Методи та об'єкти хімічного аналізу, 2009, т. 4, № 2, С. 139–144.

Іонообмінне розділення поліфосфатів та їх комплексних сполук з Zn(II)

С. В. Хлинцева, А. Б. Вишнікін

Дніпропетровський національний університет,
пр. Гагарина, 72, 49010 Дніпропетровськ, Україна, e-mail: khlyntseva@yahoo.com

Надійшла: 21 вересня 2009 / Прийнята до друку: 17 листопада 2009

Розроблено високочутливу методику розділення і визначення поліфосфатів методом іонообмінної хроматографії зі спектрофотометричним детектуванням у вигляді іонних асоціатів 12-молібдофосфорного гетерополіаніону з поліметиновим барвником астрафлоксином. Знайдено, що у присутності цинку(II) на хроматограмах з'являються піки, які відповідають його комплексним сполукам з лінійними поліфосфатами. Оптимізовані умови розділення різних форм поліфосфатів. Методику застосовано для визначення складу високотемпературних антикорозійних мастил для трубопрокатної промисловості.

***Khlyntseva S.V., Vishnikin A.B. Ion-exchange separation of polyphosphates and their complexes with zinc(II)** – Highly sensitive method for the separation and determination of polyphosphates by ion exchange chromatography with spectrophotometric detection as ion associate of 12-molybdophosphoric heteropolyanion with polymethine dye Astra Phloxin was developed. It was found that in the presence of zinc(II) new peaks corresponding to the formation of its complexes with linear polyphosphates appear on the chromatograms. Conditions for phosphorus species separation were optimized. The method was applied to the analysis of the high temperature anticorrosion lubricants for tube-rolling industry.*

Ключові слова: *іонообмінна хроматографія, поліфосфати, антикорозійні мастила, іонні асоціати, комплексні сполуки цинку*
Keywords: *ion exchange chromatography, polyphosphates, anticorrosion lubricants, ion associate, complexes of zinc*

Неорганічні полімерні фосфати майже відсутні у природі, але виготовляються промислово у великих обсягах і знайшли широке застосування як миючі засоби, харчові добавки [1]. Таке положення вимагає створення і вдосконалення способів контролю поліфосфатів на виробництві, а також, враховуючи їхню шкідливу екологічну дію, в природних водах.

Для визначення окремих форм поліфосфатів розроблені хімічні методи, зокрема для пірофосфату, триполіфосфату, загальної кількості циклічних поліфосфатів, найчастіше представлених триметафосфатом [2]. Для більш складних сумішей обов'язковим є попереднє розділення. Для цього використовують хроматографічні методи: високоефективну рідинну хроматографію (ВЕРХ) [3–6], іонообмінну [4, 7–12], іонну [3, 4, 7, 13–21], тонкошарову [4], паперову [4], ексклюзійну та гель-хроматографію [4, 13]. Методики тонкошарової та паперової хроматографії характеризуються низькою чутливістю і придатні для визначення концентрації конденсованих фосфатів на рівні 1–5 г/л кожного [22, 23]. Застосування ВЕРХ та іонної хроматографії потребує складного коштовного обладнання. Найбільш простим, зручним і чутливим методом є іонообмінна хроматографія. Але, як і в інших випадках, зразки багатократно розводяться розчином елюенту, що часто унеможливлює визначення вмісту форм Фосфору в природних водах, харчових продуктах або біологічних зразках. Існує велика потреба в простих, надійних та високочутливих методиках розділення та визначення поліфосфатів з використанням нескладного обладнання для виконання періодичних, або невеликих за об'ємом серій аналізів.

Для детектування часто використовують спектрофотометричні методики, а основною аналітичною формою визначення Фосфору є його молібденові гетерополісполуки [24]. При цьому, головним чином, застосовують жовтий молібдованадієвий гетерополікомплекс (ГПК), що інколи не задовольняє потреби аналізу, оскільки комплекс є недостатньо забарвленим (ε_{405}=2300 моль$^{-1}$·л·см$^{-1}$) [25]. У разі використання широковживаного метода „молібдофосфорної сині" заважає так звана „сольова помилка", тобто зменшення швидкості утворення гетерополісині у

© С.В. Хлинцева, А.Б. Вишнікін

присутності великих концентрацій хлоридів [26].

