



УКРАЇНА

(19) UA (11) 38712 (13) U

(51) МПК (2006)

G01N 27/30

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ  
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під  
відповідальність  
власника  
патенту

(54) ХІМІЧНИЙ СЕНСОР ДЛЯ ВИМІРЮВАННЯ АКТИВНОСТІ ІОНІВ ТЕТРАФТОРБОРАТУ У РОЗЧИНІ

1

2

(21) u200807739

(22) 06.06.2008

(24) 12.01.2009

(46) 12.01.2009, Бюл.№ 1, 2009 р.

(72) СТУДЕНЯК ЯРОСЛАВ ІВАНОВИЧ, UA, ФЕР-  
ШАЛ МАКСИМ ВІКТОРОВИЧ, UA, ЗИМОМРЯ ІВАН  
ІВАНОВИЧ, UA(73) ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД  
"УЖГОРОДСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИ-  
ТЕТ", UA(57) Хімічний сенсор для вимірювання активності  
іонів тетрафторборату у розчині, який включає  
використання для виготовлення чутливого елеме-нта сенсора електроактивної речовини - іонного  
асоціату тетрафторборат-іону з органічною осно-  
вою в композиті з низьколетким органічним роз-  
чинником-пластифікатором та полімерним матері-  
алом, який **відрізняється** тим, що як  
електроактивну речовину використовують іон-  
ний асоціат2-(N-етилкарбазол-3)-етиніл-1,3,3-триметил-3Н-  
індолій тетрафторборат (ЕКТІ) з наступним спів-  
відношенням компонентів:

ЕКТІ	0,5-8%
пластифікатор	44-77%
полімерний матеріал	решта.

Корисна модель відноситься до аналітичної  
хімії, а саме до пристроїв потенціометричного ви-  
значення тетрафторборату у розчині.

Однією із важливих аналітичних форм бору є  
тетрафторборат-іон. який утворюється із бор-  
вміщуючих матеріалів при дії на них кислих фто-  
ридних розчинів. Аніон тетрафторборату широко  
поширений у технології - гальванічних виробницт-  
вах, синтетичних органічних та неорганічних пре-  
паратах [1-4].

Па основі систем, що утворюються при взає-  
модії тетрафторборат-іонів та органічних реагентів  
катіонного характеру розроблено ряд екстракцій-  
но-фотометричних [3] та іонометричних методів  
визначення домішок бору [1, 3, 4-15]. Відомі коме-  
рційно доступні тетрафторборат-селективні елект-  
роди (сенсори) які використовуються для визна-  
чення концентрації (активності) тетрафторборат  
іонів у розчинах [1, 3, 5-15].

Близьким до розробленого за складом іонсе-  
лективної мембрани та принципом роботи є хіміч-  
ний сенсор, який включає використання для виго-  
товлення чутливого елементу сенсора  
електроактивної речовини тетраоктиламоній

тетрафторборату з органічною основою в компо-  
зиті з низьколетким органічним розчинником - пла-  
стифікатором та полімерним матеріалом [1]. Ос-  
новними недоліками описаного тетрафторборат-  
чутливого сенсора є обмежене використання в  
кислих (pH<2) розчинах та досить низька селек-  
тивність до ряду аніонів. Коефіцієнти потенціометри-  
чної селективності відносно катіонів металів та  
фторокомплексних іонів не вказані, що не дає мо-  
жливості використання електроду для аналізу ряду  
об'єктів і викликає необхідність проведення додат-  
кових досліджень та ускладнення процесу пробо-  
підготовки.

Природа електроактивної речовини є ви-  
значальним фактором, який визначає основні мет-  
рологічні характеристики сенсора. Завданням ви-  
находу є розробка тетрафторборат-селективного  
хімічного сенсора, що володіє кращою селективні-  
стю та іншими аналітичними і метрологічними ха-  
рактеристиками в порівнянні із прототипом.

Поставлене завдання досягається таким чи-  
ном, що згідно хімічного сенсора для вимірювання  
активності іонів тетрафторборату у розчині, який  
включає використання для виготовлення чутливо-

(13) U

(11) 38712

(19) UA

го елементу сенсора електроактивної речовини - іонного асоціату тетрафтороборат-іону з органічною основою в композиті з низьколетким органічним розчинником - пластифікатором та полімерним матеріалом, який відрізняється тим, що в якості електроактивної речовини використовують іонний асоціат 2-(N-етилкарбазол-3)-етініл-1,3,3-триметил-3Н-індолій тетрафтороборат (ЕКТИ) та наступним співвідношенням компонентів:

ЕКТИ	0,5-8%
пластифікатор	44-77%
полімерний матеріал	решта.

