



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 87633

(13) C2

(51) МПК (2009)

G01N 27/30

G01N 27/333

G01N 31/22

C01B 35/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

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

1

(21) а200807540

(22) 02.06.2008

(24) 27.07.2009

(46) 27.07.2009, Бюл.№ 14, 2009 р.

(72) СТУДЕНЯК ЯРОСЛАВ ІВАНОВИЧ, ФЕРШАЛ
МАКСИМ ВІКТОРОВИЧ, ЗИМОМРЯ ІВАН ІВАНОВИЧ(73) ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
"УЖГОРОДСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИ-
ТЕТ"

(56) SU, 920499, A, 15.04.1982

SU, 15557518, A1, 15.04.1990

SU, 1328749, A1, 07.08.1987

JP, 2004191177, B, 08.07.2004

US, 6462151, B1, 08.10.2002

2

(57) Хімічний сенсор для вимірювання активності іонів тетрафторборату у розчині, чутливий елемент якого містить електродоактивну речовину - іонний асоціат тетрафторборату з катионом органічної основи, низьколеткий пластифікатор та полімерний матеріал, який **відрізняється** тим, що як електродоактивну речовину використовують іонний асоціат 2-(N-етилкарбазол-3)-етиніл-1,3,3-триметил-3H-індолій тетрафторборат (ЕКТИ), причому іонний асоціат, пластифікатор та полімерний матеріал присутні в такому співвідношенні:

ЕКТИ	0,5-8%
пластифікатор	44-77%

полімерний матеріал	решта.
---------------------	--------

Винахід відноситься до аналітичної хімії, а саме до пристроїв потенціометричного визначення тетрафторборату у розчині.

Однією із важливих аналітичних форм бору є тетрафторборат-іон, який утворюється із борвміщуючих матеріалів при дії на них кислих фторидних розчинів. Аніон тетрафторборату широко поширений у технології - гальванічних виробництвах, синтетичних органічних та неорганічних препаратах [1-4].

На основі систем, що утворюються при взаємодії тетрафторборат-іонів та органічних реагентів катіонного характеру розроблено ряд екстракційно-фотометричних [3] та іонометричних методів визначення домішок бору [1, 3, 4-15]. Відомі комерційно доступні тетрафторборат-селективні електроди (сенсори) які використовуються для визначення концентрації (активності) тетрафторборат іонів у розчинах [1, 3, 5-15].

Близьким до розробленого за складом іонселективної мембрани та принципом роботи є хімічний сенсор, чутливий елемент якого містить електродоактивну речовину - тетраоктиламоній тетрафторборат, низьколеткий пластифікатор та полімерний матеріал [1]. Основними недоліками

описаного тетрафторборат-чутливого сенсора є обмежене використання в кислих ($\text{pH} < 2$) розчинах та досить низька селективність до ряду аніонів. Коефіцієнти потенціометричної селективності відносно катіонів металів та фторокомплексних іонів не вказані, що не дає можливості використання електроду для аналізу ряду об'єктів і викликає необхідність проведення додаткових досліджень та ускладнення процесу пробопідготовки.

Природа електродоактивної речовини є визначальним фактором, який визначає основні метрологічні характеристики сенсора. Завданням винаходу є розробка тетрафторборат-селективного хімічного сенсора, що володіє кращою селективністю та іншими аналітичними і метрологічними характеристиками в порівнянні із прототипом.

Поставлене завдання досягається таким чином, що згідно хімічного сенсора для вимірювання активності іонів тетрафторборату у розчині, чутливий елемент якого містить електродоактивну речовину - іонний асоціат тетрафторборату з катионом органічної основи, низьколеткий пластифікатор та полімерний матеріал, який відрізняється тим, що для його виготовлення використовують електродо-активну речовину - іонний асоціат 2-(N-

(13) C2

(11) 87633

(19) UA

етилкарбазол-3)-етініл-1,3,3-триметил-3Н-індолій тетрафторборат (ЕКТИ), пластифікатор та полімерний матеріал із наступним співвідношенням компонентів:

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

Як полімерні матеріали придатні до використання вінілові та силіконові полімери, композити вуглецю та інші зв'язуючі матеріали; як пластифікатори - естери 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 6 М H_2SO_4 до рН=8. При цьому досягається на порядок вища селективність стосовно поширених аніонів (NO_3^- , Cl^- , Br^- , 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 тетрафторборату ретельно перемішують з 100мг полівінілхлориду та 200мг пластифікатора - о-нітрофенілоктилового етеру в керамічному тиглі. Отриману суміш розчиняють в 3мл тетрагідрофурану і виливають 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 коркоріза 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.

Іонний асоціат (ІА) 2-(N-етилкарбазол-3)-етініл-1,3,3-триметил-3Н-індолій тетрафторборат отримували шляхом змішування еквівалентних кількостей водних розчинів 2-(N-етилкарбазол-3)-етініл-1,3,3-триметил-3Н-індолій хлориду та тетрафторборату амонію із наступним фільтруванням, промиванням дистильованою водою і висушування отриманого осаду. Структурна формула ІА приведена на Фіг.

