

Kondenzált foszfátok kvalitatív és kvantitatív vizsgálata

L. HÁGONY PIROSKA ÉS JÁKY MIKLÓS
Növényolaj és Háztartásvegyipari Kutató Intézet, Budapest

Érkezett: 1962. március 29.

A szintetikus mosóporokban a különböző foszfátok jelenléte a mosóhatás szempontjából nem közömbös. Attól függően, hogy milyen kondenzált foszfátokat alkalmazunk a mosóporok %-os összetételében, a mosóhatást lényegesen növeljük. Gyártástechnológiai, valamint a mosószerekben kifejtett mosóhatásuk megkívánja pontos kvalitatív és kvantitatív vizsgálatukat.

Jelen vizsgálataink az összes foszfáttartalom kolorimetriás meghatározására, valamint a kondenzált foszfátok papír kromatográfiás elválasztására és kvantitatív megoszlására vonatkoznak a szintetikus mosószerekben.

Kvantitatív meghatározásukhoz a kondenzált foszfátokat feltétlenül ortó foszfáttá kell alakítani. Ismeretes, hogy valamennyi kondenzált foszfát salétromsavval hosszabb ideig főzve ortó foszfáttá alakul (1). *E. Tyhlo* (2) a kondenzált foszfátokat ortó foszfáttá $n/10$ NH_4OH -dal és HClO_4 -val 3 óra alatt alakította át, *E. Heinerth* a foszfátok teljes hidrolizését (50–100 μg P_2O_5 -nek megfelelő mennyiséget) a szerves anyagok egyidejű elroncsolása mellett 10 perc alatt 3 ml perklórsavval végezte (3). Kísérleteinkben Heinerth módszerét vettük alapul a következő módosításban: A nagy perklórsav koncentrációt 3 ml-ről 1 ml-re csökkentettük, mivel kísérleteink szerint a hígított perklórsav a következő előnyöket jelentette:

1. A kondenzált foszfátok vizes oldatban 100 °C-on kisebb perklórsav koncentráció mellett is teljes mértékben ortó foszfátokká hidrolizálnak.

2. Az oldatban levő egyéb szerves anyagok jelenléte a kolorimetriás meghatározásnál nem zavaró, tehát elroncsolásuk nem szükséges.

3. Úgy találtuk, hogy a 3 ml perklórsav a kolorimetriás meghatározást a foszformolibdenát kicsapódása miatt zavarta, ugyanakkor 1 ml perklórsav esetében ezt nem tapasztaltuk.

Az ortó foszfátok kvantitatív meghatározását foszformolibdenát komplexében kolorimetriásan 3-féle képpen végezhetjük. 1. A foszfátot kicsapjuk magnéziumammoniumfoszfát alakjában (4). 2. A foszformolibdenát komplexet alkoholos (propanol, butanol stb.) fázisba visszük át és az alkoholos fázisban SnCl_2 -al redukálunk (5). 3. A foszformolibden komplexet vizes közegben alakítjuk ki. Redukcióra különböző anyagokat használhatunk fel (Aszkorbinsav SnCl_2 , methol, nátriumhidroszulfid, 1-amino-2-naphthol-szulfonsav). Az első módszert annak ellenére, hogy a zavaró anyagok hatása kiküszöbölődik, hosszadalmassága miatt nem nagyon használják, a második módszer igen érzékeny, viszont rendkívül hosszadalmas és így rutin vizsgálatokhoz nem célszerű. A vizes közegben történő foszformeghatározás gyors és elég nagy érzékenységgű. Módszerünkben a *Fiske Subbarow* (6) által leközölt módszert *Lohmann K.* (7) módosításában használtuk, azaz erősen savanyú közegben hozzuk létre a foszfor molibden komplexet, redukáló anyagnak 1-amino-2-naphthol-szulfonsavat és nátriumhidroszulfidot használunk.

