

УДК 543.054

Петруляк Я.Ю., студ.; Фершал М.В., к.х.н., доц.; Галас М.В., студ.

ГІДРОКСИКИСЛОТИ ТА ПОЛІОЛИ ЯК ПОТЕНЦІЙНІ ЕКСТРАГЕНТИ ДЛЯ ІОНОМЕТРИЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ БОРУ В ҐРУНТАХ

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 88000, Україна, м. Ужгород,
вул. Підгірна, 46; e-mail: maksym.ferschal@uzhnu.edu.ua

Бор є важливим елементом для розвитку рослин, життєдіяльності тварин та людей. Як мікроелемент, він необхідний для росту рослин, а його дефіцит, проявляється у хворобах репродуктивних органів, зменшенні розміру ягід, деградації квіток. Фітотоксичність викликана надлишком бору проявляється пожовтінням та некрозом листя. Бор приймає участь у вуглеводному обміні рослин та є регулятором синтезу стимуляторів та інгібіторів росту [1]. У організмі людини бор та його сполуки приймають участь в утворенні стероїдів, метаболізмі вітаміну D та інсуліну, формуванні кісткової тканини, регулюванні рівня естрогену та тестостерону [2]. Основним джерелом бору для людини є їжа рослинного походження. Так, високі концентрації цього мікроелементу знаходять у родзинках (22 мг/кг), арахісі (17 мг/кг), свіжих фруктах та бджолиному меді (2,5-1,8 мг/кг) [3]. Рослини отримують бор безпосередньо з ґрунту, тому важливим є визначення доступних форм даного мікроелементу у ґрунтах.

Основним інструментом контролю забезпеченості рослин бором та його доступності є надійні аналітичні методики, які по можливості мають бути простими у виконанні, робасними та економічно обґрунтованими. Нажаль, на сьогодні існує обмежене число методів, придатних для визначення бору в ґрунтах, що спричинено низкою недоліків пов'язаних з вимогами до підготовки проби, меж виявлення та селективності [4, 5]. Тому проблема розробки доступної та надійної методики визначення цього елементу у ґрунтах, як у джерелі надходження його у рослини є актуальною. У попередніх дослідженнях нами розроблено

потенціометричні методики визначення бору у формі тетрафторборату після отримання його аналітичної форми у фторидвмісних кислих середовищах [6]. Для цих цілей використано тетрафторборат селективний сенсор на основі катіону з делокалізованим зарядом – (2-[3-(5,6-диметил-3-ноніл-1,3-бензтіазол-2(3*H*)-іліден)пропеніл]-5,6-диметил-3-ноніл-1,3-бензтіазолію тетрафторборату) (ДБТКС) [7]. Особливістю сенсора є його функціональність у сильно кислих фторидвмісних розчинах, без втрати чутливості та з межею визначення $pC_{min}=6.2$ [7]. Розроблений сенсор володіє високою селективністю до глюкози, фруктози, манітолу та гліцеролу, тому є зручним інструментом для досліджень таких сполук як екстрагентів бору з ґрунтів.

Відомо, що борна кислота утворює комплексні сполуки складу 1:1 та 1:2 з діолами, α -гідроксикислотами, α -дикетонами (азометин Н, Н-резорцин, диантримід), дикарбоксикислотами [8]. Ці сполуки мають планарну будову, володіють нульовим чи негативним зарядом та є лабільними у водному розчині. Як приклад, рівноваги етерів борної кислоти у присутності 1,2-діолів представлені на рис. 1.

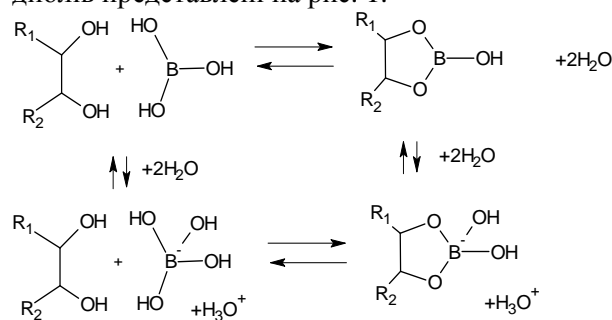


Рис. 1. Форми існування моноетерів борної кислоти з 1,2-поліолами у водних розчинах [9].

Подібні реакції проходять із сполуками які містять не тільки 1,2- та 1,3- діольні фрагменти але і карбоксильні, тіольні та навіть амінні замісники [10]. Так, описано утворення комплексних сполук борної кислоти складу 1:2 та 1:1 з аскорбіновою [11], саліциловою та глюкуроною кислотами [12].

