

Результаты определения содержания ДМ пробирно-спектральным методом для высушенных проб отработанных автомобильных нейтрализаторов выхлопных газов ($n = 3$)

| Фирма-производитель | Массовая доля ДМ в пробах, % | |
|---------------------|------------------------------|---------------|
| | Pd | Rh |
| Peugeot-Citroen | 0,183±0,007 | 0,0349±0,0020 |
| Volkswagen | 0,138±0,006 | 0,0254±0,0010 |
| Volkswagen | 0,164±0,006 | 0,0346±0,0010 |
| Volkswagen | 0,490±0,001 | 0,0341±0,0030 |
| Volkswagen | 0,136±0,004 | 0,0329±0,0006 |
| Peugeot-Citroen | 0,150±0,005 | 0,0312±0,0009 |

В дальнейшем на предприятии была разработана, аттестована и успешно внедрена в аналитическую практику МВИ МН 3315-2010 «Методика выполнения измерений при определении массовой доли палладия и платины в порошкообразных пробах отходов алюмоплатиновых и алюмопалладиевых катализаторов». Методика включает в себя стадию пробирной плавки с концентрированием в медный сплав, дальнейшее его растворение и определение содержания металлов в растворе с использованием атомно-эмиссионного спектрометра с индукционно-связанной плазмой Varian Liberty II Series.

Для МПП в пробах катализаторов на керамической основе были разработаны и аттестованы три методики выполнения измерений: МВИ МН 3769-2011, МВИ МН 3770-2011, МВИ МН 3771-2011 для определения содержания платины; платины, палладия и родия; палладия соответственно. Методики предполагают использование пробирной плавки с концентрированием в сульфид-никелевый сплав с дальнейшим растворением королька в растворе соляной кислоты и последующим отделением осадка соединений МПП на тефлоновой мембране. Инструментальное определение концентраций проводится после растворения осадка в смеси азотной и соляной кислоты (1:3).

В настоящее время УП «Унидрагмет БГУ» продолжает работу в направлении совершенствования существующих пробирно-спектральных методик, а также расширения диапазона объектов анализа для использования этого метода.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Аналитическая химия металлов платиновой группы / сост. Ю. А. Золотов и др. М., 2003.
2. Барышников И. Ф. Прообоотбирание и анализ благородных металлов / под общ. ред. И. Ф. Барышникова. М., 1968.
3. Rubeska I., Paukert T. // ICP inf. News Cett. 1991. Vol. 16. № 1. P. 642.
4. Gros M., Lorand J. P., Luguët A. // Chem. Geology. 2002. Vol. 185. № 3-4. P. 179.
5. Reddi G. S. etc. // Fresenius J. Anal. Chem. 1994. Vol. 348. P. 350.

Поступила в редакцию 19.06.12.

Владислав Валерьевич Володько – ведущий инженер-химик Государственной лаборатории пробирного анализа УП «Унидрагмет БГУ».

Любовь Федоровна Кисель – ведущий инженер-химик Государственной лаборатории пробирного анализа УП «Унидрагмет БГУ».

Анастасия Евгеньевна Коляго – кандидат химических наук, инженер-химик Государственной лаборатории пробирного анализа УП «Унидрагмет БГУ».

Мирослав Янович Таразевич – кандидат химических наук, заведующий Государственной лабораторией пробирного анализа УП «Унидрагмет БГУ».

Георгий Михайлович Корзун – кандидат химических наук, директор УП «Унидрагмет БГУ».

Игорь Дмитриевич Макута – кандидат химических наук, заместитель директора УП «Унидрагмет БГУ».