A kondenzált foszfátok megbízhatóbb elválasztása a papírkromatografia módszerével történhet. A foszfátokat szétválasztó elegyként savanyú és lúgos oldószert használhatunk, (2, 8), *Karl Kroupa E.* vizsgálata értelmében (9) a lúgos futtató elegy a magas polimerizáltságú foszfátokat nem választja el élesen. A savanyú futtató elegyet jobbnak találta szétválasztás szempontjából, ugyanakkor a hőmérséklettől függően hidrolizist tapasztal a tripoli és ennél

magasabb polimerizáltságú foszfátoknál. A hidrolízis foka tripoli-foszfátra vizsgálva 50 C°-on 6%, 20 C°-on 2% 10 óras futtatás után. *E. Heinerth* a hidrolízis teljes kiküszöbölése végett +5 C°-on savanyú futtató elegyben végzi a foszfátok elválasztását (3). Kísérleteinkben *Heinerth* módszere alapján végeztük a kondenzált foszfátok p. c. elválasztását.

Vizsgálati módszerek

a) Összes foszfor meghatározása mosóporokban használatos kondenzált foszfát keverékekből.

Kémszerek: 1. 2,5% Amm. molibdenát (p. a.) 3*n* H₂SO₄-ben (p. a.) oldva.

2. 0,5 g Eikonogént (p. a.) (1-amino-2-naphtol-szulfonsav) és 30,2 Nátriumbiszulfidot (p. a.) dörzscsészében eldörzszölünk 200 ml d. vizet és annyi nátriumszulfidot (p. a.) adunk hozzá, hogy az oldat átlátszóvá váljék.

3. 70%-os perklórsav (p. a.).

A mosóporok 10%-os vízes oldatából 1 ml-t d. vízzel 10 ml-re feltöltünk. Ebből 0,05, 0,1, 0,2 ml-t kémsövegekbe mérünk (0,5, 1, 2 mg-nak felel meg) 1 ml 70%-os perklórsavat + 2 ml d. vizet adunk hozzá és 10 percig forraljuk. A kémsöveket lehűtjük és 2,5 ml 2,5%-os amm. molibdenátot adunk hozzá, d. vízzel 9,6 ml-re kiegészítjük és 0,4 ml eikonogén oldattal 10 ml-re feltöltjük. Összerázás után 10 percig 37 C°-on tartjuk, majd lehűtjük. A szín meghatározását 600 – 1200 m μ -nál vörös színűsűrőn d. vízzel szemben visomát fotométerrel végeztük. A redukált foszfor oldat kolorimetriás meghatározása a redukiótól 1 órá belül meghatározandó. Model vizsgálatsorozattal megállapítottuk, hogy szilikátok jelenléte nem zavar, mert ezek a perklórsavas kezeléskor oldhatatlan csapadék alakjában kiválnak.

b) Kondenzált foszfát keverékek papírkromatografiás vizsgálata.

Kellékek: *Whatman* No. 1,30 cm hosszú és 6 cm széles 5,8 cm magasságban lábas kromatogramának kiképzett papírcsík. Kromatografiás oldószer rendszer: 80 ml 96%-os etanol, 20 ml víz, 5 g triklórecetsav és 0,3 ml ammónia (22%-os). Az irodalom szerinti (2, 3, 9) lúgos futtató szer alkalmazása esetében a tripoli- és hexameta foszfátoknál erős hidrolízist tapasztaltunk, ezért további munkálatainknál mellőztük a lúgos futtató oldószert. Előhívó oldat 4 gramm. molibdát, 5 g ammonitrát 100 ml d. vízben oldva és 10 ml conc. HNO₃ adva hozzá. Redukáló oldószer: 150 g nátriumpiroszulfid, 5 g nátriumszulfid és 1 g methol 500 ml vízben oldva, utána szűrve.

