

УДК 543.423:546.273'161:547.333.02/06

А. І. Стайков, О. М. Чеботарьов, О. В. Ісса
Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова,
кафедра аналітичної хімії,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна

МОЛЕКУЛЯРНО-ЕМІСІЙНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ФТОРУ В ТЕТРАФТОРОБОРАТАХ АЗОТОВМІСНИХ ОРГАНІЧНИХ ОСНОВ

Запропонований непрямий метод визначення фтору в тетрафтороборатах азотовмісних основ, який заснован на депресуючому ефекті на молекулярну емісію бору в воднево-повітряному полум'ї. Досягнуте 40%-ове послаблення емісії при випаровуванні зразків з водно-метанольних розчинів (10% H_2O та 90% CH_3OH) використовується для обчислення вмісту фтору в тетрафтороборатах.

Ключові слова: молекулярний, емісія, бор, фтор, непрямий.

Тетрафтороборна кислота та її солі знайшли широке практичне застосування. В останній час ведуться дослідження з синтезу, вивчення фізико-хімічних властивостей і використання тетрафтороборатів азотовмісних органічних основ, наприклад, при одержанні флюсів. Деякі з них описані в [1, 2] і макросклад сполук коливається в відомих границях відповідно до умов їх синтезу. Бор визначають в формі HBO_3 молекулярно-емісійним методом [3], заснованим на випаровуванні водних розчинів і випромінюванні радикалів BO_2 в дифузійному воднево-повітряному полум'ї. Однак аналітичний сигнал зменшується при доданні в розчин метанолу. Ефект впливу фтору в цих умовах на основну емісію може бути використаний для розробки непрямого методу визначення фтору в тетрафтороборатах амінів.

Особливості молекулярного випромінювання бору в полум'ї з водних та водно-метанольних розчинів тетрафтороборатів амінів використані для визначення макрокомпонентів, які формують це випромінювання. Синтез тетрафтороборатів був здійснений змішуванням тетрафтороборної кислоти та відповідного аміну або його розчина в органічному розчиннику в визначених молярних співвідношеннях. Виділені осади фільтруванням промивали і довели до постійної маси. Вибір азотовмісних органічних основ (анілін, піридин, піперидин, морфолін, бензиламін, бензтриазол, о-фенілєндіамін, гексаметилентетрамін) обумовлений різницею в їх природі та будові.

Для розроблення методу визначення фтору треба було з'ясувати можливість впливу фтору на емісію BO_2 . Емісія формувалась з водних розчинів тетрафтороборатів в слідуючих умовах, які використані для визначення бору:

- джерело випаровування – дифузійне полум'я від газової суміші водню (2,7 л/мін) і повітря (2,1 л/мін);
- пальник – металічний з насадкою на 75 отворів діаметром 0,5 мм в формі правильного шестикутника з неперфорованою середньою частиною;
- стрижні – графітові з порожниною (діаметр і глибина по 4 мм);

Молекулярно-емісійне визначення фтору

- об'єкти дослідження – водні розчини тетрафтороборатів амінів;
- дозування розчинених зразків – за допомогою мікропіпетки ПЛ-01-20;
- спосіб внесення стрижнів у полум'я – за допомогою спеціального пристосування [4];
- висота порожнини над пальником – 20 мм;
- спектральний прилад – атомно-абсорбційний спектрофотометр С-302 з потенціометром КСП-4 в такому робочому стані: ширина щілини монохроматора — 0,4 мм; постійна часу — 10 с; напруга на ФЕП — 900 В;
- довжина аналітичної лінії – 518 нм.

Крім того, виконували хімічний аналіз на бор методом, заснованим на дії CaCl_2 на досліджувані зразки і подальшому потенціометричному титруванні хлорводневої кислоти, яка виділилась. Відтворюваність результатів оцінювали значеннями відносного стандартного відхилення (s_r).

Результати визначення бору в водних розчинах вказаними методами, як видно з табл. 1, свідчать про відсутність значимих розбіжностей при порівнянні з розрахованим вмістом. Крім того, дані МЕС – досить надійні, що підтверджується значеннями s_r . Проведене роздільне вивчення впливу макрокомпонентів – фтору, амінів і сумісно вказує на стабільність головного аналітичного сигналу в усіх випадках (табл. 2).