УДК 543.257.2

Л. И. БАХИР, Е. М. РАХМАНЬКО

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРЫ ВЫСШЕЙ ЧЕТВЕРТИЧНОЙ АММОНИЕВОЙ СОЛИ НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ ТЕТРАФТОРОБОРАТНОГО ЭЛЕКТРОДА

The research of length influence of hydrocarbonic substitutes at quaternary ammonium salt (QAS) nitrogen atom to analytical characteristics of tetrafluoroborate electrodes has been carried out. The functions of electrodes have gradients similar to theoretical. The detection limits change from $5,0 \cdot 10^{-6}$ to $1,3 \cdot 10^{-6}$ mol/l. The values of potentiometric selectivity coefficients decrease with increasing length of the hydrocarbonic substitutes at QAS nitrogen atom. The reason is the correlation of the constant of main and interfering anions association with ion-exchanging QAS centres determines the one-charged ions potentiometric selectivity coefficients. The

constant of main and interfering anions association with ion-exchanging QAS centres are the function of value reverse to short range parameter «a» and described by Aygen – Denison – Ramzi – Fuoss equation. Parameter «a» is an additive function of ion association effective radii. The effective electrostatic radius of QAS cation having more than four carbon atoms in substitutes are much less than geometric radius and practically don't depend on quantity of carbon atoms in them because an anion can percolate through alkyl chains. In this way it is the most effectually to use QAS having carbon atoms more than four in radicals for the creation high-selectivity tetrafluoroborate electrodes.

Ключевые слова: четвертичная аммониевая соль (ЧАС), 3,4,5-тридодецилоксибензилтриметиламмоний бромид (ТМА⁺Br⁻), 3,4,5-тридодецилоксибензилтриэтиламмоний бромид (ТЭА⁺Br⁻), 3,4,5-тридодецилоксибензилтрибутиламмоний бромид (ТБА⁺Br⁻), 3,4,5-тридодецилоксибензилтрицетиламмоний бромид (ТЦА⁺Br⁻), 3,4,5-тридодецилоксибензилтриоктадециламмоний бромид (ТОДА⁺Br⁻), тринионлоктадециламмоний иодид (ТНОДА⁺I⁻), коэффициент потенциометрической селективности, стерическая доступность ионообменного центра ЧАС.

Key words: quaternary ammonium salt (QAS), 3,4,5-trioxydodecylbenzyltrimethylammonium bromide (TMA⁺Br⁻), 3,4,5-trioxydodecylbenzyltriethylammonium bromide (TEA⁺Br⁻), 3,4,5-trioxydodecylbenzyltributylammonium bromide (TBA⁺Br⁻), 3,4,5-trioxydodecylbenzyltrihexadecylammonium bromide (THDA⁺Br⁻), 3,4,5-trioxydodecylbenzyltrioctadecylammonium bromide (TODA⁺Br⁻), trinyloctadecylammonium iodide (TNODA⁺I⁻), potentiometric selectivity coefficient, steric availability of QAS ion-exchange center.

Тетрафторобораты различных металлов являются важными промышленными реагентами: они применяются в цветной и черной металлургии, сельском хозяйстве, деревообработке, органическом синтезе [1]. Разработка методов их количественного определения – актуальная задача аналитической химии. Одним из них является потенциометрический метод определения с помощью тетрафтороборатного ИСЭ. Тетрафтороборатный ИСЭ также используется для количественного определения бора (предварительно переведенного в форму тетрафторобората) в различных природных и промышленных объектах с небольшим его содержанием: минералах, рудах, горных породах, металлах, сплавах, полупроводниковых материалах, почвах, удобрениях, природных водах, растительных и животных продуктах [2].

В настоящей работе проведено исследование влияния длины углеводородных заместителей у атома азота четвертичной аммониевой соли (ЧАС) на аналитические характеристики электродов на основе тетрафтороборатов ЧАС.

Экспериментальная часть

В качестве реагентов применяли хлорид калия х. ч., тетрафтороборную кислоту ч. д. а., гидроксид натрия х. ч.