Kromatografiás technika: A kromatografáláshoz a fentiek szerint méretezett papír startpontjára mikropipettából (3 cm-re az alaptól) 100 – 150 μ g P₂O₅-re számított foszfátok vízes oldatát cseppentjük. (Célszerű a mennyiséget 0,01, 0,02 ml térfogatban felvinni.) Felcseppentés után a papírt szárítás nélkül kromatografáljuk és a kifejlesztését 5 C° \pm 0,5 C°-on 16 óra alatt végezzük. A kifejlesztett kromatogramot szárítjuk és a 6 cm széles papírt 3 cm szélességnél ketté vágjuk. Az egyik papírt a molibdenátos oldaton áthúzzuk, fotoszárító lapon megszáritjuk, majd a redukáló folyadékba mártjuk. Az elő nem hívott paralell papírt az előhívotthoz fektetjük és megjelöljük a külön választott egyedi foszfát zónákat.

c) Papírkromatográfiás módszerrel különválasztott kondenzált foszfátok kvantitatív meghatározása

A kromatografiás elválasztás után megjelölt egyedi foszfátokat tartalmazó papírcsíkokat külön vágjuk és kémcsőbe tesszük. 3 ml d. vizet és 1 ml 70%-os perklórsavat adunk hozzá és a polifoszfátokat 10 perces forralással ortofoszfáttá hidrolizáljuk. Forralás után lehűtjük, 3,8 ml 2,5%-os amm. molibdenátot adunk hozzá és d. vízzel 14,4 ml-re, majd 0,6 ml redukáló oldattal 15 ml-re feltöltjük. Az oldatot 10 percig 37 C°-on tarjuk és 1G2 üvegszűrőn megsűrjük. A színmeghatározást visomát fotoelektromos kolorimeteren vörös színszűrő alkalmazásával végeztük és az extinkciós értékeket a 15 ml-ben felvett KH_2PO_4 kalibrációs görbére vonatkoztattuk.

Az 1. táblázatban 200 μg modell foszfátban levő P_2O_5 -ben kifejezett foszfortartalmat ismertetjük.

1. táblázat

Modell foszfátok összes foszfortartalmának meghatározása.
200 μg modellben levő foszfor P_2O_5 -ben kifejezve

	Elm. P_2O_5 μg	Kísérleti P_2O_5 μg	Az egyes vizsgálatok kísérleti hiba %-a
$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	37,8	37,6*	0,4
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	107,0	107,7*	0,08
$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	116,0	115,5*	0,10
$\text{Na}_6(\text{PO}_3)_6$	147,0	142,25*	0,19

* 25 vizsgálat átlaga

Ismert összetételű modell foszfát keverék összes foszfor tartalmának meghatározását a 2. táblázatban foglaltuk össze.

2. táblázat

Modell foszfát keverékből összes P_2O_5 tartalom meghatározása
200 μg modell keverékben levő foszfor P_2O_5 -ben kifejezve.

Keverék elm. P_2O_5 μg	Kísérleti P_2O_5 μg	Az egyes vizsgálatok hiba %-a
1. 125,0	124,33*	0,05
2. 226,0	214,0*	0,21
3. 113,0	111,8*	0,14
4. 170,0	172,1*	0,16
5. 85,0	85,16*	0,10

* 6 vizsgálat átlaga.

A továbbiakban vizsgálat tárgyává tettük, hogy az egyes modell foszfátokból a felcseppentett foszfát mennyiség milyen hiba % mellett határozható meg.

A papírra cseppentett és abból meghatározott modell foszfátok kvantitatív értékeit a 3. táblázat közli:

Papírra cseppentett modell foszfátok kvantitatív foszfor meghatározása.
200 μg modell foszfátban levő foszfor P_2O_5 -ben kifejezve.

	Elm. P_2O_5 μg	Kísérleti P_2O_5 μg	Az egyes vizsgálatok mérési hiba %-a
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	107,0	104,0*	0,72
$\text{Na}_5\text{P}_2\text{O}_{10}$	116,0	113,2*	0,76
$\text{Na}_6(\text{PO}_3)_6$	147,0	144,2*	0,19

* 7 vizsgálat átlaga.

Az 1. ábrán a hazai iparban jelenleg használatos modell foszfátok kromatografiás analízise látható.