Таким чином, здатність борної кислоти утворювати комплекси з сполуками такої природи в перспективі можна використати для екстракції форм бору із ґрунтів для подальшого аналітичного визначення методом потенціометрії після отримання аналітичної форми $[BF_4]^-$ у оптимальних умовах. Тому, метою даного дослідження був пошук екстрагента бору, з числа простих та доступних сполук здатних до комплексоутворення з борною кислотою, з використанням розробленого раніше $[BF_4]^-$ -селективного сенсора.

Експериментальна частина

Використані реактиви та обладнання

В роботі використовували потенціометричну комірку наступної будови: Ag/AgCl, KCl нас. | $1,0 \times 10^{-4}$ M $[BF_4]^-$ (внутрішній розчин) | пластифікована мембрана | досліджуваний розчин | 2 M розчин $(NH_4)_2SO_4$ | KCl, нас., AgCl колл., AgCl /Ag. Вимірювання ЕРС проводили при температурі $25 \pm 0,5^\circ C$, у комірниці з водяною рубашкою. Зміни ЕРС у часі, реєстрували через потенціометр Radelkis OP-208/1 (Угорщина), підключений до ПК з 8-ми канальним (АЦП) ADA-1406 (HOLIT DataSystems, Україна) з дискретністю в 14 біт. Для візуалізації сигналу залучали програму PowerGraph 3.3. Demo. Досліджуваний тетрафторборат-селективний електрод використовували в парі з подвійним хлорсрібним електродом порівняння ORION Sure-Flow 900200 з епоксидним корпусом [6, 7].

Всі робочі розчини зберігали у посуді з полімерних матеріалів. Вихідні розчини борної кислоти готували шляхом розведення точних наважок у деіонізованій воді. Розчин фосфатної кислоти готували розведенням концентрованої кислоти кваліфікації «о.с.ч.» для електронної промисловості. 0,1–1,0

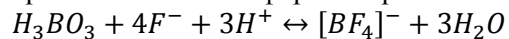
моль/л розчини органічних сполук: манітолу, гліцеролу, фруктози, глюкози, лимонної кислоти, оксалатної кислоти, мигдальної кислоти та аскорбінової кислоти готували із технічних наважок реактивів кваліфікації «фарм.» та «ч.д.а.».

Методика експерименту

Властивість тетрафторборат селективного сенсора давати відгук на $[BF_4]^-$ у кислому фторид вмістному середовищі, було використано для дослідження впливу потенційних екстрагентів на кінетику отримання аналітичної форми із борної кислоти з використанням рівняння градуального графіка. Встановлення параметрів ГГ сенсора проводили у динамічних умовах, шляхом внесення у комірку із реакційною сумішшю, що містила 4 M H_3PO_4 0,2 M NH_4F [6], декількох порцій стандартного розчину бору з $C_B = 7,0-10,0$ мг/л. Стандартний розчин бору (у формі тетрафторборат аніону) готували з борної кислоти за день до проведення експерименту на фоні реакційної суміші (4 M H_3PO_4 0,2 M NH_4F).

Добавки стандартного розчину розраховували таким чином, щоб концентрація у комірниці попадала у інтервал визначуваних вмістів потенціометричного сенсора у межах $pC4-pC6$. Кожну наступну добавку стандартного розчину вносили після встановлення сталого значення ЕРС. Отримані на плато значення використовували для визначення крутизни електродної функції методом найменших квадратів у середовищі програми Excel. Чутливість сенсора встановлювали періодично.

Отримання кінетичних кривих утворення аналітичної форми за рівнянням:



проводили у аналогічних умовах, але замість стандартного розчину тетрафторборату у комірку вносили стандартний розчин борної кислоти чи її суміші із досліджуваним екстрагентом. Кінетичну криву змін ЕРС в часі записували протягом 30-40 хв до встановлення рівноважних умов. Для визначення рівноважної концентрації аналітичної форми, у комірку вносили добавки стандартного розчину тетрафторборату на фоні реакційної суміші.

Отримані значення на плато використовували для розрахунку концентрації методом Грана. Аналогічно встановлювали вплив екстрагентів на вихід аналітичної форми методом введено-знайдено. Стандартне відхилення результатів аналізу розраховували згідно [13] за формулою:

$$S_{\bar{x}} = \frac{S_{x/y}}{b} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{\bar{y}^2}{b^2 \sum (x_i - \bar{x})^2}}$$

де:

$S_{\bar{x}}$ – стандартне відхилення результату аналізу методом добавок,

$S_{x/y}$ – стандартне відхилення експериментальних даних відносно прямої, \bar{x} – середнє значення концентрацій добавок, x_i – i -ве значення концентрації i - добавки, \bar{y} – середнє значення аналітичного сигналу (функції Грана),

n – число добавок,

b – кутовий коефіцієнт прямої.

Результат визначення концентрації представляли у наступному вигляді:

$$C_B = \frac{a}{b} \pm S_x \cdot t_{p,n}$$

Де: a і b відповідні коефіцієнти рівняння прямої отримані методом найменших квадратів для функції Грана.

