

УДК 543.554.6

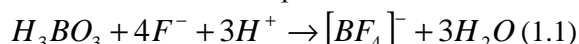
Янкович Г.Є., студ.; Фершал М.В., к.х.н., викл.; Студеняк Я.І., к.х.н., доц.

АНАЛІТИЧНИЙ СИГНАЛ ТА СЕЛЕКТИВНІСТЬ ПРИ КІНЕТИЧНО-ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНОМУ ВИЗНАЧЕННІ БОРУ

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 88000, м. Ужгород, вул. Підгірна 46
e-mail: maximfershall83@mail.ru

У науковій літературі, що стосується кінетично-потенціометричного визначення аналітів різної природи, зустрічаються декілька способів обробки кінетичних даних з метою отримання аналітичного сигналу [1-3]. Так, у роботі [2], при кінетично-потенціометричному визначенні креатініну у сечі з допомогою пікрат-селективного електроду за реакцією Яффе, використовують метод фіксованого часу. За аналітичний сигнал беруть зміну ЕРС комірки, що містить підготовлену пробу сечі, за 270 секунд після введення порції пікрату натрію. Для одержання аналітичного сигналу також користуються методом фіксованого часу [3], але значення ЕРС, отримане через 90 секунд після ініціювання реакції обробляють функцією Грана.

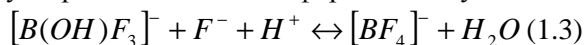
У роботі [1] описано автоматизовану систему контролю вмісту бору у стічних промислових водах. Принцип роботи системи базується на отриманні кінетичної кривої (КК) утворення тетрафторборату з борної кислоти за загальним рівнянням:



У досліджених умовах реакція утворення тетрафторборату описується рівнянням псевдопершого порядку:

$$C(B) = C(A_0) \cdot (1 - e^{-kt}) + C(B_0) \quad (1.2)$$

де: $C(A_0)$ – початкова концентрація борної кислоти; $C(B_0)$ – початкова концентрація $[BF_4]^-$ іонів; $C(B)$ – концентрація $[BF_4]^-$ іонів в момент часу t ; k – константа швидкості реакції. Лімітуючою стадією процесу утворення аналітичної форми є наступна:



Селективність методу, методики та хімічного сенсора визначає надійність

отриманих результатів та коло придатних для аналізу об'єктів, тому є «наріжним каменем» сучасної аналітичної хімії. На сьогодні відсутня єдина методологія кількісної оцінки селективності різних методів та методик [4]. Так, наприклад, в методі прямої потенціометрії наявні принаймні три способи оцінки селективності сенсорів [5-7]. Більше того, навіть при описі селективності за одним з поширених методів, який базується на знаходженні значень коефіцієнтів потенціометричної селективності, використовують різні алгоритми та експериментальні дані (наприклад, методи розділених та змішаних розчинів). Стосовно кінетично-потенціометричних методик – відповідні характеристики селективності практично відсутні [8].

У даній роботі нами проведено дослідження кінетики утворення аналітичної форми тетрафторборату, способи обробки залежностей та досліджено вплив деяких сторонніх компонентів на селективність потенціометрично-кінетичного визначення бору.

Експериментальна частина

Кінетично-потенціометричне дослідження проводили з використанням раніше розробленого $[BF_4]^-$ -селективного електроду на основі ціанінового барвника 2-[3-(5,6-диметил-3-ноніл-1,3-бензтіазол-2(3H)-іліден)пропеніл]-5,6-диметил-3-ноніл-1,3-бензтіазолію хлорид (ДБТК) [9].

