

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
ĶĪMIJAS FAKULTĀTE

**JONOMETRIJAS UN JONU HROMATOGRĀFIJAS IZMANTOŠANA
JONU ŠĶIDRUMU ANALĪZĒ**

BAKALaura DARBS

Autors: **Andrejs Liberts**

Stud. apl. 040018

Darba vadītājs: Ķīm. maģ., lekt. Zenta Balcerbule

RĪGA 2008

KOPSAVILKUMS

Jonometrijas un jonu hromatogrāfijas izmantošana jonu šķidrumu analīzē. Liberts A., zinātniskais vadītājs ķīm. maģ., lektore Balcerbule Z. Bakalaura darbs. 50 lappuses, 27 attēli, 20 tabulas, bibliogrāfija 24 nosaukumi. Latviešu valodā.

JONU ŠĶIDRUMI, JONSELEKTĪVIE ELEKTRODI, JONU HROMATOGRĀFIJA, TETRAFLUORBORĀTJONA ELEKTRODS.

Darbā ir apkopota literatūra par jonu šķidrumiem, jonometriju un jonu hromatogrāfiju.

Noteikti tetrafluorborātjona jonoselektīvā elektroda raksturlielumi, pārbaudītas tā praktiskās izmantošanas iespējas jonu šķidrumu analīzē, eksperimentāli atrasti potenciometriskie selektivitātes koeficienti.

Veikta tetrafluorborātjonu saturošu jonu šķidrumu jonometriska noteikšana ar standartpiedevu metodi. Iegūtie rezultāti statistiski izvērtēti.

Veikta arī hlorīdjonu un bromīdjonu saturošu jonu šķidrumu kvantitatīva analīze ar jonu hromatogrāfiju.

ABSTRACT

Ionometry and ion chromatography application for analysis of ionic liquids. Libert A., supervisor Mg. chem., lect. Balcerbule Z. Bachelor's thesis. 50 pages, 27 figures, 20 tables, bibliography 24 citations. In Latvian.

IONIC LIQUIDS, ION SELECTIVE ELECTRODES, ION CHROMATOGRAPHY, FLUOROBORATE ION ELECTRODE.

Literature about ionic liquids, ionometry and ion chromatography is collected.

Parameters of fluoroborate ion-selective electrode are determined, checked up its practical application possibilities in ionic liquids analysis and potentiometric selectivity coefficients are determined experimentally.

Fluoroborate ions containing ionic liquids' ionometric determination is performed using standard additional method. Results are statistically evaluated.

Chloride and bromide ions containing ionic liquids quantitative determination is performed using ion chromatography.

SATURA RĀDĪTĀJS

Ievads.....	6
1. Literatūras apskats.....	8
1.1. Jonu šķidrums un to iegūšanas metodes.....	8
1.2. Jonselektīvā elektroda darbības princips.....	10
1.3. Jonselektīvo elektrodu tipi.....	12
1.4. Jonselektīvā elektroda raksturlielumi.....	16
1.5. Standartpiedevu metode jonometrijā.....	18
1.6. Jonu hromatogrāfija.....	19
2. Eksperimentālā daļa.....	24
2.1. Aparatūra un reaģenti.....	24
2.2. Jonu šķidrumu sintēze.....	25
2.3. Ūdens noteikšana sintezētajās vielās.....	27
2.4. Tetrafluorborāģiona selektīvā elektroda raksturlielumu noteikšana.....	27
2.5. Jonometriski pētītie jonu šķidrums un to šķidrumu pagatavošana.....	30
2.6. Jonu šķidrumu analīze ar jonu hromatogrāfiju.....	31
3. Rezultāti un to izvērtējums.....	34
3.1. Ūdens saturs jonu šķidrums.....	34
3.2. BF_4^- jonselektīvā elektroda raksturlielumi.....	34
3.3. Pētījumi par traucējošo jonu ietekmi.....	36
3.4. Jonometriska jonu šķidrumu analīze.....	38
3.5. Ar jonu hromatogrāfiju iegūtie analīzes rezultāti.....	42
Secinājumi.....	48
Literatūras saraksts.....	49

DARBĀ LIETOTIE SAĪSINĀJUMI UN APZĪMĒJUMI

AEŠH – augstefektīvā šķidruma hromatogrāfija

[emim][BF₄] – 1-etil-3-metilimidazolijs tetrafluorborāts

[emim][Cl] – 1-etil-3-metilimidazolijs hlorīds

[bmim][BF₄] – 1-butil-3-metilimidazolijs tetrafluorborāts

[bmim][Br] – 1-butil-3-metilimidazolijs bromīds

[hmim][Cl] – 3-heksil-1-metilimidazolijs hlorīds

[hmim][Br] – 3-heksil-1-metilimidazolijs bromīds

[hmim][BF₄] – 3-heksil-1-metilimidazolijs tetrafluorborāts

VAV – virsmas aktīvā viela

IEVADS

Viens no modernās ķīmijas virzieniem, kas mūsdienās attīstās visstraujāk, ir pāreja uz ekoloģiski tīriem procesiem, kas prasa meklēt jaunus šķīdinātājus. Lielu interesi izraisa iespēja izmantot jonu šķīdumus. Tā ir principiāli jauna savienojumu klase, kura radusies 1980-os gados. Atšķirībā no vairākiem parastiem molekulāriem šķīdinātājiem, jonu šķīdumi ir organiskie sāļi ar zemu kušanas temperatūru (parasti zemāku par 100° C) [1].