Мембрану готовили по методике [3]. Для этого использовали поливинилхлорид (ПВХ) марки Fluka, тетрагидрофуран ч. д. а., дополнительно очищенный перегонкой по методике [4], дибутилфталат (ДФБ) марки Sigma-Aldrich Chemie GmbH, содержащий основного вещества не менее 99 %. В качестве электродоактивных веществ применялись 3,4,5-тридодецилоксибензилтриметиламмоний бромид (ТМА⁺Br⁻), 3,4,5-тридодецилоксибензилтриэтиламмоний бромид (ТЭА⁺Br⁻), 3,4,5-тридодецилоксибензилтрибутиламмоний бромид (ТБА⁺Br⁻), 3,4,5-тридодецилоксибензилтрицетиламмоний бромид (ТЦА⁺Br⁻), 3,4,5-тридодецилоксибензилтриоктадециламмоний бромид (ТОДА⁺Br⁻), тринионлоктадециламмоний иодид (ТНОДА⁺I⁻) с содержанием основного вещества не менее 97 %. ЧАС в представленной форме в мембране переводили в форму тетрафторобората путем вымачивания в 10⁻¹ моль/л растворе тетрафторобората натрия. Измерения проводили на иономере И-160.1МП. Электродом сравнения являлся хлоридсеребряный электрод ЭВЛ-1МЗ.1, заполненный насыщенным при 20 °С раствором хлорида калия.

Для измерения мембранных потенциалов ИСЭ использовали электрохимическую цепь с переносом:

| | | | | | | |
|----------|------|--|-------------|----------|---|----------|
| Ag, AgCl | KCl | | Исследуемый | Мембрана | NaBF ₄ , 10 ⁻² моль/л | Ag, AgCl |
| | нас. | | раствор | | NaCl, 10 ⁻² моль/л | |

Градуировочные графики строили по данным измерения потенциала пары электродов в растворах тетрафторобората натрия концентраций 10⁻¹–10⁻⁶ моль/л. Раствор тетрафторобората натрия 10⁻¹ моль/л готовили путем добавления к 100 мл 1 моль/л раствора гидроксида натрия раствора тетрафтороборной кислоты примерной концентрации 8 моль/л до нейтральной реакции среды (рН 7±0,1), контролируемой по показаниям стеклянного электрода ЭСЛ-43-07, подключенного к иономеру в качестве индикаторного, с последующим перенесением полученного раствора соли тетрафторобората натрия в колбу емкостью 1 л и доведением раствора водой до метки. Остальные растворы готовили последовательным разбавлением.

Нижний предел обнаружения (НПО) устанавливали следующим образом: в исходный 10⁻⁴ моль/л раствор тетрафторобората натрия погружали пару электродов и отмечали исходный потенциал. Последовательно разбавляли раствор дистиллированной водой в 2 раза, измеряя значение потенциала после каждого разбавления. Электродную функцию снимали до тех пор, пока она не выходила на плато

(значения потенциала двух соседних измерений отличались менее чем на 2 мВ). НПО определяли как активность аниона тетрафторбората, соответствующую точке пересечения экстраполированных линейных участков графика зависимости $E/\lg a_{\text{BF}_4}$.

Для нахождения коэффициентов потенциометрической селективности использовали метод постоянной активности мешающего иона, в качестве которого был выбран хлорид-анион. Измеряли потенциал пары электродов в растворах тетрафторбората натрия концентраций $10^{-1} \div 10^{-8}$ моль/л на фоне 10^{-3} моль/л раствора хлорида натрия. Точка пересечения экстраполированных линейных участков графика зависимости $E/\lg a_{\text{BF}_4}$ определяла активность аниона тетрафторбората, используемую для на-

хождения коэффициента $K_{\text{Cl}}^{\text{BF}_4}$ селективности по формуле [5]

$$K_{\text{Cl}}^{\text{BF}_4} = \frac{a_{\text{BF}_4}}{a_{\text{Cl}}^{z_{\text{BF}_4}/z_{\text{Cl}}}}$$

где a_{BF_4} – активность тетрафторборат-аниона в растворе, a_{Cl} – активность хлорид-аниона в растворе,

$z_{\text{BF}_4}, z_{\text{Cl}}$ – заряды анионов.

