

УДК543. 054

Фершал М.В. , к.х.н., доц. , Студеняк Я.І. к.х.н., доц.

ПОТЕНЦІОМЕТРІЯ ПРИ ВСТАНОВЛЕННІ УМОВ УТВОРЕННЯ ТЕТРАФТОРБОРАТУ ЯК АНАЛІТИЧНОЇ ФОРМИ БОРУ

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 88000, Україна, м. Ужгород,
вул. Підгірна, 46

e-mail: maksym.ferschal@uzhnu.edu.ua

У роботі представлено результати дослідження оптимальних умов отримання аналітичної форми бору – тетрафторборат іону. Незважаючи на достатню кількість наукових публікацій, які стосуються визначення бору різними методами і передбачають використання іонів $[\text{BF}_4]^-$ як аналітичної форми бору, умови отримання останньої сильно відрізняються. Це пояснюється складністю системи $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-F-H}_3\text{O}^+$, у якій можуть існувати полімолекулярні форми плавикової кислоти, неможливістю вимірювання рН скляним електродом, загальмованістю процесу комплексоутворення та необхідністю використання спеціального посуду й обладнання стійкого до агресивних середовищ. Потенціометрія із ПВХ пластифікованими $[\text{BF}_4]^-$ сенсорами є зручним інструментом для досліджень таких систем завдяки своїм метрологічним та експлуатаційним характеристикам, що і було використано у цьому дослідженні. В якості сенсора застосовували розроблений раніше $[\text{BF}_4]^-$ - селективний електрод на основі електроактивної речовини ІА 2-(N-етилкарбазол-3)-етеніл-1,3,3-триметил-3Н-індолію тетрафторборату (ЕКТИ). Сенсор не втрачає своїх метрологічних характеристик у кислих та сильно кислих середовищах, і володіє селективністю до F^- ($\log K_{\text{BF}_4^-/\text{F}^-}^{\text{pot}} = -4,0$). Такі характеристики дозволили дослідити процеси комплексоутворення $[\text{BF}_4]^-$ за різних умов проведення реакції шляхом реєстрації кінетичних кривих у координатах ЕРС-час, та оцінити вихід аналітичної форми при різних концентраціях кислоти, фторид іонів та температури. Отримані дані використано для побудови поверхні виходу тетрафторборату, та показано, що оптимальними умовами утворення та існування тетрафторборату за кімнатної температур є середовище 1 М сульфатної кислоти та 0,25 М NH_4F . За таких умов вихід $[\text{BF}_4]^-$ становить 99% протягом 10 хв. Використання фосфатної кислоти для створення відповідної кислотності не дозволяє отримати необхідний для аналізу в рівноважних умовах вихід аналітичної форми, проте за рахунок загальмованості процесу є придатною для кінетично-потенціометричного визначення бору, що було використано для розробки методики аналізу фосфатної кислоти на вміст бору методом фіксованого часу.

Ключові слова: тетрафторборат іон; потенціометричний сенсор; кінетичне визначення бору.

Тetraфторборат іон як аналітичну форму бору використовують у екстракційно-фотометричних [1-6], потенціометричних [7-14] та хроматографічних методах аналізу [15-16]. В основі згаданих методів лежить утворення $[\text{BF}_4]^-$ у кислих середовищах у присутності фторидів. Проте в різних публікаціях наводять різні умови утворення цієї аналітичної форми, а саме: 5% HF, 1 M H_2SO_4 1 год. [1-5]; 1,7% NaF - 1,7 M H_2SO_4

протягом 2 год [4]; F- 0,1 M - H_2SO_4 0,9 M ультразвук 7 хв. [17]; 0,56 M HF 2 години, 0,056 M HF, 18 годин, 0,28 M HF, 60 °C 15 хв. [18]. З іншого боку, у роботах [19-22] вказують на залежність швидкості утворення та гідролізу тетрафторборату від загальної концентрації $[\text{BF}_4]^-$, так, при зменшенні загальної концентрації бору швидкість утворення комплексного аніону також зменшується, як і його стійкість до гідролізу,

в тому числі і при зростанні іонної сили [20]. Рівноважні процеси за участі бору в кислих фторид-вмісних розчинах ускладнюється різною кислотністю форм H_3BO_3 [19,24], H_2F_2 , HF_2^- , HF , F^- [15], $H[BF_4]$, $H[BF_3OH]$, $H[BF_2(OH)_2]$. Останні три форми не поступаються за силою хлоридній, трихлороцтовій та дихлороцтовій відповідно [23]. Навіть рівняння їх утворення записують по різному [25-26].

Методом іонної хроматографії досліджено умови отримання тетрафторборату, а також форми знаходження бору у фторид-вмісних розчинах, шляхом побудови діаграм розподілу форм у системі H_3BO_3 -F⁻-H⁺ з припущенням про існування в цій системі аніонів $[BF(OH)_3]^-$, $[BF_2(OH)_2]^-$, $[BF_3OH]$ та $[BF_4]^-$. Показано, що утворення тетрафторборату проходить у кислому середовищі, і він залишається стійким у лужному середовищі протягом декількох годин. Процес гідролізу при pH=10,5 стає помітним через 6 годин. Як оптимальні умови утворення $[BF_4]^-$ пропонують $[F^-] \sim 1$ моль/л при pH ~ 1 , за яких борна кислота на 96,4 % перетворюється в тетрафторборат за 20 хвилин при кімнатній температурі.

