

УДК 543.423: 546.27

А. И. Стайков, Е. В. Исса, А. Н. Чеботарев

**МОЛЕКУЛЯРНО-ЭМИССИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БОРА  
В ВИДЕ БОРНОЙ КИСЛОТЫ, МЕТИЛБОРАТОВ И ЭКСТРАКТОВ**

Предложен прямой метод молекулярно-эмиссионного определения бора в виде борной кислоты и с его предварительным концентрированием в метилбораты и экстракты борной кислоты алифатическими  $\beta$ -диолами. Предел обнаружения составляет соответственно 20; 5 и 1.5 нг.

Для определения  $10^{-2}$  —  $10^{-4}$  % бора в сталях, водах, минеральном сырье предложен ряд фотометрических реакций с органическими реагентами [1—4]. Бор, являющийся основным компонентом тетрафторборатов и других соединений, определяют титриметрическими методами после его экстракционного выделения [5].

Нами разработаны селективные методы определения бора (от микро- до макроколичеств), основанные на его молекулярном излучении в водородно-воздушном пламени. Метод молекулярно-эмиссионного спектрального анализа (МЭСА) применяют главным образом для определения неметаллов [6,7]. Интенсивность молекулярного излучения бора при 518 нм зависит от его состояния в образцах и условий испарения их в пламени. При работе с жидкими образцами в качестве аналитической формы бора мы испытывали борную кислоту. Условия испарения бора оптимизировали по величине измеряемого аналитического сигнала в зависимости от состава и скорости подачи газовой смеси, размеров и материала полости и других факторов. Образцы испаряли из полости стержня в водородно-воздушном пламени, характеристическое излучение выделяли и регистрировали с помощью атомно-абсорбционных спектрофотометров С-302 и "Сатурн".

Испытаны стержни диаметром 6 мм из графита, стали, алюминия и меди, существенно различающиеся по теплопроводности, с полостью на торце. Диаметр и глубину полости варьировали в пределах 3—4 мм, расход газов — от 1.8 до 3.3 л/мин. Оптимизацию этих параметров осуществляли на основании данных табл. 1. Лучшим материалом для стержней, как видно из таблицы, является графит. При сохранении постоянного объема полости предпочтительнее увеличивать ее диаметр. Полости из стали мало уступают графитовым, но последние более удобны в работе. Полости из других материалов оказались хуже, по-видимому, вследствие более высокой теплопроводности.

На рис. 1 показано влияние часто встречающихся сильных кислот на величину сигнала борной кислоты. Серная, азотная и соляная кислоты ( $\geq 5 \cdot 10^{-3}$  моль/л) заметно подавляют этот сигнал, что, по-видимому, связано с образованием при высокой температуре соединений бора с анионами этих кислот [8].

Элементы главных подгрупп I и II групп Периодической системы также ослабляли аналитический сигнал, вероятно, вследствие образования термостойких боратов. Мешающее влияние большинства металлов устраняли осаждением их в виде гидроксидов в щелочной среде. Большие количества ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  отделяли хроматографически с помощью ионитов КУ-2 и АВ-17.

© А. И. Стайков, Е. В. Исса, А. Н. Чеботарев, 1997

Т а б л и ц а 1

Влияние характеристик полости и скорости подачи газов на величину аналитического сигнала ( $\lambda$  — теплопроводность материала полости;  $V$  — объем;  $v_1$  — расход водорода;  $v_2$  — расход воздуха)

Материал	Глубина, мм	Диаметр, мм	$\lambda$ , Дж·с·кг <sup>-1</sup>	$V$ , мкл	$I$ , мВ	$I/V$ , мВ/мкл	$v_1$	$v_2$	$I$ , мВ
							л/мин*		
Графит	3	4	1.2	37.68	92.7	2.46	2.1	1.8	72.7
Графит	4	3	1.2	28.26	84.7	3.00	2.1	2.1	85.2
Графит	4	4	1.2	50.24	95.7	1.90	2.7	2.1	95.7
Сталь	4	4	42	50.24	86.3	1.72	2.7	2.4	90.9
Алюминий	4	4	205	50.24	77.7	1.55	3.3	2.1	83.3
Медь	4	4	385	50.24	72.0	1.43			

\* Для графитовой полости с размерами 4×4 мм.

Градуировочные графики для определения бора в описанных выше условиях (рис. 2, прямая 1) прямолинейны в диапазоне концентраций от 2 до 32 мг/л. Относительное стандартное отклонение составляет около 0.1, предел обнаружения для используемых микрообъемов, рассчитанный по 2 $\sigma$ -критерию, — 20 нг.