Таблиця 1

Результати визначення бору в тетрафтороборатах амінів різними методами*
($n=5$; $p=0,95$)

Тetraфтороборат	Розраховано, %	Знайдено МЕС, %	Знайдено ПТ, %	S_r
Анілін· HBF_4	5,98	5,90	6,15	0,072
Піридин· HBF_4	6,49	6,49	6,64	0,097
Піперидин· HBF_4	6,27	6,12	5,91	0,092
Морфолін· HBF_4	6,19	6,14	6,33	0,088
Бензиламін· HBF_4	5,60	5,85	5,86	0,082
Бензотриазол· HBF_4	5,22	5,30	5,20	0,089
о-Фенілендіамін· HBF_4	5,52	5,55	5,55	0,080
Гексаметилентетрамін· HBF_4	4,75	4,80	4,70	0,073

* МЕС — молекулярно-емісійна спектроскопія;
ПТ — потенціометричне титрування.

Відомо [3], що чутливість методу МЕС збільшується у разі переведення бору в більш летку форму – метилборат. Однак додання метанолу до водних розчинів тетрафтороборатів приводить до зменшення інтенсивності випромінювання бору, причиною якого є депресуючий вплив фториду. Цей вплив починається при концентрації метанолу 30% і досягає максимального значення для розчинів, які містять 90% CH_3OH (рис. 1). Кількісні значення ефекту установлені для концентрацій 0,1 мг В/мл і 0,7 мг F/мл, які відповідають кількостям і співвідношенням бору і фтору в тетрафтороборатах. Рис. 1 відноситься до розчинів борної і фто-

Таблиця 2

Значення інтенсивності (I) випромінювання бору із водних розчинів (1 - 0,05; 2 - 0,1; 3 - 0,15 мг В/мл) в присутності макрокомпонентів (0,2-0,8 мг/мл HF або 0,5-1,0 мг/мл амінів та разом)

Зразок	I, мВ			Відносне середнє
	1	2	3	
HBO ₃	0,15	0,32	0,48	1,0
HBO ₃ + HF	0,16	0,31	0,50	1,03
HBO ₃ + C ₅ H ₅ N	0,15	0,34	0,49	1,03
HBO ₃ + C ₆ H ₅ NH ₂	0,17	0,30	0,46	1,01
HBO ₃ + C ₆ H ₄ N ₂ NH	0,17	0,31	0,49	1,04
HBO ₃ + C ₆ H ₁₂ N ₄	0,14	0,30	0,51	0,97
HBO ₃ + HF + C ₅ H ₅ N	0,13	0,33	0,50	0,98
HBO ₃ + HF + C ₆ H ₅ NH ₂	0,15	0,31	0,48	0,99
HBO ₃ + HF + C ₆ H ₄ N ₂ NH	0,14	0,34	0,46	0,98
HBO ₃ + HF + C ₆ H ₁₂ N ₄	0,16	0,30	0,52	1,02