Отже, з різноманітності даних слідує проблематичність умов утворення $[BF_4]^-$ у згаданих середовищах. Використовуючи розроблені нами раніше $[BF_4]^-$ селективні сенсори, які зберігають чутливість в середовищі сульфатної та фосфатної кислот [14], була реалізована спроба одержання поверхні виходу аналітичної форми за різних концентраційних умов при кінетичному контролі протікання процесу, що в підсумку було використано у розробці кінетично-потенціометричної методики визначення бору у фосфатній кислоті.

Експериментальна частина

Використані реактиви та обладнання

В якості тетрафторборат селективного сенсора використовували ПВХ пластифікований сенсор на основі електроактивної речовини 2-(N-етилкарбазол-3)-етеніл-1,3,3-триметил-3Н-індолію хлорид (ЕКТИ) [14] у парі з електродом порівняння ORION Sure-Flow

900200 з епоксидним корпусом, що містив 0,22 М розчин $(NH_4)_2SO_4$ (внутрішній розчин зовнішньої оболонки електроду) та насичений колоїдний розчин AgCl ORION 900002 у внутрішньому корпусі тіла електроду інтегровані у потенціометричну комірку наступної будови:

Ag/AgCl, KCl нас. | внутрішній розчин | пластифікована мембрана сенсора | досліджуваний розчин | 0,22 М розчин $(NH_4)_2SO_4$ | KCl, нас., AgCl колл., AgCl/Ag. Точність вимірювання ЕРС складала $\pm 0,1$ мВ. Вимірювання ЕРС проводили при температурі $25 \pm 0,1^\circ C$ у термостатованій комірці з полімерного матеріалу, під'єднаної до термостату UTU-4 (HORYZONT, Польща). Температуру розчинів контролювали із використанням термопари у тефлоновому корпусі. Зміни ЕРС у часі реєстрували потенціометром Radelkis OP-208/1 (Угорщина), підключеним до ПК через 8-ми каналний 14 бітний АЦП ADA-1406 (HOLIT DataSystems, Україна).

Методика експерименту

Оскільки утворення $[BF_4]^-$ із борної кислоти найбільшою мірою залежить від концентрації фторид-іонів, кислотності середовища та температури, для дослідження даних умов на кінетику та вихід аналітичної форми змінювали тільки один із трьох параметрів. Для цього 10 мл розчину сульфатної кислоти та фториду амонію відомої концентрації вносили у термостатовану потенціометричну комірку, оснащену механічною мішалкою та термопарою. Після встановлення заданої температури, за допомогою автоматичної піпетки на 500 мкл, вводили стандартний розчин борної кислоти, приготовлений на сульфатній кислоті однакової концентрації із внесеною у комірку з метою усунення впливу її розведення. Відразу після введення стандартного розчину H_3BO_3 , у системі спостерігалось утворення тетрафторборат-іону, що викликало зміни ЕРС комірки протягом 600-3000 с. Отримані кінетичні криві утворення аналітичної форми у координатах ЕРС-час математично обробляли. Після встановлення рівноваги у комірку послідовно вносили декілька порцій стандартного розчину $NH_4[BF_4]$, що забезпечувало розрахунок виходу аналітичної

форми за методом Грана чи методом подвійної стандартної добавки [27].

Результати та обговорення

Важливою особливістю існування тетрафторборат іону у розчині є кінетична загальмованість процесу його утворення. Як відмічається в багатьох роботах, утворення $[\text{BF}_4]^-$ можливе тільки в кислих середовищах, у яких час встановлення рівноваги зменшується зі збільшенням кислотності середовища. У ряді робіт вказують на відносно високу кінетичну стійкість утвореного тетрафторборат аніону в області рН 2-12, де його гідроліз майже не спостерігається протягом декількох годин/днів і залежить від ряду факторів, а саме: загальної концентрації тетрафторборату у розчині, присутності жорстких кислот Пірсона, стабілізуючих речовин протиіонів та зміни температури чи іонної сили розчинів.

Завдяки особливостям поведінки системи $\text{H}_3\text{BO}_3 - \text{F}^- - \text{H}_3\text{O}^+ - [\text{BF}_4]^-$, а також експлуатаційної та метрологічної придатності розроблених $[\text{BF}_4]^-$ сенсорів, стала можливою розробка двох відмінних за процедурою методик визначення бору:

- Визначення бору в статичних умовах, що передбачає завчасне утворення аналітичної форми $[\text{BF}_4]^-$ [28].

- Визначення бору у кінетичних умовах, з безпосереднім контролем процесу утворення $[\text{BF}_4]^-$ [29].

