

УДК 543.544

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕМНИЯ И ФОСФОРА В ВИДЕ МОЛИБДЕНОВЫХ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ МЕТОДОМ ИОН-ПАРНОЙ ОБРАЩЕННОФАЗОВОЙ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

О. В. Крохин, Д. Б. Дубовик, А. В. Иванов, О. А. Шпигун

(кафедра аналитической химии; e-mail: shpigun@analyt.chem.msu.ru)

Изучено хроматографическое удерживание молибденовых гетерополикислот кремния и фосфора в виде ионных ассоциатов с бромидом тетрабутиламмония на обращенной фазе  $C_{18}$  в варианте ион-парной высокоэффективной жидкостной хроматографии (УФ-детектирование при 310 нм). Оптимизированы условия разделения, предложена методика хроматографического определения кремния и фосфора в воде при совместном присутствии. Градуировочные графики линейны в интервале 0,01–0,1 мкг/мл (кремний) и 0,02–0,15 мкг/мл (фосфор). Пределы обнаружения кремния и фосфора составляют  $(1,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$  мкг/мл и  $(6,7 \pm 1,2) \cdot 10^{-3}$  мкг/мл соответственно. Методику применили для анализа дистиллированной воды.

Определение низких концентраций кремния, фосфора, мышьяка и германия в промышленных и биологических объектах представляет собой актуальную задачу. Обычно эти элементы определяют в виде гетерополикислот (ГПК), главным образом молибденовых, спектрофотометрическим, экстракционно-фотометрическим или электрохимическим методами [1, 2]. Однако вследствие схожести физико-химических свойств и условий образования определение элементов в виде ГПК довольно сложно и трудоемко. Повысить селективность определе-

ния кремния, фосфора, германия и мышьяка при совместном присутствии можно с помощью различных вариантов ВЭЖХ, позволяющих одновременно разделять и определять все компоненты пробы, в сочетании со спектрофотометрическим детектированием. В работах по хроматографическому определению ГПК предложены как нормально-фазовый (НФ), так и обращенно-фазовый (ОФ) механизмы разделения [3–9]. Однако чувствительность большинства предлагаемых методик невысока, поэтому необходима предварительная стадия концентрирования.

Для снижения пределов обнаружения используют в основном экстракционные варианты концентрирования.

В данной статье отражен поиск оптимальных условий хроматографического определения кремния и фосфора в виде ионных ассоциатов ГПК с бромидом тетрабутиламония (ТБА) и разработка методики одновременного определения кремния и фосфора.

### Экспериментальная часть

**Реагенты и растворы.** Для получения молибдокремниевой кислоты (МКК) в виде  $\alpha$ - и  $\beta$ -форм  $H_4[SiMo_{12}O_{40}]$  и восстановленной формы  $H_6[SiMo_{12}O_{40}]$  в аналитических условиях применяли: 10%-й раствор  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ ; раствор  $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$  («х.ч.»), содержащий 1 г/л кремния (растворы с концентрацией кремния 100 и 10 мкг/мл готовили разбавлением исходного раствора); 10%-й раствор щавелевой кислоты; 1 М раствор  $H_2SO_4$ . Для получения молибдофосфорной кислоты (МФК) использовали раствор  $KH_2PO_4$ , содержащий 1 г/л фосфора. Раствор  $\alpha$ -МКК ( $10^{-2}$  М) синтезировали эфиратным методом [10].

Для создания необходимой кислотности использовали 5,4 М  $H_2SO_4$ , для восстановления МКК использовали 5%-й раствор аскорбиновой кислоты.

В качестве ион-парного реагента применяли 0,1 и  $5 \cdot 10^{-3}$  М водные растворы ТБА  $[(C_4H_9)_4N^+Br^-]$ . Для приготовления элюентов использовали ацетонитрил,  $CH_3COOH$ (лед),  $Na_2SO_4$ (безв),  $CH_3COONa$ (безв). Все растворы готовили в бидистиллированной воде, все реактивы имели квалификацию «ч.д.а.».

