

В. В. ПЕЧКОВСКИЙ, А. С. ШУЛЬМАН, М. И. КУЗЬМЕНКОВ,
Г. Х. ЧЕРЧЕС, С. В. ПЛЫШЕВСКИЙ

ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕЛЬ-ХРОМАТОГРАФИИ ПОЛИФОСФОРНЫХ КИСЛОТ

(БЕЛОРУССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМ. С. М. КИРОВА)

Применение геля-хроматографии для исследования конденсированных фосфатов открывает новые возможности в области разделения поли- и метафосфатов, изучения их состава и строения, а также выделения индивидуальных олигофосфатов [1—3]. Однако оказалось, что при геля-хроматографии неорганических фосфатных полимеров сложным является выбор функции для построения элюентных диаграмм.

Выбранная в качестве функции величина должна характеризовать концентрацию полифосфатов в элюируемых фракциях и быть чувствительной к распределению фосфатов по их молекулярным весам в процессе геля-хроматографии. Кроме того, для четкой регистрации процессов разделения поли- и метафосфатов на сефадексах возникает необходимость автоматической записи кривых геля-хроматографии. Это обусловлено тем, что молекулярный вес мономерного звена фосфатных полимергомологов сравнительно невелик, и потому разница в величинах элюентных объемов полифосфатов, отличающихся по своим молекулярным весам, также весьма мала. В таких небольших объемах затруднено выполнение анализа конденсированных фосфатов с помощью обычных химических методов с целью непрерывного фиксирования наличия вещества в элюате.

В данной работе предлагается метод автоматической записи элюентных кривых, и в качестве функции для построения элюентных диаграмм выбрана величина рН растворов элюата.

Для измерения рН в непрерывном потоке раствора и в микрообъемах фракций был сконструирован специальный стеклянный сосуд [4], так как стандартный сосуд электролитического контакта рН-метра оказался для этих целей непригодным. Автоматическую запись осуществляли с помощью установки, состоящей из рН-метра ЛПМ-60М и электронного потенциометра ЭПП-09МЗ, в котором на измерительном мостике проведена подгонка переменных сопротивлений и отградуирована шкала в единицах рН.

Гель-хроматографию проводили по методике [1]. Использовали сефадекс G-15, колонку высотой 1 м. Скорость элюирования поддерживали постоянной и равной 20 мл/час. Элюирующим растворителем служила бидистиллированная вода.

С целью исследования чувствительности выбранного метода построения элюентных диаграмм $pH=f(V_e)$ (где V_e — элюентный объем) изучали геля-хроматографию смеси орто-, пиро- и триполифосфата натрия. Концентрация солей в смеси составляла 10 мг/мл. Данные соли предварительно переводили в соответствующие кислоты путем ионного обмена на катионите «Дауэкс-50».

Записанная элюентная диаграмма представлена на рис. 1а. Оказалось, что количество пиков на элюентной кривой соответствует числу компонентов разделяемой смеси. Это указывает на высокую чувствительность данного метода.

Затем была исследована геля-хроматография более сложного объекта — смеси полифосфорных кислот, полученной дегидратацией термической ортофосфорной кислоты марки «ч. д. а.» при 400°C (продолжительность дегидратации 0,5 часа). Концентрация поликислот в смеси — 20 мг/мл.

В этом случае усложнение состава исходного объекта (рис. 2б, хроматограмма) и процесс разделения поликислот также отразились на характере элюентной диаграммы (рис. 2а). На кривой геля-хроматогра-

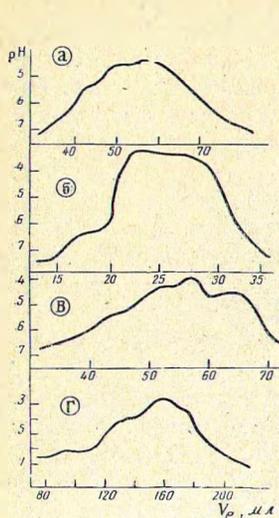


Рис. 1. Элюентные диаграммы: а — смесь орто-, пиро-, триполифосфата натрия; б — г — смесь конденсированных кислот, высота колошкки 0,5; 1; 2 м соответственно.

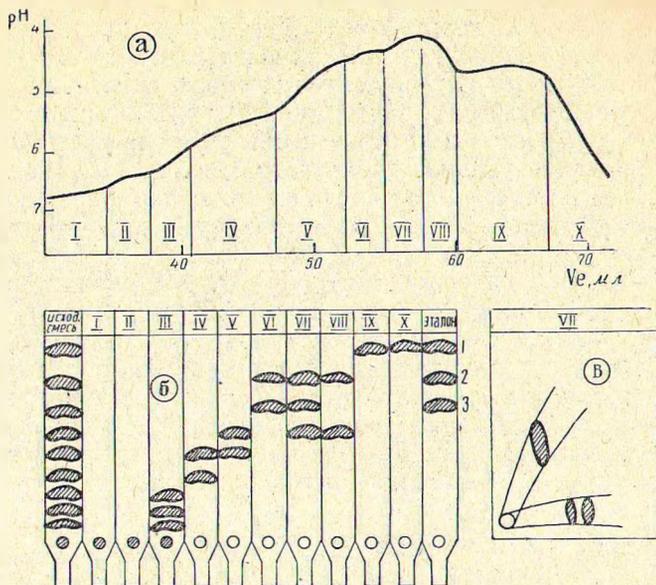


Рис. 2. Гель-хроматография смеси полифосфорных кислот: а — элюентная диаграмма, I—X — фракции I—X соответственно; б — хроматограммы исходных кислот и элюированных фракций (I—X соответственно), 1—орто-, 2—пиро-, 3 — триполифосфат; в — двумерная хроматограмма фракции VII.