Розроблені нами сенсори дозволили встановити оптимальні умови утворення тетрафторборату в «он-лайн» режимі і «побачити» кінетику процесу *insitu*, що потребувало здійснення низки експериментальних досліджень стосовно впливу концентраційних температурних та інших факторів на вихід аналітичної форми. Так, вплив концентрації сульфатної кислоти та концентрації фторид-іонів на кінетику реакції утворення тетрафторборат аніону приведено на рис. 1 та рис. 2 що свідчить про їх значний вплив як на швидкість, так і на повноту утворення аналітичної форми. Як видно з представлених на Рис. 1. даних, збільшення концентрації кислоти призводить до зменшення часу встановлення рівноваги. Так, у діапазоні $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,1-1$ моль/л при

концентрації $\text{F}^- 0,15$ М та 25°C рівновага встановлюється протягом 10-15 хв.

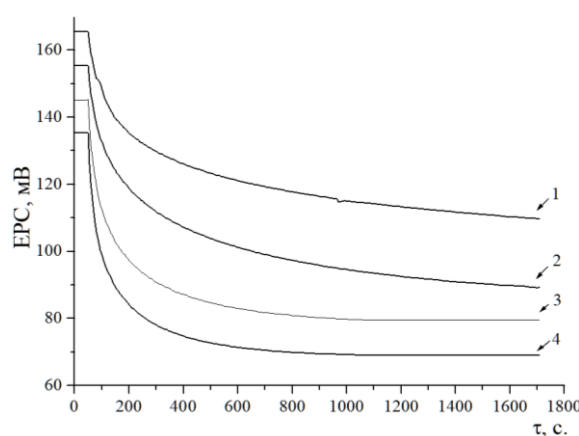


Рис. 1. Кінетичні криві утворення $[\text{BF}_4]^-$ з H_3BO_3 при концентрації H_2SO_4 : 1- 0,1 моль/л, 2-0,2 моль/л, 3-0,6 моль/л, 4- 1,0 моль/л (за умов $C_{\text{NH}_4\text{F}} = 0,15$ М, $C_{\text{H}_3\text{BO}_3} = 0,001$ М, $t = 25^\circ\text{C}$).

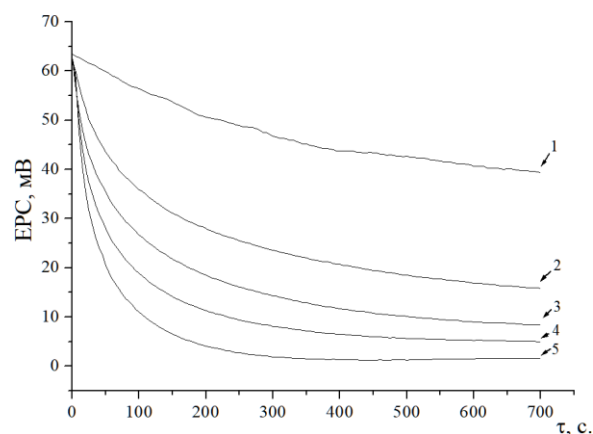


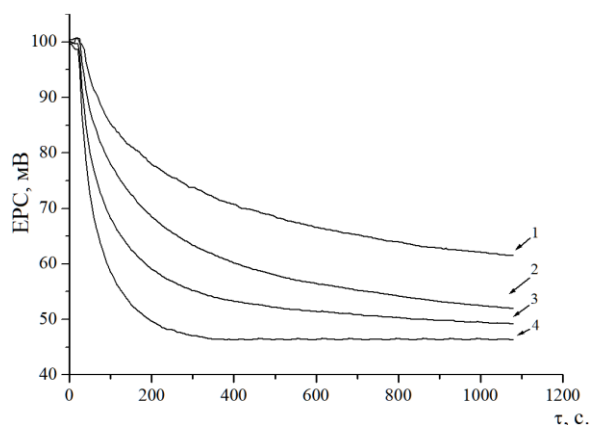
Рис. 2. Кінетичні криві утворення $[\text{BF}_4]^-$ з H_3BO_3 кислоти при концентрації фторид-іону: 1-0,01 моль/л, 2 -0,05 моль/л, 3-0,1 моль/л, 4-0,3 моль/л, 5-0,5 моль/л (за умов $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1$ М, $C_{\text{H}_3\text{BO}_3} = 0,001$ М, $t = 25^\circ\text{C}$).

Ще більшою мірою час встановлення рівноваги залежить від концентрації фторид-іонів. Як видно з рис. 2, при $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1$ М та $C_{\text{F}^-} = 0,5$ М час досягнення рівноваги складає близько 5 хв. Час встановлення рівноваги процесу комплексоутворення тетрафторборату залежно від кислотності середовища створеного сульфатною кислотою та концентрації фторид-іонів наведено у Таблиці 1.

Таблиця 1. Вплив кислотності середовища та концентрації фторид-іонів у розчині на час встановлення рівноваги

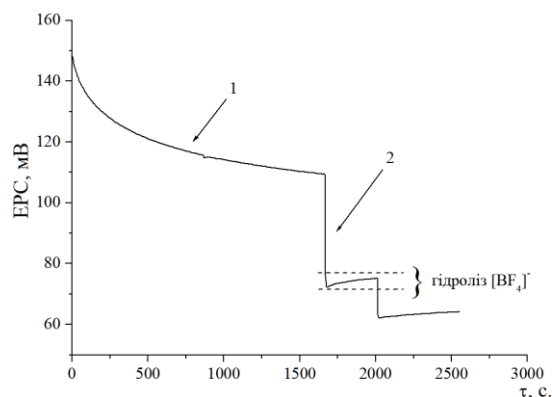
t, c		$C_{H_2SO_4}$, моль/л					
		1,0	0,8	0,6	0,4	0,2	0,1
C_F , моль/л	0,35	380	430	560	770	940	-
	0,25	390	550	660	750	1100	>3000
	0,15	620	730	820	1000	1400	>3000

Вплив температури реакційного середовища на кінетику реакції представлено на Рис. 3. Закономірно, збільшення температури у системі призводить до зменшення часу встановлення рівноваги. Проте, нагрівання водних розчинів борної кислоти може викликати втрату аналіту, тому подальше вивчення впливу температури не проводили. Натомість зосередились на пошуку умов максимального виходу аналітичної форми за кімнатної температури.