Як кількісний параметр впливу екстрагентів на кінетику перебігу реакції отримання аналітичної форми нами використано умовну швидкість реакції. Для її визначення отримані кінетичні криві перетворювали у лінійну форму з допомогою рівняння градуального графіка. Коефіцієнт нахилу отриманих лінійних відрізків у координатах $C[\text{BF}_4]$ (моль/л) – t (с) k відповідає умовній швидкості найповільнішої стадії процесу. Окрім умовної швидкості реакції, додатковим фактором на який звертали увагу була форма отриманої залежності та її відхилення від лінійного виду.

Відомо, що підготовка проби ґрунту до аналізу включає в себе стадії кип'ятіння із екстрагентом, охолодження та фільтрування [4]. В потенціометрії допускається використання мутних розчинів, проте у випадку екстракції бору шляхом кип'ятіння із екстрагентом проба може бути відкрита неповністю, оскільки подальше охолодження екстракту, може супроводжуватись ресорб-

цією комплексу частинками ґрунту [4]. При низьких концентраціях аналіту, використовують прийом упарювання розчину що у випадку борної кислоти, може призводити до її втрат за рахунок відгонки з водяним паром. Фільтрування екстрактів ґрунтів найчастіше проводять з целюлозними фільтрами, поверхня яких містить 1,2-діольні фрагменти, що в свою чергу також може призвести до втрат аналіту за рахунок хімічної сорбції.

Для встановлення впливу додаткових стадій підготовки проби на втрати аналіту досліджувані стандартні розчини борної кислоти на фоні різних екстрагентів піддавали ряду операцій а саме:

- кип'ятіння протягом 10 хв без використання зворотного холодильника у стаканах із кварцового скла;
- повільне упарювання розчинів до сухого залишку;
- повільне упарювання до вологого залишку;
- фільтрування через фільтри «синя смужка» гарячих та холодних розчинів.

Перед початком та після завершення процедури кип'ятіння чи упарювання стакани з розчинами зважували на аналітичних терезах, та компенсували втрати маси внесенням деіонізованої води. Далі розчини перемішували та вносили у потенціометричну комірку з допомогою авто піпетки на 100 – 200 мкл. Отримані дані обробляли аналогічно описаним вище.

Результати та обговорення

Оскільки класична процедура екстракції елементів із ґрунтів базується на використанні кількох кратного надлишку речовин, можна припустити, що у випадку екстракції бору 1,2- та 1,3- діолами утворюватимуться комплекси складу 1:1. Отриманий комплекс повинен бути достатньо стійким для екстракції бору шляхом руйнування його сполук із гуміновими кислотами у ґрунтах, а також достатньо лабільним для утворення аналітичної форми – тетрафторборат іону у середовищі реакційної суміші.

У процесі вивчення відгуку використаного тетрафторборат селективного сенсора до органічних сполук, було встановлено, що окрім оксалатної та саліцилової кислоти, жодна із досліджуваних

сполук не викликала змін ЕРС сенсора. Оксалатна кислота володіє відновними властивостями, що може призвести до руйнування барвника у фазі мембрани, а саліцилова кислота утворює внутрі-молекулярний аніон за рахунок взаємодії гідроксильної та карбоксильної груп у її молекулі, що веде до низької селективності сенсора до саліцилату. Тому, подальші дослідження оксалат та саліцилат аніонів як екстрагентів бору з ґрунту були недоцільними. Мигдальна кислота також впливала на ЕРС сенсора, що проявлялось у появі відгуку у вигляді сходинки, проте даний вплив був не суттєвим оскільки складав від 3 до 5 мВ.

Гліцерол – триатомний спирт, відомий реагент для титриметричного визначення борної кислоти за рахунок утворення етеру, з меншим значенням pK_a . З отриманих кінетичних кривих утворення аналітичної форми на фоні 1 М розчину гліцеролу представлено на рис. 2. видно, що гліцерол практично не впливає на процес, а його висока концентрація не вносить видимого впливу на відгук сенсора. З отриманих результатів видно, що комплекс гліцеролу із борною кислотою не стійкий в умовах отримання $[BF_4]^-$ і не впливає на форму кінетичної кривої, що можна використати для вилучення бору з ґрунтів з подальшим аналізом методом іонометрії.

