

УДК 543.544

ВЛИЯНИЕ СИЛЬНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА В ЭЛЮЕНТЕ НА УДЕРЖИВАНИЕ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ ФОСФОРА И КРЕМНИЯ В ИОН-ПАРНОЙ ОФ ВЭЖХ

Д.Б. Дубовик, А.В. Иванов, П.Н. Нестеренко, Т.И. Тихомирова

(кафедра аналитической химии)

Исследовано влияние природы катионов, природы и концентрации анионов в составе сильных электролитов, добавленных в элюент, на удерживание гетерополикислот: молибдокремниевой (МКК), молибдофосфорной (МФК), вольфрам кремниевой (ВКК) и вольфрам фосфорной (ВФК) кислот в варианте ион-парной ОФ ВЭЖХ. В качестве сорбента с обращенной фазой использовали Mightysil-RP18 (колонка 150x4,6 мм), в качестве элюента – смесь $\text{CH}_3\text{CN}-\text{H}_2\text{O}$ (60:40), содержащую бромид тетрабутиламмония (ТБАБ) в качестве ион-парного реагента, сильные кислоты в качестве источников протонов, добавки сильных электролитов (перхлорат натрия, нитраты калия, натрия и лития, сульфат натрия). Детектирование спектрофотометрическое: при 310 (МКК и МФК) и 270 нм (ВКК и ВФК). Найдены оптимальные условия для определения ВКК и ВФК при совместном присутствии: элюент – 60% ацетонитрила, 0,4 мМ ТБАБ; 0,02 М NaClO_4 , 0,036 М HCl .

Необходимость определения низких концентраций кремния, фосфора, бора, германия и мышьяка в технологических и биологических объектах – важная задача. Для мышьяка,

германия, бора существует много методик определения в виде различных форм при низких содержаниях. Кремний и фосфор предпочтительно определять в виде молибденовых

гетерополикислот (ГПК) спектрофотометрическими, экстракционно-фотометрическими или электрохимическими методами. Однако вследствие близости физико-химических свойств и условий образования гетерополикислот такие варианты определения довольно сложны и трудоемки. До сих пор нет методик определения всех элементов, образующих гетерополисоединения, при совместном присутствии. Опубликована работа по разделению и определению синтезированных молибденовых ГПК четырех элементов – кремния, фосфора, мышьяка и германия – при совместном присутствии, в режиме нормально-фазовой (НФ) ВЭЖХ [1]. Имеются сведения об исследовании хроматографического поведения молибденовых и вольфрамовых ГПК кремния и фосфора в режиме НФ ВЭЖХ [2, 3]. Однако применение НФ ВЭЖХ затруднено из-за возможного попадания воды в неполярный элюент при вводе образцов гетерополикислот. Поэтому представлялось целесообразным использовать метод ион-парной ВЭЖХ с обращенными фазами (ОФ).

Ранее мы исследовали закономерности удерживания молибденовых ГПК кремния, фосфора и германия [4–6] при варьировании параметров элюента – содержания ацетонитрила и ион-парного реагента, кислотности – в ион-парной ВЭЖХ с обращенными фазами. Разработана методика хроматографического определения кремния и фосфора в виде молибденовых ГПК с предварительным сорбционным концентрированием при совместном присутствии в дистиллированной воде [6].

Цель данной работы – изучение влияния других параметров элюента – природы и концентрации сильного электролита – на хроматографическое удерживание молибденовых и вольфрамовых ГПК кремния и фосфора. В качестве сильных электролитов в элюент добавляли нитраты лития, натрия и калия, перхлорат и сульфат натрия. Заметим, что хроматографическое поведение вольфрамовых ГПК в ион-парной ОФ ВЭЖХ ранее не изучали.

Экспериментальная часть

Аппаратура. Использовали насос высокого давления Beckman-114 М (США), кран-инжектор Rheodyne-7125 (США) с объемом петли 20 мкл; стальную хроматографическую колонку 150x4,6 мм, заполненную сорбентом *Mightysil RP-18* (Япония) на основе силикагеля С18 с диаметром частиц 5 мкм; спектрофотометрический детектор MicroUVIS-20 (США); сигнал обрабатывали на компьютере с АЦП с помощью программы “Экохром”. Кислотность элюентов измеряли на цифровом рН-метре Orion Research 501 (США) с комбинированным электродом.