Метою роботи було створення простої, чутливої методики розділення і визначення поліфосфатів методом іонообмінної хроматографії у сумішах, які утворюються під час приготування високотемпературних антикорозійних мастил для трубопрокатної промисловості.

Експериментальна частина

Згідно літературних даних найбільш ефективно іонообмінне розділення поліфосфатів відбувається на сильноосновних аніонітах [27]. Для заповнення колонки розмірами 13×440 мм використовували один з найбільш доступних аніоніт АВ-17-8 в Cl-формі з статичною обмінною ємністю 0,34 ммоль/г. За допомогою відповідних сит відбирали фракцію розміром 100–200 меш (0,07–0,16 мм). Попередню підготовку іонообмінника, заповнення колонки та введення проби в колонку проводили за методикою, описаною в роботі [27]. Як елюент використовували розчини калію хлориду з pH 5,5. Розчини елюенту готували розчиненням точної наважки калію хлориду у дистильованій воді, pH розчину встановлювали з використанням ацетатного буферного розчину і контролювали за допомогою іономіра ЕВ-74.

Визначення поліфосфатів в елюаті проводили за наступною методикою. Аліквоту елюату об'ємом 15 мл відбирали у колби ємністю 25 мл, додавали 5 мл 5 М сульфатної кислоти, проводили гідроліз конденсованих фосфатів шляхом кип'ятіння на водяній бані протягом однієї години. Доводили після охолодження об'єм до позначки, відбирали відповідну аліквоту в колбу ємністю 25 мл, додавали 7 мл 0,01 М Na_2MoO_4, встановлювали 0,1 М кислотність за сульфатною кислотою, далі повільно, при постійному перемішуванні вводили 1 мл $1 \cdot 10^{-4}$ М розчину астрафлоксину, розводили до позначки дистильованою водою. Оптичну густину вимірювали за допомогою спектрофотометра СФ-26 при 570 нм в кюветах з товщиною поглинаючого шару 5 см.

Для контролю правильності результатів хроматографічного визначення поліфосфатів використовували хімічні методи. Сумарне визначення пірофосфату та триполіфосфату проводили за методикою Белла [2]. До розчину з pH 3,8 додавали 12,5%-ний розчин цинку сульфату. Кислоту, яка при цьому виділяється, титрували 0,1 М розчином натрію гідроксиду до pH 3,8 та знаходили сумарний вміст пірофосфату та триполіфосфату. У цих умовах пірофосфат цинку осаджується. Його відфільтровували, розчиняли в кислоті та гідролізували на водяній бані протягом 30 хв. Для визначення метафосфатів лінійні поліфосфати осаджували 10%-ним розчином барію хлориду в нейтральному середовищі. Після фільтрування проводили кислотний гідроліз метафосфатів. Ортофосфат, отриманий в результаті гідролізу, визначали за наведеною вище методикою і, додатково, у вигляді жовтого молібдованадієвого ГПК [25].

Результати та їхнє обговорення

При виготовленні високотемпературних мастил при відносно невеликих температурах утворюється суміш поліфосфатів з невеликим ступенем поліконденсації [1, 2], тому при розробці методики враховували можливість присутності тільки ортофосфату, пірофосфату, триполіфосфату та триметафосфату. При їх розділенні застосовували ступінчату зміну концентрації розчину KCl. Чіткі піки компонентів були отримані при наступному порядку зміни концентрацій елюенту. Спочатку через колонку пропускають 150 мл 0,1 М розчину KCl, при цьому виходить ортофосфат, далі 250 мл 0,2 М KCl вимивають пірофосфат, 300 мл 0,27 М KCl – триполіфосфат і нарешті 500 мл 0,5 М KCl – триметафосфат.