**Рис. 3.** Вплив температури реакційного середовища на кінетику утворення тетрафторборату: 1- 25°C, 2- 35°C, 3- 45°C, 4- 55°C (за умов $C_{H_2SO_4} = 0,1$ М; $C_{NH_4F} = 0,1$ М; $C_{H_3BO_3} = 0,001$ М).

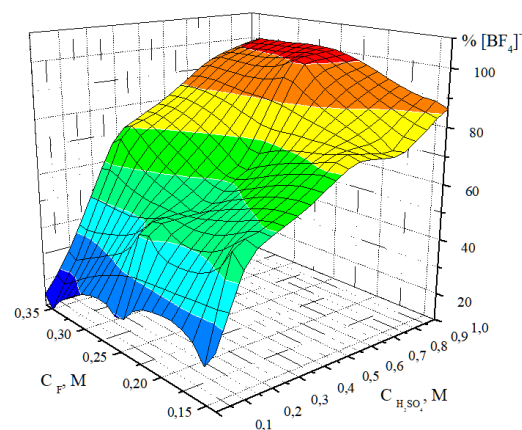
Для контролю виходу тетрафторборату, після встановлення рівноваги використано метод подвійної стандартної добавки, оскільки він не потребує відомостей про чутливість сенсора, що може змінюватись у сильно кислих середовищах [27].

У процесі внесення добавок для вибраних умов проведення реакції спостерігали значний дрейф ЕРС. На Рис 4. представлено типову залежність, яка ілюструє ймовірний процес гідролізу аналітичної форми.

**Рис. 4.** Дрейф ЕРС, зумовлений гідролізом введеного в комірку стандартного розчину тетрафторборату за умов $C_{H_2SO_4} = 0,1$ М, $C_{H_3BO_3} = 0,001$ М, $C_{NH_4F} = 0,15$ М, $t = 25$ °С. 1- кінетична крива отримання аналітичної форми, 2 – добавки стандартного розчину $NH_4[Bf_4]$.

З представлених на Рис. 4 залежностей можна зробити висновок, що навіть у присутності 1000 кратного надлишку фториду та рН близьким до 1 утворення тетрафторборату проходить не повністю у прийнятних для практики проміжках часу. Згадані умови не є оптимальними для існування $[BF_4^-]$ і він помітно гідролізує до моменту встановлення рівноваги. Таким чином, створення надлишку ліганду (F⁻) та кислотності середовища не гарантує повного виходу аналітичної форми.

Для візуалізації даного фактору розраховували вихід тетрафторборату за різних умов проведення реакції, а з отриманих значень побудували поверхню виходу тетрафторборату представлену на Рис. 5.

**Рис. 5.** Експериментальна поверхня виходу аналітичної форми за різних умов (на осях вказано загальні концентрації реагуючих речовин).

Отримані результати свідчать, що оптимальними умовами комплексоутворення при кімнатній температурі є концентрація сульфатної кислоти ~ 1 моль/л та фторид-іонів $\sim 0,25$ моль/л NH_4F . За таких умов вихід $[\text{BF}_4]^-$ становить 99% протягом 10 хв. Наявність вигину на приведеній поверхні виходу при $0,25 \text{ M NH}_4\text{F}$ та $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, імовірно, пов'язана з утворенням буферної системи $\text{HF} - \text{NH}_4\text{F}$, яка володіє високою буферною ємністю (в області $\text{pH} = 3,1$). Встановлення оптимальних умов утворення аналітичної форми при застосуванні фосфатної кислоти проводили аналогічно. Проте, отримані результати свідчать, що у присутності 5 M фосфатної кислоти та $0,2 \text{ M NH}_4\text{F}$ утворення тетрафторборату проходить тільки на 50-60 відсотків протягом 40 хв., що може бути пов'язано з недостатньою кислотністю H_3PO_4 . Такий низький вихід аналітичної форми за умов аналізу у статичних (рівноважних умовах) не є зручним, оскільки система залишається дуже лабільною, що в свою чергу може впливати на відтворюваність результатів. Якщо ж мова йде про аналіз у динамічних умовах, тобто під час отримання аналітичної форми та моніторингу цього процесу *in situ*, то вихід аналітичної форми у 50-60 % є прийнятним. Під час проведення експерименту ми зіткнулись із проблемою чистоти використаних реактивів. Було помічено, що у концентрованій фосфатній кислоті, яка довгий час зберігалась у скляному посуді, накопичувався бор внаслідок його вимивання зі скла. Тому, спираючись на отримані експериментальні дані щодо умов отримання тетрафторборату, нами розроблено методику кінетичного визначення бору в концентрованій фосфатній кислоті, яка полягає у отриманні кінетичних кривих утворення тетрафторборату та аналізу методом фіксованого часу.