Реагенты. Использовали элюенты на основе водно-ацетонитрильной смеси, состав которых представлен в таблице. Ионную силу в элюентах создавали добавлением рассчитанного количества Na_2SO_4 , KNO_3 или NaClO_4 . В элюентах № 1–3 для регулирования рН использовали HCl , в элюентах № 4 и 8 – HClO_4 , в № 5–7 – HNO_3 . Концентрация кислот в конечном растворе 0,036 М. Для создания необходимой концентрации ион-парного реагента добавляли рассчитанный объем 0,1 М раствора бромид тетрабутиламмония (ТБАБ). Далее элюент разбавляли бидистиллятом до 100 мл.

Использовали коммерческие молибденовые гетерополикислоты; вольфрамовые гетерополикислоты готовили из

натриевых солей соответствующей гетерополикислоты, растворяя необходимое количество в 0,2 М H_2SO_4 .

Все реактивы имели квалификацию “ч.д.а.”. Растворы готовили на бидистилляте.

Методика эксперимента. Хроматографическую колонку уравнивали элюентом в течение 10–20 мин до получения постоянной базовой линии, затем с помощью микрошприца вводили индивидуальные растворы ГПК или их модельные смеси. Состав эфлюента контролировали спектрофотометрически при 310 нм для молибденовых ГПК и при 270 нм для вольфрамовых ГПК. Полученные хроматограммы обрабатывали с помощью программы “Экохром”.

Обсуждение результатов

Влияние концентрации сильных электролитов на удерживание гетерополикислот. Так как удерживание молибденовых гетерополикислот уже исследовано ранее [4–6], для них изучали только влияние добавок сильных электролитов при постоянной концентрации ион-парного реагента (0,8 мМ ТБАБ). При варьировании концентрации сильных электролитов (KNO_3 , NaClO_4) в элюентах №2, 3 получили зависимости для времени удерживания МКК и МФК, представленные на рис. 1. Для элюента №1, содержащего добавки Na_2SO_4 , концентрация сильного электролита слабо влияла на удерживание молибденовых и вольфрамовых ГПК, поэтому указанная зависимость на рисунке не приведена.

Из рис. 1 видно, что наибольшее влияние на удерживание оказывает перхлорат-ион, нитрат-ион влияет меньше, а сульфат-ион практически не влияет. По этой причине на рисунке не приведена зависимость удерживания ГПК от концентрации сульфата. По-видимому, такое различие во влиянии анионов на время удерживания связано с гидратацией анионов: наименее гидратированный – ClO_4^- , наиболее – двухзарядный SO_4^{2-} . Этот фактор может влиять на связывание катиона четвертичного аммониевого основания анионом соли в ионный ассоциат, что уменьшает число свободных катионов четвертичного аммониевого основания и вызывает подобную ситуацию при низких концентрациях

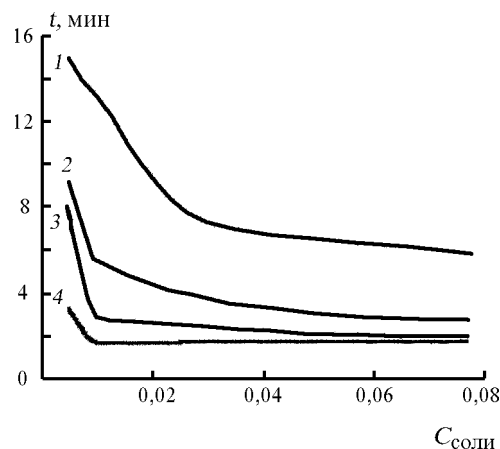


Рис. 1. Зависимость удерживания синтезированных ГПК от концентрации в элюенте: KNO_3 (1), NaClO_4 (2) для МФК; KNO_3 (3), NaClO_4 (4) для МКК; $c_{\text{МКК}} = c_{\text{МФК}} = 2 \cdot 10^{-4}$ М, элюент: $\text{CH}_3\text{CN}-\text{H}_2\text{O}$ (60:40), 0,036 М HCl , рН 1,8, детектирование при 310 нм

