

УДК 543.544:54.412.2:542.61

ЗАКОНОМЕРНОСТИ УДЕРЖИВАНИЯ МОЛИБДЕНОВЫХ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ ФОСФОРА И КРЕМНИЯ В ИОН-ПАРНОЙ ОБРАЩЕННОФАЗОВОЙ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Д. Б. Дубовик, А. В. Иванов, П. Н. Нестеренко, О. А. Шпигун

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

Исследовано хроматографическое поведение молибдокремниевой (МКК) и молибдофосфорной (МФК) кислот в колонке, заполненной октадецилсиликагелем, при использовании элюентов, содержащих бромид тетрабутиламмония в качестве ион-парного реагента, а в качестве источников протонов ацетатный буферный раствор, серную и хлорную кислоты. Найдены оптимальные условия для определения МКК и МФК при их совместном присутствии (элюент: 60% ацетонитрила, 10% ацетатного буферного раствора, 0,8–1,2 мМ бромид тетрабутиламмония; спектрофотометрическое детектирование при 310 нм).

В последнее время в биологии, металлургии и полупроводниковой промышленности возникла потребность в достаточно экспрессных и селективных методах определения кремния, фосфора, мышьяка, бора и германия в различных объектах. Эту задачу решают с помощью спектрофотометрического определения элементов в составе гетерополикислот (ГПК), а большие количества определяют гравиметрически в виде аммонийных солей этих кислот. Однако такие методы трудоемки, длительны и неэффективны. Особый интерес вызывают гибридные методы анализа, сочетающие разделение и определение веществ в сложных смесях. Так, в предложенных различных вариантах жидкостной хроматографии предел обнаружения кремния и фосфора в виде гетерополисиоединений (ГПС) составляет 1 мкг/л [1–5]. Для увеличения чувствительности можно либо сочетать сорбционное или экстракционное концентрирование с последующим хроматографическим определением [6], либо попытаться использовать для предварительного концентрирования технику противоточной хроматографии или жидкостной хроматографии со свободной неподвижной фазой [7].

В качестве хроматографического метода мы выбрали вариант ион-парной ВЭЖХ на обращенной фазе, ранее описанный в работах [8–10].

В данной статье рассмотрено влияние параметров подвижной фазы и оптимизированы условия определения кремния и фосфора в виде молибдокремниевой (МКК) и молибдофосфорной (МФК) кислот в варианте ион-парной ОФ ВЭЖХ. В качестве обращенной неподвижной фазы был выбран октадецилсиликагель.

Экспериментальная часть

Аппаратура. В работе использовали хроматограф «Biotronik BT8100» (Германия), состоящий из насоса высокого давления и петлевого дозатора с объемом петли 100 мкл; стальную хроматографическую колонку 150×4,6 мм, заполненную сорбентом *Mightysil RP-18* (Япония) на основе силикагеля C18 с диаметром частиц

5 мкм; спектрофотометрический детектор «Biotronik BT 8200» (Германия) с регистрацией сигнала в пределах 0,01–1,00 В; самописец «Jasco RC-150». Кислотность элюентов измеряли на pH-метре «TOA Electronics HM-20S» (Япония) с комбинированным стеклянным электродом GST-5211C.

Реагенты. Использовали три разных элюента, состав которых представлен в таблице. В качестве элюента 1 использовали смесь 60 мл ацетонитрила и 10 мл ацетатного буферного раствора. Буферный раствор готовили растворением 1,47 г CH_3COONa (безв) и 4,8 мл CH_3COOH (лед) в 95,2 мл бидистиллированной воды. Ионную силу в элюенте создавали добавлением рассчитанного количества Na_2SO_4 . В качестве ион-парного реагента добавляли рассчитанный объем 0,185 М раствора бромид тетрабутиламмония (ТБАБ). Далее элюент разбавляли бидистиллятом до 100 мл. Для регулирования pH использовали 6 М HCl .