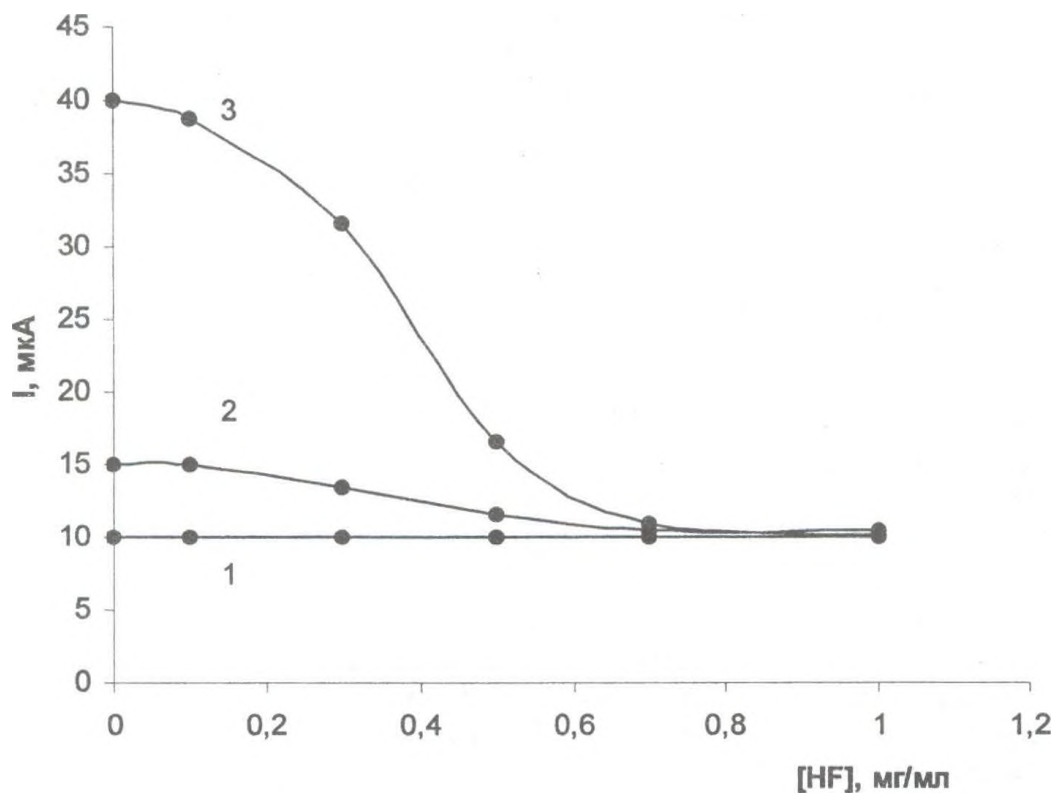


Рис. 1. Залежність інтенсивності випромінювання бору (0,1 мг/мл) при різних кількостях метанолу і фторид-іону в розчині: 1 — CH₃OH у відсутності; 2 — 40 % H₂O + 60 % CH₃OH; 3 — 10 % H₂O + 90 % CH₃OH.

ководневої кислот. При доданні аміну (0,5—1,0 мг/мл) трикомпонентна система дає у водному розчині такий же аналітичний сигнал, як і у відсутності аміну, або аміну і фтору (табл. 2). Одержані результати для розчинених систем з метанолом підлягають коректуванню при роботі з тетрафтороборатами.

Депресуючий ефект фтору при аналізі тетрафтороборатів розраховано з результатів визначення бору в водних і водно-метанольних (90% CH_3OH) розчинах. Видно (табл. 3), що масова частка бору в присутності метанолу зменшується відповідно послабленню інтенсивності випромінювання. Оцінка значення цього зменшення (40%) зроблена за допомогою градуйованих графіків (рис. 2) з урахуванням зсуву і кута похилу прямих 1 і 2.

Таблиця 3

Результати визначення бору в тетрафтороборатах (ТФБ) амінів при аналізі їх водних (I) і водно-метанольних (II) розчинів ($n=5$; $p=0,95$)

ТФБ	Константа основності	Знайдено, %		Відносне зменшення вмісту бору, %
		I	II	
Анілін· HBF_4	$4,2 \cdot 10^{-10}$	5,90	4,07	41
Піридин· HBF_4	$1,7 \cdot 10^{-9}$	6,49	4,68	39
Піперидин· HBF_4	$1,3 \cdot 10^{-3}$	6,12	4,35	40
Морфолін· HBF_4	$2,1 \cdot 10^{-6}$	6,14	4,30	41
Бензиламін· HBF_4	$2,1 \cdot 10^{-5}$	5,85	4,10	40
Бензотриазол· HBF_4	$6,3 \cdot 10^{-9}$	5,30	3,71	41
о-Фенілендіамін· HBF_4	$2,9 \cdot 10^{-10}$	5,55	4,00	39
Гексаметилентетраамін· HBF_4	$1,4 \cdot 10^{-9}$	4,80	3,40	40

Кількісне значення депресуючого ефекту фтору використано для непрямого визначення його за умови, що синтезовані зразки не гідролізують і молярне співвідношення В: F дорівнює 1:4.