Вимірювання ЕРС проводили при температурі $25 \pm 1^\circ C$ (термостат UTU-4 HORYZONT, Польща). Для вимірювання та реєстрації величин ЕРС гальванічного елемента $Ag/AgCl$, KCl нас. | $1,0 \cdot 10^{-3}$ М $[BF_4]^-$ 0,1М NH_4F , 0,1 М HF (внутрішній розчин) |пластифікована мембрана| досліджуваний

розчині 2 М розчин $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ | КСІ нас., AgCl колл., AgCl /Ag. використовували Radelkis OP-208/1 (Угорщина). Підключення потенціометра до ПК проводили з допомогою 8-канального аналогово-цифрового перетворювача (АЦП) ADA-1406 (HOLIT Data Systems, Україна) з дискретністю в 14 біт. Реєстрацію та обробку даних проводили з допомогою програм PowerGraph 3.3., Excel та Origin.

Відомо [10], що швидкість індикаторної реакції у кінетичних методах аналізу має знаходитись у певних межах, які окреслюються зручністю та швидкістю відгуку реєструючої системи. У випадку реєстрації кінетичного сигналу утворення тетрафторборату при 25°C , $C(\text{F}^-) = 0,2 \text{ М}$, $C(\text{H}_3\text{PO}_4) = 4,0 \text{ М}$ період напівутворення тетрафторборату ($\tau_{1/2}$) є принаймні в 100 разів більшим за час відгуку сенсора і лежить в межах 10 хв. [11]. У зв'язку з тим, що утворення тетрафторборату потребує одночасного введення фторид-іонів та створення кислотності (рівняння 1.1, 1.3) в роботі використовували попередньо виготовлені суміші фториду амонію та фосфорної кислоти.

Реакційну суміш, що містила $C(\text{F}^-) = 0,2 \text{ М}$, $C(\text{H}_3\text{PO}_4) = 4,0 \text{ М}$ готували наступним чином: 37,0 г NH_4F розчиняли в пластмасовому мірному циліндрі у 100 мл дистильованої води. 4,0 М H_3PO_4 готували шляхом розведення 85% розчину H_3PO_4 , отриманої із кристалічної кислоти кваліфікації «о.с.ч.». До 70 мл 85% H_3PO_4 додавали 5 мл 10 М розчину NH_4F та доводили об'єм отриманої суміші до 250 мл. Отриману суміш зберігали в полімерному посуді та використовували як реакційну.

Розчини інтерферентів готували шляхом розчинення точних наважок відповідних натрієвих чи амонійних солей кваліфікації не нижче «ч.д.а». Стандартний розчин борної кислоти готували шляхом розчинення точної наважки (6,0682 г) у 1 л дистильованої води. Розчини меншої концентрації готували послідовним розведенням вихідного в день експерименту. Перевірку відгуку сенсора проводили з

використанням розчинів NH_4BF_4 , виготовлених шляхом розведення вихідного 0,1 М розчину, отриманого з точної наважки. Для запобігання забруднень всі розчини зберігалися в поліетиленовому посуді.

Отримання кінетичних кривих проводили наступним чином: у потенціометричну комірку, що містила суміш фосфорної кислоти та фториду амонію вводили 0,5 мл стандартного розчину борної кислоти відповідної концентрації. Вплив сторонніх іонів досліджували шляхом введення в комірку суміші борної кислоти та інтерференту. Значення коефіцієнтів селективності для стаціонарних умов з'ясовані раніше [9,11].

Порівняння значень коефіцієнтів потенціометричної селективності досліджених інтерферентів знаходили методом змішаних розчинів [5] в умовах отримання КК. Обробку отриманих кінетичних даних проводили використовуючи:

а) метод Грана :

$$G = 10^{\frac{-(E_{\text{start}} - E_t)}{s}} - 1 \quad (1.4)$$

де: E_{start} – значення ЕРС комірки до введення стандартного розчину бору,

E_t – значення ЕРС комірки в момент часу t ,

S – чутливість сенсора у даних умовах, що складала $56 \pm 1 \text{ мВ/рС}$.

б) метод фіксованого часу (на 100, 200 та 300 с після введення проби);

в) метод тангенсів;

г) розрахунок площі над чи під кінетичною кривою.

