

УДК 546.33'185:543.544

В. В. ПЕЧКОВСКИЙ, М. И. КУЗЬМЕНКОВ, Г. Х. ЧЕРЧЕС

## ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ПОЛИФОСФАТОВ НАТРИЯ МЕТОДОМ ГЕЛЬ-ХРОМАТОГРАФИИ

Стекловидные полифосфаты натрия, выпускаемые в настоящее время промышленностью под названием «гексаметафосфат натрия», широко применяются в различных отраслях техники. Однако анализ анионного состава указанного продукта показал, что он представляет собой смесь линейных полифосфатов с различной длиной цепи. Логично предположить, что свойства стекловидных полифосфатов с преимущественным содержанием определенной фракции будут иными, чем у гексаметафосфата натрия. Причем не исключено, что технические свойства подобных фракций полифосфатов Na будут более высокими по сравнению со свойствами выпускаемого продукта.

Поэтому возникает вопрос о разработке способов получения и анализа полифосфатов Na с определенной степенью полимеризации ( $n$ ). Эту задачу следует решать либо непосредственным синтезом полифосфатов с требуемым значением  $n$ , либо фракционированием смеси полифосфатов, в состав которой входят анионы со значением  $n$ , лежащим в широком диапазоне. В настоящей работе исследуются некоторые вопросы фракционирования.

Существующие методы анализа анионного состава смеси полифосфатов (хроматография на бумаге, анионообменная хроматография) позволяют исследовать полимеры с длиной цепи, не превышающей 10–14 атомов фосфора.

Гель-хроматография — метод фракционирования по молекулярным весам — оказалась пригодной для разделения и изучения низкомолекулярных фосфатов [1, 2]. Разделение длинноцепочечных полифосфатов рассматривается в работе [3], в которой описана гель-хроматография фосфатов с длиной цепи 10–40 атомов P на сефадексе G-100.

Данная работа посвящена изучению гель-хроматографии полифосфатов сравнительно высокого молекулярного веса как возможного метода анализа их молекулярновесового состава. Кроме того, представляет интерес дальнейшее исследование закономерностей процесса гель-хроматографии неорганических фосфатных полимеров и сравнение их с некоторыми закономерностями, наблюдаемыми в случае гель-хроматографии органических высокомолекулярных соединений.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектами исследования служило растворимое в воде натрийфосфатное стекло с мольным отношением  $R = (Na_2O + H_2O) / P_2O_5 = 1,05$ , состоящее в основном из линейных полифосфатов со средней степенью полимеризации  $\bar{n} = 36$  и содержащее ~ 5 вес. % кольцевых фосфатов в пересчете на  $P_2O_5$  (определено количественной хроматографией на бумаге по методике [4]). Общее содержание  $P_2O_5$  составляет 69,2 вес. %. Стекло получено термической дегидратацией смеси перекристаллизованных и высушенных одно-

двухзамещенных фосфатов Na (молярная доля  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  — 0,96) при  $900^\circ\text{C}$  в течение 4 ч и последующей закалкой образца [5].

Гель-хроматографию проводили на венгерском молселекте типа G-25, молкозернистом, с диаметром зерен 50—100 мк. Высота колонки 80 см, диаметр 1,3 см. Элюент — дистиллированная вода, скорость элюирования 26 мл/ч. Навеска образца составляла 0,5 г в 5 мл воды. Фракции объемом 1—3 мл отбирали в зависимости от концентрации вещества в данной фракции.

Для определения степени полимеризации полифосфатов в полученных фракциях проводили их потенциометрическое титрование при помощи рН-метра типа рН-262 по методике [5, 6]. Титрование проводили  $\sim 0,01$  н. раствором NaOH, не содержащим карбоната, до и после гидролиза выделенных фракций.

Среднюю степень полимеризации рассчитывали по формуле [7]

$$\bar{n} = 2P_{\text{общ}} / P_{\text{к}}$$

где  $P_{\text{к}}$  — количество концевых групп (мк-экв) — определяется по объему раствора NaOH, пошедшему на нейтрализацию слабокислых ионов водорода после подкисления раствора до  $\text{pH} \approx 4$ ;  $P_{\text{общ}}$  — количество сильнокислых ионов водорода, или общее количество фосфора (мг-экв); определяется аналогично  $P_{\text{к}}$  после проведения гидролиза оттитрованного раствора кипячением с концентрированной HCl.

Значение  $P_{\text{общ}}$  определяли химическим анализом фракций на  $\text{P}_2\text{O}_5$  после гидролиза [8].

#### РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Зависимость количества  $\text{P}_2\text{O}_5$  ( $P_{\text{общ}}$ ) во фракциях от объема выхода можно представить в виде кривой элюирования данного образца (рис. 1). Всего в элюате найдено 94,5%  $\text{P}_2\text{O}_5$  от исходного количества, что указывает на удовлетворительное проведение элюирования.

Значения  $n$  полифосфатов во фракциях представлены в таблице.

При повторном пропускании вещества через колонку элюентные объемы ( $V_e$ ) фракций, содержащих полифосфаты с определенным молекулярным весом, хорошо воспроизводятся. Это дает возможность описать поведе-

Результаты фракционирования натрийфосфатного стекла

№ фракции	$V_e$ , мл	$P_{\text{к}}$ , мг-экв	$P_{\text{общ}}$ , мг-экв	$n = \frac{2P_{\text{общ}}}{P_{\text{к}}}$	$\lg n$	$x = \frac{P_{\text{к}}}{\sum P_{\text{к}}}$	$nx$	$X$
1*	31	—	0,066	—	—	—	—	—
2	34	0,0080	0,356	89,0	1,95	0,034	3,03	0,983
3	37	0,0136	0,557	81,9	1,91	0,058	4,75	0,937
4	40	0,0201	0,666	66,3	1,82	0,086	5,70	0,865
5	43	0,0200	0,465	46,5	1,67	0,085	3,95	0,780
6	45	0,0297	0,545	36,7	1,56	0,127	4,66	0,674
7	47	0,0191	0,286	30,2	1,48	0,082	2,48	0,569
8	48	0,0220	0,290	26,4	1,42	0,094	2,48	0,481
9	49	0,0239	0,300	25,1	1,40	0,102	2,56	0,383
10	50	0,0232	0,241	20,8	1,32	0,099	2,06	0,283
11	51	0,0216	0,198	18,3	1,26	0,092	1,68	0,187
12	52	0,0126	0,0993	15,8	1,20	0,054	0,85	0,114
13	53	0,0204	0,187	14	1,15	0,087	1,22	0,044
14	55	—	0,195	—	—	—	—	—
15	58	—	0,090	—	—	—	—	—
16*	61	—	0,040	—	—	—	—	—
Всего		0,2342	4,581			1,000	35,4	

\* Количество образца недостаточно для анализа.

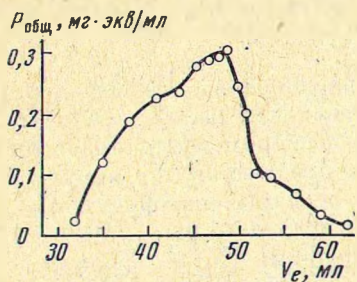


Рис. 1. Кривая элюирования натрийфосфатного стекла на молселекте G-25

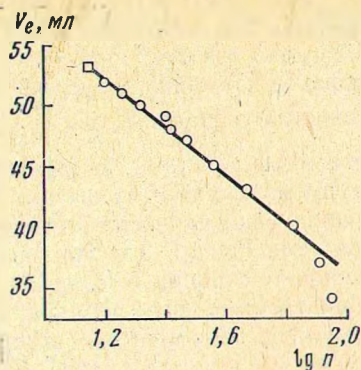


Рис. 2. Зависимость элюентного объема от степени полимеризации

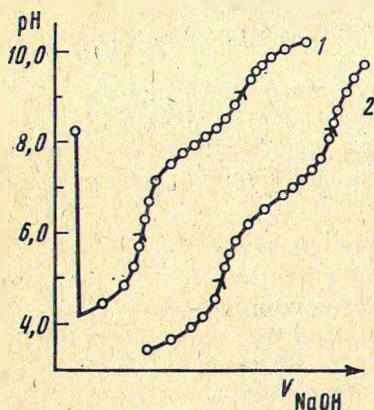


Рис. 3. Кривые титрования фракции 10  
1 — до гидролиза, 2 — после гидролиза

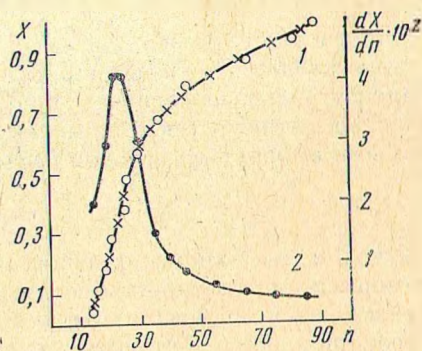


Рис. 4. Кривые числового распределения  
1 — интегральная, 2 — дифференциальная; крестиком обозначены точки, выбранные для графического дифференцирования

ние вещества на колонке с гелем при помощи параметров, связанных с объемом выхода. В литературе приводится ряд уравнений, выражающих зависимость объема выхода от молекулярного веса [9]. При исследовании гель-хроматографии образца фосфатного полимера обнаружено, что связь между элюентным объемом и степенью полимеризации можно представить в виде линейной зависимости  $V_e = k \lg n$  (рис. 2).