Швидкість пропускання елюенту звичайно підтримують у інтервалі 0,5–1 мл/хв [8]. З метою прискорення визначення запропоновано збільшити її до 2 мл/хв. Отримані хроматограми характеризуються симетричними піками з ступенем розділення достатнім для отримання задовільних за точністю результатів (рис. 1).

В знайдених оптимальних умовах розділення визначили коефіцієнти розподілу компонентів залежно від концентрації елюенту (табл. 1). З цією метою знімали криві компонентів при постійній концентрації елюенту та розраховували коефіцієнти розподілу за формулами [27]:

$$U^* = (1 + D)V \qquad (1)$$

$$D = \frac{WQE}{V[Cl^-]^z}, \qquad (2)$$

де U^* – об'єм, який відповідає піку на хроматографічній кривій; V – вільний об'єм колонки; D – коефіцієнт розподілу; W – суха вага сорбенту в колонці; Q – обмінна ємність смоли; E – коефіцієнт селективності, константа рівноваги реакції обміну Cl^- і поліфосфат-іону; z – заряд іону, який обмінюється. У випадку ступінчатої зміни концентрації елюенту використовували формулу:

$$U^* = V + U_1 + D_2\left(V - \frac{U_1}{D_1}\right), \qquad (3)$$

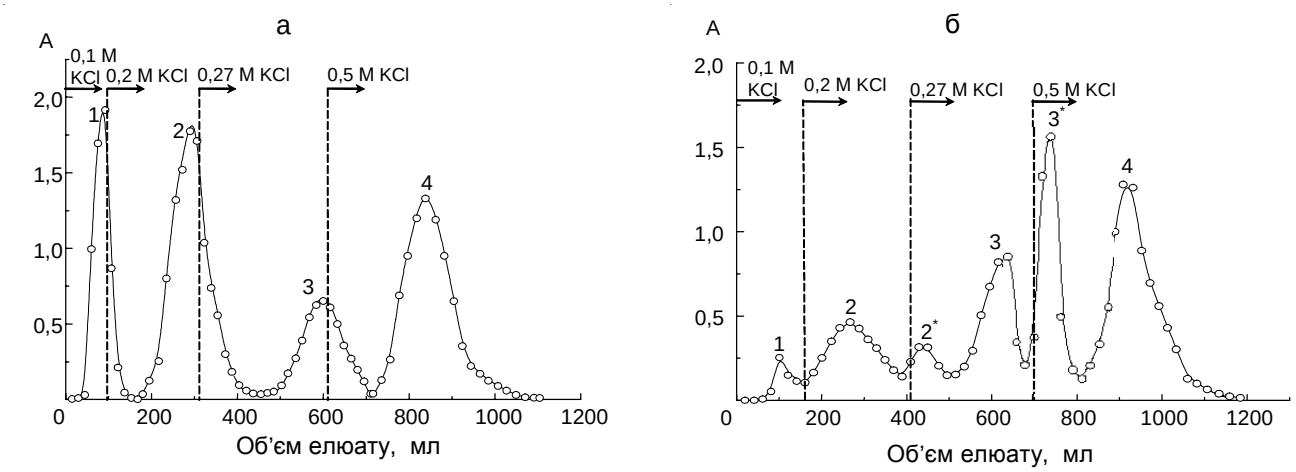

Рис. 1. Розділення модельної суміші фосфатів (а) та суміші, отриманої при виготовленні високотемпературного антикорозійного мастила (б). 1 – ортофосфат, 2 – пірофосфат, 2* – комплекс цинку з пірофосфатом, 3 – триполіфосфат, 3* – комплекс цинку з триполіфосфатом, 4 – триметафосфат.

Таблиця 1. Об'єми, що утримуються, (U, мл) та коефіцієнти розподілу (D) компонентів*

C_{KCl}	Фосфат		Пірофосфат		Триполіфосфат		Триметафосфат	
	U^*	D	U^*	D	U^*	D	U^*	D
0,1	87	8,6	–	–	–	–	–	–
0,2	48	4,3	167	17,5	220	23,3	–	–
0,3	43	3,8	50	4,6	148	15,4	–	100,5
0,5	–	–	–	–	–	–	204	21,7

де U_1 – пропущений об'єм першого промивного розчину; D_1 і D_2 – коефіцієнти розподілу даного компоненту, які відповідають першому та другому промивним розчинам.

