

Необходимость определения низких концентраций **кремния, фосфора, бора, германия и мышьяка** в технологических и биологических объектах – важная задача. Для мышьяка, германия, бора существует много методик, позволяющих определять эти элементы при низких содержаниях в виде различных форм. Ситуация с кремнием и фосфором иная - эти элементы определяют в виде молибденовых гетерополикислот спектрофотометрическими, экстракционно-фотометрическими или электрохимическими методами. Однако вследствие близости физико-химических свойств и условий образования гетерополикислот такие варианты определения довольно сложны и трудоёмки. Не существует методики по определению этих 5 элементов при совместном присутствии.

Наиболее подходящий метод определения этих элементов при совместном присутствии в виде молибденовых (вольфрамовых) ГПК - ион-парная ВЭЖХ с обращёнными фазами. Спектрофотометрическое детектирование: для молибденовых ГПК $\lambda=310$ нм, для вольфрамовых $\lambda=270$ нм

Ранее мы исследовали хроматографическое удерживание молибденовых ГПК кремния, фосфора и германия [1-3]. Однако, в связи с тем, что бор не образует молибденовых гетерополикислот, а молибдокремниевая и молибдогерманиевые кислоты практически не разделяются, было решено перейти к вольфрамовым гетерополикислотам.

Мы исследовали влияние веществ, оказывающих влияние на ионную силу и ионпарообразующего реагента, на хроматографическое поведение молибденовых (**МКК, МГК и**

МФК) и вольфрамовых (**ВКК, ВГК и ВФК**) гетерополикислот кремния, фосфора и германия на колонке **Mightysil RP-18**. Использовали элюенты, содержащие:

Таблица 1. Состав элюентов, использованных для хроматографического определения ГПК фосфора и кремния (скорость подачи элюента 1 мл/мин)

№	Компонент	Концентрация
1	AcN	50÷70%
2	воды	40÷20%
3	ТБАБ	0,1÷0,8 ммоль/л
4	HCl*	0.036 M
5	ацетатный буфер**	0,01 M, pH=3.9
6	KNO ₃	(0÷0,1248 M)
7	NaClO ₄	0 ÷0,1248 M
8	Na ₂ SO ₄	(0÷0,028) M

*-для вольфрамовых.

** - Для молибденовых ГПК использовали ();

Результаты обрабатывали с помощью программы “Экохром” (операционная система MS-DOS).

Оптимизированы **условия хроматографического определения ВКК и ВФК**. Изучено влияние солей, регулирующих ионную силу элюента - Na₂SO₄, KNO₃ и NaClO₄ при различных концентрациях ион-парного реагента на хроматографическое поведение форм, **синтезированных** препаративно. Установлено, что влияние концентрации солей на времена удерживания для ВКК и ВФК при различных концентрациях ТБАБ имеют следующий вид:

Для NaClO_4 : $t_{\text{уд}} = -a \cdot \ln(C_{\text{NaClO}_4}) + b$; $C_{\text{ТБАБ}} = 0.1 \div 0.8$ мМ;
 $C_{\text{NaClO}_4} = 0 \div 0,1248$ М;

Для Na_2SO_4 : $t_{\text{уд}} = -a \cdot (C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}) + b$; $C_{\text{ТБАБ}} = 0.1 \div 0.8$ мМ;
 $C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 0 \div 0,028$ М

Для KNO_3 : $t_{\text{уд}} = -a \cdot (C_{\text{KNO}_3} + b)$; $C_{\text{ТБАБ}} = 0.1 \div 0.8$ мМ; $C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 0 \div 0,1248$ М

Установлено, что наибольшее влияние на удерживание ГПК в данной системе оказывает NaClO_4 , что, по-видимому, связано с низкой гидратируемостью перхлорат-иона.

Оптимальные условия разделения синтезированных форм ВФК и ВКК:

- 1) **AcN** **60%**
- 2) **воды** **40%**
- 3) **ТБАБ** **0,4 ммоль/л.**
- 4) **НСІ** **0.036 М.**
- 5) **NaClO₄** **0,02 М**

В дальнейшем планируется разработка методики определения кремния, фосфора, мышьяка, германия, бора в виде вольфрамовых ГПК при совместном присутствии в режиме ион-парной ОФ ВЭЖХ.