Визначення бору у фосфатній кислоті проводили методом добавок. Для цього, у пластмасові стакани відбирали по 5 мл досліджуваної концентрованої фосфатної кислоти, додавали відповідно 0, 0,5, 1,0, 1,5, та 2 мл стандартного розчину бору ($5,4 \text{ мг/л}$) та доводили загальний об'єм до 10 мл. Отримані таким чином проби фосфатної кислоти закривали кришками та термостатували при температурі

експерименту (25°C). В обладнану магнітною мішалкою та термостатовану при 25°C комірку послідовно вносили 2 мл 85 % фосфатної кислоти, що не містить бору, 8 мл деіонізованої води та 0,5 мл $4 \text{ M NH}_4\text{F}$, вмикали перемішування і занурювали електродну пару. Після встановлення постійного значення ЕРС до комірки вносили 0,5 мл розчину термостатованої, розведеної проби фосфатної кислоти із внесеними добавками та відмічали значення потенціалу електроду через кожні 50 с. протягом 10 хв. Отримані у певний момент часу значення ЕРС для кожної досліджуваної проби обробляли функцією Грана та будували залежність від концентрації добавки. На Рис. 6. показано приклад обробки значень ЕРС для різного часу фіксації потенціалу сенсора.

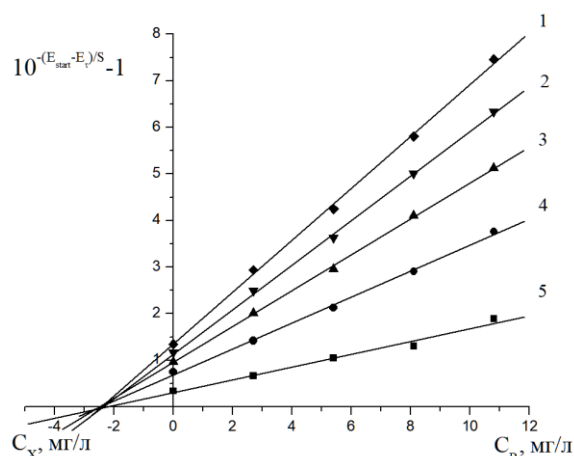


Рис. 6. Визначення концентрації бору у фосфатній кислоті LachemaChemapol кінетично-потенціометричним методом за принципом фіксованого часу, при значеннях τ 1-500 с., 2- 400 с., 3- 300 с., 4- 200 с., 5- 100 с.

Для розрахунку стандартного відхилення результату аналізу методом добавок користувались рекомендаціями [30]:

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

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, n – число добавок, b – кутовий коефіцієнт отриманої прямої.

У Таблиці 2 представлено результати аналізу фосфатної кислоти Lachema Chemapol, що зберігалась у скляному посуді протягом тривалого часу (30 років), отримані методом фіксованого часу. Як видно з представлених даних, придатний для фіксації ЕРС час лежить у межах 200-500 секунд, оскільки отримані в даному інтервалі значення функції Грана при лінеаризації приводили до отримання близьких результатів.

Таблиця 2. Результати визначення бору у фосфатній кислоті Lachema Chemapol методом добавок із використанням способу фіксованого часу ($n=5, P=0,95$)

Фіксований час t, с.	$S_{x/y}$	$S_{\bar{x}}$	$C_B = \frac{a}{b} \pm \frac{S_{\bar{x}} t_{p,n}}{\sqrt{n}}$, мг/л
100	0,092	1,01	2,20±3,24
200	0,066	0,24	2,48±0,77
300	0,051	0,13	2,48±0,41
400	0,070	0,14	2,44±0,45
500	0,100	0,12	2,40±0,38

Отже, незважаючи на достатню кількість публікацій, які стосуються використання іонів $[BF_4]^-$ як аналітичної форми бору, умови отримання останньої сильно відрізняються. Показано, що оптимальними умовами утворення та існування тетрафторборату за кімнатної температур є середовище 1 М сульфатної кислоти та 0,25 М NH_4F , а за таких умов вихід $[BF_4]^-$ становить 99% протягом 10 хв. Використання фосфатної кислоти не дозволяє отримати необхідний для аналізу у рівноважних умовах вихід аналітичної форми, проте за рахунок загальмованості процесу є придатною для потенціометрично-кінетичного визначення бору, що було використано для розробки методики аналізу фосфатної кислоти на вміст бору методом фіксованого часу.

Список використаних джерел

1. Čížek Z., Študlarová V. Extraction-spectrophotometric determination of small amounts of boron in copper metal and copper-base alloys with

methylene blue. *Talanta*. 1984, 31(7), 547–549. Doi: 10.1016/0039-9140(84)80136-8.

2. Yoshino K., Okamoto M., Kakihana H., Nakanishi T., Ichihashi M., Mishima Y. Spectrometric determination of trace boron in biological materials after alkali fusion decomposition. *Analytical chemistry*. 1984, 56(4), 839–842. Doi: 10.1021/ac00268a065.