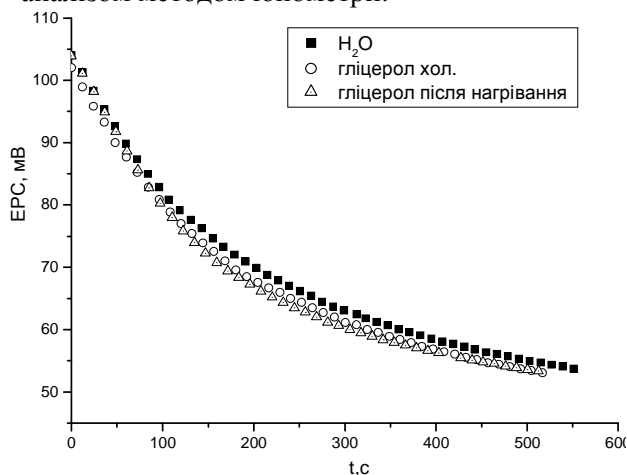


Рис. 2. Вплив гліцеролу на кінетику утворення $[BF_4]^-$ із H_3BO_3 :
($C_{\text{гліцерол}} = 1 \text{ М}$, $C_{H_3BO_3} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$).

Натомість, манітол – шестиатомний спирт, що також здатний утворювати естер з борною кислотою впливає на кінетику

процесу. Так, на рис. 3 та рис. 4 представлено кінетичні криві у координатах ЕРС - t та $C[BF_4]^- - t$ утворення аналітичної форми. З представлених результатів можна зробити висновок, що манітол помітно прискорює процес. Багаторазове повторення даного експерименту підтвердили отримані дані.

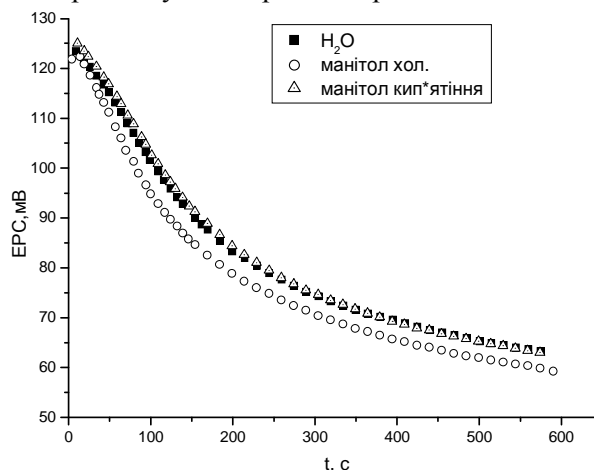


Рис.3. Вплив манітолу на кінетику утворення $[BF_4]^-$ із борної кислоти:
($C_{\text{манітолу}} = 1 \text{ М}$, $C_{H_3BO_3} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$).

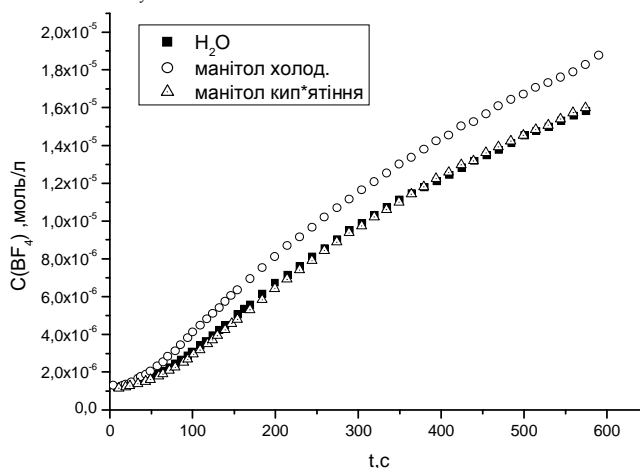
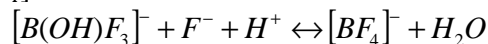


Рис. 4. Кінетична крива отримана шляхом обробки кривих рисунку рівнянням ГГ:
($C_{\text{манітолу}} = 0,1 \text{ М}$, $C_{H_3BO_3} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$).

Згідно літературних даних [14, 15], лімітуючою стадією процесу отримання $[BF_4]^-$ є остання стадія:



У присутності манітолу борна кислота існує у вигляді комплексного етеру, що імовірно понижає енергію активації реакції комплексоутворення. Слід відмітити, що нагрівання розчину веде до зникнення даного ефекту, що скоріш за все пов'язано із руйнуванням комплексного етеру під

впливом кип'ятіння. Таку саму поведінку проявляла і фруктоза, яка здатна до утворення досить стійкого комплексу з борною кислотою.

Найбільш суттєвий вплив на кінетику утворення $[BF_4]^-$ проявив цитрат. Так, на рис. 5 представлено отримані кінетичні криві з яких видно, що присутність цитрату натрію суттєво зменшує швидкість перебігу процесу.