**Аппаратура.** Оптическую плотность растворов измеряли на фотоэлектроколориметре КФК-2. Кислотность растворов контролировали на универсальном иономере ЭВ-121.

Хроматографическое определение проводили на хроматографе «Biotronik BT8100» (Германия) со спектрофотометрическим детектором ВТ 8200 при 310 нм; колонка «Mightysil RP-18» (4,6×150 мм) (Япония) с сорбентом  $C_{18}-SiO_2$ , размер частиц 5 мкм; сигнал детектора регистрировали на самописце «Jasco RC-150» (Япония).

### Методика эксперимента

**Получение  $\beta$ -МКК в растворе.** В колбу емкостью 25 мл помещали раствор, содержащий 10 мкг/мл кремния. Добавляли воду (до половины объема колбы), 0,5 мл 1 М серной кислоты, перемешивали и прибавляли 1 мл 10 %-го раствора молибдата аммония (рН раствора 1,5–1,8). Раствор разбавляли до метки водой и измеряли оптическую плотность через 10 мин при 400 нм. Для приготовления восстановленной формы (СМКК) через 20 мин после добавления молибдата аммония добавляли 2 мл 10%-го раствора щавелевой кислоты и 1 мл 5%-го раствора аскорбиновой кислоты. Растворы разбавляли до метки водой.

**Получение  $\alpha$ -формы МКК.** В колбу емкостью 25 мл помещали раствор, содержащий 10 мкг/мл кремния. Добавляли воду (до половины объема колбы) затем 5 мл ацетатного буферного раствора, перемешивали и прибавляли 1 мл 10%-го раствора молибдата аммония (рН

раствора 3,9–4,0), через 15 мин раствор разбавляли до метки водой. Для приготовления восстановленной формы после добавления молибдата аммония вносили 2 мл 10 %-го раствора щавелевой кислоты и 1 мл 5%-го раствора аскорбиновой кислоты.

**Получение МФК.** В колбу емкостью 25 мл помещали раствор, содержащий 10 мкг/мл фосфора. Добавляли воду (до половины объема колбы) и 2 мл раствора 5 М серной кислоты, перемешивали и прибавляли 1 мл 10 %-го раствора молибдата аммония. Раствор разбавляли до метки водой.

**Приготовление элюентов.** В колбу емкостью 1 л помещали 3,94 г  $Na_2SO_4$ , 250 мл воды и встряхивали до полного растворения, затем добавляли 100 мл ацетатного буферного раствора, приготовленного растворением 1,47 г  $CH_3COONa$ (безв) и 4,8 мл  $CH_3COOH$ (лед) в 95,2 мл бидистиллированной воды. Добавляли определенное количество ТБА, воду и ацетонитрил до 0,95 л. Раствор перемешивали на магнитной мешалке до полного растворения выпавшего осадка (0,5–1 ч), затем подкисляли 8 М  $HCl$  до рН 3,9–4,0 и разбавляли водой до 1 л.

### Результаты и их обсуждение

**Оптимизация условий хроматографического определения.** Получение концентрата ГПК в виде ионного ассоциата с ТБА в ацетонитриле при изучении сорбции в статическом режиме [11] повлияло на выбор дальнейшего режима хроматографического определения. В работе [4] предложен состав подвижной фазы для определения ГПК кремния и фосфора методом ОФ ВЭЖХ (ацетонитрил (55%)–вода–ТБА(0,02 М)–0,75 М  $H_2SO_4$ ). Однако высокое содержание  $H_2SO_4$  в подвижной фазе может приводить к коррозии оборудования. Предварительно было установлено, что концентрация серной кислоты не влияет существенно на хроматографическое поведение ГПК. Таким образом, был выбран следующий состав подвижной фазы: 60% ацетонитрил – ацетатный буферный раствор