фии, записанной автоматически, имеются пики по всей длине кривой, что соответствует процессу разделения на сефадексах, происходящему в области как низко-, так и высокомолекулярных поликислот. Благодаря этому на диаграмме выделены области, соответствующие различным по составу фракциям полифосфорных кислот. Это, в свою очередь, дает возможность точно определить величины элюентных объемов данных фракций, которые затем были исследованы методом бумажной хроматографии, которую проводили по методике [5].

Результаты анализа подтвердили высокую чувствительность подобного метода записи элюентных кривых (рис. 2б, хроматограммы I—X). Показано, что пики, действительно, соответствуют фракциям поликислот, различающихся по своим молекулярным весам, и что в растворах элюата присутствует не более одной, не более двух и не более трех форм фосфатных анионов. На основании этого, исходя только из формы элюентной кривой, можно определить величины элюентных объемов, соответствующих высокомолекулярным фосфатам (рис. 2б, хроматограммы I, II), олигофосфатам (рис. 2б, хроматограммы III—V), триполи-, пиро- и ортофосфатам (рис. 2б, хроматограммы VI—X). Кроме того, по данным хроматографического анализа оказалось, что граница пика на кривой гель-хроматографии возникает с появлением во фракции нового полифосфатного аниона. Но поскольку элюентные объемы фракций, соответствующих пикам диаграммы, сравнительно велики, то во фракциях содержится несколько полифосфатных анионов, и только для низкомолекулярных кислот сохраняется соответствие между пиком элюентной кривой и фракцией, содержащей индивидуальную кислоту. Однако следует отметить, что наряду с низкомолекулярными линейными кислотами распределяются и низкомолекулярные кольцевые кислоты в соответствии с установленными ранее их коэффициентами распределения [3] (рис. 2в, хроматограмма VII).

Процесс гель-хроматографии сложных смесей конденсированных фосфатов зависит от многих факторов: марки сефадекса, высоты колонки, концентрации разделяемой смеси, скорости элюирования и др. При исследовании этих зависимостей и выборе наилучших условий гель-хроматографии очень важно, чтобы влияние указанных параметров нашло отражение на элюентной диаграмме.

В данной работе наглядно показано, например, полное соответствие между увеличением степени разделения поликислот с возрастанием высоты гель-хроматографической колонки до 2 м и степенью разрешения элюентной диаграммы $pH=f(Ve)$. Это отражается в увеличении количества пиков на элюентных кривых (рис. 1, диаграммы б—г).

Однако для решения вопроса о перспективности выбранного метода построения элюентных диаграмм с помощью рН раствора элюированных фракций и повышения чувствительности данного метода необходимо провести исследования процесса диссоциации водных растворов полифосфорных кислот, так как электрохимия конденсированных фосфатов почти не изучена. Автоматическая запись элюентных кривых является вполне надежным и удобным методом непрерывной регистрации гель-хроматографических процессов.

ВЫВОДЫ

1. Для изучения гель-хроматографии конденсированных фосфатов предлагается новый метод построения элюентных диаграмм путем автоматической записи элюентных кривых гель-хроматографии.

2. рН раствора элюированных поликислот, выбранный в качестве функции для построения элюентных диаграмм, чувствителен к распределению фосфатов по их молекулярным весам в процессе гельхроматографии.

3. На основании полученных диаграмм можно определять величины элюентных объемов поликислот, разделяемых на сефадексах.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Печковский, А. С. Шульман, А. Д. Алексеев, Л. Н. Щегров. Неорган. материалы, 5, 2168 (1969).
2. В. В. Печковский, А. С. Шульман, Л. Н. Щегров. Докл. АН БССР, 14, 144 (1970).
3. В. В. Печковский, А. С. Шульман, М. И. Кузьменков, Г. Х. Черчес. Неорган. материалы, 6, 1984 (1970).
4. В. В. Печковский, А. С. Шульман, М. И. Кузьменков, С. В. Плышевский, Г. Х. Черчес. Техническая и экономическая информация. Серия «Методы анализа и контроля производства в хим. пром-сти», НИИТЭХИМ, 1970, вып. 6, стр. 3.
5. E. Karl-Kroupa. *Analyt. Chem.*, 28, 1091 (1956).

Кафедра технологии
неорганических веществ

Поступила в редакцию
9 апреля 1970 года