

УДК 543.544.6:546.18

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОРМ ФОСФОРА В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

Г.Г. Иванова, А.А. Иванов, О.А. Шпигун

(кафедра органической химии, кафедра аналитической химии)

В настоящей статье обобщены литературные сведения о методах анализа низких содержаний фосфора в воде и приведены результаты собственного исследования авторов, направленного на решение проблемы дифференцированного количественного определения фосфорсодержащих веществ, находящихся в пробе.

Потребность в простых и точных методах определения фосфора при содержании 10^{-4} – 10^{-9} % особенно актуальна при решении основных задач [1] экологического мониторинга и экологического контроля воды (питьевой, поверхностной, подземной, морской, сточной), а также почвы и донных отложений, пищевых продуктов и кормов. При целевом или специфическом [2] анализе природных объектов помимо концентрации фосфора необходимо определять форму нахождения фосфора в анализируемой пробе. В то же время большинство аналитических методов основано на определении фосфора в виде ортофосфата. Фактически при анализе реальных объектов существует проблема избирательного определения химической формы фосфора. В связи с этим развитие, совершенствование общего метода дифференцированного определения содержания фосфора в пробе имеет большое практическое значение.

Фосфор может присутствовать в пробе в трех формах [3]: ортофосфат, конденсированный фосфор, органический фосфор. Сумма трех форм часто называется общим фосфором. Между тем общее (валовое) содержание фосфора в пробе определяют не сложением отдельных химических форм, а химическим путем, для чего фосфорсодержащие вещества гидролизуют [4] или минерализуют [5] до ортофосфата. Чаще всего фосфор в пробе определяют в форме ортофосфата или как общий фосфор. Химического метода определения конденсированного фосфора не существует, поэтому их определяют косвенным путем по разности концентраций ортофосфата до и после гидролиза. Понятно, что при низких содержаниях конденсированных фосфатов в пробе результат анализа не надежен. Более того, в присутствии лабильных органических соединений фосфора низка селективность определения, поскольку существует возможность гидролиза этих соединений до ортофосфата. Органический фосфор является одной из наиболее важных форм, в которой

фосфор встречается в окружающей среде. Это могут быть как нерастворимые, медленно разлагающиеся в воде, так и растворимые в воде фосфорсодержащие пестициды. Методика, обычно применяемая для определения этой формы фосфора, состоит из стадии окисления фосфора (мокрым или сухим способом [6] до ортофосфата) и стадии его определения. Если в пробе присутствует конденсированный фосфор, то в условиях окисления почти всегда, кроме ультрафиолетового облучения, он превращается в ортофосфат. В таком случае полученное количество ортофосфата правильнее называть общим, а не органическим фосфором. Очевидно, органический фосфор можно рассчитать по разности между общим и конденсированным фосфором, хотя результат анализа можно принять с определенной долей сомнения, так как очень часто эта разность бывает маленькой. Из-за химических превращений, происходящих при гидролизе или окислении с конденсированной и органической формами фосфора, существуют сложности при их определении.

Обзор литературы показывает, что для определения ортофосфата в воде на уровне следов чаще всего используют спектрофотометрический метод [7–9] с образованием молибденовой сини. Этот метод, предложенный Османдом [10] в 1987 г., с тех пор принят как стандартный при определении ортофосфата в любых пробах. В настоящее время существует много простых и удобных спектрофотометрических методик [11–16], основанных на этой реакции. В литературе можно найти методики непрямого определения ортофосфата с использованием атомно-абсорбционного [17], нейтронно-активационного [18], флуориметрического методов [19]. С точки зрения простоты, чувствительности и воспроизводимости вначале не было причин сомневаться в правильности и достоверности спектрофотометрического определения содержания ортофосфата в природных водах. Между тем в условиях спектрофотометрического определения возможен частичный гид-

ролиз неорганических оксокислот фосфора, конденсированных фосфатов, лабильных фосфорорганических соединений до ортофосфата. Результаты определения ортофосфата в пробе из-за этого получаются завышенными, определению ортофосфата спектрофотометрическим методом мешают кремний, мышьяк, германий, железо, медь, олово. В некоторых случаях [20–25] трудности, связанные с гидролизом или присутствием в пробе веществ, мешающих определению, устраняют, модифицируя и улучшая спектрофотометрический метод. Несмотря на большие достижения, спектрофотометрия все-таки остается однокомпонентным методом.