На рис. 3 приведены кривые титрования фракции 10. Аналогичного вида кривые получены для фракций 2–13. Кривые титрования фракций 14, 15 имеют один скачок, что указывает на присутствие в них в основном кольцевых фосфатов. Это было подтверждено двумерной хроматографией на бумаге. Фракция 13 содержит смесь линейных и кольцевых фосфатов, поэтому значение  $n$ , рассчитанное описанным способом, завышено. Действительное значение  $n$  линейных фосфатов данной фракции можно определить либо количественной хроматографией на бумаге, либо экстраполяцией прямой  $V_e = k \lg n$  к этой фракции. (В таблице представлено значение  $n$  фракции 13, найденное вторым способом.)

Количество кольцевых фосфатов в элюате соответствует количеству их в исходном образце.

Приведенные результаты показывают, что исследуемый образец натрийфосфатного стекла неоднородный и что в процессе гель-хроматографии происходит его фракционирование по молекулярным весам в соответствии с гель-хроматографическим принципом разделения.

Критерием правильности результатов проведенного фракционирования может служить тот факт, что сумма произведений степени полимеризации полифосфатов данной фракции на ее мольную долю равна средней степени полимеризации образца, т. е.  $\bar{n} = \sum_i n_i x_i$  (таблица).

Полученные фракции, по-видимому, неоднородны относительно распределения по молекулярным весам. Перекрывание распределений во фракциях практически неизбежно при любом экспериментальном методе фракционирования. Расчет интегрального распределения по методу Шульца [10] в какой-то степени позволяет учесть перекрывание фракций.

Для построения интегральной кривой числового распределения вычисляли кумулятивную мольную долю  $i$ -й фракции ( $X_i$ ) по формуле

$$X_i = \frac{x_i}{2} + \sum_{j=1}^{i-1} x_j$$

Графическим дифференцированием интегральной кривой получена дифференциальная кривая числового распределения, выражающая зависимость  $dX/dn$  от  $n$ .

Данные для построения кривых распределения представлены в таблице.

Интегральная и дифференциальная кривые, изображенные на рис. 4, отражают числовое распределение линейных полифосфатов исследуемого натрийфосфатного стекла по молекулярным весам с приближениями, допускаемыми выбранным методом расчета.

#### ВЫВОДЫ

Методом гель-хроматографии можно фракционировать фосфатные полимеры по молекулярным весам, причем разделение на молселекте G-25 происходит таким образом, что в области  $n = 15-80$  элюэнтный объем прямо пропорционален логарифму степени полимеризации.

Применение метода гель-хроматографии и потенциометрического титрования для выделения и анализа фракций позволяет установить молекулярно-весовой состав линейных фосфатных полимеров.

#### Литература

1. В. В. Печковский, А. С. Шульман, М. И. Кузьменков, Г. Х. Черчес. Ж. неорган. материалы, 6, 1984 (1970).
2. В. В. Печковский, А. С. Шульман, М. И. Кузьменков, Г. Х. Черчес, С. В. Плышевский. Изв. высш. учебн. завед., Химия и хим. технология, 14, 538 (1971).
3. S. Felter, G. Dirheimer, J. P. Ebel. J. Chromatogr., 35, 207 (1968).
4. T. Rössel, H. Kiesslich. Z. Analyt. Chem., 255, 391 (1967).
5. R. Kiyoura, M. Amagasa, M. Kuwahara, M. Takahashi, G. Uwaniishi. Bull. Tokyo Inst. Technology, 84, 31 (1968).
6. J. R. Van Wazer, E. J. Griffith, J. F. McCullough. Analyt. Chem., 26, 1755 (1954).
7. Ван Везер. Фосфор и его соединения. Изд. иностр. лит., М., 1962, стр. 348.
8. Методы анализа при контроле производства фосфора и фосфорной кислоты (методическое руководство под ред. И. Б. Мойжес, В. А. Ершова), Ленингиброхим, 1968, стр. 12.
9. Г. Детерман. Гель-хроматография, «Мир», М., 1970, стр. 162.
10. Фракционирование полимеров (под ред. М. Кантова), «Мир», М., 1971, стр. 342.

Белорусский технологический институт  
им. С. М. Кирова

Поступила  
8 июля 1971 г.