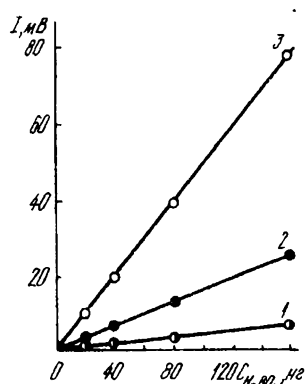
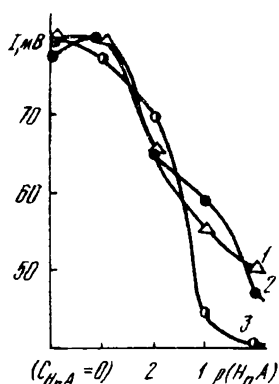


Рис. 1. Влияние кислот ( $H_nA$ ) на интенсивность молекулярного излучения бора ( $C_{H_3BO_3} = 0.1$  мг/л): 1 —  $HCl$ ; 2 —  $H_2SO_4$ ; 3 —  $HNO_3$ .

Рис. 2. Влияние аналитической формы бора на интенсивность его молекулярного излучения: 1 —  $H_3BO_3$ ; 2 —  $B(CH_3O)_3$ ; 3 — экстракт с 2-метил-пентадиол-2,4 в  $CHCl_3$ .

Эффективность метода МЭСА повышена при переходе на другие аналитические формы бора — метилбораты и экстракты борной кислоты с алифатическими  $\beta$ -диолами. Метилбораты получали в следующих условиях. В колбу с отводной трубкой на 50 мл вносили 1—2 мл стандартного раствора борной кислоты, содержащего 5—100 мкг бора, и упаривали досуха при температуре 40—50 °С, затем приливали 25 мл свежеприготовленной смеси метанола и концентрированной  $H_2SO_4$  (5:1 по объему). Отводную трубку подсоединяли к системе подачи азота или воздуха, соединенной с полостью. Зажигали пламя и вносили полость, затем подогревали реакционную колбу на водяной бане при 40 °С в течение 90—120 с для достижения максимальной интенсивности излучения бора. Время, необходимое для полного перевода бора в метилборат, составляло 6—8 мин.

Таблица 2

Коэффициент распределения ( $D$ ) и степень извлечения ( $R$ ) 0.1 М  $H_3BO_3$  равным объемом хлороформа, содержащим 10 %  $\beta$ -диола

Растворитель	$\beta$ -диоли									
	I		II		III		IV		V	
	$D$	$R, \%$	$D$	$R, \%$	$D$	$R, \%$	$D$	$R, \%$	$D$	$R, \%$
Хлороформ	4.14	80.5	2.75	73.3	5.4	84.3	20.69	95.3	18.76	94.9
Четыреххлористый углерод	1.29	56.5	2.06	67.3	0.40	28.5	1.14	53.3	5.00	83.3
Метилизобутилкетон	4.36	81.3	1.69	62.9	2.4	70.5	5.56	84.7	17.98	94.7

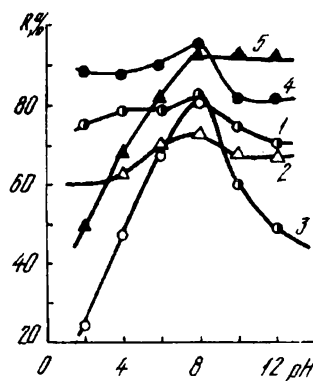
Определение бора в виде метилборатов более чувствительно, чем в виде борной кислоты (рис. 2, прямая 2). Предел обнаружения бора в этом случае составляет 5 нг.

Мы попытались также повысить чувствительность определения бора с помощью экстракционного концентрирования  $H_3BO_3$ . Экстракцию проводили по следующей методике [9]. К 5 мл анализируемой пробы в делительной воронке добавляли несколько капель  $HCl$  до pH 2—3 и 1 г  $NaCl$ , взбалтывали до растворения хлорида и добавляли воду до объема 10 мл. После этого приливали 5 мл 5%-го раствора  $\beta$ -диола в органическом растворителе и взбалтывали в течение 5 мин, давали слоям отстояться и разделяли их. Водную фазу еще раз обрабатывали 5 мл 5%-го раствора  $\beta$ -диола, экстракты объединяли и доводили до метки в мерной колбе на 25 мл. Для установления параметров экстракции аликвотную часть смеси титровали 0.05 н. раствором  $NaOH$  в хлороформе до pH 7 с использованием pH-метра, добавляли сухой маннит до насыщения и снова титровали до pH 7.