Вміст фтору розраховували за формулою $\omega(F) = \omega(B)(1 + 0,4) \cdot K$, де: $\omega(B)$ – масова частка бору в зразку при розчиненні в водно-метанольній суміші;

0,4 (або 40%) – кількісне значення депресуючого ефекту фтору; $K = \frac{4A_r(F)}{A_r(B)} = 7,03$

– коефіцієнт, в якому $A_r(F)$ і $A_r(B)$ – відносні атомні маси елементів.

Відповідні значення $\omega(F)$ наведені в табл. 4. Результати МЕС в непрямому варіанті досить надійні, оскільки підтверджуються методом потенціометрично-го титрування і теоретичними даними.

Кількісний вихід з депресуючого ефекту фтору і розробка непрямого метода аналізу базуються на відсутності впливу амінів на емісію VO_2 . У зв'язку з цим доцільно було урахувати вплив рН розчинів тетрафтороборатів. В табл. 3 вміщені константи основності амінів, які мають пряме відношення до рН розчинів. Якщо фіксувати рН ($\sim 5,0$), то вище означений депресуючий ефект утворюється тільки під дією фтору. Стабілізація середовища здійснюється оцтовим буфером.

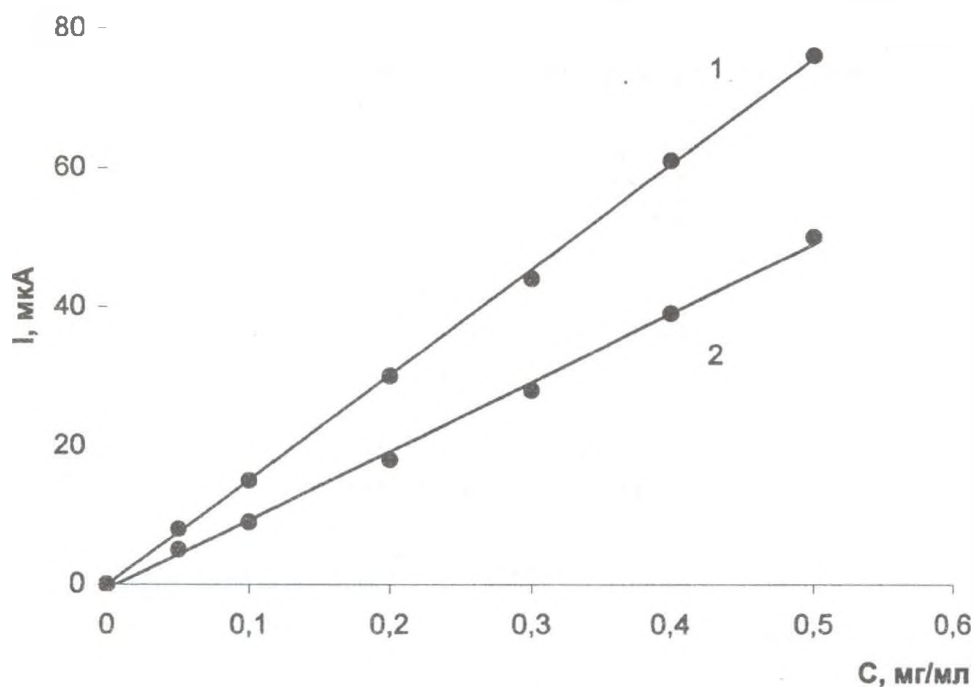


Рис. 2. Градуирований графік для визначення бору в формі HBO₃ при випаровуванні тетрафтороборатів із водних розчинів (1 — у відсутності CH₃OH; 2 — 90% CH₃OH).