Результаты и их обсуждение

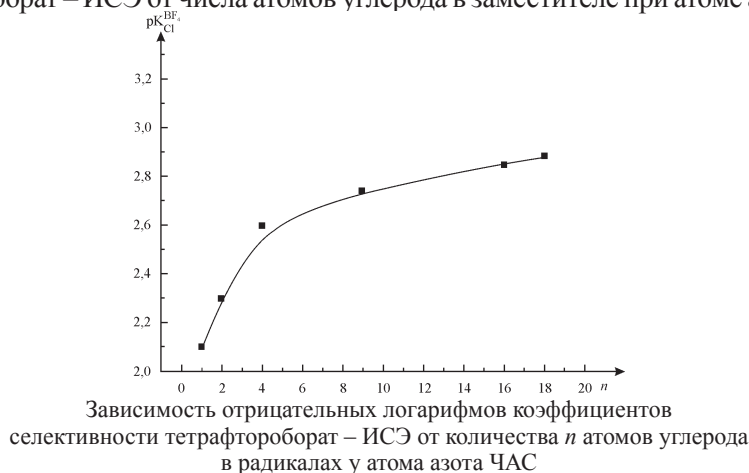
Электроды на основе $\text{CHAS}^+ \text{BF}_4^-$ характеризуются функциями с наклонами градуировочных графиков, близкими к теоретическим (таблица) в диапазоне концентраций $1 \cdot 10^{-5} \div 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Время отклика электрода составляло $45 \div 60$ с.

Наклоны электродной функции, НПО и коэффициенты селективности тетрафторборат – ИСЭ

| $\text{ЭАВ}^+ \text{BF}_4^-$ | Θ , мВ | НПО- 10^{-6} , М | $K_{\text{Cl}}^{\text{BF}_4} \cdot 10^{-3}$ | $p K_{\text{Cl}}^{\text{BF}_4}$ |
|--------------------------------|---------------|--------------------|---|---------------------------------|
| $\text{TM}^+ \text{BF}_4^-$ | 56 | 5,0 | 7,9 | 2,10 |
| $\text{TЭ}^+ \text{BF}_4^-$ | 55 | 5,0 | 5,0 | 2,30 |
| $\text{ТБ}^+ \text{BF}_4^-$ | 57 | 1,6 | 2,5 | 2,60 |
| $\text{ТНОДА}^+ \text{BF}_4^-$ | 56 | 1,6 | 1,8 | 2,74 |
| $\text{ТЦ}^+ \text{BF}_4^-$ | 57 | 1,5 | 1,4 | 2,85 |
| $\text{ТОД}^+ \text{BF}_4^-$ | 54 | 1,3 | 1,3 | 2,88 |

НПО электродов уменьшаются со снижением стерической доступности обменного центра ЧАС.

Коэффициенты потенциометрической селективности уменьшаются в 6 раз с увеличением длины углеводородных радикалов при атоме азота ЧАС. Значения отрицательных логарифмов коэффициентов селективности повышаются с ростом длины алкильных радикалов до бутильной ЧАС, а затем их изменение выражено незначительно. Представлена зависимость отрицательных логарифмов коэффициентов селективности тетрафторборат – ИСЭ от числа атомов углерода в заместителе при атоме азота в ЧАС (рисунок).



Полученные данные согласуются с представлениями о влиянии стерической доступности обменного центра ЧАС на потенциометрическую селективность [6]. Согласно [7] для однозарядных ионов коэффициенты селективности определяются соотношением констант ионной ассоциации анионов с ионообменными центрами ЧАС, т. е.

$K_{\text{BF}_4, \text{Cl}}^{\text{Pot}} \approx \sqrt{\frac{(k_{\text{as}})_{\text{Cl}}}{(k_{\text{as}})_{\text{BF}_4}}}$. В свою очередь, константы ассоциации