Применение удобрений и моющих средств, сброс бытовых и промышленных сточных вод стимулировали развитие метода колориметрического рН-титрования, давно используемого для определения индивидуальных фосфорных кислот и солей [3]. Методики, используемые для определения смесей фосфатов, основаны на селективном осаждении в строго контролируемых условиях одного или нескольких фосфатов и

титровании оставшегося в пробе фосфата. Если селективность осаждения невысока, то результат анализа получается неточным. Кроме того, определению мешает присутствие карбоната и силиката. Селективность определения значительно улучшается, если вместо осаждения смесь фосфатов разделяют с помощью бумажной [26] и тонкослойной [27] хроматографии или бумажного электрофореза [28] и гель-хроматографии [29, 30]. Несмотря на трудоемкость, эти варианты хроматографии используются для количественного определения [31, 32] разделенных компонентов вместо рН-титрования. Метод рН-титрования и перечисленные варианты хроматографии позволяют определять конденсированные фосфаты в области концентраций 1–100 мг/л. Для количественного определения разделенных компонентов используют и другие методы, например активационный анализ [33] и ионообменную хроматографию [34, 35], которые характеризуются низким пределом обнаружения (порядка 1–100 мкг/л). Комбинируя способы разделения и способы определе-

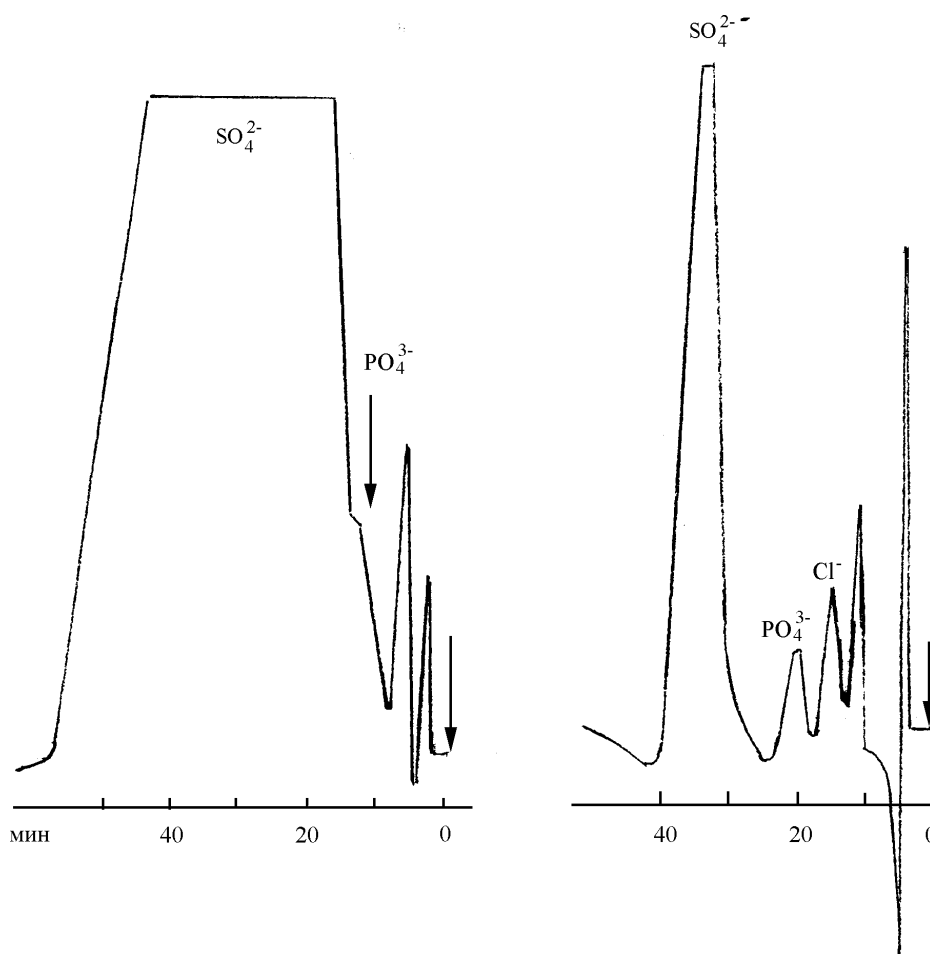


Рис. 1. Хроматограмма минерализованного $(C_4H_9)_2SnCl_2[(CH_3)_2CHO]_2POCH_2OP[OCH(CH_3)_2]_2$, полученная двухколоночной ИХ: *a* – при 20000-кратном количестве сульфата (анионит ХИКС, колонка размером 6×100 (мм); элюент – $2.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л карбонат натрия; содержание ортофосфата – 10 мг/л); *б* – после устранения мешающего влияния сульфата (анионит АНИЕКС, размер колонок (мм): 5×50 (из тефлона) и 6×100; элюент – $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л карбонат натрия + $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л гидрокарбонат натрия; содержание ортофосфата 7 мг/л; подавляющая колонка размером 6×200 (мм), катионит Дауэкс 50WX8