В якості полімерних матеріалів придатні до використання вінілові та силіконові полімери, композити вуглецю та інші зв'язуючі матеріали; як пластифікатори - етери фталевої та фосфорної кислот, галоген-похідні нафталіну, о-нітрофенілоктиловий етер (ОНФОЕ) та інші промислові пластифікатори.

За умови використання таких матеріалів досягається стабільність роботи сенсора протягом тривалого часу (більше року), чутливість складає  $54 \pm 2 \text{ мВ/рC}_{\text{BF}_4}$ , межа виявлення  $5 \times 10^{-6} \text{ моль/дм}^3$ , інтервал кислотності середовища придатний для використання сенсору складає від 6M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до  $\text{pH}=8$ . При цьому досягається на порядок вища селективність стосовно поширених аніонів ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ). Сенсор володіє високою селективністю стосовно багатьох інших речовин іонного та молекулярного характеру (таблиця 5), кращими

аналітичними і метрологічними характеристиками, основні з яких наведено в таблиці 6.

#### Приклад

Виготовлення хімічного сенсора. 10мг іонного асоціату 2-(N-етилкарбазол-3)-етініл-1,3,3-триметил-3Н-індолій тетрафтороборату ретельно перемішують з 100мг полівінілхлориду та 200мг пластифікатора- о-нітрофенілоктилового етеру в керамічному тиглі. Отриману суміш розчиняють в 3мл тетрагідрофурану і вливають в скляне кільце ( $d=25\text{мм}$ ) приклеєне до скляної поверхні, накривають фільтрувальним папером, та залишають до повного висихання на одну добу при кімнатній температурі. З отриманої еластичної мембрани за допомогою коркорізу з діаметром 10мм вирізають диск який приклеюють до торця ПВХ корпусу для іон-селективних електродів. Отриману таким чином трубку з мембраною заповнюють внутрішнім розчином і використовують в якості хімічного сенсора.

Нижче приведено експериментальні дані (табл.1-5), які доказують суттєвість концентрацій іонного асоціату в складі матеріалу, пластифікатора (ОНФОЕ) та інших факторів, на прикладі сенсора на основі 2-(N-етилкарбазол-3)-етініл-1,3,3-триметил-3Н-індолій тетрафтороборату в складі полівінілхлориду пластифікованого о-нітрофенілоктиловим ефіром.

Таблиця 1

Вплив концентрації тетрафтороборат-іонів у розчині ( $\text{C}(\text{BF}_4^-)$ ) на значення потенціалу хімічного сенсора E

$\text{C}(\text{BF}_4^-)$ , моль/л	$10^{-1}$	$10^{-2}$	$10^{-3}$	$10^{-4}$	$10^{-5}$	$10^{-6}$	$10^{-7}$
E, мВ	-24	50	106	160	212	230	235

Таблиця 2

Вплив концентрації іонного асоціату в складі мембрани ( $\text{C}_{\text{ЕКТИ}}$ , %) на чутливість хімічного сенсора ( $\Delta\text{E/рC}$ )

$\text{C}_{\text{ЕКТИ}}$ , %	0	0,5	1,2	3	5,2	8,6
$\Delta\text{E/рC}$ , мВ/декаду	1,7	40	53	55	54	55

Таблиця 3

Вплив концентрації пластифікатора ( $\text{C}_{\text{ОНФОЕ}}$ , %) на чутливість хімічного сенсора

$\text{C}_{\text{ОНФОЕ}}$ , %	0	22	44	64	77
$\Delta\text{E/рC}$ , мВ/декаду	5	-19	52	55	56

Таблиця 4

Вплив кислотності середовища (pH) на значення потенціалу хімічного сенсора. ( $\text{C}(\text{BF}_4^-)=10^{-3} \text{ моль/л}$ )

pH	0	1	2	3	4	5	6	8	10
E, мВ	62	93	105	106	106	106	108	85	29

Таблиця 5

Логарифмічні коефіцієнти селективності ( $\log K^{\text{pot}}_{(\text{BF}_4^-/\text{X})}$ ) розробленого  $\text{BF}_4^-$  потенціометричного хімічного сенсора та його аналогів