Таблиця 4

Результати визначення фтору (%) в тетрафтороборатах (n=5; p=0,95)

ТФБ	Розраховано з даних МЕС	Знайдено ПТ	Теоретичний вміст
Анілін·НBF ₄	40,63	42,00	42,03
Піридин·НBF ₄	45,73	45,57	45,56
Піперидин·НBF ₄	42,81	37,10	43,98
Морфолін·НBF ₄	42,92	43,35	43,48
Бензиламін·НBF ₄	40,92	36,78	39,01
Бензотриазол·НBF ₄	37,03	35,30	36,75
о-Фенілендіамін·НBF ₄	39,08	38,20	38,81
Гексаметилентетрамін·НBF ₄	33,70	33,15	33,36

Відмітимо, що при аналізі тетрафтороборатів в присутності метанолу В–О зв'язки у метилборатів поступово заміщуються на В–F зв'язки, енергія яких більше [5]. Це обумовлює зменшення емісійної інтенсивності бору в розчинах з 90% вмістом CH₃OH. Процес утворення летких метилборатів в максимальній кількості (90% CH₃OH) таким чином руйнується (депресується) в присутності фтору.

Розглянутий депресуючий ефект дав можливість запропонувати новий метод визначення фтору в тетрафтороборатах азотовмісних основ і виконати надійний аналіз синтезованих зразків (s_r 0,1).

Література

1. Чеботарев А. Н., Новак И. В., Самойленко В. Г. и др. Тетрафторбораты азотсодержащих органических оснований. // Ж. неорганической химии. – 1989. – 34, № 5. – С. 1116-1120.
2. Чеботарев А. Н., Новак И. В., Хорунов В. Ф. и др. ИК спектроскопическое и термогравиметрическое исследование тетрафторборатов некоторых азотсодержащих органических оснований. // Там же. – 1991. – 36, № 8. – С. 2148-2152.
3. Стайков А. И., Исса Е. В., Чеботарев А. Н. Молекулярно-эмиссионное определение бора в виде борной кислоты, метилборатов и экстрактов. // Укр. хим. ж. – 1997. – 63, № 9-10. – С. 21-26.
4. Оленович Н. Л., Барон С. Н., Стайков А. И. Способ для внесения анализируемых образцов в пламя. // Завод. лаб. – 1984. – 50, № 2. – С. 41-42.
5. Гейдон А. Энергии и спектры двухатомных молекул. – М.: ИЛ, 1949. – 293 с.

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

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова,
кафедра аналитической химии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина

МОЛЕКУЛЯРНО-ЭМИССИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФТОРА В ТЕТРАФТОРОБОРАТАХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЙ.

Резюме

Молекулярно-эмиссионное определение фтора в тетрафторборатах азотсодержащих органических оснований. Стайков А. И., Чеботарев А. Н., Исса Е. В.

Предложен косвенный метод определения фтора в тетрафторборатах азотсодержащих органических оснований, учитывающий депрессирующий эффект фтора на молекулярную эмиссию бора при испарении образцов из водно-метанольных растворов (10% H₂O и 90% CH₃OH). 40%-ное ослабление аналитического сигнала бора позволяет рассчитывать (косвенно определять) содержание фтора в тетрафторборатах аминов.

Ключевые слова: молекулярный, эмиссия, бор, фтор, косвенный.

F.I. Staykov, A.N. Chebotaryov, E.V. Issa

I.I. Mechnikov Odessa National University,
Department of Analytical Chemistry,
Dvoryanskaya st., 2, Odessa, 65026, Ukraine

THE MOLECULAR-EMISSION DETERMINATION OF FLUORINE IN TETRAFLUOROBORATES OF NITROGENCONTAINING ORGANIC BASES.

Summary

The molecular-emission determination of fluorine in tetrafluorineborates of nitrogencontaining organic bases. Staykov A.I., Chebotaryov A. N., Issa E. V.

The non-direct method for fluorine determination in tetrafluorineborates of nitrogencontaining organic bases with using the fluorine depression effect on boron molecular emission when samples are vaporized from water-methanol solutions (10% H₂O and 90% CH₃OH) is suggested. 40%-reduction of boron analytical signal permit to compute (non-directly determine) concentration of fluorine in tetrafluorineborates of amines.

Key words: molecular, emission, boron, fluorine, indirect.