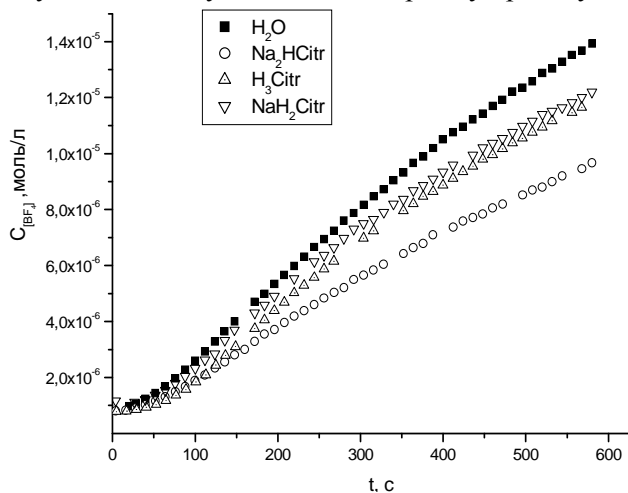


Рис. 5. Кінетичні криві утворення $[BF_4]^-$ у присутності різних форм цитрат аніону: ($C_{\text{цитратів}} = 0,1 \text{ М}$, $C_{\text{H}_3\text{BO}_3} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$).

Такий вплив спостерігали тільки у випадку використання двох-заміщеної солі, натомість молекулярна лимонна кислота та її одно-заміщена сіль проявляли вплив на кінетику процесу в значно меншій мірі. Таким чином, присутність досліджених сполук у розчині веде до зв'язування борної кислоти у комплекси, що можна використати для екстракції бору з ґрунтів. З приведених у табл. 1 значень умовних швидкостей досліджуваної реакції утворення $[BF_4]^-$ випливає, що присутність екстрагентів по різному впливає на перебіг процесу, але їх використання для екстракції бору з ґрунтів не зменшуватиме вихід аналітичної форми, так як у досліджуваних умовах дані комплексні сполуки легко руйнуються.

Втрати аналіту при кип'ятінні розчинів та упарюванні їх до суха проілюстровані у табл. 2 та є значними при концентрації H_3BO_3 $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л. За більших концентрацій

борної кислоти такі втрати непомітні. Якщо у системі були присутні сполуки здатні до комплексоутворення з борною кислотою, втрат при кип'ятінні вдається уникнути. Аскорбінова кислота у процесі змінювала своє забарвлення в зв'язку із окисненням, тому її використання для екстракції бору з нагріванням буде обмежене. Перспективними для вилучення бору з ґрунту з подальшим його визначенням методом потенціометрії залишаються мигдальна кислота та її солі а також лимонна кислота та її солі. Їх використання не обмежується стійкістю, а додатковою їх перевагою можна вважати здатність до маскуванню іонів металів, що може підвищити селективність аналізу. Фруктозу та глюкозу в даному експерименті не досліджували за рахунок їх нестабільності та схильності до карамелізації при нагріванні. Дослідження впливу фільтрування гарячих та холодних розчинів борної кислоти через фільтр «Синя смужка» у присутності $0,1 \text{ М}$ розчину NaMnd не виявило втрат борної кислоти за рахунок сорбції. Тому дану процедуру в перспективі можна застосовувати при розробці потенціометричної методики визначення бору у ґрунтах.

Таким чином, нами вперше використано тетрафторборат селективний сенсор для моніторингу реакції утворення аналітичної форми у присутності гідроксикислот та поліолів як можливих екстрагентів бору з ґрунтів. Для кількісної оцінки ефективності зв'язування борної кислоти у комплексні естери з досліджуваними α -гідроксикислотами (та іншими цис-діол вмісними сполуками) запропоновано умовну швидкість утворення аналітичної форми отриману із кінетичних даних перебігу хімічної реакції. Спираючись на отримані результати можна стверджувати про перспективність проведення подальших досліджень у напрямку розробки потенціометричної методики визначення бору з підготовкою проб ґрунту розчинами гліцеролу, манітолу, та солей Na_2HCitr чи NaMnd .

Таблиця 1. Результати визначення умовної швидкості реакції утворення $[BF_4]^-$ у присутності потенційних екстрагентів бору з ґрунтів ($n=3$, $P=0,95$)

