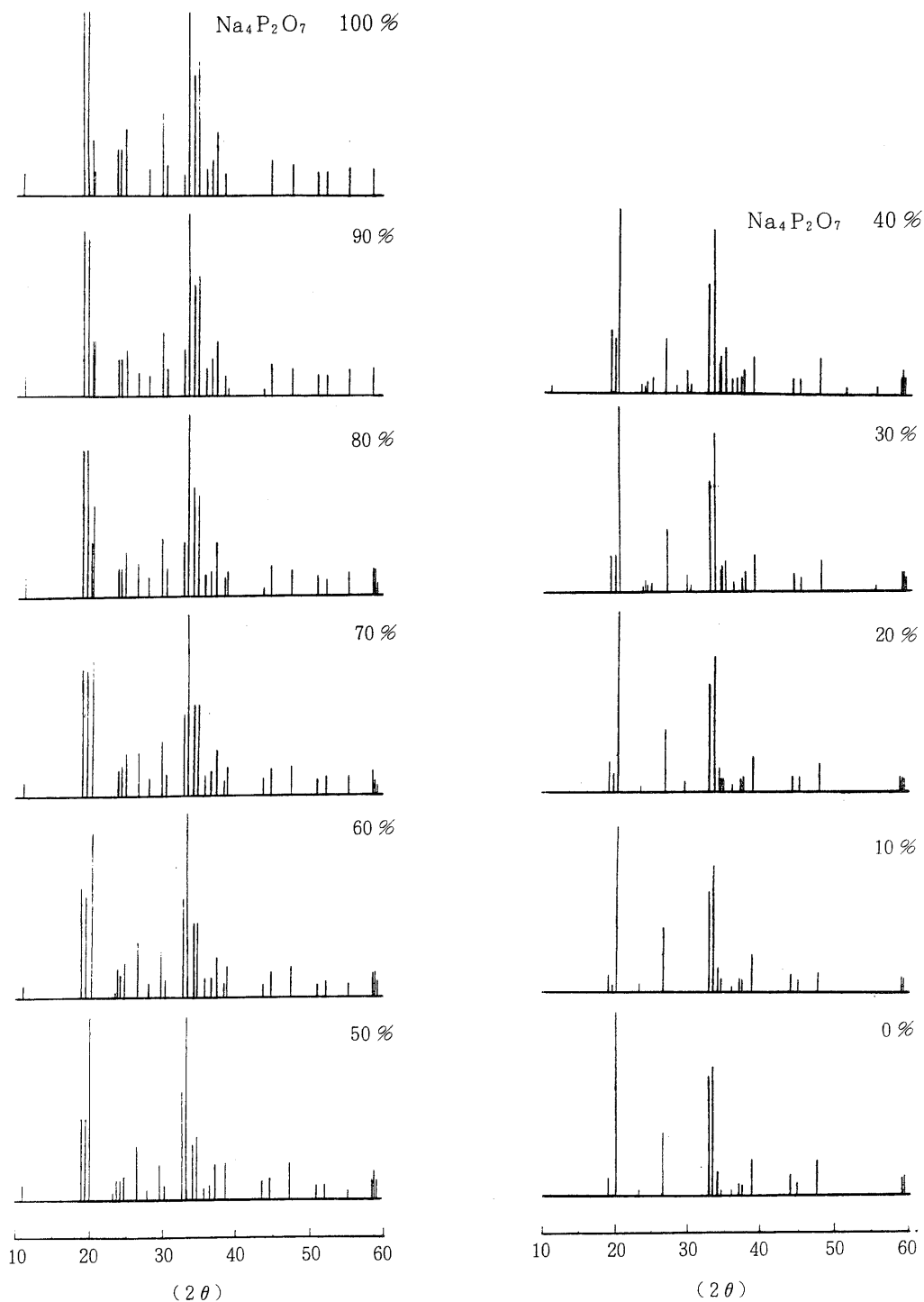


Fig.5 Schematic X-ray diffraction patterns of mixture of sodium pyrophosphate and sodium tripolyphosphate