описываются уравнением Айгена – Денисона – Рамзи – Фуосса [8] и для фаз с малой диэлектрической проницаемостью (пластифицированная полимерная мембрана) при 20 °С определяются главным образом величиной последнего слагаемого:

$$\lg k_{as} = -2,6 + 3 \lg a + 243 \lg \frac{|z_i \cdot z_R|}{a \cdot D},$$

где D – диэлектрическая проницаемость растворителя, a – параметр ближайшего подхода, z_i, z_R – заряды катиона и аниона соответственно. Поскольку заряды катионов ЧАС и используемых анионов равны по модулю 1, $K_{BF_4, Cl}^{Pot}$ – функция от величины, обратной параметру ближайшего подхода. Параметр a является аддитивной функцией эффективных радиусов ассоциирующих ионов. Эффективный радиус тетрафторборат-аниона составляет 0,228 нм, хлорид-аниона – 0,181 нм [9], энтальпии их гидратации –274 и –381 кДж/моль соответственно [10]. Анион BF_4^- более крупный по сравнению с хлорид-анионом, и константа ионной ассоциации для него в меньшей степени зависит от стерической доступности обменного центра ЧАС. Увеличение стерической доступности обменного центра ЧАС приводит к более сильному росту констант ионной ассоциации с анионами малого радиуса, что влечет за собой повышение $K_{BF_4, Cl}^{Pot}$ и отрицательно сказывается на селективности. Наоборот, чем длиннее алкильные радикалы и, следовательно, чем более стерически затруднен обменный центр, тем ниже должны быть значения $K_{BF_4, Cl}^{Pot}$. Однако на практике для ЧАС с длиной алкильных радикалов больше 4 атомов углерода коэффициенты селективности увеличиваются незначительно. Это объясняется тем, что эффективный «электростатический» радиус катионов ЧАС с алкильными заместителями длиннее бутила намного меньше геометрического и практически не зависит от числа атомов углерода в этих заместителях, поскольку анион может проникать между алкильными цепями [6]. Тем не менее для создания электродов, обладающих повышенной селективностью к тетрафторборат-аниону, наиболее целесообразно использовать ЧАС с заместителями, имеющими большое число атомов углерода.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Зефи́ров Н. С. Химическая энциклопедия: в 5 т. М., 1998. Т. 5.
2. Коры́та И. Ионоселективные электроды. М., 1989.
3. Никольский Б. П. Ионоселективные электроды. СПб., 1980.
4. Кейл Б. Лабораторная техника органической химии. М., 1966.
5. Камман К. Работа с ионоселективными электродами. М., 1980.
6. Егоров В. В. // ЖАХ. 2010. Т. 65. № 11. С. 1207.
7. Schaller U., Bakker E., Spichiger U. E., Pretsch E. // Analytical Chemistry. 1994. Vol. 66. P. 391.
8. Гордон Дж. Органическая химия растворов электролитов. М., 1979.
9. Никольский Б. П. Справочник химика. М., 1966.
10. Derek W. Smith // J. of Chem. Educ. 1977. Vol. 54. № 9. P. 541.

Поступила в редакцию 24.09.12.

Людмила Игоревна Бахир – аспирант кафедры аналитической химии. Научный руководитель – Е. М. Рахманько.

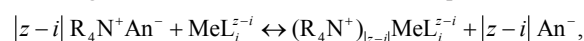
Евгений Михайлович Рахманько – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой аналитической химии.

УДК 542.61

А. Л. ГУЛЕВИЧ, Е. Е. ТРОФИМЕНКО

РАСЧЕТ РАВНОВЕСИЙ В АНИОНООБМЕННЫХ ЭКСТРАКЦИОННЫХ СИСТЕМАХ С УЧАСТИЕМ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ АНИОНОВ

In the process of the extraction of anionic metal complexes MeL_i^{z-i} by a solutions of the higher quaternary ammonium salts $R_4N^+An^-$ at the interfaces in parallel two anion-exchange reactions are flow – main and competitive:



that greatly complicates the calculation of the concentration exchange constants $K_{|z-i|An^-}^{MeL_i^{z-i}}$ and prevent from identify the composition of the extracted metal complex.

We carried out a complete calculation of the extraction system: $Cd^{2+}+SCN^-/R_4N^+Pic^-$ by SCM Mathematica, based on a consideration of all possible equilibria, as well as on experimental data of the equilibrium concentrations of Pic^- -anions in the aqueous phase and on the known constants of the exchange $K_{An^-}^{L^-}$ and stability constants of metal complexes β_i .