Состав используемых элюентов

Элюент	с ТБАБ, мМ	Кислота	Добавки электролита
1	0,1±0,8	0,036 М, HCl	0±0,042 М, Na ₂ SO ₄
2	0,1±0,8	0,036 М, HCl	0±0,1248 М, KNO ₃
3	0,1±0,8	0,036 М, HCl	0±0,1248 М, NaClO ₄
4	0,8	0,036 М, HClO ₄	0±0,1248 М, NaClO ₄
5	0,8	0,036 М, HNO ₃	0±0,1248 М, KNO ₃
6	0,8	0,036 М, HNO ₃	0±0,1248 М, NaNO ₃
7	0,8	0,036 М, HNO ₃	0±0,1248 М, LiNO ₃
8	0,05±35	0,036 М, HClO ₄	0,01248 М, NaClO ₄

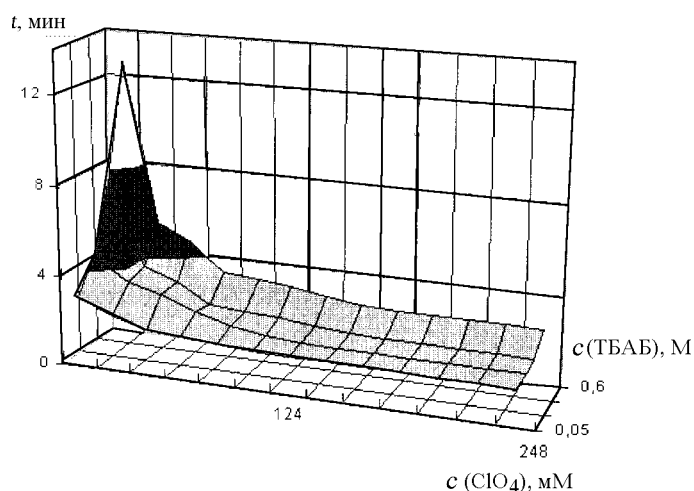


Рис. 2. Зависимость удерживания синтезированной ВКК от концентрации NaClO₄ в элюенте: $c_{\text{ВКК}}=2 \cdot 10^{-3}$ М, элюент: CH₃CN – H₂O (60:40), 0,036 М HCl, pH 1,8, детектирование при 270 нм

ион-парного реагента в соответствии с рядом липофильности Гофмейстера: ClO₄⁻ > додецилсульфат > MnO₄⁻ > BF₄⁻ > тетрафенилборат > SCN⁻ > I⁻ > салицилат > ClO₃⁻ > CH₃COO⁻ > H₂PO₄⁻ > SO₄²⁻.

Для вольфрамовых ГПК кремния и фосфора изучали влияние электролитов при варьировании концентрации ион-парного реагента (0,05–0,8 мМ ТБАБ). Полученные зависимости для ВКК на элюенте №3 представлены на рис. 2. Для элюента №1, содержащего Na₂SO₄, установлено, что аналогичная зависимость имеет вид плоскости, и добавка сильного электролита незначительно уменьшает время удерживания ГПК. По влиянию на удерживание ВКК элюент №2, содержащий NO₃⁻, занимает промежуточное положение между SO₄²⁻ и ClO₄⁻. Для ВФК зависимость подобна. Для наглядности на рис. 2 показано влияние двух парамет-

ров – концентрации сильного электролита и ТБАБ. Видно, что повышение концентрации ТБАБ приводит к существенному увеличению удерживания гетерополиоксидов, а повышение концентрации соли уменьшает удерживание. Также очевидно, что зависимость времени удерживания от концентраций соли и ион-парного реагента имеет сложный характер в случае ClO₄⁻. Для перхлоратной системы при увеличении концентрации электролита или уменьшении концентрации ион-парного реагента время удерживания ВФК стремится к 3 мин, а для ВКК – к 1,8 мин, что соответствует времени выхода неудерживаемого вещества для используемой колонки. Таким образом, влияние различных сильных электролитов для молибденовых и вольфрамовых ГПК аналогично.