Розроблена методика була застосована для контролю складу високотемпературних антикорозійних мастил для трубопрокатної промисловості (рис. 1б, табл. 2). Правильність визначення деяких форм Фосфору була додатково підтверджена хімічними методами. Було виявлено, що карбонат та тетраборат натрію не впливають на положення піків поліфосфатів.

Під час аналізу високотемпературних антикорозійних мастил на хроматограмі з'являлися піки невідомого походження (рис. 1б, піки 2* та 3*). Хімічний аналіз речовин, які дають ці піки, показав, що до їхнього складу входять, окрім поліфосфатів, іони цинку. Відомо, що іони металів утворюють стійкі комплексні сполуки з поліфосфат-іонами [1, 28]. Для встановлення відповідності нових піків комплексним сполукам цинку були отримані хроматограми модельних сумішей піро- та триполіфосфатів натрію з хлоридом цинку (рис. 2).

Хроматограма такої суміші складається з двох піків, один з яких достовірно належить пірофосфату враховуючи близькість об'ємів, які утримуються. В одній з попередніх робіт [29] нами показано, що максимальне співвідношення цинку до пірофосфат-іонів складає 1:3. Комплексна сполука утримується краще і елююється пізніше, ніж поліфосфат. Склад речовини, яка елюювалася другою, відповідає незвичному співвідношенню концентрацій іонів цинку(II) та піро- й триполіфосфат іонів приблизно 1:8, що важко пояснити. Врахування утворення нових сполук є корисним для правильного пояснення властивостей високотемпературних мастил.

Детектування проводили після гідролізу поліфосфатів в сульфатній кислоті (рис. 3). При нагріванні в 0,5 М сульфатній кислоті повне розкладення поліфосфатів досягається за 60 хв., при збільшенні кислотності до 1 М достатньо 30 хв. Найменшою швидкістю гідролізу характеризується триметафосфат.

Детектування проводили за двома спектрофотометричними методиками: за утворенням жовтого молібдованадофосфорного ГПК та за утворенням

Таблиця 2. Результати аналізу високотемпературних антикорозійних мастил у перерахунку на вміст натрієвих солей безводних фосфатів

Зразок	Склад вихідної суміші, умови обробки	Склад за даними іонообмінної хроматографії	Склад, визначений хімічними методами [2]
1	NaH_2PO_4 – 60% Na_2CO_3 – 40% t = 380°C τ = 2 ч	Na_3PO_4 – 36,4% $Na_4P_2O_7$ – 67,0% ΣP* – 15,2%	Na_3PO_4 – 34,4% $Na_4P_2O_7$ – 65,1% Загальний P** – 15,9%
2	KH_2PO_4 – 80% Na_2CO_3 – 20% t = 400°C τ = 2 ч	Na_3PO_4 – 14,0% $Na_4P_2O_7$ – 35,6% $Na_5P_3O_{10}$ – 27,5% $Na_3P_3O_9$ < 0,5% ΣP – 17,9%	$Na_3P_3O_9$ ~ 0,3% Загальний P – 18,4%
3	$Na_5P_3O_{10}$ – 33% KH_2PO_4 – 43% $Zn(H_2PO_4)_2{\cdot}2H_2O$ – 4% Na_2CO_3 – 20% t = 400°C τ = 2 ч	Na_3PO_4 – 6,1% $Na_4P_2O_7$ – 9,8% $Na_5P_3O_{10}$ – 11,9% $Na_3P_3O_9$ – 24,9% $Na_{10}[Zn(P_2O_7)_3]{\cdot}5Na_4P_2O_7$ – 8,2% $Na_{13}[Zn(P_3O_{10})_3]{\cdot}5Na_5P_3O_{10}$ – 12,2% ΣP – 18,7%	Na_3PO_4 – 4,9% $Na_3P_3O_9$ – 22,5% Загальний P – 17,9%
4	$Na_5P_3O_{10}$ – 33% KH_2PO_4 – 43% $Zn(H_2PO_4)_2{\cdot}2H_2O$ – 4% Na_2CO_3 – 10% $Na_2B_4O_7$ – 10% t = 400°C τ = 2 ч	Na_3PO_4 – 5,4% $Na_4P_2O_7$ – 10,9% $Na_5P_3O_{10}$ – 12,7% $Na_3P_3O_9$ – 23,1% $Na_{10}[Zn(P_2O_7)_3]{\cdot}5Na_4P_2O_7$ – 5,2% $Na_{13}[Zn(P_3O_{10})_3]{\cdot}5Na_5P_3O_{10}$ – 14,9% ΣP – 18,7%	Na_3PO_4 – 5,2% $Na_3P_3O_9$ – 21,4% Загальний P – 18,6%