Fig.3 に示す。この結果から、 $1040 \sim 980\text{cm}^{-1}$  近辺、 $800 \sim 400\text{cm}^{-1}$  近辺等の吸収を純品の吸収と比較することにより各成分の定性分析が可能である。

ピロリン酸ナトリウム・ヘキサメタリン酸ナトリウム混合物の赤外吸収スペクトルを測定した結果を Fig.4 に示す。この結果から、ピロリン酸ナトリウムの含有量が増加するにつれて  $1040 \sim 980\text{cm}^{-1}$  近辺、 $800 \sim 400\text{cm}^{-1}$  近辺等のピロリン酸ナトリウムによる吸収が顕著となり、ヘキサメタリン酸ナトリウムによる吸収が消失するので、これらの混合物の定性分析には注意が必要である。

### 3・3 X線回折試験

Fig.5 はピロリン酸ナトリウム・トリポリリン酸ナトリウム混合物の X 線回折図形を相対強度で模式的に図示したものである。この図で示されるように、

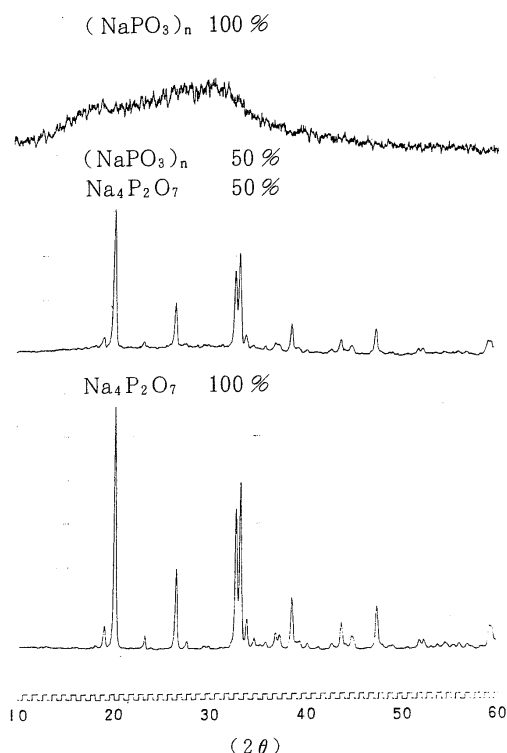


Fig.6 X-ray diffraction patterns of mixture of sodium pyrophosphate and sodium hexamethaphosphate

混合物中においても両者の特徴的な回折線を示すところから、各成分の定性分析は可能である。

ピロリン酸ナトリウム・ヘキサメタリン酸ナトリウム混合物の X 線回折図を Fig.6 に示す。この図で示されるようにヘキサメタリン酸ナトリウムは X 線的に非晶質であり、これらの混合物の X 線回折図はピロリン酸ナトリウムの回折線のみを示すので、これらの混合物の定性分析は他の方法により確認する必要がある。

### 3・4 ラマンスペクトル

Fig.7 はピロリン酸ナトリウム・トリポリリン酸ナトリウム及びピロリン酸ナトリウム・ヘキサメタリン酸ナトリウムの各々について、ラマンスペクトルを測定した結果を相対強度で模式的に図示したものである。ラマンスペクトルのパターンは赤外吸収スペクトルと比較して単純であり、ピロリン酸ナトリウム・トリポリリン酸ナトリウム混合物も各々の特徴的なラマン線から定性分析が可能である。

また、ピロリン酸ナトリウム・ヘキサメタリン酸ナトリウム混合物は、赤外吸収スペクトル及び X 線回折図からのみでは定性分析が困難であったが、ラマンスペクトルからそれぞれのラマン線は重複しないので定性分析が可能であった。