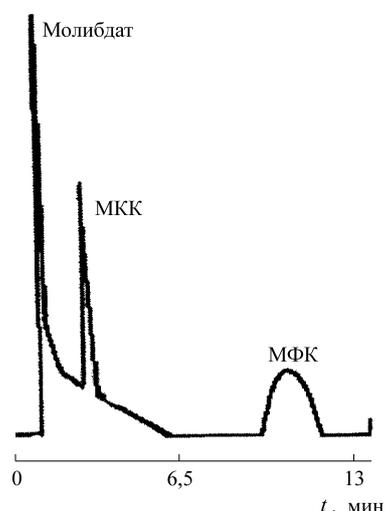


Рис. 1. Хроматограмма смеси МКК и МФК (элюент – ацетонитрил:вода (60:40), 0,1 М ацетатный буферный раствор (рН 3,9), 0,8 мМ ТБА ( $c_{Si}=1$  мкг/мл,  $c_P=5$  мкг/мл))

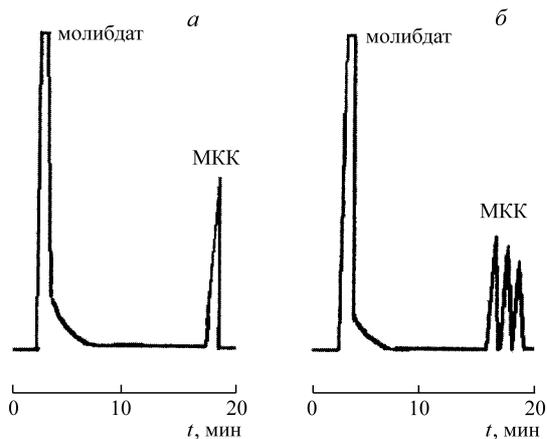


Рис. 2. Хроматограммы растворов  $\beta$ -МКК (а) и  $\beta$ -СМКК (б) ( $c_{\text{Si}}=1$  мкг/мл). Элюент – ацетонитрил:вода (50:50), 0,1 М ацетатный буферный раствор (рН 3,9), 0,2 мМ ТБА

(рН 3,9) – 0,8 мМ ТБА. Хроматограмма, полученная в этих условиях, приведена на рис. 1.

При меньшем содержании ацетонитрила (до 50%) время выхода МКК увеличивается до 20 мин. При увеличении концентрации ацетонитрила более 60% может происходить слияние пиков МКК и изополимолибдата, образующегося при растворении молибдата.

**Выбор формы ГПК для хроматографического определения.** Молибденовые ГПК фосфора и кремния могут существовать в виде желтой (невосстановленной) и синей (восстановленной) форм. Кроме того, ГПК кремния также могут быть получены в виде  $\alpha$ - и  $\beta$ -изомеров. Поэтому мы изучили хроматографическое поведение каждой из этих форм.

На хроматограмме желтой, невосстановленной формы (МКК) присутствует один пик (рис. 2), в то же время синяя, восстановленная, форма (СМКК) проявляется в виде серии пиков. Возможно, это связано с большей основностью СМКК и возможностью образования различных по составу ионных ассоциатов с ТБА, которые разделяются в данных условиях. Поэтому в дальнейшем работу проводили только с невосстановленными формами ГПК. Хроматограмма смеси  $\alpha$ - и  $\beta$ -изомеров МКК имеет два пика (рис. 3). Для идентификации пиков получены хроматограммы смесей при различных соотношениях форм. Как видно из хроматограмм, через 1,5 ч заметен переход  $\beta$ -изомера в  $\alpha$ -изомер. Следовательно, для получения единичного пика МКК необходимо соблюдать условия образования: рН 4 и рН 1,8 для  $\alpha$ - и  $\beta$ -формы соответственно. На основании проведенных исследований были выбраны условия построения градуировочного графика с целью одновременного определения кремния и фосфора в водных растворах.

**Построение градуировочного графика.** В колбу емкостью 25 мл помещают раствор кремния (12–75 мкг) и раствор фосфора (25–250 мкг), 1 мл 10%-го раствора молибдата аммония, 0,5 мл 1 М раствора серной кислоты, (рН 1,5–1,8). Через 15 мин добавляют 2 мл 5,4 М раствора серной кислоты и доводят объем колбы до метки

водой. Вводят 20 мкл пробы в хроматограф и измеряют высоту хроматографических пиков при длине волны 310 нм. Уравнения градуировочных графиков, пределы обнаружения и области линейности градуировочных графиков для кремния и фосфора приведены в табл. 1.