* – Σ P визначали як суму усіх форм фосфору в перерахунку на масу фосфору: $\Sigma P = \frac{\Sigma \nu(P) \cdot M(P)}{m_{наважки}}$

** – Загальний фосфор визначали після повного гідролізу суміші.

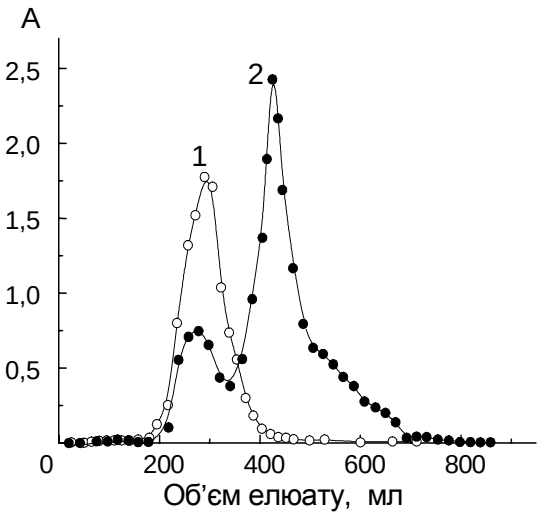

Рис. 2. Хроматограми пірофосфату (1) та суміші $K_4P_2O_7$ з $ZnSO_4$ (ν ($P_2O_7^{4-}$) : ν (Zn^{2+}) = 12:1) (2).

іонного асоціату (ІА) молібдофосфорного ГПК з астрафлоксином. Попередньо було встановлено, що, незважаючи на великі розміри, аніони карбонату та тетраборату не утворюють забарвлених ІА з астрафлоксином навіть у концентрованих розчинах. Хлорид калію не заважає визначенню до концентрації як мінімум 0,7 моль/л [30]. Чутливість методики визначення Фосфору(V) з використанням ІА набагато вища, ніж при застосуванні окисненої форми ГПК. Знайдено, що оптична густина ІА лінійно залежить від концентрації поліфосфатів у межах від $2{\cdot}10^{-8}$ до $6{\cdot}10^{-7}$ М.

Висновки

Знайдені умови іонообмінного розділення лінійних, циклічних поліфосфатів, а також комплексних сполук лінійних поліфосфатів з цинком(II). Розраховані коефі-