### 3・5 示差熱分析

ピロリン酸ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウムの示差熱曲線を Fig.8 に示す。

ピロリン酸ナトリウムの  $410^\circ\text{C}$  近辺の吸熱ピークは V 型から Ⅱ 型への転移によるもの、 $510 \sim 550^\circ\text{C}$  近辺の微小吸熱ピークは Ⅱ 型への転移によるものと考えられ、 $985^\circ\text{C}$  近辺のシャープな吸熱ピークは融解によるものである。トリポリリン酸ナトリウムの  $620^\circ\text{C}$  近辺の吸熱ピークは融解によるものである。ヘキサメタリン酸ナトリウムの  $290^\circ\text{C}$  近辺からの発熱ピークはトリメタリン酸ナトリウム I への転移によるもの、 $620^\circ\text{C}$  近辺の吸熱ピークは融解によるものと考えられる。<sup>9), 10)</sup>

示差熱分析は試料が純粋であれば融解によるシャープな吸熱ピーク等から単一物か否かの確認は容易であるが、混合物の定性分析は不可能であった。

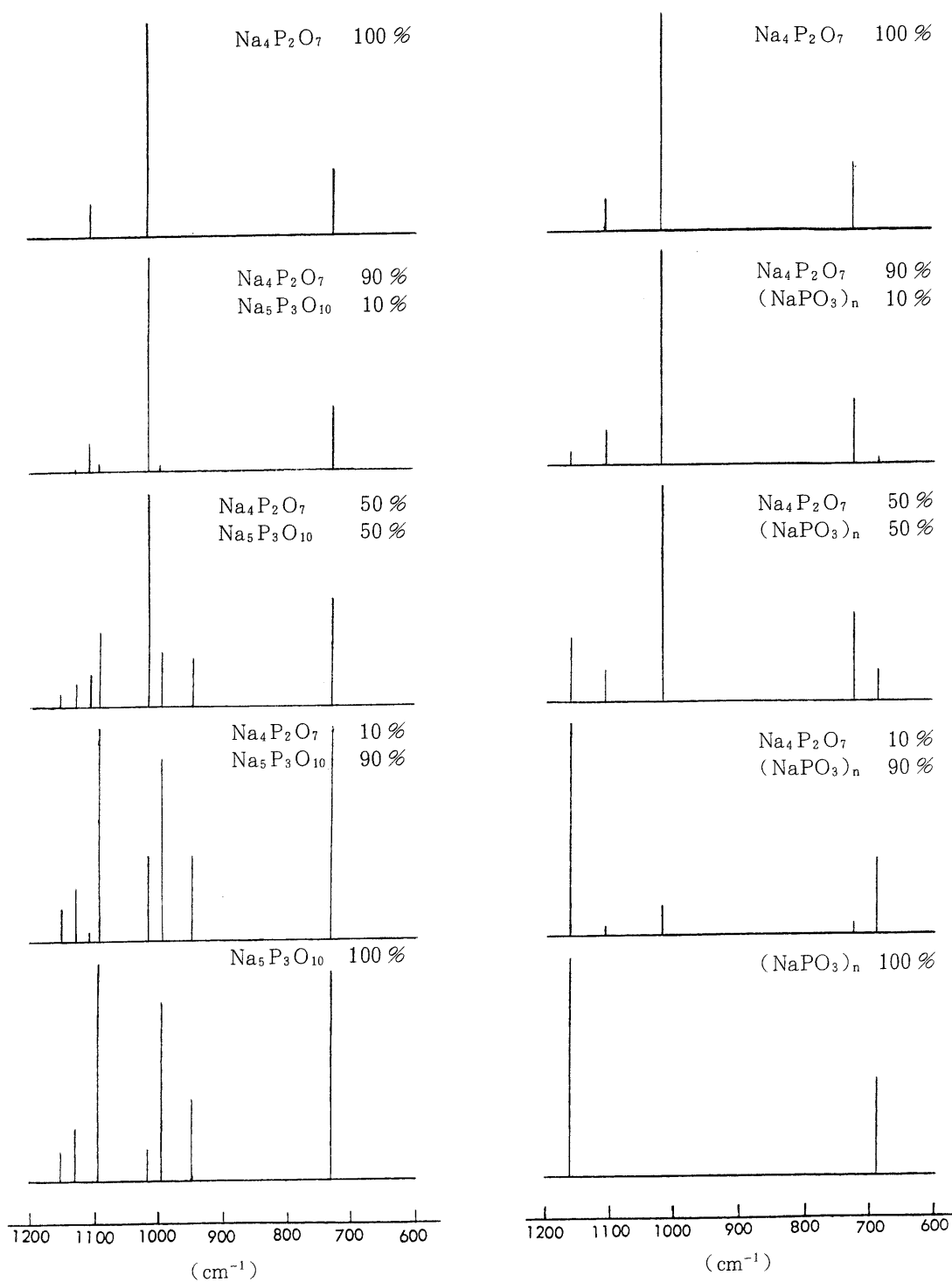


Fig.7 Schematic Raman spectra of polyphosphate mixture

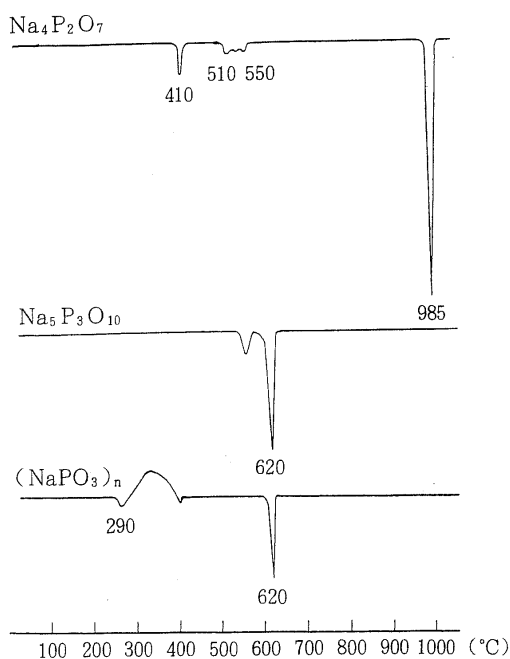


Fig.8 D.T.A curve of polyphosphate

### 3・6 イオンクロマトグラフィー

ピロリン酸ナトリウム及びトリポリリン酸ナトリウムのイオンクロマトグラムを Fig.9 に示す。

この図から、トリポリリン酸ナトリウム中には赤外吸収スペクトル法、X 線回折法からでは確認の困難な微量のオルトリン酸塩、ピロリン酸塩を含有していることが確認できた。

ピロリン酸ナトリウムとトリポリリン酸ナトリウムは 10～50ppm の範囲内で検量線は良好な直線性を示し、これらの混合物の組成分析はすでに研究されている他の方法と比較して簡易な操作で迅速に感度良く定量できた。

なお、ヘキサメタリン酸ナトリウムを含む試料について分離定量の検討を行ったが、充てん剤に吸着される物質の存在が推定され、再現性のあるクロマトグラムが得られなかった。