Элюенты 2 и 3 (таблица), на основе серной и хлорной кислот соответственно, готовили следующим образом: к 60 мл ацетонитрила добавляли необходимое количество 1 М H_2SO_4 или 2,05 М HClO_4 . Ионную силу создавали добавлением рассчитанного количества Na_2SO_4 . В качестве ион-парного реагента использовали рассчитанный объем 0,185 М раствора ТБАБ.

Использовали молибденовые гетерополикислоты МКК и МФК, синтезированные эфиратным методом [11], или приготовленные в растворе по методике [12].

Состав используемых элюентов

Номер элюента	C(AcN), %	C(ТБАБ), мМ	Кислотность среды, источник протонов
1	60	0,4 1,5	pH 0,5–4,5, CH_3COOH
2	60	0 2	0 120 мМ H_2SO_4
3	60	0,4 1,2	20 100 мМ HClO_4

Все реактивы имели квалификацию «ч.д.а.». Растворы готовили на бидистилляте.

Методика эксперимента. Хроматографическую колонку промывали элюентом в течение 10–20 мин до получения постоянной базовой линии, затем с помощью микрошприца вводили индивидуальные растворы ГПК, синтезированных эфиратным методом или растворы ГПК в избытке молибдата, приготовленные непосредственно перед анализом (за 10 мин). Состав эффлюента контролировали спектрофотометрически при 310 нм. При оптимизации условий детектирования длину волны варьировали в интервале 200–350 нм. Полученные хроматограммы обрабатывали.

Обсуждение результатов

Влияние pH и концентрации ион-парного реагента на удерживание МКК и МФК. При варьировании концентрации кислоты концентрации ион-парного реагента и pH (в случае ацетатного буферного раствора в составе элюента №1) были получены зависимости времени удерживания МКК и МФК, представленные для элюентов 1 и 2 на рис. 1 и 2. Для наглядности на каждом графике показано влияние двух параметров: кислотности среды и концентрации ТБАБ. Видно, что повышение концентрации ТБАБ приводит к существенному увеличению удерживания гетерополиокислот, особенно в случае молибдофосфорной кислоты, тогда как изменение pH в диапазоне от 0,97 до 4,5 влияет на удерживание ГПК гораздо слабее (рис. 1). При уменьшении pH разрушается сорбированный ионный ассоциат, что приводит к более быстрому

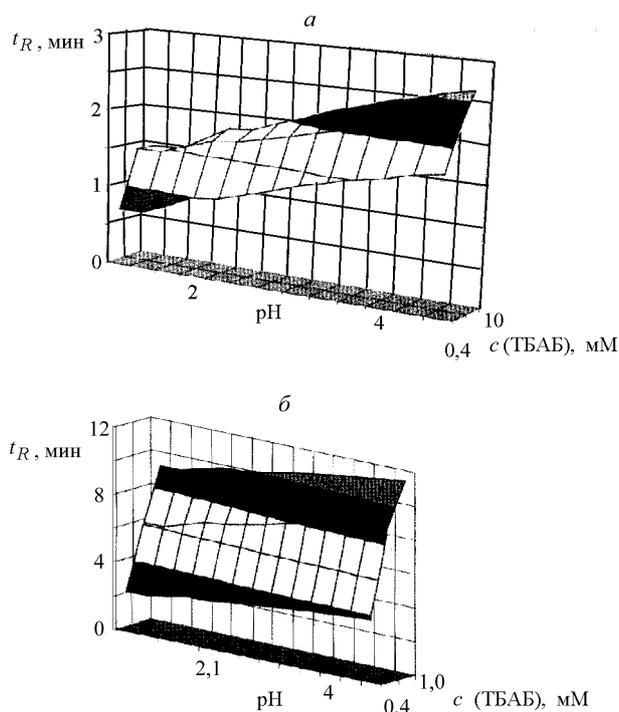


Рис. 1. Зависимость удерживания МКК (а) и МФК (б) от pH и концентрации ТБАБ. 4 мкг/мл МКК и 8 мкг/мл МФК. Элюент 1: 60% CH_3CN , 10% ацетатного буферного раствора (скорость подвижной фазы 1 мл/мин)