ния, создавали гибридные методы определения фосфорсодержащих соединений и в том числе органических. Определение остатков фосфорсодержащих пестицидов [34, 36–40] основано на разделении веществ с помощью бумажной, тонкослойной или ионообменной хроматографии. После разделения фосфорсодержащие вещества определяют, используя однокомпонентные методы: спектрофотометрический, биохимический, полярографический и кулонометрический, имеющие предел обнаружения 10^{-4} % или ниже. Такие методики выполнения анализа, разумеется, не отличаются экспрессностью. Количественная тонкослойная хроматография [41] отличается простотой методик и аппаратуры, часто используется для обнаружения пестицидов, тем не менее редко обеспечивает возможность определения сразу всех компонентов смеси. Вещественный анализ – раздельное количественное определение многокомпонентных смесей позволяют осуществлять такие варианты хроматографии как газовая и высокоэффективная жидкостная. Высокая селективность, низкий предел обнаружения пестицидов, экстрагируемых из воды органическими растворителями, достигается в газовой хроматографии с помощью наиболее чувствительных к фосфору детекторов: кулонометрического, термоионного и пламенного фотометрического [3, 42, 43]. Водорастворимые фосфорсодержащие пестициды, продукты их гидролиза или метаболиты количественно не экстрагируются органическими растворителями. Эти соединения не всегда удается перевести в летучие продукты, анализ которых возможен в условиях газовой хроматографии. При определении водорастворимых пестицидов возможности газовой хроматографии реализуются не полностью [44–47]. Содержание пестицидов в природных объектах все чаще определяют высокоэффективной жидкостной хроматографией [48, 49]. Низкий предел обнаружения веществ достигается за счет применения органических растворителей.

Сравнительно недавно появилась эксклюзионная хроматография, которая представляет собой автоматизированный вариант гель-хроматографии [50] и потому является эффективным и экспрессным методом определения конденсированных фосфатов в воде [51]. Разделение и детектирование фосфорсодержащих соединений происходит в порядке уменьшения их молекулярной массы.

Разные варианты хроматографии, используемые для количественного определения конденсированного и органического фосфора, удачно дополняют спектрофотометрическое определение фосфора в форме ортофосфата. Однако на этом этапе развития аналитической

химии фосфора среди хроматографических методов не было общего метода определения разных форм фосфора в пробе.