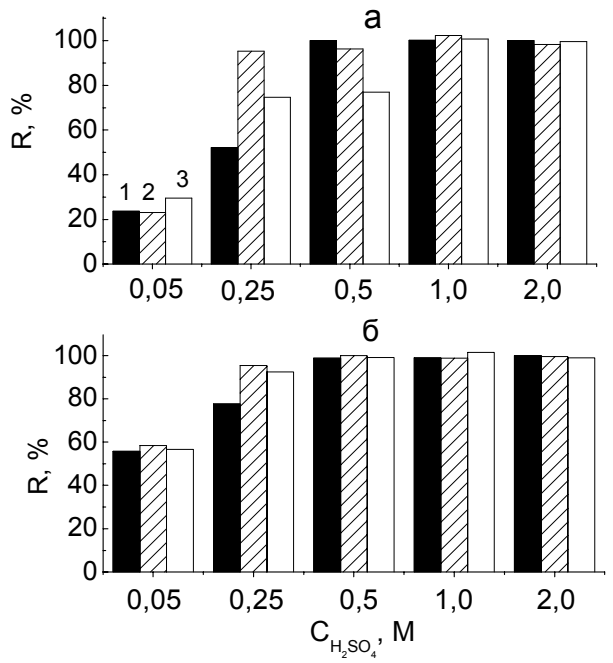

Рис. 3. Залежність ступеню гідролізу поліфосфатів від концентрації сульфатної кислоти. Час кип'ятіння 30 хв. (а) та 60 хв (б). 1– піросфосфат, 2 – триполіфосфат, 3 – триметафосфат.

цієнти розподілу поліфосфатів між катіонітом та рухомою фазою для різних концентрацій елюенту, що дозволяє регулювати ступінь розділення, точність визначення поліфосфатів. Більш великі за своїми розмірами комплекси лінійних поліфосфатів з цинком(II) утримуються краще, ніж відповідні поліфосфати.

Порівняно з методиками, які ґрунтуються на утворенні молібдофосфорної гетерополісині або молібдованадофосфорного ГПК, методика визначення фосфат-іонів у вигляді ІА 12-молібдофосфорного ГПА з астрафлоксином, яка була використана для детектування після іонообмінного розділення, є простою, експресною, високочутливою та селективною. У випадку аналізу об'єктів з малим вмістом поліфосфатів вона не потребує попереднього концентрування, великих аліквот або наважок проби.

Література

1. *Ван Везер Дж. Р.* Фосфор и его соединения. – М.: Изд-во иностр. лит., 1962. – 687 с.
2. *Продан Е.А., Продан Л.И., Ермоленко Н.Ф.* Триполифосфаты и их применение. – Минск: Наука и техника, 1969. – 536 с.
3. *Spivakov B.Ya., Maryutina T.A., Muntau H.* Phosphorus speciation in water and sediments // Pure Appl. Chem. – 1999. – 71, № 11. – P. 2161–2176.
4. *Ramsey R.S.* Liquid chromatographic analysis of the oxo acids of phosphorus // Advances in chromatography. – 1986. – 25. – P. 219–244.
5. *Baba Y., Yoza N., Ohashi S.* Effect of column temperature on high performance liquid chromatographic behavior of inorganic phosphates. 1. Isocratic ion exchange chromatography // J. Chromatogr. – 1985. – 348. – P. 27–37.
6. *Linares P., Luque De Castro M.D., Valcarcel M.* Determination of polyphosphates in intermediate materials for detergent manufacture by ion high-performance liquid chromatography with post-column derivatization // J. Chromatogr. – 1991. – 585, № 2. – P. 267–271.
7. *Rosset R., Hui F., Xie J., Kolodziejczyk H., Bayri B.* Les мйthodes chromatographiques et йlectrophorйtiques rйcentes d'analyse des phosphates inorganiques // Analusis. – 1998. – 26. – P. 53–60.
8. *Rothbart H.L., Weymouth H.W.* Separation of the oligophosphates // Talanta. – 1964. – 11. – P. 33–41.
9. *Jolley D., Maher W., Cullen P.* Rapid method for separating and quantifying orthophosphate and polyphosphates: application to sewage samples // Wat. Res. – 1998. – 32, № 3. – P. 711–716.
10. *Ohashi S., Tsuji N., Yoichiro U.* Elution peak positions of linear phosphates in gradient elution chromatography with an anion exchange resin // J. Chromatogr. – 1970. – 50. – P. 349–353.
11. *Lungren D.P., Loeb N.R.* Automation of ion-exchange chromatographic analysis of condensed phosphate mixtures // Anal. Chem. – 1961. – 33. – P. 366–370.
12. *Gunz D., Schnell E.* Determination of phosphate in lake and waste waters with ion-exchange chromatography combined with atomic absorption spectroscopy (IC-AAS) // Mikrochim. Acta. – 1984. – 84, № 5–6. – P. 409–416.
13. *Иванова Г.Г., Иванов А.А., Шпигун О.А.* Определение форм форфора в природных водах // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. – 1999. – 40, № 2. – С. 118–123.
14. *Baluyot E.S., Hartford C.G.* Comparison of polyphosphate analysis by ion chromatography and by modified end-group titration // J. Chromatogr. – 1996. – 739, № 1–2. – P. 217–222.
15. *Svoboda L., Schmidt U.* Single-column ion chromatography of linear polyphosphates // J. Chromatogr. – 1997. – 767, № 1–2. – P. 107–113.
16. *Sekiguchi Y., Matsunaga A., Yamamoto A., Inoue Y.* Analysis of condensed phosphates in food products by ion chromatography with an on-line hydroxide eluent generator // J. Chromatogr. – 2000. – 881, № 1–2. – P. 639–644.
17. *Wang Y., Zhao G., Gu M., Jiang S., Yan Z.* Ion-chromatographic determination of phosphorus in castables // Fresenius J. Anal. Chem. – 1994. – 348. – P. 700–702.
18. *McBeath T.M., Lombi E., McLaughlin M.J., Bünemann E.K.* Polyphosphate speciation for soil and fertilizer analysis // Commun. Soil. Sci. Plant Anal. – 2007. – 38, № 17–18. – P. 2445–2460.
19. *Halliwell D.J., McKelvie I.D., Hart B.T., Dunhill R.H.* Separation and detection of condensed phosphates in waste waters by ion chromatography coupled with flow injection // Analyst. – 1996. – 121. – P. 1089–1093.
20. *Matsunaga A., Yamamoto A., Kurokawa H., Sekiguchi Y.* Determination of condensed phosphates in food stuffs by ion chromatography // J. Food Hyg. Soc. Japan. – 1998. – 39, № 1. – P. 1–6.
21. *Svoboda L., Hynková E., Kovárová M.* Simplified post-column derivatization method for ion chromatography of linear polyphosphates // J. Separ. Sci. – 2002. – 25, № 10–11. – P. 715–718.
22. *Wernet J., Ebert J., Adrian R.* Anwendung der anionenaustauscher-chromatographie zur bestimmung geringer phosphatgehalte // Z. Analyt. Chem. – 1965. – 212. – S. 155–167.
23. *Karl-Kroupa E.* Use of paper chromatography for differential analysis of phosphate mixtures // Anal. Chem. – 1956. – 28, №