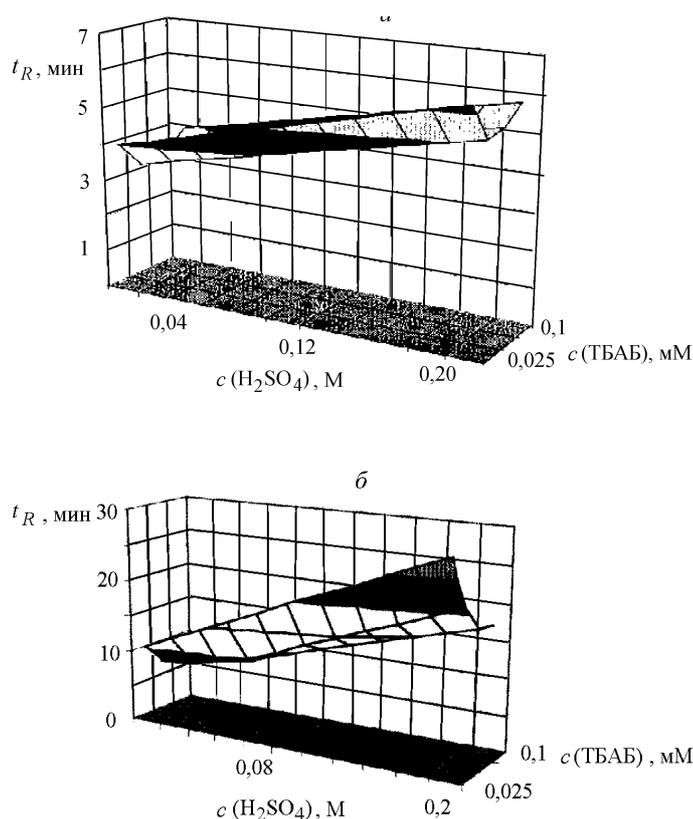


Рис. 2. Зависимость удерживания МКК (а) и МФК (б) от концентрации H_2SO_4 и ТБАБ. 4 мкг/мл МКК, 8 мкг/мл МФК. Элюент 2 (скорость подвижной фазы 1 мл/мин)

элюированию ГПК из колонки, а при повышении концентрации ТБАБ элюирующая способность подвижной фазы снижается, что связано со смещением равновесия при образовании ионной пары ГПК–ТБАБ и с удерживанием ионного ассоциата на обращенной фазе. Установлено, что для элюента 1, зависимость времени удерживания от pH имеет линейный характер при одной и той же концентрации ТБАБ, однако при pH ниже 0,8 линейность нарушается.

На рис. 2 показано одновременное влияние концентрации серной кислоты (в диапазоне 0–0,12 М) и ТБАБ на удерживание молибденовых кислот. Зависимость времени удерживания ГПК от концентрации H_2SO_4 и HClO_4 имеет линейный характер при одной и той же концентрации ТБАБ. Для элюентов 2 и 3 зависимости практически совпадают, поэтому приведена зависимость только для элюента 2.

Таким образом, при увеличении концентрации ион-парного реагента и увеличении pH (т.е. при снижении концентрации кислоты) элюента удерживание молибденовых кислот увеличивается, причем при одинаковом pH для МФК тангенс угла наклона полученной линейной зависимости существенно больше, чем для МКК (примерно в 5 раз). Вероятно, это связано с большей активностью ионного ассоциата ГПК–ТБАБ, поскольку увеличивается концентрация одного из веществ, принимающего участие в образовании ионного ассоциата, и равновесие сдвигается в

сторону образования ассоциата. Кроме того, при увеличении концентрации ТБАБ катион, содержащий органические радикалы, за счет неспецифических взаимодействий удерживается на неполярном веществе колонки, разворачиваясь положительно заряженным центром во внешнюю среду. При этом на сорбенте появляются заряженные центры, образующие ионные ассоциаты с анионом ГПК и замедляющие прохождение исследуемого вещества через колонку. Уменьшение pH элюента сокращает время удерживания, что может быть объяснено снижением активности ион-парного реагента.