Положение изменилось с появлением в аналитической практике ионной хроматографии [51]. Ионная хроматография (ИХ) представляет собой высокоэффективную ионообменную хроматографию на сорбентах низкой емкости с кондуктометрическим детектированием разделенных компонентов. В обзоре [52] публикаций (1975–1990) приведены условия ионохроматографического определения ортофосфата в присутствии неорганических и органических анионов, и в том числе фосфорсодержащих. Точность и правильность определения фосфора в анализируемых образцах подтверждена разными авторами. Вода – идеальный объект для

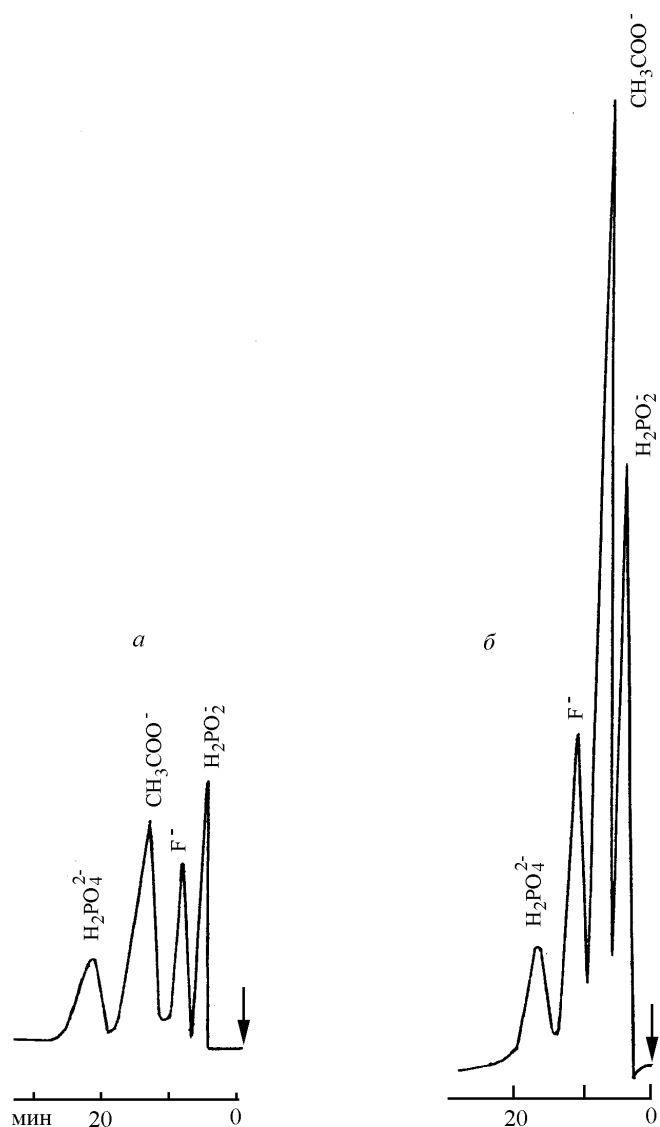


Рис. 2. Хроматограмма кислот, полученная с помощью системы: анионообменник 6×100 мм (АНИЕКС) + катионообменник 6×200 мм (Дауэкс 50WX8) + катионообменник 8×300 мм, Aminex. Элюент: а – $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л гидрокарбонат натрия; б – $1 \cdot 10^{-3}$ карбонат натрия

ионохроматографического анализа [53], поскольку при ее анализе требуется минимальная пробоподготовка, состоящая в концентрировании или разбавлении пробы, если это необходимо. Однако с помощью ИХ, проведя предварительную пробоподготовку [51], можно анализировать твердые и жидкие образцы, нерастворимые в воде, на содержание общего фосфора. Например, сжигать образцы по методу Шенигера [7], а образующиеся газы поглощать водным раствором, содержащим небольшое количество пероксида водорода или сжигать образцы в индукционных печах и разлагать в автоклавах, поглощая продукты разложения раствором, используемым в качестве элюента. Одновременно с фосфором можно определять серу, азот, галогениды (в случае их присутствия в образце). «Сухие» способы окисления фосфора удачно сочетаются