При дослідженні селективності для обробки отриманих КК використовували метод (б) з попередньою обробкою їх функцією Грана.

Результати та їх обговорення

Форми кінетичних залежностей, отриманих в умовах дослідження, приведені на рис. 1, а результат її обробки за комбінованим методом тангенсів-Грана на рис. 2.

Як можна побачити за відсутності сторонніх іонів така обробка експериментальних залежностей дозволяє визначати бор у широких концентраційних межах. Результати обробки кінетичних залежностей іншими методами приведено в табл. 1.

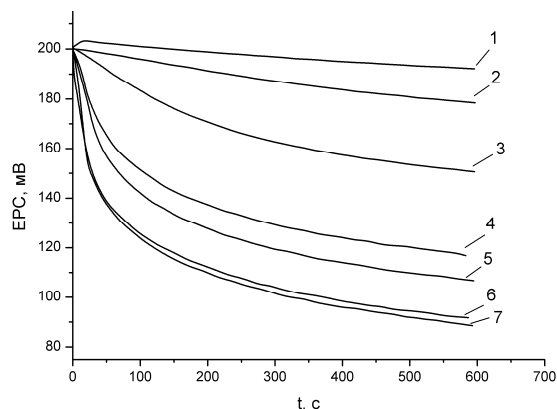


Рис.1. Кінетичні криві утворення тетрафторборату при введенні борної кислоти різної концентрації (в перерахунку на бор): 1 – 0,81 мг/л, 2 – 1,62 мг/л, 3 – 5,4 мг/л, 4 – 21,6 мг/л, 5 – 32,6 мг/л, 6 – 64,8 мг/л, 7 – 86,4 мг/л.

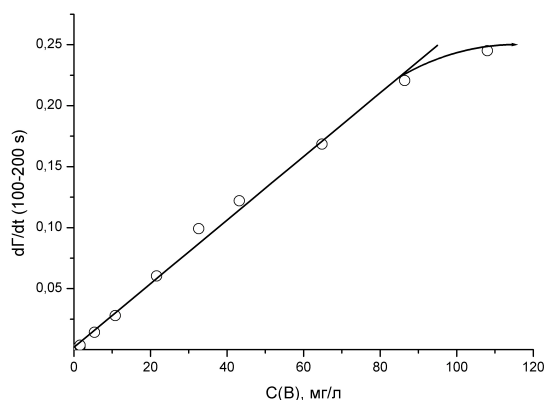


Рис.2. Градувальний графік кінетично-потенціометричного визначення бору, отриманий методом тангенсів (в), після обробки функцією Грана

З отриманих даних видно, що використання КК для отримання аналітичного сигналу без попередньої математичної обробки є недоречним, оскільки значення відносного стандартного відхилення градувальних залежностей незадовільне. В той же час, величина коефіцієнтів кореляції отриманих прямих не дозволяє використовувати їх для потреб аналізу. У випадку використання методу фіксованого часу на 100 секунди після початку реакції значення коефіцієнту кореляції прийнятне, але градувальний графік не виходить з початку координат. Використання площ розрахованих над та під КК в якості аналітичного сигналу є малоприйнятним.

Після обробки КК функцією Грана отримані градувальні графіки характери-

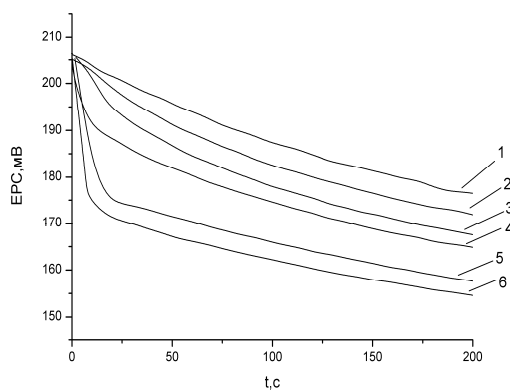
зуються хорошими значеннями відносного стандартного відхилення та коефіцієнту кореляції. Таким чином, можна стверджувати, що КК оброблені методом Грана можуть бути придатними для отримання аналітичного сигналу. Кращими метрологічними характеристиками володіють градувальні графіки, отримані методом тангенсів та розрахунком площі, обмеженої обробленою КК та віссю абсцис. Але з огляду на складність математичної обробки останнього аналітичного сигналу його використання в рутинних аналізах є недоцільним. Використання методу фіксованого часу є найпростішим, проте менш точним порівняно з методом тангенсів. Тому для дослідження селективності та подальших експериментів було вибрано саме метод тангенсів.