$\log K^{\text{pot}}_{(\text{BF}_4^-/\text{X})}$	Хімічний сенсор		
	Аналог [15]	Прототип [1]	Розроблений хімічний сенсор
$\text{SCN}^-$		-0,33	0,1
$\text{I}^-$	1,16	-0,35	-0,5
$\text{BrO}_3^-$	-3,61	-	-1,4
$\text{ClO}_3^-$	-	-0,88	-2,4
$\text{NO}_3^-$	-2,85	-1,56	-2,5
$\text{NO}_2^-$	-	-2,22	-2,5
$\text{Br}^-$	-2,74	-2,07	-3,1
{ЕДТА} $^-$	-	-	<-3,2
$\text{HCO}_3^-$	-	-	-3,6
$\text{Cl}^-$	-2,85	-2,81	-3,8
$\text{F}^-$	-2,96	-2,81	-3,9
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	-3,25	-	-4,0
$\text{CH}_3\text{COO}^-$	-2,88	-	-4,1
{аскорбінова кислота} $^-$	-	-	<-4,1
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	-2,82	-	-4,3
{Цитрат} $^-$	-	-	<-4,5
$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	-2,65	-	<-5
$\text{SO}_4^{2-}$	-3,08	-4,34	<-5
Тіосечовина*	-	-	-3,5
$\text{H}_3\text{BO}_3^*$	-	-	-3,6
Манніт*	-	-	<-4,1
Гліцерол*	-	-	<-4,2
$\text{VO}_3^-$	-	-	-2,0
$\text{WO}_4^{2-}$	-	-	-3,6
$\text{MoO}_4^{2-}$	-	-	-4,2
$[\text{TiF}_6]^{2-}$	-	-	-4,0
$[\text{SiF}_6]^{2-}$	-	-	-4,1
$[\text{AlF}_4]^-$	-	-	-4,3
$[\text{ZrF}_6]^{2-}$	-	-	<-4,3
$[\text{FeF}_4]^-$	-	-	<-4,3
$[\text{SbF}_4]^{2-}$	-	-	-4,4
$[\text{SnF}_6]^{2-}$	-	-	-4,5
{Цетилпіридиній} $^+$	-	-	-2,6
$\text{Mg}^{2+}$		-	-4,4
$\text{Ca}^{2+}$	-	-	<4,5
$\text{Pb}^{2+}$	-3,23		<-4,5
$\text{Ni}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$	-3,16	-	<-4,5
$\text{Cu}^{2+}$	-2,55	-	<-4,5
$\text{Zn}^{2+}$	-2,25	-	<-4,5
$\text{Na}^+, \text{NH}_4^+$	-	-	<-5

\* розраховано з припущенням про однозарядний характер сполуки

Таблиця 6

Основні аналітичні та метрологічні характеристики розробленого сенсора

1	Чутливість $\Delta E/pC$ , мВ/декаду	$54 \pm 2$
2	Межа виявлення $\text{BF}_4^-$ , моль/л	$5 \times 10^{-6}$
3	Діапазон лінійності і раціонального графіка моль/л	$2 \times 10^{-5} - 1$
4	Час відгуку, секунди	5-30
5	Дрейф потенціалу, мВ/добу	<2

6	Час життя сенсора, роки	>1
7	Оптимальна кислотність	pH 1-6 (до 6M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> при аналогічній кислотності градуваль- ник розчинів)
8	Інтервал температур експлуатації, °C	0÷70 (при відповідній термокомпенсації)
9	Допустима іонна сила розчину до концентрації солей, моль/л	6
10	Селективність, логарифм коефіцієнтів селективності (log K <sup>pot</sup> <sub>ij</sub> )	-3,5÷-7 (для більшості неорганічних іонів)
11	Сходимість результатів Sr (pC=4, n=10 P=0,95)	0,045
12	Відтворюваність результатів Sr (n=30, P=0,95)	0,15 (отримана при вимірюваннях протягом місяця, на 2-х електродах, на 2-х приладах (pH-150 та И-130), двома виконавцями в 2-х лабораторіях)

Із досліджених більше 50 сторонніх речовин (іонного та молекулярного характеру) значний вплив на поведінку сенсора проявили тільки іони ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, ReO<sub>4</sub><sup>-</sup>, TaF<sub>6</sub><sup>-</sup> та {додецилсульфат}<sup>-</sup>, коефіцієнти селективності по відношенню до яких лежать близько 1. Проте, такі аніони практично відсутні у більшості об'єктів аналізу.

Для експериментальної перевірки та ілюстрації можливостей сенсора проведено дослідження кінетики утворення тетрафторборат-іонів шляхом взаємодії борної кислоти з фторид іонами в кислих розчинах.