### 3・7 輸入品の分析

輸入品（ヘキサメタリン酸ナトリウム：55%，ピロリン酸ナトリウム：45%）の分析結果は下記のと

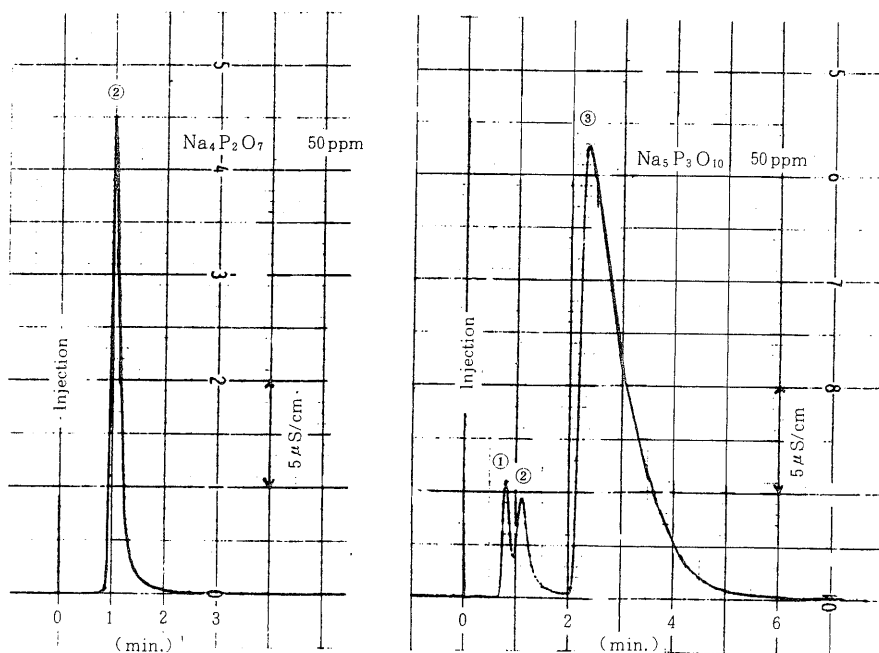


Fig.9 Ion chromatograms of sodium pyrophosphate and sodium tripolyphosphate



おりであった。

ペーパークロマトグラフ法：ピロリン酸イオンによる顕著なスポット，ヘキサメタリン酸塩に対応する数個のスポット及びオルトリン酸イオンによる弱いスポットが認められた。

赤外吸収スペクトル法：ピロリン酸ナトリウム・ヘキサメタリン酸ナトリウム標準混合物のピロリン酸ナトリウム含有量が 40 及び 50% の赤外吸収スペクトルにほぼ一致した。

X 線回折試験：ピロリン酸ナトリウムの回折線と非晶質物による弱いハローが認められた。

以上の結果から判断して，輸入品はピロリン酸ナトリウムとヘキサメタリン酸ナトリウムの混合物と認められた。

#### 4 要 約

ピロリン酸ナトリウムとトリポリリン酸ナトリウ

ム，ヘキサメタリン酸ナトリウムそれぞれの標準混合物について，ペーパークロマトグラフ法，赤外吸収スペクトル法，X 線回折法，ラマンスペクトル法，示差熱分析法及びイオンクロマトグラフ法により各成分の定性分析の可能性について検討した。

ピロリン酸ナトリウム・トリポリリン酸ナトリウム混合物については，10% 以上含有されていれば，ペーパークロマトグラフ法，赤外吸収スペクトル法，X 線回折法により得られた知見から総合的に判断すれば，単一物が混合物かの確認ができる。

ピロリン酸ナトリウム・ヘキサメタリン酸ナトリウム混合物については，ピロリン酸ナトリウムの含有割合が高くなると，赤外吸収スペクトル法及び X 線回折法から得られた知見のみでは混合物か否かの確認が困難であった。

イオンクロマトグラフ法はピロリン酸ナトリウム・トリポリリン酸ナトリウム混合物の組成分析が可能である。

#### 文 献

- 1) 川城巖，藤井清次：新版 食品添加物ハンドブック p.38 (1972) (光生館)
- 2) 柴田雄次，木村健二郎：無機化学全書 -6 リン p.37 (1965) (丸善)
- 3) H. Seiler : *Helv. Chim. Acta*, **44**, 1753 (1961)
- 4) A. J. Mabis, O. T. Quimby : *Anal. Chem.*, **25**, 1814 (1953)
- 5) 橋詰源蔵，萩野友治，小林正光：分析化学 **7**, 287 (1958)
- 6) D. E. C. Corbridge, E. J. Lowe : *Anal. Chem.*, **27**, 1383 (1955)
- 7) J. C. Guffy, G. R. Miller : *Anal. Chem.*, **31**, 1895 (1959)
- 8) A. Simon, E. Steger : *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **277**, 209 (1954)
- 9) H. F. Mark, J. J. Mcketta, Jr., D. F. Othmer, Kirk - Othmer : *ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY* **15**, 245 1968 (John Wiley & Sons, Inc.)
- 10) 橋詰源蔵，網田佳代子：分析化学 **20**, 340 (1971)