В прямій потенціометрії прийнято характеризувати селективність ІСЕ відповідними коефіцієнтами потенціометричної селективності чи їх логарифмічними значеннями. Коефіцієнт селективності у потенціометрії характеризує здатність іон-селективного електроду „розпізнавати” певний іон з-поміж інших та входить у рівняння Нікольського-Ейзенмана, яке описує поведінку ІСЕ. У роботі [12] вплив інтерферентів на Sb(V)-селективний електрод використано для їх визначення шляхом реєстрації кінетики відновлення чутливості електроду. У кінетично-потенціометричних методиках відсутня чітка методологія визначення селективності. З іншого боку, практичне значення аналітично-корисної інформації, отриманої в процесі кінетичних досліджень, значне [13].

Нами досліджено вплив інтерферентів в умовах отримання кінетичної кривої. Присутність поширених для тетрафторборат селективних електродів сторонніх іонів, таких як: SCN^- ($pK^{pot} = -0,08$), I^- ($pK^{pot} = -0,87$), NO_3^- ($pK^{pot} = -2,13$) та Br^- ($pK^{pot} = -2,90$), у різних концентраційних діапазонах веде до видозміни реєстрованої кінетичної кривої утворення тетрафторборату (див. рис. 3). Причому вплив сторонніх іонів на вигляд КК залежить як від значення коефіцієнту потенціометричної селективності, так і від його концентрації.

Таблиця 1. Значення параметрів градувальних залежностей ($y=A+B\cdot x$), отриманих із кінетичних кривих утворення аналітичної форми ($P=0,95$)

параметр Г.Г.	Аналітичний сигнал						
	$tg \alpha = f(pC)$	$\Delta E = f(pC)$				$\Pi_{0-300} = f(pC)$	
	Часовий інтервал с.						
	100-200	0-100	0-200	0-300	під кривою	над кривою	
A	-0,21±0,05	14,7±2,5	26,1±3,5	33,0±3,9	4570±390	6510±760	
B	-0,018±0,05	29,6±3,0	31,7±4,1	32,7±4,7	680±370	6930±720	
R ²	0,074	0,902	0,847	0,823	0,356	0,892	
$\frac{S_{x/y}}{B}$	12,22	0,33	0,43	0,48	2,38	0,46	
параметр Г.Г.	Аналітичний сигнал після обробки функцією Грана						
	$tg \alpha = f(C)$	$\Delta \Gamma = f(C)$				$\Pi_{0-300} = f(C)$	
	Часовий інтервал с.						
	100-200	0-100	0-200	0-300	під кривою	над кривою	
A	0,0030±0,0015	0,64±0,17	0,67±0,23	0,89±0,36	113±83	205±75	
B	0,0790±0,0018	9,21±0,16	17,91±0,28	25,19±0,44	41540±100	3120±70	
R ²	0,994	0,996	0,997	0,996	0,993	0,994	
$\frac{S_{x/y}}{B}$	0,076	0,08	0,053	0,060	0,008	0,1	

**Рис.3.** Вплив концентрації бромиду на форму отриманих кінетичних кривих утворення тетрафторборату. Концентрація бромиду: 1 – 0 М, 2 – 0,001 М, 3 – 0,005 М, 4 – 0,01 М, 5 – 0,03 М, 6 – 0,05 М. $C_{H_3BO_3} = 10^{-3}$ М.