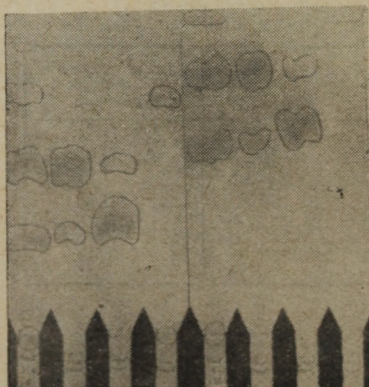
A futtatást $+5 - +20$ C°-on végeztük. Az ábra jelölése: 1,6 orto, 2,7 piro, 3,8 tripoli, 4,9 hexametafoszfát, 5,10 keverék.

A kromatogram szerint a tripoli foszfát szennyezése minimális, ellenben a hexameta foszfát orto, piro és tripolifoszfát szennyezettséget mutat. A hőmérséklet emelése a hexameta foszfátnál hidrolízist idéz elő, amely az ábrán a folt csökkenéséből, illetőleg a hidrolizátum foltok megjelenéséből is kiténik.

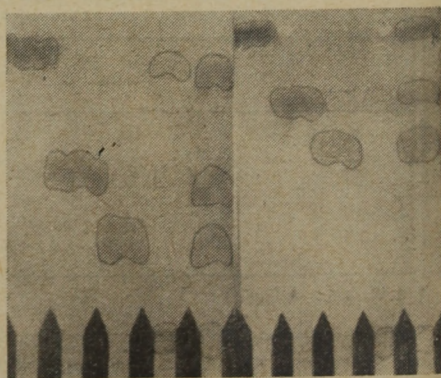
Vizsgálat tárgyává tettük néhány külföldi foszfát készítmény p. c. analízisét, ezen modell foszfátok kromatografiás elválasztása a 2. ábrán látható. $+5$ és $+20$ C°-on.

Az ábra jelölése: 1,5 keverék, 2,6 pirofoszfát, 3,7 tripolifoszfát, 4,8 hexametafoszfát. A piro és tripolifoszfát nagyobb fokú szennyezést mutat mint a hazai iparban használatos modell foszfátok. A hexametafoszfát valószínűleg a több éves tárolás következtében nagymértékben ortó foszfáttá alakult át.

Az iparban használatos modell foszfátoknak kromatografiás futtatás után meghatároztuk a %-os összetételét. Ugyanezt a vizsgálatot elvégeztük az



1. ábra



2. ábra

anyagokon, de előzőleg ezeket vizes oldatban saját pH mellett 48 óráig állni hagytuk. Az összes p. c. kifejesztéseket +5 és +20 C°-on végeztük. A kapott eredményeket a 4. táblázatban tüntettük fel.

4. táblázat

Hazai modell foszfátok p. c. analízissel meghatározott tisztasági foka

Kromatografálás savanyú oldószerben	+ 20 C°-on	+ 5 C°-on
a) Oldás után azonnal futtatva		
piro	99%*	99%*
tripoli	95%*	95%*
hexameta	65%*	84%*
b) 48 órás állás után futtatva		
piro	99%*	99%*
tripoli	95%*	96%*
hexameta	65%*	84%*

* 10 vizsgálat átlaga.

A táblázatból kitűnik, hogy a piro és tripolifoszfát +5 és +20 C°-on vizsgálva hidrolízist nem szenved. A hexameta foszfát +5 és +20 C°-on vizsgálva eltérő értékeket adott. +20 C°-on 65%, +5 C°-on 84%.

48 órás állás után a modell foszfátok saját pH értékükön szobahőn tartva hidrolízist nem szenvednek.

Az 5. táblázat ismert összetételű modell foszfát keverékek %-os összetételét tünteti fel kromatografiás elválasztás és meghatározás alapján.