В розчин фториду амонію у сульфатній кислоті в поліетиленовому стаканчику занурюють потенці-

ометричний сенсор (мембранний електрод), приєднаний до відповідного гнізда високоомного мілівольтметра (до іншого гнізда приєднаний хлорсрібний електрод порівняння сполучений із досліджуваним розчином через сольовий мостик) і вимірюють покази потенціалу (реєстрація самописцем), через 1-2 хвилини до розчину вводять порцію борної кислоти і записують кінетичну криву утворення тетрафторборату. Як приклад, за умов (V = 25мл, C<sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> = 1моль/л, C<sub>NH<sub>4</sub>F</sub> = 0,1моль/л, вихідна концентрація борної кислоти рівна 10<sup>-3</sup>моль/л (0,5мл 5·10<sup>-3</sup>М) отримана залежність приведена в таблиці 7.

Таблиця 7

Кінетика утворення тетрафторборат іону з борної кислоти та кислого фторидного розчину

t, c	0	20	30	60	120	300	600	900	3000
E, мВ	160	125	106	92	76	65	60	60	60

Де t - час у секундах, E - потенціал сенсора у мВ.

Вихід тетрафторборату перевіряли методом добавок стандартного розчину (після досягнення рівноваги-одержання постійного потенціалу), а також за результатами аналізу модельних сумішей стандартних розчинів та сторонніх речовин.

Розроблений хімічний сенсор для вимірювання активності іонів тетрафторборату у розчині володіє кращими експлуатаційними характеристиками в порівнянні з прототипом, що полягає у можливості його використання для визначення активності іонів тетрафторборату у сильно кислих розчинах та в присутності багатьох сторонніх речовин, характеризується довшим терміном експлуатації і меншим часом відгуку.

Хімічний сенсор може бути використаний у заводських, науково-дослідних, хіміко-аналітичних лабораторіях.

Джерела інформації:

1. Perez-Olmos R., Etchebarria B., Ruiz M.P. Construction and evaluation of teli-aluoroborate selective electrodes. Application to plating baths

analysis // Frezenius J. Anal. Chem. - 1994. - V. 348. - P.341-345 – Прототип.

2. Wilde H.E. Potentiometric determination of boron in aluminium oxide-boron carbide using an specific electrode // Anal. Chem. - 1973. - V. 45. - №8. P.1526-1528.

3. Ілемодрук А.А., Каралова З.К. Аналітичеськая химия бора / Серия "Аналитическая химия элементов". - М.: Наука. - 1964. - 277с.

4. Borovski E.S., Ragoizha G.E., Voitovich A.I., Rakhmanko H.M., Gulevich A.I. Potentiometric determination of boron in borophosphosilicate glasses // Indust. Lab. 1991. - V. 57. - P.683-685.

5. Carlson R.M., Paul J.L. Potentiometric determination of boron in agricultural samples // Soil Sci. - 1969. - V. 108. - P.266-272.

6. Xiao-Bing Zhang, Can-Cheng Guo, Li-Xin Jian, Guo-Li Shen, Ru-Qin Yu. Fluoroborate ion sensitive PVC membrane electrode based on chloro[tetra(m-amino-phenyl)porphinato]-manganese as neutral carrier // Anal. Chim. Ada. - 2000. - V. 419. - P.227-233.

7. Wood J., Nicholson K. Boron determination in water by ion-selective electrode // *Environment International*. - 1995. - №2. - P.237-243

8. Carlson R.M., Paul J.L. Potentiometric determination of boron as tetrafluoroborate // *Anal. Chem.* - 1968. - V. 40. - P.1292-1295.

9. Dolaberidze L.D., Zhgenti K.A., Chkhetiani N.A., Dzhaliashvili A.G. Ionometric determination of boron in rocks and ores // *Indust. Lab.* - 1989. V.55. - P.31-32.

10. Imalo T., Yoshizuka T., Ishibashi N. Potentiometric flow-injection determination of boron by using a flow-through tetrafluoroborate ion-selective poly (vinyl chloride) membrane electrode // *Anal. Chim. Acta.* - 1990. V.233. P.139-141

11. Справочное руководство по применению ионоселективных электродов: Пер. с англ. - М: Мир, 1986. - 231с.

12. Wilde H.E. Potentiometric determination of boron in aluminium oxide-boron carbide using an specific electrode // *Anal. Chem.* - 1973. V.45. №8. - P.1526-1528.

13. Gulens J., Paul K. Lesson. Direct ion-selective electrode determination of micromolar boron as tetrafluoroborate // *Anal. Chem.* - 1980. - V.52. P.2235-2237.

14. Лакшминараянах Н. Мембранные электроды / Пер. с англ. Л.: Химия, 1979. - 430с.

15. Saad S.M Hassan, M.A.F. Elmosalami. A new tetrafluoroborate liquid membrane electrode for selective determination of boron // *Frezenius Z. Anal. Chem.* 1986. - №325. - P.178-180.