**Хроматографическое определение ГПК с предварительным концентрированием.** Для повышения чувствительности определения кремния и фосфора в виде ГПК предложено использовать концентрирование с сорбционно-фильтрационным механизмом на стекловате. После концентрирования ГПК находится в пробе в виде ионного ассоциата с ТБА, растворенного в ацетонитриле. При прямом вводе пробы концентрата в хроматограф в выбранных хроматографических условиях вместо единичного пика МКК было получено два пика. Изучение влияния содержания ацетонитрила в пробе на форму хроматографического пика МКК показало, что при содержании ацетонитрила менее 50% хроматографический пик идентичен пику, полученному при вводе водного раствора.

Таким образом, негативное влияние ацетонитрила на форму хроматографического пика МКК может быть устранено понижением содержания ацетонитрила до 50% при разбавлении концентрата водой. Хроматограмма, полученная в этих условиях, приведена на рис. 4. Из хроматограммы видно, что пик изополимолибдата практически отсутствует. Это связано с тем, что при концентрировании ГПК в сильно кислых средах избыточное количество  $\text{Mo(VI)}$  переходит в катионную форму  $\text{MoO}_2^{2+}$ , не взаимодействующую с катионом ТБА. Таким образом, в результате происходит не только концентрирование, но и отделение от избыточного количества молибдата, что значительно упрощает дальнейшее хроматографическое определение, особенно МКК. Кроме того, изменяется хроматографическое поведение МФК – уменьшается время удерживания и ширина пика.

**Методика построения градуировочного графика хроматографического определения МКК и МФК после предварительного концентрирования.** В колбу емкостью 100 мл вводят 1–10 мкг кремния и 2–15 мкг фосфора, 75 мл воды, 4 мл 10%-го раствора молибдата аммония и 1,5 мл 2 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (рН 1,8), через 10 минут добавляют 11 мл 5,4 М серной кислоты и доводят объем до 100 мл бидистиллированной водой. После добавления 2 мл  $10^{-2}$  М раствора ТБА смесь пропускают через патрон со стекловатой со скоростью 4 мл/мин. Десорбцию проводят 2,5 мл ацетонитрила. Объем концентрата доводят до 4 мл водой. Полученную пробу хроматографируют при объемной скорости элюента 1 мл/мин, детектирование проводят при 310 нм. Характеристики хроматографического определения кремния и фосфора приведены в табл. 1. Видно, что при концентрировании из 100 мл раствора предел обнаружения для кремния снизился в 50 раз, а для фосфора более чем в 230 раз (табл. 1).

Сравнивая полученные уравнения градуировочных графиков для водного раствора и концентрата, можно сделать вывод, что градуировочные графики концентратов МКК и МФК имеют существенно больший тангенс угла наклона, чем аналогичные зависимости для водных