Отримані результати ілюструють корисність он-лайн-реєстрації аналітичного сигналу у процесі отримання аналітичної форми. Так, у випадку відсутності візуалізації результат аналізу може виявитися неправильним внаслідок впливу інтерференту. Натомість, отримання таких

кінетичних кривих дає можливість виявити присутність інтерференту та уникнути хибного висновку про вміст аналіту у пробі.

Обробка КК за методом Грана дозволяє оцінити не тільки наявність інтерференту, але й ступінь його впливу на результати (див. рис.4).

Як видно з приведених на Рис.4 результатів обробки кінетичних даних початкова ділянка реєстрації сигналу чутлива до вмісту інтерференту. Цей вплив можна пояснити відгуком тетрафторборат селективного електроду на введений інтерферент, оскільки на відміну від аналітичної форми, він з'являється у комірці миттєво. Екстраполяція на вісь ординат відсікає значення функції Грана (параметр А прямої), що прямолінійно залежить від концентрації інтерферента в розчині. (див. рис.5).

Значно менш чутливою до сторонніх компонентів виявилась ділянка КК після 25 секунди реєстрації сигналу, що дозволяє сподіватись на отримання правильних

результатів при використанні методу добавок чи спеціальної математичної обробки даних. Підтвердженням цього є кореляція логарифму нахилу залежностей значень $\Delta A / \Delta C_{\text{INT}}$ з логарифмами розрахованих коефіцієнтів потенціометричної селективності досліджених іонів:

$$\log K_{[BF_4]_{\text{Imm}}}^{\text{pot}} = -4,61 - 1,06 \cdot \log \Delta A / \Delta C_{\text{Imm}},$$

$$R^2=0,97; S=0,32.$$

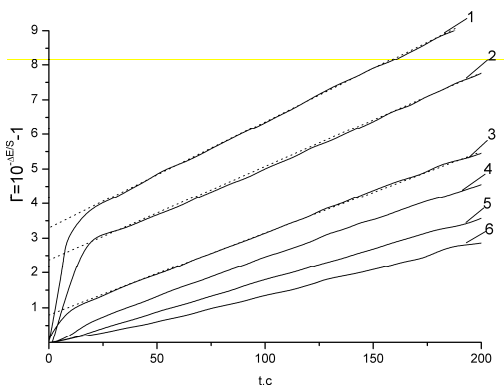


Рис.4. Оброблені функцією Грана кінетичні криві утворення тетрафторборату у присутності $B7^-$ різної концентрації: 1 – 0,05 М, 2 – 0,03 М, 3 – 0,01 М, 4 – 0,005 М, 5 – 0,001 М, 6 – 0 М. $C_{H_3BO_3} = 10^{-3}$ М.

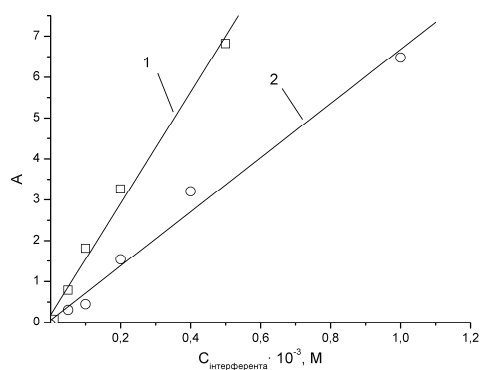


Рис.5. Залежність параметра А від природи та концентрації інтерферента: 1 – SCN^- , 2 – I^- . $C_{H_3BO_3} = 10^{-3}$ М.

Таким чином, на основі отриманих експериментальних даних можна зробити наступні висновки:

1. При кінетично-потенціометричному визначенні бору за реакцією утворення тетрафторборату як аналітичний сигнал доцільно використовувати тангенс кута нахилу прямолінійних ділянок, оброблених функцією Грана кінетичних кривих.

