

УДК 543.257.2

Е. М. РАХМАНЬКО, Л. И. БАХИР, академик А. Р. ЦЫГАНОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРЫ ВЫСШЕЙ ЧЕТВЕРТИЧНОЙ АММОНИЕВОЙ СОЛИ И ПЛАСТИФИКАТОРА НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ ТЕТРАФТОРОБОРАТНОГО ЭЛЕКТРОДА

*Белорусский государственный университет, Минск**Поступило 23.09.2013*

Тетрафторобораты различных металлов являются важными промышленными реагентами. Они применяются в цветной и черной металлургии, сельском хозяйстве, деревообработке, органическом синтезе [1]. Разработка методов их количественного определения является актуальной задачей аналитической химии. Один из таковых – потенциометрический метод определения с помощью тетрафтороборатного ионоселективного электрода (ИСЭ). Тетрафтороборатный ИСЭ также используется для количественного определения бора (предварительно переведенного в форму тетрафторобората) в различных природных и промышленных объектах с небольшим содержанием бора: минералах, рудах, горных породах, металлах, сплавах, полупроводниковых материалах, почвах, удобрениях, природных водах, растительных и животных продуктах [2].

В настоящей работе проведено исследование влияния длины углеводородных заместителей у атома азота четвертичной аммониевой соли (ЧАС) и вида пластификатора на аналитические характеристики электродов на основе тетрафтороборатов ЧАС.

Экспериментальная часть. В качестве реагентов применяли хлорид калия х. ч., тетрафтороборную кислоту ч. д. а., гидроксид натрия х. ч.

Мембрану готовили по методике [3]. Для этого использовали поливинилхлорид (ПВХ) марки Fluka, тетрагидрофуран ч. д. а., дополнительно очищенный перегонкой по методике [4], дибутилфталат (ДБФ) и орто-нитрофенилоктиловый эфир (о-НФОЭ) марки Sigma-Aldrich Chemie GmbH, содержащие основного вещества не менее 99 %. В качестве электродоактивных веществ были использованы 3,4,5-тридодецилоксибензилтриметиламмоний бромид (ТМА⁺Br⁻), 3,4,5-тридодецилоксибензилтриэтиламмоний бромид (ТЭА⁺Br⁻), 3,4,5-тридодецилоксибензилтрибутил-аммоний бромид (ТБА⁺Br⁻), 3,4,5-тридодецилоксибензилтрицетиламмоний бромид (ТЦА⁺Br⁻), 3,4,5-тридодецилоксибензилтриоктадециламмоний бромид (ТОДА⁺Br⁻), тринионоктадециламмоний иодид (ТНОДА⁺I⁻) с содержанием основного вещества не менее 97 %. ЧАС в представленной форме в мембране переводили в форму тетрафторобората путем вымачивания в 10⁻¹ моль/л растворе тетрафторобората натрия. Измерения проводили на иономере И-160.1МП. В качестве электрода сравнения применяли хлоридсеребряный электрод ЭВЛ-1МЗ.1, заполненный насыщенным при 20 °С раствором хлорида калия.

Для измерения мембранных потенциалов ИСЭ использовали электрохимическую цепь с переносом:



Градуировочные графики строили на основании данных по измерению потенциала пары электродов в растворах тетрафторобората натрия концентраций 10⁻¹–10⁻⁶ моль/л. Раствор тетрафторобората натрия 10⁻¹ моль/л готовили путем добавления к 100 мл 1 моль/л раствора гидроксида натрия раствора тетрафтороборной кислоты примерной концентрации 8 моль/л до ней-

тральной реакции среды ($pH = 7 \pm 0,1$), контролируемой по показаниям стеклянного электрода ЭСЛ-43-07, подключенного к иономеру в качестве индикаторного, и последующем перенесении полученного раствора соли тетрафторбората натрия в колбу емкостью 1 л и доведении раствора водой до метки. Остальные растворы готовил путем последовательного разбавления.

Нижний предел обнаружения (НПО) находили следующим образом: в исходный 10^{-4} моль/л раствор тетрафторбората натрия погружали пару электродов и отмечали исходный потенциал. Последовательно разбавляли раствор дистиллированной водой в 2 раза, измеряя значение потенциала после каждого разбавления. Электродную функцию снимали до тех пор, пока она не выходила на плато (значения потенциала двух соседних измерений отличались менее, чем на 2 мВ). НПО определяли как активность аниона тетрафторбората, соответствующую точке пересечения экстраполированных линейных участков графика зависимости $E / \lg a_{BF_4^-}$.