с ИХ, в то время как «мокрые» вообще не применяют для подготовки проб, анализируемых в условиях ИХ. В «мокрых» способах используют минеральные кислоты и соли, поэтому в пробе вместе со следовым количеством ортофосфата присутствуют большие количества неорганических анионов, мешающих определению. Метод Кьелдаля [7], относящийся к «мокрым» способам, чаще всего используют для окисления элементарноорганических соединений, содержащих одновременно с фосфором другие элементы (олово, железо, палладий), поскольку минерализация серной кислотой гарантирует полное превращение органического фосфора в ортофосфат, содержание которого определяют спектрофотометрическим путем. При этом определению мешают элементы, присутствующие вместе с фосфором в исследуемом веществе, и тогда спектрофотометрическую методику нужно усовершенствовать. Заменив спектрофотометрический анализ на ИХ, можно устранить влияние многих элементов, мешающих определению фосфора. Однако ИХ-определению ортофосфата мешает сульфат, так как в минерализованной пробе его содержится в 20000 раз больше чем ортофосфата. Между тем ортофосфат определяют в морской воде и рапе, устраняя мешающее влияние хлорида способами, основанными на усовершенствовании схем ионных хроматографов [54]. Для устранения сульфата из минерализованной пробы в процессе ИХ-анализа была изменена схема ввода пробы ионного хроматографа. Модернизированная схема в отличие от традиционной позволяет проводить предварительное разделение анионов, после которого сульфат поступает на слив, а ортофосфат – в разделяющую колонку. При определении ортофосфата в соответствии с методикой [54] предел обнаружения составляет 0.1 мкг/мл. Определению ортофосфата не мешает присутствие 20000-кратного количества сульфата, а также нитрата, арсената, силиката, германата, железа, олова, палладия. Возможно одновременное определение ортофосфата, хлорида и фторида в пробе. Пример определения содержания общего фосфора в веществе, минерализованном по Кьелдалю, приведен на рис. 1.

Собственный опыт определения фосфора подтверждает целесообразность применения ИХ вместо спектрофотометрии, поскольку хроматография позволяет дифференцировать содержание разных форм фосфора. Используя разные варианты ИХ [51], можно осуществлять селективное определение оксокислот фосфора, мета- и полифосфорных органических фосфорсодержащих кислот. В частности, при определении оксоанионов [55] использовали двухколоночную ИХ с кондуктометрическим детектором. Оксокислоты и мета-

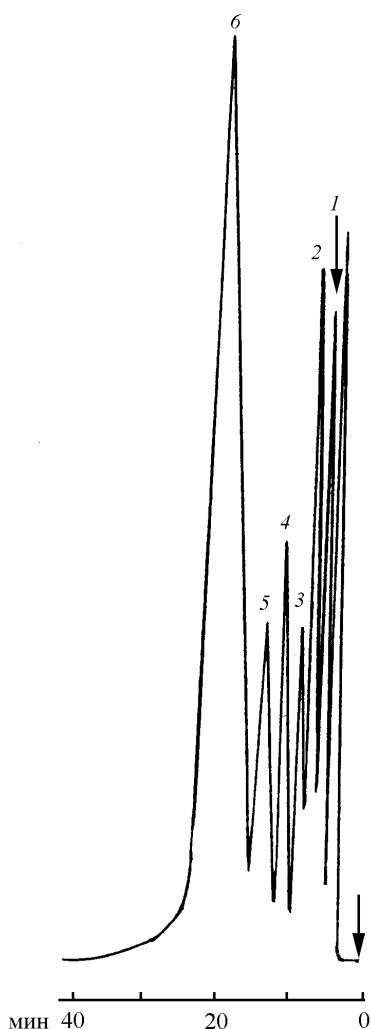


Рис. 3. Разделение фосфорсодержащих кислот: 1 – H_3PO_2 , 2 – $(C_2H_5)_2PSOH$, 3 – H_3PO_3 , 4 – $CH_3C_2H_5OPS_2H$, 5 – $(C_2H_5O)_2PS_2H$, 6 – H_3PO_4 . Разделяющая колонка 6×100 мм (ХИКС), подавляющая колонка 6×200 мм (Дауэкс 50WX8); элюент – $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л карбонат натрия + $4 \cdot 10^{-3}$ моль/л гидроксид калия, pH 11.85