При математической обработке полученных результатов установлено, что при постоянной концентрации ион-парного реагента зависимость времени удерживания от концентрации сильного электролита для ВКК и ВФК имеет следующий вид:

$$\text{для NaClO}_4: t_R = -a \cdot \ln(c_{\text{NaClO}_4}) + b; 0,1-0,8 \text{ мМ ТБАБ}; 0-0,1248 \text{ М NaClO}_4 (R^2 > 98,5\%);$$

$$\text{для Na}_2\text{SO}_4: t_R = -a_1 \cdot (c_{\text{Na}_2\text{SO}_4}) + b_1; 0,1-0,8 \text{ мМ ТБАБ}; 0-0,028 \text{ М Na}_2\text{SO}_4 (R^2 > 94\%);$$

$$\text{для KNO}_3: t_R = -a_2 \cdot (c_{\text{KNO}_3}) + b_2; 0,1-0,8 \text{ мМ ТБАБ}; 0-0,1248 \text{ М KNO}_3 (R^2 > 95\%),$$

где a и b – константы, отличающиеся для ВКК и ВФК и для разных концентраций ион-парного реагента.

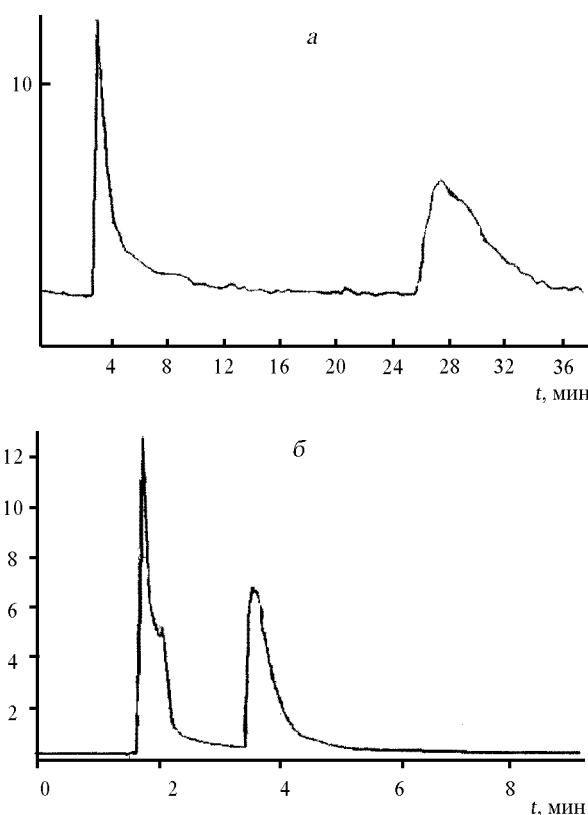


Рис. 3. Хроматограмма модельной смеси ВКК ($2 \cdot 10^{-3}$ М) и ВФК ($2 \cdot 10^{-3}$ М). Элюент: CH₃CN – H₂O (60:40), 0,036 М HCl, pH 1,8, 0,25 мМ ТБАБ; детектирование при 270 нм. Добавки электролитов: а – 0,0033 М Na₂SO₄, б – 0,0033 М NaClO₄

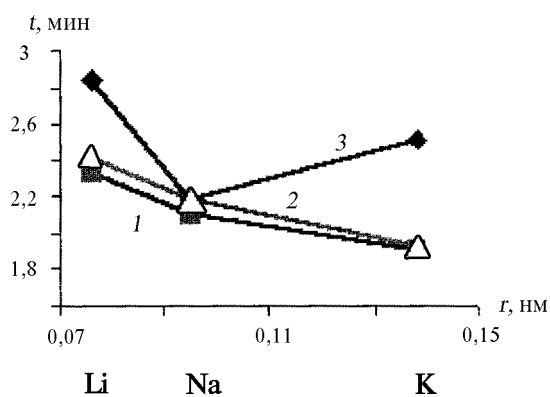


Рис. 4. Зависимость удерживания МГК (1), МКК (2), ВКК (3) от природы катиона на примере добавок нитратов. 10^{-4} М ГПК, элюенты №5–7, 12,5 мМ сильного электролита

Характерные хроматограммы для элюентов с содержанием одинаковых добавок различных по природе электролитов приведены на рис. 3. Как видно, при переходе от сульфатной системы (рис. 3, а) к перхлоратной (рис. 3, б) при сохранении прочих условий эксперимента хроматографические пики становятся более узкими и симметричными, а время их выхода значительно снижается, что особенно актуально для ВФК.