Sākot ar 1980. gadu jonu šķīdumi tiek izmantoti kā bateriju elektrolīti, kā reakcijas vide un kā katalizatori organiskajā ķīmijā. Pavisam nesen tos sāka lietot arī kā šķīdinātājus alkilēšanai un acilēšanai pēc Frīdela-Kraftsa, ciklopievienošanai pēc Dilsa-Aldera, aromātiskai nukleofilajai aizvietošanai, fermentatīvās biokatalīzes reakcijām un polimerizācijai, arī ekstrakcijai (piemēram, Sr^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , kā arī organisko savienojumu ekstrakcijai) [2].

Jonu šķīdumu īpašības:

- šķīdina daudzus organiskus, neorganiskus un metālorganiskus materiālus (piemēram, ferocēnu, CuCl_2 , TiCl_4 , organiskās skābes);
- izmantojami kā šķīdinātāji lielā temperatūras intervālā;
- nav gaistoši;
- zems parciālais spiediens;
- nav uzliesmojoši;
- nav sprādzienbīstami;
- ir termiski stabili;
- to ķīmiskās un fizikālās īpašības ietekmē dažādas katjonu un anjonu kombinācijas;
- ir reģenerējami

Mainot katjonus un anjonus, var panākt vairāku jonu šķīduma īpašību (kušanas temperatūra, viskozitāte, elektrovadītspēja, hidrofobija, šķīdība ūdenī) izmaiņu [1].

Tā kā jonu šķīdumi parasti sastāv no neorganiska anjona, to kvalitātes pētīšanai, kā arī koncentrācijas noteikšanai var izmantot jonselektīvos elektrodus un jonu hromatogrāfiju.

Jonometrija patlaban ir plaša zinātnes nozare un ieņem svarīgu vietu analītiskajā ķīmijā. Jonometrijas pamatuzdevums ir dažāda veida jonselektīvo elektrodu pētīšana un izstrādāšana. Jonselektīvos elektrodus izmanto ne tikai ķīmiskā rūpniecībā, bet arī medicīnā. Protams, elektrodiem ir gan priekšrocības, gan arī trūkumi. Dažus elektrodus nevar izmantot noteiktu jonu klātbūtnē (piemēram, perhlorāta jonu elektrodu nevar lietot sekojošu traucējošu jonu

klātbūtnē: MnO_4^- , IO_4^- , ReO_4^- , SCN^-). Jonselektīvo elektrodu galvenā priekšrocība ir tā, ka tie neietekmē pētāmo šķīdumu.

Jonu hromatogrāfija ir jonapmaiņas hromatogrāfijas paveids, kurā sadalītos jonus nosaka caurteces, parasti konduktometriskā detektorā. Analīzi veic automatizētā iekārtā – jonu hromatogrāfā. Jonu hromatogrāfijai arī ir vairākas priekšrocības: zemas noteikšanas robežas, augsta selektivitāte, mazs analizējamā parauga patēriņš, vienkārša parauga sagatavošana analīzei.

Darba mērķis: apkopot literatūru par jonu hromatogrāfijas principiem, jonselektīvo elektrodu tipiem, īpašībām un pārbaudīt jonometrijas (tetrafluorborācija elektroda) un jonu hromatogrāfijas izmantošanas iespējas jonu šķīdumu analīzē.

Darba uzdevumi

- Sintezēt Cl^- , Br^- un BF_4^- jonus saturošus jonu šķīdumus.
- Noteikt tetrafluorborācija jonselektīvā elektroda raksturlielumus.
- Jonometriski un ar jonu hromatogrāfiju noteikt tetrafluorborāciju masas daļu dažos jonu šķīdumos.

1. LITERATŪRAS APSKATS

1.1. Jonu šķidrums un to iegūšanas metodes

Pēdējo desmit gadu laikā plaši pētīta ir jonu šķidrums iegūšana un izmantošana [3, 4]. Jonu šķidrums ir vai nu tikai organisku vielu sāļi, vai arī maisījumi, kuros ir vismaz viens organisks komponents. Visplašāk tiek lietoti sāļi, kas satur tetraalkilamonija, tetraalkilfosfonija, N-alkilpiridīnija katjonus. Par anjoniem var būt gan organiski, gan neorganiski joni. Gan katjons, gan anjons nosaka jonu šķidruma fizikālās un fizikāli ķīmiskās īpašības. Jonu pāri, variējot ar anjonu, iespējams mainīt jonu šķidruma šķīdību ūdenī. Tā, piemēram, sāls, kura anjons ir BF_4^- jons, var būt ūdenī šķīstošs, bet tādu pašu katjonu saturošs sāls, par anjonu izmantojot PF_6^- jonu, būs ūdenī nešķīstošs [5].