2. Вплив інтерферентів на згаданий аналітичний сигнал можна описати значеннями коефіцієнту А, отриманого шляхом екстраполяції прямих на вісь ординат.

3. Проблемні моменти методології визначення селективності у кінетично-потенціометричних методах аналізу зумовлюють актуальність таких досліджень у майбутньому.

Список використаних джерел

1. Seiichi Ohyama, Keiko Abe, Hitosh Ohsumi, Hirokazu Kobayashi, Naosugu Miyazaki, Koji Miyadera, Kin-Ichi Akasaka. Fully automated measuring equipment for aqueous boron and its application to online monitoring of industrial process effluents // *Environ. Sci. Technol.* – 2009. – Vol. 43. – P. 4119-4123.
2. Diamandis E.P., Hadjiloannou T.P. Kinetic potentiometric determination of creatinine in serum with a picrate ion-selective membrane electrode // *Clin. Chem.* – 1981. – Vol. 27. – P. 455-457.
3. Ali Karimi M., Abdollahi H., Karami H., Banifateme F. Simultaneous kinetic-potentiometric determination of hydrazine and thiosemicarbazide by partial least squares and principle component regression methods // *J. Ch. Chem. Soc.* – 2008. – Vol. 55. – P. 129-136.
4. Студеняк Я.І. Селективність методів та методик аналізу як основний фактор їх надійності // VIII українська конференція з аналітичної хімії: Тез. доп. – Одеса, 2008. – С. 149.
5. Umezawa Y., Buhlmann P., Umezawa K., Tohda K., Amemiya S. Potentiometric selectivity coefficients of ion-selective electrodes, part I. inorganic cations // *Pure Appl. Chem.* – 2000. – Vol. 72. – P. 1851-2082.
6. Lindner E., Umezawa Y. Performance evaluation criteria for preparation and measurement of macro- and microfabricated ion-selective electrodes // *Pure & Appl. Chem.* – 2008. – Vol. 80. – P. 85-104.
7. Horvai G. The selectivity of polymer membrane ion-selective electrodes obeying the ion exchanger model // *Trands in anal. chem.* – 1997. – Vol. 16. – P. 260-266.
8. Mottola H.A., Perez-Bendito D. Kinetic determinations and some kinetic aspects of analytical chemistry // *Anal. Chem.* – 1994. – Vol.66. – P. 131-162.
9. Studenyak Ya., Fershal M., Kushnir L., Gomonnai A.V. Tetrafluoroborate selective electrodes on the basis of cations with delocalized charge // *Electroanalysis.* – 2012. – Vol. 24. – P.1621-1625.
10. Перес-Бендито Д., Сильва М. Кинетические методы в аналитической химии. – М.: Мир, 1991. – 395 с.

11. Фершал М.В. Потенціометричні сенсори для визначення бору у статичних та кінетичних умовах // Автореф. дис. ... канд. хім. наук: 02.00.02. – Ужгород: ДВНЗ «УжНУ», 2011. – 20 с.

12. Ortuño Joaquín A. Transient signals with an Antimony(V) ion-selective electrode: the relative

signal return rate as a selectivity parameter / Joaquín A. Ortuño, Concepción Sánchez-Pedreño Rocio Fernandez de Bobadilla // Talanta . – 1994. – Vol. 41. – P. 627-630.

13. Mottola H.A. Kinetic aspects of analytical chemistry. – Wiley: New York, 1988. – 259 p.

Стаття надійшла до редакції: 17.10.2013

ANALYTICAL SIGNAL AND SELECTIVITY IN KINETIC-POTENTIOMETRIC DETERMINATION OF BORON

Yankovych G.E., Fershal M.V., Studenyak Ya.I.

The investigation of kinetic of tetrafluoroborate ion formation as analytical form has been carried out. The ways of analytical signal obtaining by mathematical processing of kinetic data has been investigated. The influence of interfering ions on potentiometrically detected kinetic curves and analytical signal for boron determination has been studied.