Испытаны следующие  $\beta$ -диоли: 2-метил-2- метоксиметилпропандиол-1,3 (I); 2-изобутил-2-метоксиизобутилпропандиол-1,3 (II); бутандиол-1,3 (III); 2-метилпентандиол-2,4 (IV); 2-этилгександиол-1,3 (V). Результаты определения основных характеристик экстракции борной кислоты приведены в табл. 2. Максимальный эффект достигался в случае 2-метил-пентандиол-2,4 в хлороформе. При этом получены более высокие показатели экстракции, чем приведенные в литературе [10].

Для всех изученных  $\beta$ -диолов максимальное извлечение  $H_3BO_3$  наблюдается при pH 8 (рис. 3). Молекулярно-эмиссионное определение бора после экстракции комплексов борной кислоты по чувствительности превосходит описанные выше методики. Предел обнаружения бора составляет 1.5 нг.

Рис. 3. Зависимость экстракции борной кислоты  $\beta$ -диолами в  $CHCl_3$  от pH среды: 1 — I; 2 — II; 3 — III; 4 — IV; 5 — V ( $C_{\text{диола в } CHCl_3} = 0.5$  моль/л;  $C_{H_3BO_3} = 0.1$  мг/л;  $V_0 : V_B = 1:1$ ).



В результате проведенного исследования разработаны три варианта молекулярно-эмиссионного определения бора. Прямой метод целесообразно применять для определения макроколичеств бора, например в тетрафторборатах некоторых азотсодержащих органических оснований, описанных в [11, 12]. Абсолютная погрешность анализа в этом случае доходила до 0.2%, что связано, по-видимому, с некоторым влиянием высоких содержаний

Т а б л и ц а 3

Результаты определения бора в тетрафторборатах некоторых аминов ( $n = 5$ ,  $P = 0.95$ )

Тetraфторборат	Вычислено, %	Найдено, %	$S_r$
Анилин · НВF <sub>4</sub>	4.75	4.80±0.09	0.072
Пиридин · НВF <sub>4</sub>	6.49	6.49±0.12	0.097
Гексаметилентетрамин · НВF <sub>4</sub>	4.75	4.86±0.09	0.073
Пиперидин · НВF <sub>4</sub>	6.27	6.12±0.12	0.092
Морфолин · НВF <sub>4</sub>	6.19	6.14±0.11	0.088
о-Фенилендиамин · НВF <sub>4</sub>	5.52	5.59±0.10	0.080

Т а б л и ц а 4

Результаты определения бора в стандартных образцах стали ( $n = 5$ ,  $P = 0.95$ )

Марка стали	Паспортное содержание, % · 10 <sup>3</sup>	Найдено, %	$S_r$
ЛГ-27	3.0	2.9±0.4	0.097
ЛГ-30	5.0	5.3±0.7	0.104
С-49	4.1	3.8±0.6	0.127
ЛГ-28	10.0	9.8±1.3	0.102

фтора. Существенное снижение погрешности было достигнуто после отделения фтора в виде CaF<sub>2</sub> [5]. Результаты анализа представлены в табл. 3; правильность их подтверждена удовлетворительной сходимостью с рассчитанными содержаниями бора в тетрафторборатах.

Определение низких содержаний бора в сталях осуществляли с помощью разработанных комбинированных методов. Результаты анализа стандартных образцов стали разных марок и соответствующие метрологические характеристики приведены в табл. 4. Видно, что между найденными и паспортными содержаниями нет значимых расхождений.

Таким образом, получены достаточно надежные результаты определения макро- и микросодержаний бора в сложных образцах, подтверждающие эффективность предложенных методов молекулярно-эмиссионного анализа.

**РЕЗЮМЕ.** Запропоновано прямий метод молекулярно-емісійного визначення бору в вигляді борної кислоти та з попереднім концентруванням у метилборати та екстракти борної кислоти аліфатичними β-діолами. Границя виявлення складає відповідно 20; 5 і 1.5 нг.

**SUMMARY.** We suggest a direct method of molecular-emission determining boron in the form of boron acid with preliminary concentrations in the form of methyl borates and extracts boron acid with the help of alifatic β-diols. The limit of detection are respectively 20; 5 and 1.5 ng.