Екстрагент	Умови	Швидкість реакції k моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹	Параметри ГГ. $Y=ax+b$	pK [16]
Гліцерол	1 М	$(3,01 \pm 0,13) \cdot 10^{-8}$	$b = -195,84$	1,2
Гліцерол	1 М, t^0	$(2,92 \pm 0,15) \cdot 10^{-8}$	$a = 55,0$	
Контроль		$(2,81 \pm 0,13) \cdot 10^{-8}$		
Манітол	1 М	$(3,49 \pm 0,12) \cdot 10^{-8}$	$b = -196,4$	3,32
Манітол	1 М, t^0	$(3,20 \pm 0,10) \cdot 10^{-8}$	$a = 54,2$	
Контроль		$(3,19 \pm 0,11) \cdot 10^{-8}$		
Глюкоза	1 М	$(3,27 \pm 0,11) \cdot 10^{-8}$	$b = -192,08$	1,81
Контроль		$(3,13 \pm 0,13) \cdot 10^{-8}$	$a = 57,3$	
Фруктоза	1 М	$(1,22 \pm 0,12) \cdot 10^{-8}$	$b = -181,8$	3,23
Фруктоза	1 М, t^0	$(2,34 \pm 0,10) \cdot 10^{-8}$	$a = 53,3$	
Контроль		$(2,42 \pm 0,11) \cdot 10^{-8}$		
H ₃ Citr	0,1 М	$(2,18 \pm 0,15) \cdot 10^{-8}$	$b = -187,35$	-
Контроль		$(2,42 \pm 0,14) \cdot 10^{-8}$	$a = 54,8$	
NaH ₂ Citr	0,1 М	$(2,10 \pm 0,14) \cdot 10^{-8}$	$b = -166,44$	-
Контроль		$(2,67 \pm 0,14) \cdot 10^{-8}$	$a = 54,4$	
Na ₂ Hcit	0,1 М	$(1,82 \pm 0,10) \cdot 10^{-8}$	$b = -154,43$	-
Контроль		$(2,85 \pm 0,12) \cdot 10^{-8}$	$a = 54,9$	
HMnd	0,1 М	$(2,10 \pm 0,12) \cdot 10^{-8}$	$b = -165,3$	-
Контроль		$(2,17 \pm 0,14) \cdot 10^{-8}$	$a = 55,4$	
NaMnd	0,1 М	$(2,00 \pm 0,10) \cdot 10^{-8}$		
HAsc	0,1 М	$(2,24 \pm 0,11) \cdot 10^{-8}$	$b = -199,3$	-
Контроль		$(2,12 \pm 0,11) \cdot 10^{-8}$	$a = 52,4$	

Примітка – під «Контроль» слід розуміти експеримент проведений з використанням водного розчину борної кислоти;

pK- показник константи стійкості комплексу борної кислоти з екстрагентом.

Таблиця 2. Вплив упарювання та кип'ятіння розчинів на втрати аналіту у присутності потенційних екстрагентів. Результат аналізу за методом добавок ($n_{доб.}=5$, $P=0,95$)

Екстрагент	Умови	Введено В, моль/л	Знайдено В, моль/л	Recovery %
H ₂ O	без обробки		$(1,010 \pm 0,042) \cdot 10^{-4}$	101
	упарювання досуха	$0,996 \cdot 10^{-4}$	$(0,741 \pm 0,030) \cdot 10^{-4}$	74
	кип'ятіння		$(0,503 \pm 0,024) \cdot 10^{-4}$	50,5
	упарювання досуха	$9,96 \cdot 10^{-4}$	$(9,70 \pm 0,014) \cdot 10^{-4}$	97
Гліцерол	кип'ятіння		$(10,3 \pm 0,023) \cdot 10^{-4}$	103
	0,1 М			
	упарювання досуха	$0,996 \cdot 10^{-4}$	$(0,939 \pm 0,052) \cdot 10^{-4}$	94
	кип'ятіння		$(0,830 \pm 0,049) \cdot 10^{-4}$	83
Манітол	0,1 М			
	упарювання досуха	$0,996 \cdot 10^{-4}$	$(0,992 \pm 0,050) \cdot 10^{-4}$	99
	кип'ятіння		$(1,130 \pm 0,042) \cdot 10^{-4}$	113
	упарювання до вологих стінок		$(1,03 \pm 0,040) \cdot 10^{-4}$	103
HAsc	0,05 М			
	упарювання досуха	$0,996 \cdot 10^{-4}$	$(0,991 \pm 0,040) \cdot 10^{-4}$	99,5
	кип'ятіння		$(1,040 \pm 0,038) \cdot 10^{-4}$	104
NaMnd	0,1 М			
	упарювання досуха	$9,96 \cdot 10^{-4}$	$(10,7 \pm 0,033) \cdot 10^{-4}$	107
	кип'ятіння		$(10,2 \pm 0,025) \cdot 10^{-4}$	102

Список використаних джерел

1. Goldbach H.E., Wimmer M.A. Boron in plants and animals: is there a role beyond cell-wall structure.

Journal of Plant Nutrition and Soil Science. 2007, 170(1), 39–48. Doi: 10.1002/jpln.200625161.