3. Zhu D. Study of extraction-spectrophotometric microdetermination of boron with methylene blue and its application. *Analytical sciences*. 1991, 7, 1283–1286. Doi: 10.2116/analsci.7. Supple_1283.

4. Vernon F., Williams J.M. Spectrophotometric determination of boron in steel with methylene blue. *Analytica Chimica Acta*. 1970, 51(3), 539–540. Doi: 10.1016/S0003-2670(01)95757-5.

5. Lanza P., Buldini P.L. Spectrophotometric determination of traces of boron in silicon by means of solvent extraction. *Analytica Chimica Acta*. 1974, 70(2), 341–350. Doi: 10.1016/S0003-2670(01)85187-4.

6. Škrliková J., Andruch V., Balogh I.S., Sklenářová H., Solich P. The application of ultrasound for the improvement of analytical procedures: Determination of boron. *Analytical Methods*. 2010, 2(9), 1275–1279. Doi: 10.1039/C0AY00299B.

7. Carlson R.M., Paul J.L. Potentiometric determination of boron as tetrafluoroborate. *Analytical Chemistry*. 1968, 40(8), 1292–1295. Doi: 10.1021/ac60264a019.

8. Wood J., Nicholson K. Boron determination in water by ion-selective electrode. *Environment international*. 1995, 21(2), 237–243. Doi: 10.1016/0160-4120(95)00014-3.

9. Hassan S.S.M. A new tetrafluoroborate liquid membrane electrode for selective determination of boron. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 1986, 325, 178–180.

10. Gulens J., Leeson P.K. Direct ion-selective electrode determination of micromolar boron as tetrafluoroborate. *Analytical Chemistry*. 1980, 52(13), 2235–2237. Doi: 10.1021/ac50063a064.

11. Ohsumi H., Ohyama S., Kudo S., Sakata M. A simple and rapid determination method of boron in wastewater using ion-selective electrode. *Journal of Environmental Chemistry*. 2004, 14(1), 81–89. Doi: 10.5985/jec.14.81.

12. Ohyama S., Abe K., Ohsumi H., Kobayashi H., Miyazaki N., Miyadera K., Akasaka K.I. 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.

13. Hiirō K., Tanaka T., Kawahara A., Wakida S.I. Tetrafluoroborate selective Urushielectrode as a membrane matrix. *Analytical sciences*. 1986, 2(2), 145–148. Doi: 10.2116/analsci.2.145.

14. 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.
15. Katagiri J., Yoshioka T., Mizoguchi T. Basic study on the determination of total boron by conversion to tetrafluoroborate ion (BF₄⁻) followed by ion chromatography. *Analytica chimica acta*. 2006, 570(1), 65–72. Doi: 10.1016/j.aca.2006.03.084.
16. Zhou S., Yu H., Yang L., Ai H. Fast determination of tetrafluoroborate by high-performance liquid chromatography using a monolithic column. *Journal of Chromatography A*. 2008, 1206(2), 200–203. Doi: 10.1016/j.chroma.2008.08.048.
17. Balogh I.S., Andruch V., Kadar M., Billes F., Posta J., Szabova E. A simple method of boron determination in mineral waters using Victoria blue 4R. *International Journal of Environmental and Analytical Chemistry*. 2009, 89(6), 449–459. Doi: 10.1080/03067310802710621.
18. Zhang X.B., Guo C.C., Jian L.X., Shen G.L., Yu R.Q. Bismetalloporphyrin-based ISE sensitive to fluoroborate. *Analyst*. 2000, 125(12), 2285–2288. Doi: 10.1039/B004125O.
19. Zeebe R.E., Rae J.W. Equilibria, kinetics, and boron isotope partitioning in the aqueous boric acid–hydrofluoric acid system. *Chemical Geology*. 2020, 550, 119693. Doi: 10.1016/j.chemgeo.2020.119693.
20. Kluger F., Koeberl C. Determination of boron at low abundance levels in geological materials with a tetrafluoroborate-selective electrode. *Analytica chimica acta*. 1985, 175, 127–134. Doi: 10.1016/S0003-2670(00)82724-5.
21. Grassino S.L., Hume D.N. Stability constants of mononuclear fluoborate complexes in aqueous solution. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 1971, 33(2), 421–428. Doi: 10.1016/0022-1902(71)80384-6.
22. Brownstein S. Complex fluoroanions in solution–II: Reactions of boron trifluoride and phosphorus pentafluoride with group vhexafluoroanions. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 1973, 35(10), 3567–3574. Doi: 10.1016/0022-1902(73)80366-5.
23. Wamser C.A. Equilibria in the system boron trifluoride–water at 25. *Journal of the American Chemical Society*. 1951, 73(1), 409–416. Doi: 10.1021/ja01145a134.
24. 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, 109(8), 2375–2386. Doi: 10.1016/j.xphs.2020.04.015.
25. Mesmer R.E., Palen K.M., Baes Jr C.F. Fluoroborate equilibria in aqueous solutions. *Inorganic Chemistry*. 1973, 12(1), 89–95. Doi: 10.1021/ic50119a023.
26. Bassett R.L. A critical evaluation of the thermodynamic data for boron ions, ion pairs, complexes, and polyanions in aqueous solution at 298. 15 K and 1 bar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1980, 44(8), 1151–1160. Doi: 10.1016/0016-7037(80)90069-1.
27. Cammann K. Working with Ion-Selective Electrodes. New York: Springer, 1979. Doi: 10.1007/978-3-642-67276-7_4.
28. Студеняк Я.І., Фершал М.В., Кушнір Л.М. Тетрафторборатселективний електрод на основі 2-(N-етилкарбазол-3)-етеніл-1,3,3-триметил-3Н-індолю. *Методи і об'єкти хімічного аналізу*. 2011, 6(1), 16–22.
29. Fershal M., Yankovych H., Studenyak Y., Bazel Y., Koplík R., Revenco D. Combination of sequential injection analysis with an integrated [BF₄]⁻ potentiometric sensor for the kinetic determination of boron. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2019, 297, 126778. Doi: 10.1016/j.snb.2019.126778.
30. Bruce G.R., Gill P. Estimates of precision in a standard additions. *Journal of Chemical Education*. 1999, 76(6), 805–810. Doi: 10.1021/ed076p805.