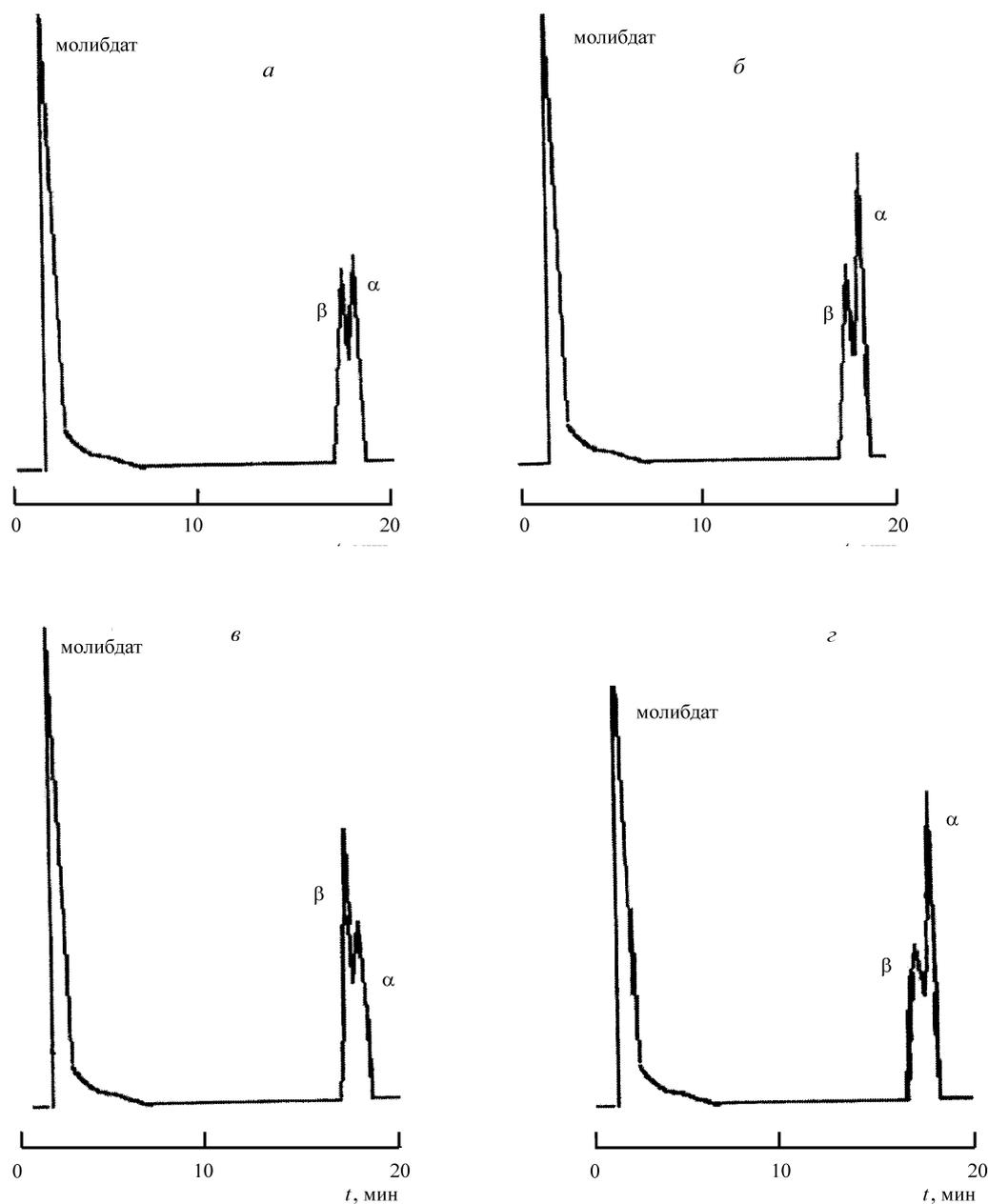


Рис. 3. Хроматограммы смеси растворов  $\alpha$ - и  $\beta$ -форм МКК. Соотношение  $\alpha$ : $\beta$ : *a* – 1:1; *b* – 2:1; *v* – 1:2; *z* – 1:1 через 1,5 ч после приготовления раствора  $\beta$ -формы. Элюент: ацетонитрил:вода (50:50), 0,1 М ацетатный буферный раствор (рН 3,9), 0,2 мМ ТБА

растворов. Вероятно, такое увеличение чувствительности связано с подавлением диссоциации гетерополикомплеса при переходе из водного раствора в органическую фазу. Это явление хорошо известно в жидкостной экстракции гетерополисоединений. В некоторых случаях при определении МФК в водном растворе методом ВЭЖХ в анализируемый раствор предварительно добавляют ацетонитрил или другой смешивающийся с водой растворитель для увеличения степени образования ГПК [4]. Разница в полноте образования ГПК в водных и органических растворах особенно существенна для менее устойчивых комплексов. Градуировочные графики для водного