фосфорные кислоты ($n = 1-14$) селективно разделяли на пелликулярных анионитах (ХИКС, АНИЕКС, ОКА). В качестве элюентов применяли сильно основные ($\text{pH} > 10.5$) смеси растворов карбоната и гидроксида натрия. В этих же условиях полифосфорные кислоты ($n = 1-6$) элюировались с одинаковым временем удерживания. Полифосфаты определяли одноколоночной ИХ со спектрофотометрическим ($l = 420 \text{ нм}$) детектором [51]. Одновременно с конденсированными фосфатами можно определять слабоудерживаемые неорганические (фторид, хлорид) и органические (формиат, ацетат) анионы, часто присутствующие в природных объектах. Однако эти анионы мешают ионохроматографическому определению гипофосфита и ортофосфата, если последние присутствуют в пробе. В условиях ионоэкслюзионной хроматографии [51] нельзя селективно разделить фосфорсодержащие неорганические и органические кислоты, поскольку фосфорноватистая и фтористоводородная кислоты удерживаются на катионообменнике по механизму донановской эксклюзии так же, как муравьиная и уксусная кислоты, т.е. все кислоты имеют одинаковое время удерживания. Сочетание ионной и ионоэкслюзионной хроматографии позволило разделить [55] гипофосфит, ортофосфат,

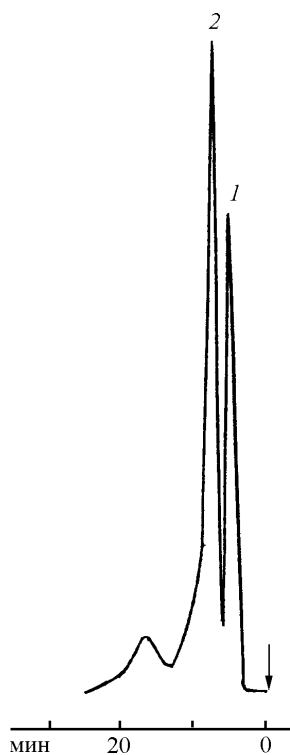


Рис. 4. Хроматограмма продуктов гидролиза трипропилфосфата. Разделяющая колонка $6 \times 100 \text{ мм}$ (ХИКС), подавляющая колонка $6 \times 200 \text{ мм}$ (Дауэкс 50WX8); элюент – $1.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л карбонат натрия + $0.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л гидроксида натрия. Анионы: 1 – дипропилфосфат; 2 – монопропилфосфат

фторид, хлорид, формиат и ацетат. Для этого ионоэкслюзионную колонку, заполненную катионитом *Aminex*, устанавливали после разделяющей и подавляющей колонок, используемых в ИХ. Применяя карбонатный раствор в качестве элюента, проводили предварительное разделение анионов на пелликулярном сорбенте, а в подавляющей колонке получали угольную кислоту, которая элюировала анионы с катионообменника *Aminex*. Такой способ выполнения анализа изменял порядок удерживания анионов (рис. 2). Теперь определению оксоанионов не мешали фторид, хлорид, формиат и более чем стократное количество ацетата.

Хотя ИХ применяли [52] для определения органических производных фосфорной и тиофосфорной кислот, систематического изучения сорбции этих веществ на пелликулярных анионитах не проводили. В литературе не обнаружено сведений о зависимости удерживания фосфорорганических кислот и их тио- и дитиоаналогов от их строения. С помощью двухколоночной ИХ были получены [56] данные по удерживанию метил-, аллил- и фенил- производных фосфиновых ($\text{HRP}(\text{O})\text{H}$) первичных и вторичных ($\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{H}$), фосфоновых ($\text{RP}(\text{O})(\text{OH})_2$), фосфорных ($(\text{RO})\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$,