Для определения коэффициентов потенциометрической селективности использовали метод постоянной активности мешающего иона, в качестве которого был выбран хлорид-анион. Измеряли потенциал пары электродов в растворах тетрафторбората натрия концентраций 10^{-1} – 10^{-8} моль/л на фоне 10^{-3} моль/л раствора хлорида натрия. Точка пересечения экстраполированных линейных участков графика зависимости $E / \lg a_{BF_4^-}$ определяла активность аниона тетрафторбората, используемую для нахождения коэффициента селективности по формуле [5]

$$K_{Cl}^{BF_4} = \frac{a_{BF_4^-}}{a_{Cl^-}^{z_{BF_4^-}/z_{Cl^-}}},$$

где $a_{BF_4^-}$ – активность тетрафторборат-аниона; a_{Cl^-} – активность хлорид-аниона; $z_{BF_4^-}$, z_{Cl^-} – заряды тетрафторборат- и хлорид-анионов соответственно.

Результаты и их обсуждение. Электроды на основе $ЧАС^+BF_4^-$, содержащие в качестве пластификатора как ДБФ, так и о-НФОЭ, характеризуются функциями с наклонами градуировочных графиков, близкими к теоретическому (таблица) в диапазоне концентраций $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Время отклика электродов составляло 45–60 с.

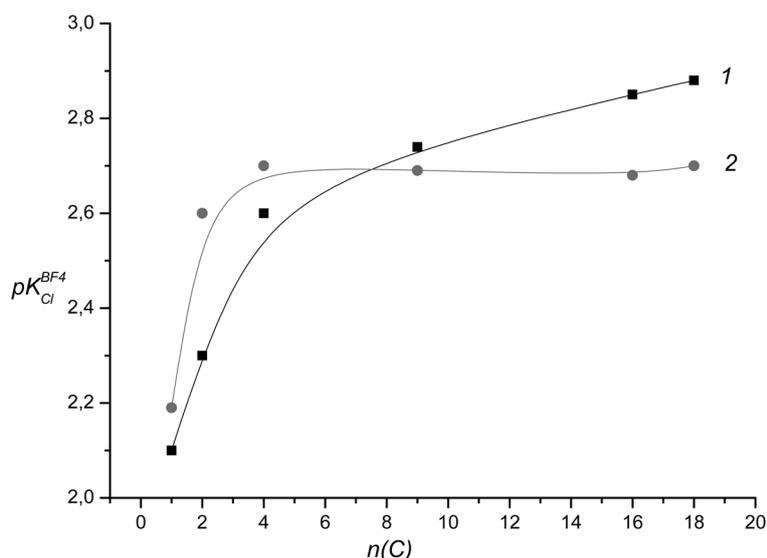
Наклоны электродной функции, НПО и коэффициенты селективности тетрафторборат – ИСЭ

ЭАВ ⁺ BF ₄ ⁻	Θ, мВ		НПО, м		K _{Cl} ^{BF₄}		pK _{Cl} ^{BF₄}	
	ДБФ	о-НФОЭ	ДБФ	о-НФОЭ	ДБФ	о-НФОЭ	ДБФ	о-НФОЭ
ГМ ⁺ BF ₄ ⁻	56	53	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$2,9 \cdot 10^{-6}$	$7,9 \cdot 10^{-3}$	$6,5 \cdot 10^{-3}$	2,10	2,19
ГЭ ⁺ BF ₄ ⁻	55	55	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	2,30	2,60
ГБ ⁺ BF ₄ ⁻	57	55	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	2,60	2,70
ГНОДА ⁺ BF ₄ ⁻	56	55	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	2,74	2,69
ГЦ ⁺ BF ₄ ⁻	57	54	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	2,85	2,68
ГОД ⁺ BF ₄ ⁻	54	55	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	2,88	2,70

Значения НПО уменьшаются в 3,8 раз для электродов, имеющих в основе ДБФ пластификатор, и в 1,7 раз для электродов, имеющих в основе о-НФОЭ пластификатор, со снижением стерической доступности обменного центра ЧАС.

Значения коэффициентов потенциометрической селективности для электродов на основе ДБФ пластификатора уменьшаются в 6,1 раз, а для электродов на основе о-НФОЭ пластификатора в 3,3 раза с увеличением длины углеводородных радикалов при атоме азота ЧАС. Значения отрицательных логарифмов коэффициентов селективности резко повышаются с увеличением длины алкильных радикалов до бутильной ЧАС, а при дальнейшем увеличении длины радикалов их изменение выражено незначительно для электродов, имеющих в составе ДБФ, и практически отсутствует для электродов, содержащих о-НФОЭ. Представлена зависимость отрицательных логарифмов коэффициентов селективности тетрафторборат ИСЭ от числа атомов углерода в заместителе при атоме азота ЧАС (рисунок).