Стаття надійшла до редакції: 16.05.2023.

POTENTIOMETRY IN DETERMINING THE CONDITIONS FOR THE FORMATION OF TETRAFLUORBORATE AS AN ANALYTICAL FORM OF BORON

Fershal M., Studenyak Ya.

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

The present paper deals with the research on the optimal conditions for the formation of fluoroborate as an analytical form of boron. Despite numerous scientific publications related to the

determination of boron using various methods involving $[\text{BF}_4]^-$ ions as an analytical form, the conditions for obtaining the latter differ significantly. This difference is likely due to the complexity of the $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-F}^- \text{-H}_3\text{O}^+$ system, where polymolecular forms of hydrofluoric acid can exist. Factors such as the inability to measure pH using a glass electrode, the velocity of the complexation process, and the requirement for specialized labware and equipment resistant to aggressive environments contribute to this complexity. In this study, potentiometry with PVC plasticized $[\text{BF}_4]^-$ - sensors, known for their metrological and operational characteristics, was used as a convenient tool to investigate such systems. The $[\text{BF}_4]^-$ - selective electrode based on the electroactive substance ion pair 2-(N-ethylcarbazole-3)-ethenyl-1,3,3-trimethyl-3H-indole tetrafluoroborate, which retains its metrological characteristics in acidic and strongly acidic environments and exhibits selectivity up to $F(\log K_{\text{BF}_4^-/X}^{\text{pot}} = -4.0)$, was employed as a sensor.

The sensor allowed for the study of $[\text{BF}_4]^-$ - complex formation under different reaction conditions by recording kinetic curves in EMF-time coordinates. The yield of the analytical form was estimated at different concentrations of acid, fluoride ions, and temperature. The obtained data were used to construct the yield surface of tetrafluoroborate, revealing that the optimal conditions for the formation and stability of tetrafluoroborate at room temperature are a medium of 1 M sulfuric acid and 0.25 M NH_4F . Under these conditions, the yield of $[\text{BF}_4]^-$ reaches 99% within 10 minutes. Although the use of phosphoric acid does not allow for the attainment of an appropriate yield of the analytical form under equilibrium conditions, its low process velocity makes it suitable for kinetic - potentiometric determination of boron. This characteristic was utilized to develop a method for the determination of boron in phosphoric acid using the fixed-time method.

Keywords: tetrafluoroborate ion; potentiometric sensor; kinetic determination of boron.

References

1. Čížek Z., Študlarová V. Extraction-spectrophotometric determination of small amounts of boron in copper metal and copper-base alloys with methylene blue. *Talanta*. 1984, 31(7), 547–549. Doi: 10.1016/0039-9140(84)80136-8.
2. Yoshino K., Okamoto M., Kakihana H., Nakanishi T., Ichihashi M., Mishima Y. Spectrometric determination of trace boron in biological materials after alkali fusion decomposition. *Analytical chemistry*. 1984, 56(4), 839–842. Doi: 10.1021/ac00268a065.
3. Zhu D. Study of extraction-spectrophotometric microdetermination of boron with methylene blue and its application. *Analytical sciences*. 1991, 7, 1283–1286. Doi: 10.2116/analsci.7. Supple_1283.
4. Vernon F., Williams J.M. Spectrophotometric determination of boron in steel with methylene blue. *Analytica Chimica Acta*. 1970, 51(3), 539–540. Doi: 10.1016/S0003-2670(01)95757-5.
5. Lanza P., Buldini P.L. Spectrophotometric determination of traces of boron in silicon by means of solvent extraction. *Analytica Chimica Acta*. 1974, 70(2), 341–350. Doi: 10.1016/S0003-2670(01)85187-4.
6. Škrliková J., Andruch V., Balogh I.S., Sklenářová H., Solich P. The application of ultrasound for the improvement of analytical procedures: Determination of boron. *Analytical Methods*. 2010, 2(9), 1275–1279. Doi: 10.1039/C0AY00299B.
7. Carlson R.M., Paul J.L. Potentiometric determination of boron as tetrafluoroborate. *Analytical Chemistry*. 1968, 40(8), 1292–1295. Doi: 10.1021/ac60264a019.
8. Wood J., Nicholson K. Boron determination in water by ion-selective electrode. *Environment international*. 1995, 21(2), 237–243. Doi: 10.1016/0160-4120(95)00014-3.
9. Hassan S.S.M. A new tetrafluoroborate liquid membrane electrode for selective determination of boron. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 1986, 325, 178–180.
10. Gulens J., Leeson P.K. Direct ion-selective electrode determination of micromolar boron as tetrafluoroborate. *Analytical Chemistry*. 1980, 52(13), 2235–2237. Doi: 10.1021/ac50063a064.
11. Ohsumi H., Ohyama S., Kudo S., Sakata M. A simple and rapid determination method of boron in wastewater using ion-selective electrode. *Journal of Environmental Chemistry*. 2004, 14(1), 81–89. Doi: 10.5985/jec.14.81.