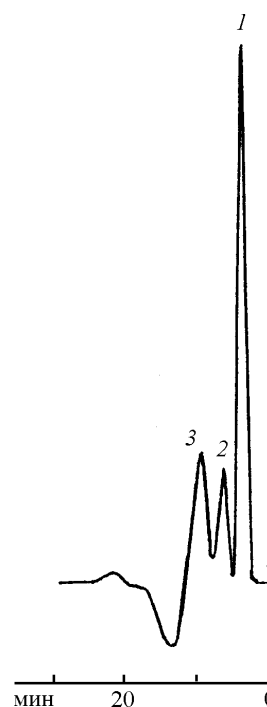


Рис. 5. Хроматограмма $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PS}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{COOH}$, полученная на системе: анионообменник $6 \times 100 \text{ мм}$ (ОКА) + катионообменник $6 \times 200 \text{ мм}$ (Дауэкс 50WX8); элюент – $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л карбонат натрия. Время гидролиза 38 дней. Анионы: 1 – $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PSO}^-$; 2 – $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PS}_2^-$; 3 – $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PS}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{COO}^-$

(RO)₂P(O)OH) кислот и их тио- и дитиоаналогов на сорбентах низкой емкости и найдены условия их селективного разделения. Пример определения некоторых фосфорсодержащих анионов приведен на рис. 3.

Среди производных эфиры представляют наиболее многочисленную группу органических соединений фосфора, многие из которых нашли применение в качестве пестицидов. Трудности и проблемы, возникающие при определении относительно легко гидролизующихся эфиров, решены благодаря ИХ. На примере триполифосфата [56] провели косвенное определение эфира по продуктам гидролиза, образующимся в условиях двухколоночного варианта (рис.

4). Определение водорастворимых пестицидов двухколоночной ИХ основано на способности эфиров в присутствии гидроксильных ионов сорбента и основного (pH > 8) элюента гидролизываться до фосфорсодержащих кислот (рис. 5). Результаты, полученные [57] при определении дитиофосфорсодержащих эфиров (RO)₂PS₂CH₂CONHR'CR''COOR, относящихся к инсектицидам, подтверждали, что ИХ обеспечивает регламентированные характеристики правильности и воспроизводимости.

