

LIQUID-MEMBRANE BORIC ACID SELECTIVE ELECTRODE ELEKTRODS AR ŠĶIDRO MEMBRĀNU SELEKTĪVS BORSKĀBEI

Tatjana Borisova, Raisa Belousova, Roza Ignaša
RTU Neorganiskās ķīmijas institūts

Summary

3-Methyl-buthanediol-1,3 in chloroform was used as membrane-active substance. It is a cheap and useful extractant, its extracting properties are well known. Liquid membrane of 3-methyl-buthanediol-1,3 in chloroform possesses linear electrode function over 10^{-4} – 0.1 M solutions of boric acid in an acidic environment. The slope was about 30 mV per decade of concentration of H_3BO_3 .

Pēdējās trīs desmitgadēs jonselektīvie elektrodi ieņem redzamu vietu analītiskajā ķīmijā, tos sāk pielietot apkārtējās vides kontrolei [1], bioloģiskos objektos [2]. Jonselektīvie elektrodi tiek lietoti galvenokārt jonu aktivitātes noteikšanai apkārtējā vidē: dabas un dzeramajos ūdeņos, augsnes paraugos (izvilumos). Kļūst stingrākas prasības bora savienojumu saturam dzeramajā ūdenī. Viss augstāk minētais prasa ļoti precīzu bora satura mikro- un makroaudzumu noteikšanu, tāpēc ir nepieciešams izstrādāt augsti jutīgas, selektīvas ekspress-metodes bora satura noteikšanai, kā arī aktuāli kļūst pilnveidot bora atdalīšanas metodes. Šajā darbā tiek piedāvāta bora noteikšanas ekspress-metode, kas pamatojas uz elektroda ar šķidro membrānu konstruktīva risinājuma. Šķidrās membrānas nepieciešamais elements ir membrānas aktīvā viela. Atkarībā no elektroda lietošanas mērķa tā var būt peptīdi, makrocikliskie polimēri, antibiotikas [3], helātu savienojumi [4]. Datus par borselektīvu elektrodu šī darba autoram literatūrā atrast līdz šim nav izdevies, izņemot BF_4^- elektrodu [5]. Bora noteikšana iespējama pie tā koncentrācijas, kas nav zemāka $\sim 4 \cdot 10^{-4}$ mol/l. Analītiskajā praksē parasti lieto šķīdumus ar lielāku koncentrāciju [6].

RTU NĶI Elektroķīmijas laboratorijā ir eksperimentāla pieredze svina [7] elektrodu izgatavošanā un ir noskaidrots to funkcionēšanas mehānisms. Bora specifiskā ekstrakta 3-metil-butāndiols-1,3 izvēle pamatota ar lielu eksperimentālo bāzi, kas apkopota [9].

Šūna elektroda potenciāla mērījumiem ir: Ag/AgCl | 3.5 M KCl | ūdens šķīdums (paraugs) | šķidra membrāna | 0.05M KCl + 0.05M NaCl | 0.5M KCl + 0.5 M NaCl | Ag/AgCl. Šķidrā membrāna bija sagatavota sekojoši: 20 ml 0.5 M borskābi + 1 M Na_2SO_4 ekstrahēja šķīdumā: 2 ml 3-metil-butāndiols-1,3 + 18 ml hloroforma, pēc sadalīšanas atšķaidot organisko fāzi desmit reizes un ievadot 0.01 M nātrija tetrafenilborātu kā fona elektrolītu.

Darbā izmantoti reaktīvi: KCl, kas divas reizes pārkristalizēts no bidestilāta, NaCl un Na_2SO_4 "ķīm.tīrs" pakāpi, $NaB(C_6H_5)_4$ ar tīrību "analītiski tīrs", H_3BO_3 "tīrs", H_2SO_4 95% "analītiski tīrs", Polija, $Na_2B_4O_7$ "analītiski tīrs", $(NH_4)_2B_4O_7$ sintezēts pēc [8] metodikas.

Sāļu šķīdumi gatavoti destilētā ūdenī. Borskābes ūdens šķīdumi paskābināti ar sērskābi līdz pH=2 pēc universāla indikatora papīra. Darbā izmantoti: hloroforms narkozei, stabilizēts ar 1% etanola, ražots Ukrainā, 3-metil-butāndiols-1,3 ar blīvumu $0,987 \text{ g/cm}^3$, ražots Krievijā.