12. Ohyama S., Abe K., Ohsumi H., Kobayashi H., Miyazaki N., Miyadera K., Akasaka K.I. 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.
13. Hiroyuki K., Tanaka T., Kawahara A., Wakida S.I. Tetrafluoroborate selective Urushielectrode as a membrane matrix. *Analytical sciences*. 1986, 2(2), 145–148. Doi: 10.2116/analsci.2.145.
14. 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.
15. Katagiri J., Yoshioka T., Mizoguchi T. Basic study on the determination of total boron by conversion to tetrafluoroborate ion (BF₄⁻) followed by ion chromatography. *Analytica chimica acta*. 2006, 570(1), 65–72. Doi: 10.1016/j.aca.2006.03.084.
16. Zhou S., Yu H., Yang L., Ai H. Fast determination of tetrafluoroborate by high-performance liquid chromatography using a monolithic column. *Journal of Chromatography A*. 2008, 1206(2), 200–203. Doi: 10.1016/j.chroma.2008.08.048.
17. Balogh I.S., Andruch V., Kadar M., Billes F., Posta J., Szabova E. A simple method of boron determination in mineral waters using Victoria blue 4R. *International Journal of Environmental and Analytical Chemistry*. 2009, 89(6), 449–459. Doi: 10.1080/03067310802710621.
18. Zhang X.B., Guo C.C., Jian L.X., Shen G.L., Yu R.Q. Bismetallporphyrin-based ISE sensitive to fluoroborate. *Analyst*. 2000, 125(12), 2285–2288. Doi: 10.1039/B004125O.
19. Zeebe R.E., Rae J.W. Equilibria, kinetics, and boron isotope partitioning in the aqueous boric acid–hydrofluoric acid system. *Chemical Geology*. 2020, 550, 119693. Doi: 10.1016/j.chemgeo.2020.119693.
20. Kluger F., Koeberl C. Determination of boron at low abundance levels in geological materials with a tetrafluoroborate-selective electrode. *Analytica chimica acta*. 1985, 175, 127–134. Doi: 10.1016/S0003-2670(00)82724-5.
21. Grassino S.L., Hume D.N. Stability constants of mononuclear fluoborate complexes in aqueous solution. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 1971, 33(2), 421–428. Doi: 10.1016/0022-1902(71)80384-6.
22. Brownstein S. Complex fluoroanions in solution–II: Reactions of boron trifluoride and phosphorus pentafluoride with group vhexafluoroanions. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 1973, 35(10), 3567–3574. Doi: 10.1016/0022-1902(73)80366-5.
23. Wamser C.A. Equilibria in the system boron trifluoride–water at 25. *Journal of the American Chemical Society*. 1951, 73(1), 409–416. Doi: 10.1021/ja01145a134.
24. 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, 109(8), 2375–2386. Doi: 10.1016/j.xphs.2020.04.015.
25. Mesmer R.E., Palen K.M., Baes Jr C.F. Fluoroborate equilibriums in aqueous solutions. *Inorganic Chemistry*. 1973, 12(1), 89–95. Doi: 10.1021/ic50119a023.
26. Bassett R.L. A critical evaluation of the thermodynamic data for boron ions, ion pairs, complexes, and polyanions in aqueous solution at 298. 15 K and 1 bar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1980, 44(8), 1151–1160. Doi: 10.1016/0016-7037(80)90069-1.
27. Cammann K. Working with Ion-Selective Electrodes. New York: Springer, 1979. Doi: 10.1007/978-3-642-67276-7_4.
28. Студеняк Я.І., Фершал М.В., Кушнір Л.М. Тетрафторборатселективний електрод на основі 2-(N-етилкарбазол-3)-етеніл-1,3,3-триметил-3Н-індолію. *Методи і об'єкти хімічного аналізу*. 2011, 6(1), 16–22.
29. Fershal M., Yankovych H., Studenyak Y., Bazel Y., Koplík R., Revenco D. Combination of sequential injection analysis with an integrated [BF₄]⁻-potentiometric sensor for the kinetic determination of boron. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2019, 297, 126778. Doi: 10.1016/j.snb.2019.126778.
30. Bruce G.R., Gill P. Estimates of precision in a standard additions. *Journal of Chemical Education*. 1999, 76(6), 805–810. Doi: 10.1021/ed076p805.