Полученные данные согласуются с представлениями о влиянии стерической доступности обменного центра ЧАС на потенциометрическую селективность [6]. Согласно [7], для одноза-



Зависимость отрицательных логарифмов коэффициентов селективности тетрафтороборат ИСЭ от количества атомов углерода в радикалах у атома азота ЧАС для электродов на основе ДБФ (1) и о-НФОЭ (2)

рядных ионов коэффициенты селективности определяются соотношением констант ионной ассоциации анионов с ионообменными центрами ЧАС, т. е. $K_{BF_4, Cl}^{pot} \approx \sqrt{\frac{(k_{ac})_{Cl}}{(k_{ac})_{BF_4}}}$. В свою очередь константы ассоциации описываются уравнением Айгена–Денисона–Рамзи–Фуосса [8] и для фаз с малой диэлектрической проницаемостью (пластифицированная полимерная мембрана) при 20 °С определяются, главным образом, величиной последнего слагаемого

$$\lg k_{ac} = -2,6 + 3 \lg a + 243 \lg \frac{|z_i z_R|}{aD}, \quad (2)$$

где D – диэлектрическая проницаемость растворителя; a – параметр ближайшего подхода; z_i, z_R – заряды катиона и аниона. Поскольку заряды катионов ЧАС и используемых анионов равны по модулю 1, $K_{BF_4, Cl}^{pot}$ является функцией от величины, обратной параметру ближайшего подхода a . Параметр a является аддитивной функцией эффективных радиусов ассоциирующих ионов. Эффективный радиус тетрафтороборат-аниона составляет 0,228 нм, хлорид-аниона – 0,181 нм [9]. Энтальпии гидратации – 274 и 381 кДж/моль соответственно [10]. Анион BF_4^- является более крупным по сравнению с хлорид-анионом и константа ионной ассоциации для него в меньшей степени зависит от стерической доступности обменного центра ЧАС. Увеличение стерической доступности обменного центра ЧАС приводит к более сильному увеличению констант ионной ассоциации с анионами малого радиуса, что влечет за собой повышение $K_{BF_4, Cl}^{pot}$. Это отрицательно сказывается на селективности. Наоборот, чем длиннее алкильные радикалы и, следовательно, чем более стерически затруднен обменный центр, тем ниже должны быть значения $K_{BF_4, Cl}^{pot}$. Однако на практике для ЧАС с длиной алкильных радикалов больше 4 атомов углерода коэффициенты селективности увеличиваются незначительно. Это объясняется тем, что эффективный «электростатический» радиус катионов ЧАС с алкильными заместителями длиннее бутила много меньше геометрического и практически не зависит от числа атомов углерода в этих заместителях, поскольку анион может проникать между алкильными цепями [6]. Тем не менее для создания электродов, обладающих повышенной селективностью к тетрафтороборат-аниону, более целесообразно использовать ЧАС с заместителями, имеющими большое число атомов углерода.

Литература

1. Зефирова Н. С. Химическая энциклопедия. М., 1998. Т. 5.
2. Корята И. Ионоселективные электроды. М., 1989.

3. *Никольский Б. П.* Ионоселективные электроды. СПб., 1980.
4. *Кейл Б.* Лабораторная техника органической химии. М., 1966.
5. *Камман К.* Работа с ионоселективными электродами. М., 1980.
6. *Егоров В. В.* // ЖАХ. 2010. Т. 65, № 11. С. 1207–1216.
7. *Schaller U., Bakker E., Spichiger U. E., Pretsch E.* // Analytical Chemistry. 1994. Vol. 66. P. 391–398.
8. *Гордон Дж.* Органическая химия растворов электролитов. М., 1979.
9. *Никольский Б. П.* Справочник химика. М., 1966.
10. *Derek W. Smith* // J. of Chem. Educ. 1977. Vol. 54, N 9. P. 541–548.

E. M. RAKHMAN'KO, L. I. BAKHIR, A. R. TSYGANOV

lyudagra4ewa@yandex.ru

**INFLUENCE OF THE QUATERNARY AMMONIUM SALT STRUCTURE
AND THE PLASTICIZER ON THE TETRAFLUOROBORATE ELECTRODE SELECTIVITY**

Summary

The research of hydrocarbonic substitutes at quaternary ammonium salt nitrogen atom length influence and the kind of plasticizer on tetrafluoroborate electrodes analytical characteristics has been carried out. The functions of electrodes have theoretical gradients. The detection limits change from $5.0 \cdot 10^{-6}$ to $1.3 \cdot 10^{-6}$ mol/l. It is shown that the reason of potentiometric selectivity coefficient decrease is the increase of the steric difficulty of the QAS exchange center.