Примеры хроматограмм. При анализе форм МКК и МФК, приготовленных в растворе, содержащем избыток Mo(VI), полученная типичная хроматограмма для элюента 1 при pH > 0,8 и для элюентов 2 и 3 при концентрации кислот более 0,12 М имеет вид, приведенный на рис. 3, а.

Для элюентов 2 и 3, хроматограмма при концентрации кислот в интервале 0,025–0,100 М имеет вид, приведенный на рис. 3, б.

Появление нескольких неразрешенных пиков вместо одного у молибдата (рис. 3, б), по-видимому, связано с существованием в этом интервале кислотности нескольких форм молибдат-иона, склонного к образованию полимерных форм в растворе, что делает данную подвижную

фазу наименее удобной для определения ГПК. Поскольку пик МКК выходит сразу после пика молибдата, требуется точная идентификация пика МКК по пику чистой формы, полученному в аналогичных условиях. Таким образом, было установлено, что наиболее удобной системой для определения МКК и МФК, как для синтезированных эфиратным методом, так и для приготовленных в избытке молибдата перед анализом, является элюент 1 (при pH 4 и концентрации ТБАБ 0,8–1,2 мМ, на сорбенте С18). Использование элюентов 2 и 3, содержащих сильные кислоты (H₂SO₄ и HClO₄), не позволяет достичь оптимального разделения пиков МКК и молибдата. Кроме того, эти элюенты более чувствительны к различным веществам, влияющим на pH раствора и пик МФК во всех случаях получается достаточно размытым, что затруднит количественный анализ.

При исследовании форм МКК и МФК, синтезированных эфиратным методом в отсутствие избытка молибдата, использование элюентов 1–3 позволяет получить хроматограмму с двумя хорошо разрешенными, симметричными пиками (рис. 4). Полученная хроматограмма косвенно подтверждает неблагоприятное влияние избытка молибдата на определение кремния.

Выбор условий детектирования. Для оптимизации детектирования исследовали влияние длины волны на высоту пиков у МКК, МФК и молибдата. Полученные данные представлены на рис. 5, откуда видно, что при длине волны менее 300 нм молибдат поглощает свет значительно интенсивнее, чем гетерополикислоты. Это значительно ухудшает вид хроматограммы ГПК при избытке молибдата.

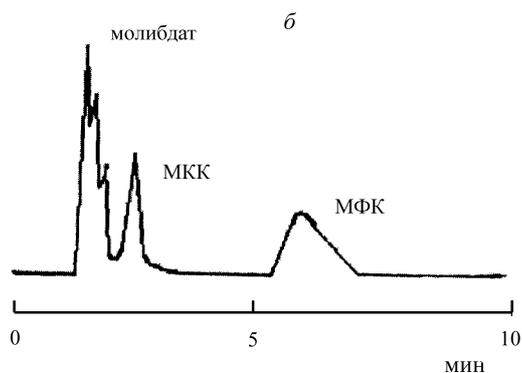
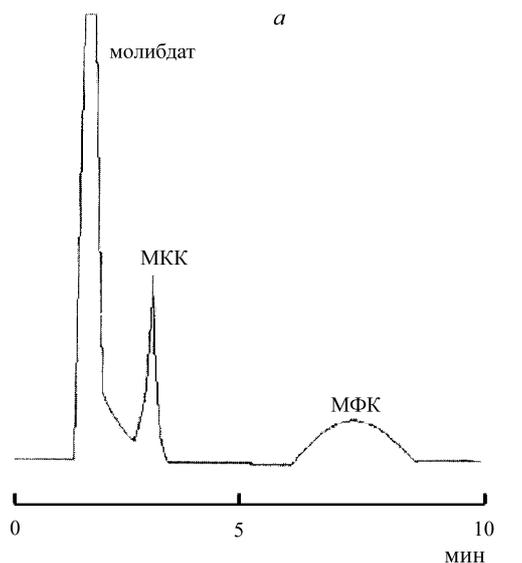


Рис. 3. Пример хроматограммы смеси 4 мкг/мл МКК и 8 мкг/мл МФК, приготовленных в водном растворе при избытке молибдата (0,4%): а – элюент 1 при pH > 0,8; б – элюент 1 при pH < 0,8 (скорость подвижной фазы 1 мл/мин)