7. – P. 1091–1097.
24. *Ткач В.І., Карандеєва Н.І., Циганок Л.П., Вишнікін А.Б.* Використання гетерополікомплексів структури Кеггіна в аналізі органічних та неорганічних речовин. – Дніпропетровськ: вид-во УДХТУ, 2002. – 180 с.
25. *Уильямс У. Дж.* Определение анионов. – М.: Химия, 1982. – 624 с.
26. *Kobayashi H., Nakamura E.* Mechanism of salt error on the color development of phosphomolybdenum blue // Bunseki Kagaku. – 2004. – 53, № 2. – P. 119–122.
27. *Риман В., Уолтон Г.* Ионообменная хроматография в аналитической химии. – М.: Мир, 1973. – 375 с.
28. *Moe O.A., Wiest S.A.* Determination of Stability Constants for Zinc-Pyrophosphate Complexes // Anal. Biochem. – 1971. – 77. – P. 73–78.
29. *Хлынцева С.В., Вишникин А.Б., Касьян О.И.* Анализ смесей полифосфатов методом ионообменной хроматографии // Тез. докл. XXIII Международной Чугаевской конференции по координационной химии. – Одесса. – 2007. – С. 717–718.
30. *Vishnikin A.B., Al-Shwaiyat M.E.A., Bazel Ya.R., Andruch V.* Rapid, sensitive and selective spectrophotometric determination of phosphate as an ion associate of 12-molybdophosphate with Astra Phloxine // Microchim. Acta. – 2007. – 159, № 3–4. – P. 371–378.

© С.В. Хлинцева, А.Б. Вишнікін