5. táblázat

Más eredetű modell foszfát keverék papír kromatografiás elválasztása és kvantitatív meghatározás a +5 C°-on

Megnevezés	Elméleti értékek		Kísérleti értékek		
	P ₂ O ₅ %	Alk.P. %	P ₂ O ₅ %	Alk. P.%	%-os különbségek bemért/analizált között
Ortó	11,6	31,7	20,0	44,0	+ 12,1
Piro	22,2	21,2	28,0	21,6	+ 0,4
Tripoli	28,4	25,4	26,0	18,5	- 6,0
Hexameta	37,4	25,0	26,0	15,5	- 6,0

Az eredmények 3 párhuzamos vizsgálat átlag értékéből adódtak. A táblázat értékeiből kitűnik, hogy a kromatografiával megállapított orto foszfátérték a bemért értékeknél magasabb, ugyanakkor a hexameta és tripolifoszfáté alacsonyabb.* Az értékek ilyen fokú eltérése érthető, ha tekintetbe vesszük a 2.

* Az eltérések az elméleti és talált értékek között nem a módszer hibájából, hanem a foszfát keverék szennyezettségéből, valamint a hexametafoszfát hidrolíziséből származnak



3. ábra

ábra kromatogramjait; eszerint a kondenzált foszfátokból — különösen a hexametafoszfátból alacsonyabb foszfátok is képződhetnek (főleg orto foszfát).

6. táblázat

Külföldi mosóporok kondenzált foszfátjainak %-os megoszlása összes foszfátra számítva, valamint az összes P_2O_5 -% a mosóporra számítva

Mosópor elnevezés	Összes P_2O_5 % mosóporra számítva	Az egyes foszfát		
		komponensek	5 C°	20 C°
Sunil	20%	orto piro tripoli	6,2 55,0 39,0	12,5 55,0 33,0
Suwa	18%	orto piro	7,0 92,0	15,0 85,0
Persil (Henkel)	15%	piro tripoli	12,5 87,5	12,5 87,5
Alba Super	9%	orto piro tripoli	14,5 53,5 32,0	21,0 57,5 21,0
Rei	4,6%	orto piro hexameta	50,0 35,0 15,0	60,0 28,0 12,0

A 3. ábra a külföldi mosópor minták foszfátjainak kromatografiás vizsgálatait tünteti fel +5 és +20 C°-on.

Az ábrázolt kromatogram alapján értékeltük ki minőségileg és mennyiségileg az egyes foszfát komponenseket, ezek eredményeit a 6. táblázat tünteti fel.

A táblázatból kitűnik, hogy az 5 C° és 20 C°-on történt kromatografiás vizsgálatok a polifoszfátok bomlása következtében más %-os összetételűek. A modell kísérletekhez viszonyítva a mosóporokban a p. c. vizsgálatoknál nagyobb fokú hidrolízist tapasztaltunk 20 C°-on tripoli és hexametafoszfát esetében. E kísérletek Heinerth megállapítását igazolják és az 5 C°-on való futtatást indokoltá teszik.

E helyről köszönetet mondunk Pálos Lilla és Széplaky Miklós munkatársainknak a nagyszámú vizsgálat elvégzéséért valamint az értékes szakmai segítségért.

IRODALOM

- (1) Erdey L.: A kémiai analízis súlyszerinti módszerei III. 164. Akadémiai kiadó (1960).
- Jáky M., Börcs I. és Pálos L. ÉVIKE 6, 196, 1960.
- (2) Thylo E., Gunze H. S: Bdeutsche Akad. Wiss. Berlin math. naturwiss. kl. N 5, 1955.
- (3) Heinerth E.: Z. Anal Chem. 166, 37, 1958.
- (4) Nelson S. Ging: Anal. Chem 28, 1330, 1956.
- (5) Berenblum J., Chaim E.: Biochem J. 32, 286, 1938.
- Martin J. B., Doty D. M.: Anal Chem 27, 965, 1949.
- King E. J.: Biochem J. 26, 292, 1932.
- (6) Fiske, C. H. Subbarow. Y: J. Biolchem. 66, 275, 1925.
- (7) Lohmann, K. Jendrassik L.: Biochem Z. 178, 419, 1926.
- (8) Reindel F., Hoppe W.: Naturwiss. 40, 245, 1953.
- (9) Karl Kroupa, E.: Anal Chem. 28, 1091, 1956.