1. Назаренко В. А., Флянтикова Г. В., Чекирда Т. Н. // Завод. лаборатория. -1981. -47, № 1. -С. 19—21.
2. Немодрук А. А., Маноле Б. А. Аналитическая химия бора и его соединений. "Аналитическая химия". Сер: "Итоги науки и техники". -М., ВНИИ. -1973. -1. -С. 21.
3. Чекирда Т. Н., Флянтикова Г. В. // Химия и технология воды. -1981. -3, № 6. -С. 521—522.
4. Фуртова Е. В., Каплина В. Н., Степанова Н. А. // Методы определения неметаллических примесей в промышленных материалах. -М. -1977. -С. 99.
5. Дзене А. Е., Шварц А. Ф., Иевиньш А. Ф. // Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим. -1970. -С. 387—389.
6. Burguera M., Bogdanski S. L., Townshend A. // Crc. Crit. Rev. Anal. Chem. -1981. -10. -P. 185—246.
7. Belcher R., Ghonaim S. A., Townshend A. // Anal. Chim. acta. -1974. -71. -P. 255—262.
8. Спицын В. И., Мартыненко Л. И. Неорганическая химия. ч I. -М.: Изд-во МГУ, 1991. -С. 216—217.

9. Зуйкова Н. В., Семенов К. А., Дзене А. Е. и др. // Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим. -1982. -№ 2. -С. 190—193.
10. Шварц Е. М., Калве И. А., Тимотхеус Х. Р. Д. и др. // Там же. -1984. -№ 2. -С. 172—177.
11. Чеботарев А. Н., Новак И. В., Самойленко В. Г. и др. // Журн. неорганич. химии. -1989. -34, № 5. -С. 1116—1120.
12. Чеботарев А. Н., Новак И. В., Хорунов В. Ф. и др. // Там же. -1991. -36, № 8. -С. 2148—2152.

Одесский государственный университет  
им. И. И. Мечникова

Поступила 24.04.97

УДК 543.053

Н. И. Карандеева, В. И. Ткач

## СЕЛЕКТИВНОСТЬ МЕМБРАННЫХ ЭЛЕКТРОДОВ, ОБРАТИМЫХ К ПРОИЗВОДНЫМ ИМИДАЗОЛА

Изучена селективность пластифицированных жидкостных электродов, содержащих гетерополимолибдат и обратимых к катионам азотсодержащих лекарственных препаратов имидазольного ряда. Показано, что эта селективность определяется равновесиями экстракции органических катионов в фазу мембраны и ионного обмена между изучаемым катионом и катионом электродно-активного вещества мембраны.

В настоящее время ионоселективные электроды (ИСЭ) широко используются для определения органических физиологически активных веществ [1,2]. Особо актуальной проблемой является конструирование высокоселективных ИСЭ, обратимых к одному или ограниченному числу ионов. В связи с этим важно изучить факторы, влияющие на электродные характеристики, особенно — на селективность пластифицированных ИСЭ [3].

В качестве электродно-активного вещества (ЭАВ) мембраны ИСЭ перспективно использование ассоциатов органических катионов определяемых соединений с гетерополианионами (ГПА) структуры Кеггина типа  $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ . Указанные ассоциаты малорастворимы в воде и хорошо растворимы в органических растворителях [4]. ГПА обладают ионообменными свойствами, что обуславливает генерацию устойчивого диффузионного потенциала на поверхности мембраны ИСЭ.

Известно, что селективность пластифицированных ИСЭ зависит от природы ЭАВ, мембранного растворителя-пластификатора и от состава анализируемых растворов. Определяется эта селективность состоянием равновесий с участием органических катионов: экстракции из водного раствора в мембранный растворитель и ионного обмена определяемых катионов на катионы, входящие в состав ЭАВ [5,6].

Цель работы — изучение влияния указанных равновесий на селективность ИСЭ, обратимых к препаратам имидазольного ряда: клотримазолу, гинидазолу и дибазолу. Селективность данных электродов определялась по отношению к азотсодержащим лекарственным препаратам фенотиазинового, имидазольного и сульфамидного рядов.

В работе использовали лекарственные препараты: имидазольного ряда — клотримазол (Кл), бифоназол (Bif), дибазол (Dib), тинидазол (Tin), метронидазол (Met); сульфамидного ряда — фталазол (Ft), этазол (Etaz), норсульфазол (Nor); фенотиазинового ряда — аминазин (Am), этаперазин (Etap); ряда анестетиков — новокаин (Nov) фармакопейной чистоты. Дибутилфталат (ДБФ), поливинилхлорид (ПВХ), циклогексанон, серная кислота, молибдофосфорная кислота (МФК) и молибдофосфат аммония (МФА) использовались марки “х.ч.” или “ч.д.а.”

© Н. И. Карандеева, В. И. Ткач, 1997