В итоге отметим, что ИХ является эффективным и экспрессным методом определения разных форм фосфора в природных объектах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Клюев Н.Н. // ЖАХ. 1996. **51**. С. 163.
2. Кузьмин Н.М. // ЖАХ. 1996. **51**. С. 301.
3. Фосфор в окружающей среде. М., 1977.
4. Netherton L.E., Wreath A.R., Bernhart D.N. // Anal. Chem. 1955. **27**. P. 860.
5. Martin J.B., Doty D.M. // Anal. Chem. 1949. **21**. P. 965.
6. Аналитическая химия фосфора. М., 1970. С. 157.
7. Методы количественного органического элементного анализа. М., 1987. С. 146.
8. Масленников И.Г. Фосфорсодержащие пестициды. Л., 1967.
9. Ласлоне Г. Пестициды. М., 1976.
10. Osmound F. // Bull. Soc. Paris, 1987. **47**. P. 745.
11. Sugawara K., Kanamori S. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1961. **34**. P. 258.
12. Bell R.U., Doisy E.A. // J. Biol. Chem. 1920. **44**. P. 55.
13. Berenblum J., Chain E. // Biochim. J. 1938. **32**. P. 295.
14. Edwards G.P., Molf A.H., Schneeman R.W. // J. Am. Water Works Assoc. 1954. **57**. P. 917.
15. Gring N.S. // Anal. Chem. 1956. **28**. P. 1330.
16. Henriksen A. // Anal. 1965. **90**. P. 29.
17. Zaugg W.S., Knox R.J. // Anal. Chem. 1966. **38**. P. 1759.
18. Hahn R.B., Schmitt T.M. // Anal. Chem. 1969. **41**. P. 359.
19. Guyon J.C., Shults W.D. // J. Am. Water Works. 1969. **61**. P. 403.
20. Wadelin C., Mellon M.G. // Anal. Chem. 1953. **25**. P. 1668.
21. Levine H., Rowe J.J., Grimaldi F.S. // Anal. Chem. 1955. **27**. P. 258.
22. Van Schonwenburg J.C., Walinga I. // Anal. Chim. Acta. 1967. **37**. P. 271.
23. Bernhart D.N., Wreath A.R. // Anal. Chem. 1955. **27**. P. 440.
24. Lueck C.M., Bolts D.F. // Anal. Chem. 1956. **28**. P. 1168.
25. Берштейн И.Я., Каишинский Ю.Л. Спектрофотометрический анализ в органической химии. Л., 1986.
26. Editha K.-K. // Anal. Chem. 1956. **28**. P. 1091.
27. Clesceri N.L., Lee G.F. // Anal. Chem. 1964. **36**. P. 2207.
28. Kiso Y., Kobayashi M., Kitaoka Y., Kawamodo K., Takada J. // J. Chromatogr. 1968. **32**. P. 215.
29. Ueno Y., Yoza N., Ohash S. // J. Chromatogr. 1970. **52**. P. 481.
30. Ueno Y., Yoza N., Ohash S. // J. Chromatogr. 1970. **52**. P. 469.
31. Griffith E.J., Buxton R.L. // J. Am. Chem. Soc. 1967. **89**. P. 2884.
32. Tanzer J.M., Krichevsky M.I., Chassy B. // J. Chromatogr. 1968. **38**. P. 526.
33. Wayman C.H. // Anal. Chem. 1964. **36**. P. 665.
34. Stanley C.W. // J. Chromatogr. 1964. **16**. P. 467.
35. Heslop R.B., Lethbridge J.M. // J. Chromatogr. 1964. **13**. P. 199.
36. Фатеева О.Ф., Лукпанов Ж.Л., Байде Т.А. Ядохимикаты и их определение. Алма-Ата, 1970. С. 28.
37. Косматый Е.С. Методы анализа остатков пестицидов. М., 1968.
38. Филов В.А. Определение ядохимикатов в биологических субстратах. М.;Л., 1967.
39. Методы анализа пестицидов. М., 1970.
40. Крамаренко В.Ф., Туркевич Б.М. Анализ ядохимикатов. М., 1978. С. 30.
41. Березкин В.Г., Бочков А.С. Количественная тонкослойная хроматография. М., 1980.
42. Хайвер К.М. Высокоэффективная газовая хроматография. М., 1993. С. 138, С. 268.
43. Egan H., Hammond E.W., Thowson J. // Anal. 1964. **89**. P.175.
44. Hardy C.J. // J. Chromatogr. 1964. **13**. P. 372.
45. Cincotta J.J., Feinland R. // Anal. Chem. 1964. **36**. P. 489.
46. Matthews D.R., Shults W.D., Guerin M.R., Dean J.A. // Anal. Chem. 1971. **43**. P. 1582.
47. Bennet O.F. // Anal. Chem. 1964. **36**. P. 684.
48. Шату В.Д., Сахарнова О.В. Высокоэффективная жидкостная хроматография. Рига, 1988. С. 51, 36, 211.
49. Энгельгардт Х. Жидкостная хроматография при высоких давлениях. М., 1980. С. 118, 200.
50. Vink H. // J. Chromatogr. 1970. **52**. P. 205.
51. Фритц Дж., Гьерде Д., Поланд К. Ионная хроматография. М., 1984.
52. Haddad P.R., Jackson P.E. // J. Chromatogr. 1990. **46**.
53. Шпигун О.А., Золотов Ю.А. Ионная хроматография и ее применение в анализе вод. М., 1990.
54. Иванова Г.Г., Иванов А.А., Каишин А.Л. // ЖАХ. 1994. **49**. С. 302.
55. Иванов А.Л., Иванова Г.Г., Каишин А.Л. // ЖАХ. 1996. **51**. С. 616.