Tika veikti priekšmēģinājumi mērījumiem, lai noteiktu elektroda potenciāla (elektroda funkcijas) atkarību no borskābes koncentrācijas ūdenī. Kā membrānas aktīvās vielas modelis izvēlēts 3-metil-butāndiols-1,3. Tas ir lēts un viegli pieejams reaģents, kura ekstrakcijas īpašības ir labi izpētītas [9]. Ir izdevies piemēklēt membrānas sastāvu, kura dod lineāru sakarību bora koncentrācijas intervālā no 10^{-4} līdz ~ 0.1 mol/l, ja pH=2. Eksperiments parādīja, ka: ne membrāna, kura satur spirtu bez iepriekšējas borskābes ekstrakcijas, ne arī membrāna bez nātrija tetrafenilborāta nedod lineāru sakarību, rodas pārtrauktas ķēdes efekts.

$Na_2B_4O_7$ šķīdums, kuru pH hidrolīzes rezultātā ir 8-9, nav vērojams lineārs elektroda atsaukmes signāls. Svaigi pagatavots nehidrolizēts $(NH_4)_2B_4O_7$, pH=5, šķīdums, neekstrahējās membrānā. Ja iekšējais salīdzinošais šķīdums ir paskābināts līdz pH 2, bet ārejš šķīdums ne, tad sistēma ir "spoguļa attēls" sistēmas šķidrā membrāna/paskābināta H_3BO_3 . Ja protonu plūsma caur fāžu sadales robežu šķidrā membrāna/mēramais šķīdums ir samazināta līdz minimumam, paskādinot kā ārejo, tā ieršējo šķīdumus, tad elektrodafunkcija ir taisna, neatkarīga no borskābes koncentrācijas. Visbūtiskākais ir jautājums par elektroda darbības mehānismu, kurš nedod "atsauci" uz joniem, kā parasti, bet gan uz nedisociētām molekulām. Autoram ir zināms tikai viens literatūras avots, kurā aprakstīts plastificēts elektrods fenolu noteikšanai, t.i., pēc stipruma līdzīgu vāju skābi noteikšanai [10]. Slīpuma koeficients ap 30 mV uz H_3BO_3 koncentrācijas dekādi norāda, ka ētera tipa membrānaktīvā vielā [9] vajadzētu eksistēt ievērojamam lādiņu dalījumam. Pie tam potenciālu noteicošai daļiņai jābūt lādiņam "2+" (anjonā elektroda funkcija), pretjoniem "2-". Piedāvātais rakstā [10] darbības mehānisms slīkti sasauca ar vispārpieņemto priekšstatu par to, ka elektroda lādiņu caur fāzu ūdens/eļļa robežvirsmu tomēr jāpārnes lādētai daļiņai [11]. Ja jonu savienojumiem darbības mehānisms ir vairāk vai mazāk skaidrs, tad borskābes ēterim šādas skaidrības nav. Elektroda selektivitātes koeficients ir potenciālnoteicošo daļiņu jonu asociātu koeficientu attiecība pret nosakāmiem joniem. Tiek piedāvāts veikt arī šādus pētījumus, balstoties uz [9] datiem

Literatūra

2. В.Морф. Принципы работы ионоселективных электродов и мембранный транспорт: Пер. с англ.; "Мир", М., 1985, 280 с.
3. Е.Хаваш. Ионо- и молекулярные электроды в биологических системах: Пер. с англ.; "Мир", М., 1988, 221 с.
4. Овчинников Ю.А., Иванов В.Т., Шкроб А.М. Мембраноактивные комплексоны., "Наука", М., 1974, 463 с.
5. Яксна А.К., Янсон Э.Ю. Хелатные ионоселективные электроды. Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., **1989**, 1, 3-16.
6. Якимова В.П., Маркова О.Л. Ионметрическое определение бора в природных, сточных водах и биологических материалах. ЖАХ, **1992**, 47, 2033-2041.
7. Анализ бора и его неорганических соединений; Под ред. Е.Е. Барони; Атомиздат, 1965, 268 с.
8. Евланова Т.В., Тимофеева С.К., Попов А.Н. Дициклогексано-18-краун-6-мембраноактивное вещество для потенциометрического определения ионов свинца (II). Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., **1989**, 2, 165-169.
9. А.Д. Кешан. Синтез боратов в водном растворе и их исследование., Издательство АН Латв. ССР, Рига, 1955, с. 67.
10. Шварц Е.М. Взаимодействие борной кислоты со спиртами и оксикислотами. Рига, «Зинатне», 1990, 414 с.
11. Ito T., Radecka H., Tohda K., Odashima K., Umezawa Y. On the mechanism of unexpected potentiometric response to neutral phenols by liquid membranes based on quaternary ammonium salts-systematic experimental and theoretical approaches. J. Am. Chem. Soc., **1998**, 120, 3049-3059.
12. Камман К. Работа с ионоселективными электродами. М., "Мир", 1980, 286 с.

Tatjana Borisova, reseacher, Dr.chem.

Riga Technical University Institute of Inorganic Chemistry

Address: Miera street 34, LV 2069, Salaspils, Latvia

Phone: 7800772; Fax: 371 7800779