^1H ЯМР спектр ЕКТИ (Varian Gemini 200): (200МГц, DMCO , δ м.ч. 1,37 (3H, t, $J=7,1\text{Гц}$, CH_3), 1,84 (6H, s, 2CH_3), 4,14 (3H, s, NCH_3), 4,54 (2H, q, $J=7,1\text{Гц}$, NCH_2), 7,36-7,64 (4H, m, CH), 7,69 (1H, d, $J=16,1\text{Гц}$, $=\text{CH}$), 7,70 - 7,86 (4H, m, 4CH), 8,24 (1H, d, $J=7,6\text{Гц}$, CH), 8,36 (1H, dd, $J=8,8$ and $1,6\text{Гц}$, CH), 8,63 (1H, d, $J=16,1\text{Гц}$, $=\text{CH}$), 9,1 (1H, s, CH))

Вихідну для синтезу іонного асоціату сполуку - 2-(N-етилкарбазол-3)-етініл-1,3,3-триметил-3Н-індолій хлорид синтезували за класичною методикою [16], конденсацією еквімолярних кількостей N-етилкарбазол-3-альдегіду з 1,2,3,3-тетраметил-3Н-індолій хлоридом (хлоридна сіль основи Фішера) в середовищі оцтового ангідриду в присутності каталітичних кількостей піридину.

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 тетрафторборату в складі полівінілхлориду пластифікованого о-нітрофенілоктиловим ефіром.

Таблиця 1

Вплив концентрації тетрафторборат-іонів у розчині на значення потенціалу хімічного сенсора.

$\text{C}(\text{BF}_4^-)$, 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 на чутливість хімічного сенсора.

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

Таблиця 3

Вплив концентрації пластифікатора на чутливість хімічного сенсора

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

Таблиця 4

Вплив кислотності середовища (pH) на значення потенціалу хімічного сенсора. (pC BF₄=3)

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 розробленого BF₄⁻ потенціометричного хімічного сенсора та його аналогів (logK^{pot}_(BF₄⁻/X))

logK ^{pot} _(BF₄⁻/X)	Хімічний сенсор		
	Аналог [15]	Прототип [1]	Розроблений хімічний сенсор
SCN ⁻		-0,33	0,1
I ⁻	1,16	-0,35	-0,5
BrO ₃ ⁻	-3,61	-	-1,4
ClO ₃ ⁻	-	-0,88	-2,4
NO ₃ ⁻	-2,85	-1,56	-2,5
NO ₂ ⁻	-	-2,22	-2,5
Br ⁻	-2,74	-2,07	-3,1
{ЕДТА} ⁻	-	-	<-3,2
HCO ₃ ⁻	-	-	-3,6
Cl ⁻	-2,85	-2,81	-3,8
F ⁻	-2,96	-2,81	-3,9
C ₂ O ₄ ²⁻	-3,25	-	-4,0
CH ₃ COO ⁻	-2,88	-	-4,1
{аскорбінова кислота} ⁻	-	-	<-4,1
S ₂ O ₃ ²⁻	-2,82	-	-4,3
{Цитрат} ⁻	-	-	<-4,5
H ₂ PO ₄ ⁻	-2,65	-	<-5
SO ₄ ²⁻	-3,08	-4,34	<-5
Тіосечовина*	-	-	-3,5
H ₃ BO ₃	-	-	-3,6
Манніт*	-	-	<-4,1
Гліцерил*	-	-	<-4,2
VO ₃ ⁻	-	-	-2,0
WO ₄ ²⁻	-	-	-3,6
MoO ₄ ²⁻	-	-	-4,2
[TiF ₆] ²⁻	-	-	-4,0
[SiF ₆] ²⁻	-	-	-4,1
[AlF ₄] ⁻	-	-	-4,3
[ZrF ₆] ²⁻	-	-	<-4,3
[FeF ₄] ⁻	-	-	<-4,3
[SbF ₄] ²⁻	-	-	-4,4
[SnF ₆] ²⁻	-	-	-4,5
{Цетилпіридиній} ⁺	-	-	-2,6
Mg ²⁺	-	-	-4,4
Ca ²⁺	-	-	<-4,5
Pb ²⁺	-3,23	-	<-4,5
Ni ²⁺ , Cd ²⁺	-3,16	-	<-4,5
Cu ²⁺	-2,55	-	<-4,5
Zn ²⁺	-2,25	-	<-4,5
Na ⁺ , 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±2
2	Межа виявлення BF_4^- , моль/л	5×10^{-6}
3	Діапазон лінійності градувального 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 6 M H_2SO_4 при аналогічній кислотності градувальних 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 ($\log K^{pot}_{ij}$)	-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_4^- , ReO_4^- , TaF_6^- та {додецилсульфат} $^-$, 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 досліджуванним 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 ($V=25$ мл, $C_{H_2SO_4} = 1$ моль/л, $C_{NH_4F} = 0,1$ моль/л, вихідна концентрація борної кислоти рівна 10^{-3} моль/л ($0,5$ мл $5 \cdot 10^{-3}$ M) отримана залежність приведена в таблиці 7.

Таблиця 7

Кінетика утворення тетрафторборат іону з борної кислоти та кислофторидного розчину.

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

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 довгим терміном експлуатації і меншим часом відгуку.

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

Джерела інформації:

1. Perez-Olmos R., Etxebarria B., Ruiz M.P. Construction and evaluation of tetrafluoroborate selective electrodes. Application to plating baths analysis // Fresenius J. Anal. Chem. - 1994. - V. 348. - P. 341-345 - Прототип
2. Wilde H.E. Potentiometric determination of boron in aluminium oxide-boron carbide using a specific electrode // Anal. Chem. - 1973. - V. 45. - № 8. - P. 1526-1528.
3. Немодрук А.А., Каралова З.К. Аналитическая химия бора / Серия „Аналитическая химия элементов“. - М.: Наука. - 1964. - 277 с.
4. Borovski E. S., Ragoizha G. E., Voitovich A. I., Rakhmanko E. M., Gulevich A. L. 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. Acta.* -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. Imato 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. - 231 с.

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

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

16. F. M. Hammer, *The Cyanine Dyes and Related Compounds*, Wiley, New York, 1964.