Список используемых обозначений

- ГПК** – гетерополикислоты;
- МКК** – молибдокремниевая кислота;
- МФК** - молибдофосфорная кислота ;
- МГК** – молибдогерманиевая кислота ;
- ВКК** – вольфрамокремниевая кислота;
- ВФК** – вольфрамофосфорная кислота.

Опубликованные работы по теме:

1. Тихомирова Т.И., Крохин О.В., Дубовик Д.Б., Иванов А.В., Шпигун О.А. Хроматографическое определение кремния и фосфора в виде молибденовых гетерополикислот с предварительным концентрированием. // Журн. аналит. химии. 2002. Т.57. №1. С.24-29.
2. Дубовик Д.Б., Иванов А.В., Нестеренко П.Н., Шпигун О.А. Закономерности удерживания молибденовых гетерополикислот фосфора и кремния в ион-парной ОФ ВЭЖХ. // Вестн. Моск. ун-та. Серия 2. Химия. 2002. Т.43. №1. С. 31-34.
3. Крохин О.В., Дубовик Д.Б., Иванов А.В., Шпигун О.А. Определение кремния и фосфора в виде молибденовых гетерополикислот методом ион-парной ОФ ВЭЖХ. // Вестн. Моск. ун-та. Серия 2. Химия. 2002. Т.43. №1. С. 34-37.