2. Hunt C.D. Dietary boron: progress in establishing essential roles in human physiology. *Journal of trace*

- elements in medicine and biology*. 2012, 26(2-3), 157–160. Doi: 10.1016/j.jtemb.2012.03.014/.
3. Parks J.L., Edwards M. Boron in the environment. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 2005, 35(2), 81–114. Doi: 10.1080/10643380590900200.
4. Sah R.N., Brown P.H. Boron determination – a review of analytical methods. *Microchemical journal*. 1997, 56(3), 285–304. Doi: 10.1006/mchj.1997.1428.
5. Kmiecik E., Tomaszewska B., Wańtor K., Bodzek M. Selected problems with boron determination in water treatment processes. Part I: comparison of the reference methods for ICP-MS and ICP-OES determinations. *Environmental Science and Pollution Research*. 2016, 23(12), 11658–11667. Doi: 10.1007/s11356-016-6328-7.
6. Studenyak Y., Fershal M., Kushnir L., Gomonnai A.V. Tetrafluoroborate selective electrodes on the basis of cations with delocalized charge. *Electroanalysis*. 2012, 24(7), 1621–1629. Doi: 10.1002/elan.201200130
7. Fershal M., Yankovych H., Studenyak Y., Bazyl Y., Koplík R., Revenco D. Combination of sequential injection analysis with an integrated $[\text{BF}_4]^-$ potentiometric sensor for the kinetic determination of boron. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2019, 297, 126778. Doi: 10.1016/j.snb.2019.126778.
8. Немодрук А.А., Каралова З.К. Аналитическая химия бора. М.: Наука. 1964. С. 284.
9. Lopalco A., Lopodota A.A., Laquintana V., Denora N., Stella, V.J. Boric acid, a Lewis acid with unique and unusual properties: formulation implications. *Journal of pharmaceutical sciences*. 2020, XX, 1–12. Doi: 10.1016/j.xphs.2020.04.015.
10. Dursun Ali Kose, Birgül Zümreoglu-Karan. Mixed-ligand complexes of boric acid with organic biomolecules. *Chemical Papers*. 2011, 66(1), 54–60. Doi: 10.2478/s11696-011-0108-0.
11. Köse D.A., Zümreoglu-Karan B. Complexation of boric acid with vitamin C. *New Journal of Chemistry*. 2009, 33(9), 1874–1881. Doi: 10.1039/B902812A.
12. Köse D.A., Zümreoglu-Karan B., Hökelek T., Şahin E. Boric acid complexes with organic biomolecules: Mono-chelate complexes with salicylic and glucuronic acids. *Inorganica Chimica Acta*. 2010, 363(14), 4031–4037. Doi: 10.1016/j.ica.2010.08.001.
13. Bruce G.R., Gill P.S. Estimates of precision in a standard additions analysis. *Journal of chemical education*. 1999, 76(6), 805. Doi: 10.1021/ed076p805.
14. Ohyama S., Abe K., Ohsumi H., Kobayashi H., Miyazaki N., Miyadera K., Akasaka K. Fully automated measuring equipment for aqueous boron and its application to online monitoring of industrial process effluents. *Environmental Science & Technology*. 2009, 43(11), 4119–4123. Doi: 10.1021/es900062f.
15. Katagiri J., Yoshioka T., Mizoguchi T. Basic study on the determination of total boron by conversion to tetrafluoroborate ion (BF_4^-) followed by ion chromatography. *Anal. Chim. Acta*. 2006, 570, 65–72. Doi: 10.1016/j.aca.2006.03.084.
16. Zümreoglu-Karan, B., Kose, D.A. Boric acid: a simple molecule of physiologic, therapeutic and prebiotic significance. *Pure and Applied Chemistry*. 2015, 87(2), 155–162. Doi: 10.1515/pac-2014-0909.

Стаття надійшла до редакції: 17.10.2021 р.

HYDROXY ACIDS AND POLYOLS AS POTENTIAL EXTRACTANTS FOR IONMETRIC DETERMINATION OF BORON IN SOILS

Petruliak Ya., Fershal M., Galas M.

Uzhhorod National University, Pidgirna St. 46, 88000, Uzhhorod; Ukraine, e-mail: maksym.ferschal@uzhnu.edu.ua

Boron is an essential element for plants, animals, and humans. Its deficiency in plants may result in reduced growth rates, yield loss, and even death. At the same time, excess of boron is toxic for both plants and living organisms. Boron is important for steroid hormones production, vitamin D and minerals metabolism, formation of bone tissue, and affects estrogen and testosterone levels. The primary source of boron for humans and other living organisms is plant-origin food. The richest ones are fruits and nuts. High concentrations of boron are found in raisins (22 mg/kg), peanuts (17 mg/kg), peanut butter (14,5 mg/kg). In the agriculture the boron monitoring in soils and water irrigation is particularly important because this element is crucial for plant growth. Boron deficiency has a drastic effect on fruit quality and yield, even when there are only mild or moderate foliar symptoms.

The main source of boron for plants is soil and water. Quantitative determination of boron in soil extracts can be performed using spectrophotometric, potentiometric, chromatographic, atomic absorption spectrophotometric, and inductively coupled plasma techniques. The most popular are inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). These methods are described in the appropriate standards PN-EN ISO 11885:2009 and PN-EN ISO 17294-1:2007.