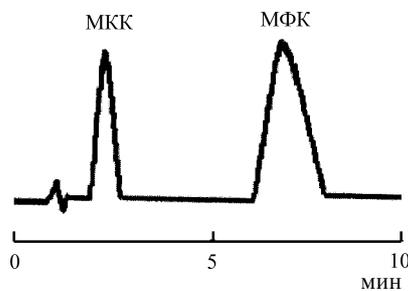


Рис. 4. Пример хроматограммы смеси 10⁻⁵ М МКК и 2 · 10⁻⁵ М МФК, синтезированных эфиратным методом, при использовании элюентов 1–3

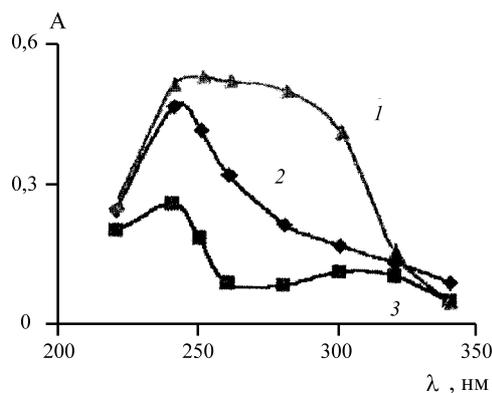


Рис. 5. Кривые светопоглощения молибдата (1), МКК (2), МФК (3) при использовании элюента 1, 0,8 мМ ТБАБ. Остальные условия приведены на рис. 1

Кроме того, возникает необходимость понижения чувствительности детектирования, что ухудшает параметры аналитического сигнала, получаемого от гетерополикислот. При длине волны более 320 нм наблюдается значительное снижение светопоглощения как у молибдата, так и у самих ГПК, что требует увеличения чувствительности детектора. Вследствие этого из-за увеличения шумов повышаются пределы обнаружения МКК и МФК. Следовательно, оптимальный диапазон длин волн для детектиро-

вания составляет 305–310 нм. Дальнейшая работа будет направлена на создание и развитие селективного, чувствительного и достаточно экспрессного хроматографического метода определения кремния, фосфора, германия, бора и мышьяка в виде ГПК с предварительным концентрированием экстракцией или с использованием техники противоточной хроматографии. Планируется определять пять гетерополиобразующих элементов при совместном присутствии.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке INTAS, грант № 00-00782

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Басова Е. М., Дорохова Е. Н., Цигулев О. Н. // ЖАХ. 1997. **52**. С. 1077.
2. Басова Е. М., Кондик Е. Ю., Дорохова Е. Н. // ЖАХ. 1998. **53**. С. 152.
3. Басова Е. М., Дорохова Е. Н. // ЖАХ. 1998. **53**. С. 491.
4. Poteroy R., Baker M., Kolczynski J. // Applied Spectroscopy. 1991. **45**. P. 217.
5. Koshishi I., Imanari T. // Anal. Sciences. 1985. **1**. P. 253.
6. Тихомирова Т.И., Крохин О.В., Дубовик Д.Б. и др. // ЖАХ. 2001. **57**. С. 24.
7. Countercurrent Chromatography. Chromatogr. Science Series. **82**. Editors: J.M. Menet, D. Thiebaut. N.Y., 1999.
8. Sakurai N., Kadohata K., Ichinose N. // Fresenius' Ztschr. Anal. Chem. 1983. **314**. S. 634.
9. Ichinose N., Shimizu O., Kurokura H. // Fresenius' Ztschr. Anal. Chem. 1983. **316**. S. 791.
10. Koshiishi I., Imanari T. // J. Chromatogr. 1986. **358**. P. 195
11. Мышляева Л.В., Краснощеков В.В. Аналитическая химия кремния. М., 1972.
12. Тихомирова Т. И., Чканикова О.К., Дорохова Е.Н. // ЖАХ. 1978. **33**. С. 2156.

Поступила в редакцию 26.06.01