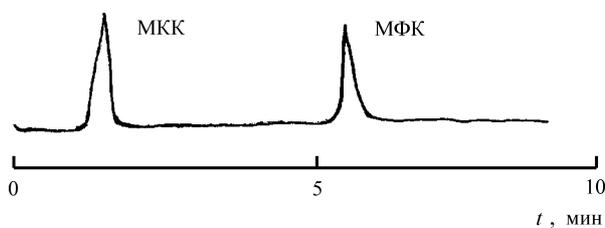


Рис. 4. Хроматограмма концентрата МКК и МФК (элюент – ацетонитрил:вода (60:40)), 0,1 М ацетатный буферный раствор (рН 3,9), 0,8 мМ ТБА ( $c_{st}=1$  мкг/мл,  $c_p = 3$  мкг/мл)

Т а б л и ц а 1

## Характеристики хроматографического определения кремния и фосфора

Характеристика	Без концентрирования		С сорбционным концентрированием	
	кремний	фосфор	кремний	фосфор
Уравнение ГГ	$H = 47,6c + 2,1$ ( $R^2 = 0,99$ )	$H = 2,1c + 1,4$ ( $R^2 = 0,98$ )	$H = 2300c - 5$ ( $R^2 = 0,95$ )	$H = 490c + 6$ ( $R^2 = 0,98$ )
Диапазон линейности, мкг/мл	0,05 - 3	1 - 10	0,01 - 0,1	0,02 - 0,15
Предел обнаружения, мкг/мл	0,070±0,008	1,56±0,15	(1,4±0,3)·10 <sup>-3</sup>	(6,7±1,2)·10 <sup>-3</sup>
Коэффициент чувствительности	47,6	2,1	2300	490

Т а б л и ц а 2

Результаты хроматографического определения кремния и фосфора в дистиллированной воде  
( $P = 0,95, n = 3$ )

Кремний, мкг			Фосфор, мкг		
Введено	Найдено	$s_r$	Введено	Найдено	$s_r$
0	0,87±0,08	0,091	0	0	
1	1,65±0,15	0,097	6	6,72±0,71	0,011

раствора и концентрата различаются сильнее в случае менее устойчивой МФК.

*Методика определения кремния и фосфора в воде.* На основании проведенного исследования предложена методика определения кремния и фосфора в воде для анализа дистиллированной воды. Правильность предлагаемой методики оцениваю т методом введено–найдено. В колбу емкостью 100 мл вводя т 75 мл образца воды. Затем проводят те же операции, что и при построении градуировочного графика. Объем вводимой в хроматограф пробы составляет 20 мкл. Результаты определения представлены в табл. 2.

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности сочетания сорбционного концентрирования ГПС кремния и фосфора в виде ионных ассоциатов с четвертичными аммониевыми основаниями с последующим хроматографическим определением. При этом происходит не только абсолютное концентрирование, но и улучшаются метрологические характеристики последующего хроматографического определения.

Другой возможный способ повышения чувствительности – использование препаративной противоточной хроматографии [12] для концентрирования ГПС с последующим ВЭЖХ-определением.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федоров А.А., Черняховская В.Ф., Вернидуб А.С. и др. Аналитическая химия фосфора. М., 1974.
2. Мышляева Л.В., Краснощеков В.В. Аналитическая химия кремния. М., 1972.
3. Sakurai N., Kadohata K., Ichinose N. // Fresenius J. Anal. Chem. 1983. **314**. P. 634.
4. Koshishi I., Imanari T. // Analyt. Sciences. 1985. **1**. P. 253.
5. Басова Е.М., Дорохова Е.Н., Цигулев О.Н. // ЖАХ. 1997. **52**. С. 1077.
6. Басова Е.М., Кондик Е.Ю., Дорохова Е.Н. // ЖАХ. 1998. **53**. С. 152.
7. Басова Е.М., Дорохова Е.Н. // ЖАХ. 1998. **53**. С. 491.
8. Басова Е.М., Цигулев О.Н., Дорохова Е.Н. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1996. **37**. С. 361.
9. Braungart M., Russel H. // Chromatographia. 1984. **19**. P. 185.
10. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические реактивы. М., 1955.
11. Тихомирова Т.И., Крохин О.В., Дубовик Д.Б. и др. // ЖАХ. 2002. **57**. С. 24.
12. Countercurrent chromatography. Editors: J.M. Menet, D. Thiebaut. N.Y.–Basel, 1999.

Поступила в редакцию 02.09.01