При исследовании элюента №4, содержащего HClO_4 вместо HCl , было установлено, что добавка перхлората слабо сказывается на удерживании ГПК, вероятно, потому, что элюент изначально содержит 0,036 М ClO_4^- .

Влияние природы катиона на удерживание ГПК. Для изучения влияния природы катиона использовали элюенты № 5–7. На примере ГПК кремния и германия найдено, что зависимость удерживания от радиуса негидратированного катиона имеет вид, приведенный на рис. 4. При увеличении радиуса катиона сокращается время удерживания, по-видимому, это связано с уменьшением гидратации катиона и соответственно усилением его электростатического влияния на другие ионы в растворе. Например, при переходе к элюенту, содержащему KNO_3 , наблюдается увеличение вре-

мени удерживания ВКК. Скорее всего, это связано с образованием специфических ионных ассоциатов с ионами калия. Зависимость для ВФК имеет аналогичный характер.

Разделение МГК и МКК с использованием добавок перхлората. Как было показано выше, ClO_4^- максимально влияет на хроматографическую систему в целом и сильнее других изученных нами анионов улучшает параметры хроматографических пиков. МГК и МКК имеют очень близкие времена удерживания и в большинстве случаев не разделяются. Мы предприняли попытку разделить МГК и МКК с использованием элюента №8 при варьировании концентраций ТБАБ и ацетонитрила. Несмотря на увеличение разницы во временах удерживания, разделения МГК и МКК не происходило, вероятно, вследствие взаимного влияния и размывания пиков.

Предположение о механизме удерживания ГПК. Для исследования удерживания ГПК в режиме ион-парной ОФ ВЭЖХ мы исследовали влияние ТБАБ в широком интервале концентраций (0,05–50 мМ). Согласно монографии [7], в системе с обращенными фазами могут происходить следующие процессы:

$M + nY \leftrightarrow MY_n$ – образование ионного ассоциата с ион-парным реагентом Y;

$S_{\text{сорб}} + Y \leftrightarrow S_{\text{сорб}} - Y$ – динамическое модифицирование поверхности сорбента $S_{\text{сорб}}$ ион-парным реагентом Y.

При наличии двух конкурирующих процессов, влияющих на удерживание на обращенных фазах (образование ионного ассоциата, его удерживание и динамическое модифицирование поверхности сорбента ион-парным реагентом) наблюдается максимум на зависимости времени удерживания от концентрации ион-парного реагента. На полученных зависимостях наблюдали монотонное увеличение времени удерживания без экстремумов. Ранее мы [6] предварительно концентрировали молибденовые ГПК кремния и фосфора в виде ионных ассоциатов перед хроматографическим определением. Это приводит к выводу, что для изучаемой системы преобладает процесс образования ионного ассоциата. Влияние динамического модифицирования поверхности, видимо, незначительно. Зависимость $t_R(c_{\text{модиф}})$ для ГПК практически линейна в интервале концентраций ТБАБ от 0 до 50 мМ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Braungart M., Russel H. // Chromatographia. 1984. **10**. № 1. P. 185.
2. Басова Е.М., Цигулев О.Н., Дорохова Е.Н. // ЖАХ. 1997. **52**. № 10. С. 1077.
3. Басова Е.М., Дорохова Е.Н. // ЖАХ. 1998. **53**. № 5. С. 491.
4. Крохин О.В., Дубовик Д.Б., Иванов А.В., Шпигун О.А. // Вестн. Моск. ун-та. Сер.2. Химия. 2002. **43**. № 1. С. 17.
5. Дубовик Д.Б., Иванов А.В., Нестеренко П.Н., Шпигун О.А. // Вестн. Моск. ун-та. Сер.2. Химия. 2002. **43**. № 1. С. 20.
6. Тихомирова Т.И., Крохин О.В., Дубовик Д.Б. и др. // ЖАХ. 2002. **57**. №1. С. 24.
7. Шатц В.Д., Сахартова О.В. Высокоэффективная жидкостная хроматография. Рига, 1988.

Поступила в редакцию 25.06.02