КАЧЕСТВЕННОЕ И КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФОСФАТНЫХ СОЛЕЙ

П. Л. Хагонь и М. Яки

Авторы установили, что коллометрическим методом взятым из литературы можно определить содержание фосфора с ошибкой $\pm 1\%$ в модельных и смешанных фосфатных солях находящихся в стиральных порошках.

Преобразование конденсированных фосфатных солей в ортофосфат упростили и сократили применением гидролиза с хлорной кислотой.

Во время исследований согласно Э. Хейнертом установили, что для бумажной хроматографии конденсированных и других фосфорных солей наиболее пригодная кислая среда при +5°C; в таких условиях отдельные компоненты можно количественно также определить.

Модельные фосфатные соли в течении 48 часов при собственном значении pH не претерпевают гидролиза.

При количественном определении разделенных конденсированных фосфатных солей фосфорномolibденовое комплексное соединение образовали на бумаге после гидролиза фосфатных солей хлорной кислотой а после этого удаляли бумагу свободную от фосфатов. Потери фосфора засчет адсорпции не установили. Указанным методом определили качественное и количественное содержание фосфатов в смесях фосфатов и в стиральных порошках.

QUALITATIVE UND QUANTITATIVE PRÜFUNG KONDENSIRTER PHOSPHATE

P. Hágony L. und M. Jáky

Verfasser stellten fest, dass die der Literatur entnommene kolorimetrische Phosphorbestimmung auf die in Waschpulvern vorkommenden Modell- und Mischphosphate mit einem 1%-igen Fehler anwendbar ist.

Die Überführung der kondensierten Phosphate in Orthophosphat wurde vermittels einer perchlorsauren Hydrolyse vereinfacht und zeitlich abgekürzt.

Im Laufe ihrer Untersuchungen stellten sie im Einklang mit Heinerth fest, dass zur papierchromatographischen Entwicklung der kondensierten und anderen Phosphate in saurer Lösung +5 C° am günstigsten ist; in diesem Falle sind die Komponenten auch quantitativ gut auswertbar.

Modellphosphate erleiden während 48 stündigem Stehen – auf ihrem eigenen pH gehalten – keine Hydrolyse.

Bei der quantitativen Bestimmung der qualitativ getrennten kondensierten Phosphate bildeten sie den Phosphormolybdän-Komplex durch perchlorsaure Abhydrolysierung der Phosphate in Anwesenheit des verwendeten Papiers und entfernten hernach das phosphatfreie Papier. Durch Adsorption bewirkter Phosphorsäureverlust trat nach ihren Erfahrungen nicht ein.

Mit Hilfe der beschriebenen Methode untersuchten sie den Phosphatgehalt von Phosphatgemischen und fertigen Waschpulvern in qualitativer und quantitativer Hinsicht.

QUALITATIVE AND QUANTITATIVE INVESTIGATION OF CONDENSED PHOSPHATES

P. L. Hágony and M. Jáky

In the present investigations the authors proved that the colorimetric method of phosphorus determination available in literature can be applied to the analysis of the model and mixed phosphates present in detergents with an error of 1%.

The conversion of condensed phosphates into orthophosphate by hydrolysis with perchloric acid was simplified and shortened by the authors.

In the investigations, in accordance with E. Heinerth, it was found that +5° C is the optimum temperature for developing condensed and other phosphates by paper chromatography in an acid medium. Namely, in this case, it is possible to evaluate the components quantitatively as well.

On allowing model phosphates to stand 48 hours at their own pH value, no hydrolysis was perceptible.

At the quantitative determination of the condensed phosphates separated qualitatively, on hydrolysing phosphates by perchloric acid, the phosphorus-molybdenum complex was developed in the presence of the filter paper used for running. Subsequently, the phosphate-less paper was removed. No phosphorus loss due to adsorption was observed. The qualitative and quantitative investigation of the phosphate content of mixtures of phosphates and ready-made detergents was carried out by the authors with the above method.