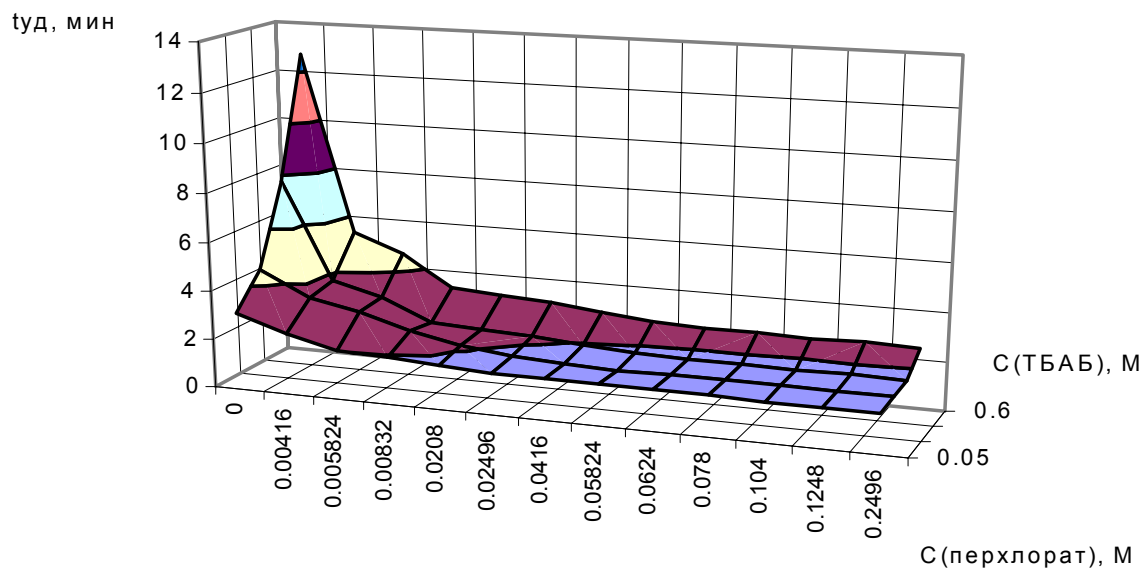
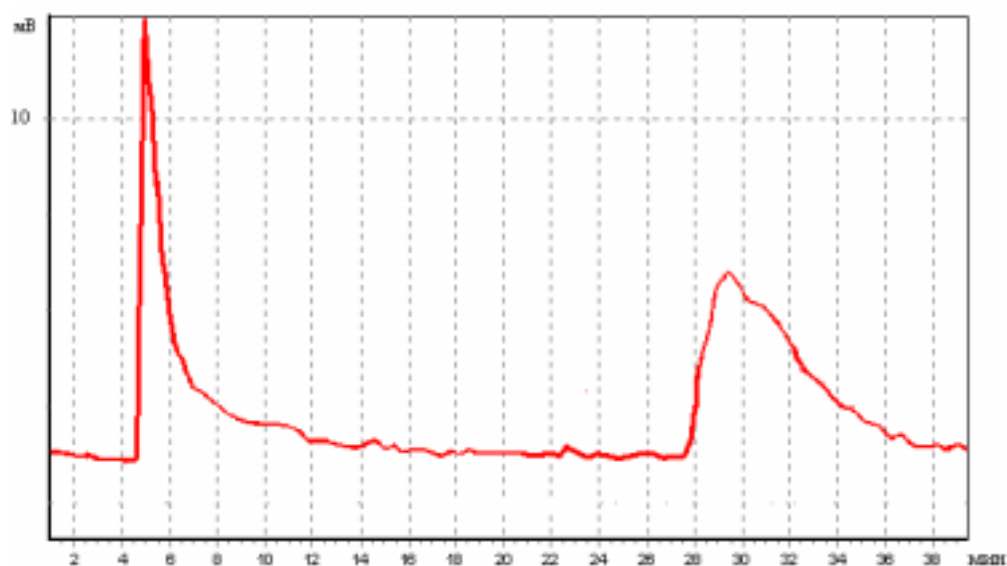
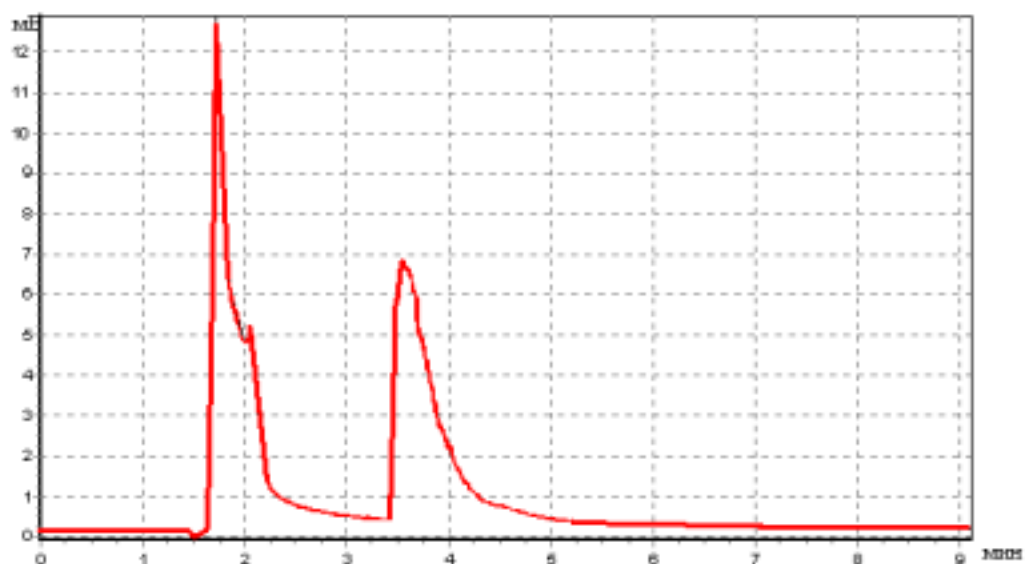


Рис.5 Зависимость времени удерживания синтезированной ВКК от концентрации перхлората натрия в элюенте. $C_{\text{ВКК}}=2 \cdot 10^{-3}$ М, элюент: 60 % АсN воды 40%, $C_{\text{HCl}}=0,036$ М, рН=2.8, детектирование $\lambda=270$ нм).



а



б

Рис.9. Хроматограмма ВКК и ВФК (элюент: 60% AcN, 40%, $C_{HCl}=0,036$ M, $pH=2.8$, $C_{ТБАБ}=0,25$ mM; $C_{ВКК}=2 \cdot 10^{-3}$ M, $C_{ВФК}=2 \cdot 10^{-3}$ M, детектирование $\lambda=270$ нм); а- $C_{Na_2SO_4}=0,0033$ M б- $C_{NaClO_4}=0,0033$ M.