Boric acid is known to form complexes through esterification reactions with hydroxy-group in molecules of amino- and carboxylic acids, carbohydrates, nucleotides and vitamins that can be used for boron extraction from soils. Partial esterification results in monoesters (1:1 complex) and complete esterification leads to the bicyclic diester (1:2 complex).

In present research the tetrafluoroborate selective sensor applicable for fluoroborate formation reaction monitoring was used as an analytical tool for the investigation of an impact of soil extraction procedure for boron analysis. The investigation of alternative soil boron extraction procedures using α -hydroxy acids (and other cis-diol containing compounds) and subsequent quantitative analysis of boron by kinetic-potentiometric monitoring of fluoroborate formation rate with use of previously developed $[\text{BF}_4]^-$ -selective electrode have been performed. The kinetics of complex destruction under fluoride containing acidified media by means of kinetic-potentiometric analysis has been investigated. The possible boron losses during its extraction from soils have been checked.

References

1. Goldbach H.E., Wimmer M.A. Boron in plants and animals: is there a role beyond cell-wall structure. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*. 2007, 170(1), 39–48. Doi: 10.1002/jpln.200625161.
2. Hunt C.D. Dietary boron: progress in establishing essential roles in human physiology. *Journal of trace elements in medicine and biology*. 2012, 26(2-3), 157–160. Doi: 10.1016/j.jtemb.2012.03.014/.
3. Parks J.L., Edwards M. Boron in the environment. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 2005, 35(2), 81–114. Doi: 10.1080/10643380590900200.
4. Sah R.N., Brown P.H. Boron determination – a review of analytical methods. *Microchemical journal*. 1997, 56(3), 285–304. Doi: 10.1006/mchj.1997.1428.
5. Kmiecik E., Tomaszewska B., Wątor K., Bodzek M. Selected problems with boron determination in water treatment processes. Part I: comparison of the reference methods for ICP-MS and ICP-OES determinations. *Environmental Science and Pollution Research*. 2016, 23(12), 11658–11667. Doi: 10.1007/s11356-016-6328-7.
6. Studenyak Y., Fershal M., Kushnir L., Gomonnai A.V. Tetrafluoroborate selective electrodes on the basis of cations with delocalized charge. *Electroanalysis*. 2012, 24(7), 1621–1629. Doi: 10.1002/elan.201200130
7. Fershal M., Yankovych H., Studenyak Y., Bazel Y., Koplík R., Revenco D. Combination of sequential injection analysis with an integrated $[\text{BF}_4]^-$ potentiometric sensor for the kinetic determination of boron. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2019, 297, 126778. Doi: 10.1016/j.snb.2019.126778.
8. Nemodruk A.A., Karalova Z.K. Analiticheskaya himiya bora. M.: Nauka. 1964. S. 284 (in Russ.).
9. Lopalco A., Lopodota A.A., Laquintana V., Denora N., Stella, V.J. Boric acid, a Lewis acid with unique and unusual properties: formulation implications. *Journal of pharmaceutical sciences*. 2020, XX, 1–12. Doi: 10.1016/j.xphs.2020.04.015.
10. Dursun Ali Kose, Birgül Zümreoglu-Karan. Mixed-ligand complexes of boric acid with organic biomolecules. *Chemical Papers*. 2011, 66(1), 54–60. Doi: 10.2478/s11696-011-0108-0.
11. Köse D.A., Zümreoglu-Karan B. Complexation of boric acid with vitamin C. *New Journal of Chemistry*. 2009, 33(9), 1874–1881. Doi: 10.1039/B902812A.
12. Köse D.A., Zümreoglu-Karan B., Hökelek T., Şahin E. Boric acid complexes with organic biomolecules: Mono-chelate complexes with salicylic and glucuronic acids. *Inorganica Chimica Acta*. 2010, 363(14), 4031–4037. Doi:10.1016/j.ica.2010.08.001.
13. Bruce G.R., Gill P.S. Estimates of precision in a standard additions analysis. *Journal of chemical education*. 1999, 76(6), 805. Doi: 10.1021/ed076p805.
14. Ohyama S., Abe K., Ohsumi H., Kobayashi H., Miyazaki N., Miyadera K., Akasaka K. Fully automated measuring equipment for aqueous boron and its application to online monitoring of industrial process effluents. *Environmental Science & Technology*. 2009, 43(11), 4119–4123. Doi: 10.1021/es900062f.
15. Katagiri J., Yoshioka T., Mizoguchi T. Basic study on the determination of total boron by conversion to tetrafluoroborate ion (BF_4^-) followed by ion chromatography. *Anal. Chim. Acta*. 2006, 570, 65–72. Doi: 10.1016/j.aca.2006.03.084.
16. Zümreoglu-Karan, B., Kose, D.A. Boric acid: a simple molecule of physiologic, therapeutic and prebiotic significance. *Pure and Applied Chemistry*. 2015, 87(2), 155–162. Doi: 10.1515/pac-2014-0909.