Jonu šķidrums nav gaistošs, daudzi labi šķīst ūdenī un ir stabili gaisā. Šo īpašību dēļ jonu šķidrums tiek plaši lietoti kā šķīdinātāji heterogēnās katalīzes reakcijās, sintēzēs, elektroķīmijā, analīzēs un vielu atdalīšanā. Pašlaik zinātnieki ir ieinteresēti jonu šķidrumu izmantošanā arī vielu atdalīšanā un analīzē. Ir veikti pētījumi par etilamonija nitrāta un propilamonija nitrāta izmantošanu šķidruma hromatogrāfijā. Tāpat pētīta iespēja lietot jonu šķidrumus kā stacionāro fāzi gāzu hromatogrāfijā. Pēdējā laikā tiek rakstīts arī par jonu šķidrumu izmantošanu augstefektīvajā šķidruma hromatogrāfijā (AEŠH), kur tos pievieno eluentam, lai atdalītu grūti sadalāmus maisījumus, piemēram, eferīnu un kateholamīnus. Dažu amīnu atdalīšanā izmanto tādus jonu šķidrumus kā 1-etil-3-metilimidazolija tetrafluorborāts [emim][BF_4], 1-butil-3-metilimidazolija tetrafluorborāts [bmim][BF_4], 1-butil-3-metilimidazolija bromīds [bmim][Br]. Plaši tiek pētīta šo jonu šķidrumu koncentrācijas, kā arī alkilķēdes garuma ietekme amīnu atdalīšanā [6].

Jonu šķidrumu pētīšanai var izmantot gan konduktometriskās, gan potenciometriskās metodes, kur elektrodzinējspēka mērīšanai lieto gan anjonu, gan katjonu selektīvos elektrodus. Šādi pētījumi arī aprakstīti literatūrā [5].

Jonu šķidrumu iegūšanai izmanto dažādas metodes.

Kvaternizācijas reakcijas. Katjons var veidoties vai nu protonēšanās ceļā ar brīvu skābi, vai arī trešējā amīna vai fosfīna alkilēšanas rezultātā, visdrīzāk ar halogēnalkānu.

Alkilēšanas procesa priekšrocība ir tāda, ka:

- ir pieejams liels daudzums lētu halogēnalkānu;
- aizvietošanas reakcijas parasti notiek jau zemās temperatūrās.

Principā kvaternizācijas reakcijas ir ļoti vienkāršas: amīnu (vai fosfīnu) sajauc ar vēlamo halogēnalkānu, iegūto maisījumu maisa un karsē. Reakcijas temperatūra un ātrums ir stipri

atkarīgi no izmantotā halogēnalkāna. Hloralkāni ir vismazāk reaģētspējīgi, jodalkāni – visvairāk. Halogēnalkāna reaģētspēja samazinās, pieaugot alkāna ķēdes garumam.

Ja ir iespējams, tad kvaternizācijas reakcijas vajadzētu veikt slāpekļa vai citas inertas gāzes atmosfērā, tādējādi izslēdzot ūdens un skābekļa iedarbību reakcijas gaitā.

Pati svarīgākā prasība ir pasargāt reakcijas maisījumu no mitruma, jo iegūtais produkts – jonu šķidrums, bieži vien ir higroskopisks. Reakcija var notikt arī bez šķīdinātāja, ja reaģenti ir šķidrums un ir savstarpēji viegli samaisāmi. Tomēr halogēnsavienojumi reakcijas sākuma stadijā tādi nav, tāpēc šķīdinātājs tomēr tiek izmantots. Kad reakcija ir beigusies, veic atdestilēšanu, lai pilnīgi atbrīvotos no šķīdinātāja un izejvielām.

Anjonu apmaiņas reakcijas. Jonu šķidrumu anjonu apmaiņas reakcijas var iedalīt divās grupās:

- 1) halogēnsāļu tieša apstrāde ar Luisa skābēm;
- 2) jonu šķidrumu veidošanās anjonu apmaiņas reakciju rezultātā.

Visbiežāk lietotā metode jonu šķidrumu iegūšanai ar Luisa skābēm ir vienkārša Luisa skābes un halogēnsāļa sajaukšana. Reakcija ir eksotermiska, tāpēc jābūt uzmanīgiem, pievienojot vienu reaģentu otram. Lai arī sāls ir termiski relatīvi stabils, tā koncentrēšana, nedaudz vairāk karsējot, var izsaukt jonu šķidruma sadalīšanos un krāsas maiņu. To var novērst, reakcijas maisījumu dzesējot vai arī komponentus vienu otram pievienojot mazās devās.

Galvenais uzdevums anjonu apmaiņas reakcijām ir vēlamā jonu šķidruma iegūšana, kas nebūtu piesārņots ar citiem katjoniem un anjoniem. Simetrisku katjonu veidotie sāļi ar zemām kušanas temperatūrām anjonu apmaiņas reakcijās iegūti jau pirms daudziem gadiem. Piemēram, tetraheksilamonija benzoāts, kurš ir šķidrums 25 °C temperatūrā, iegūts no heksilamonija jodīda, sudraba oksīda un benzoskābes. No katjoniem, piemēram, tetrabutilfosfonija un trimetilsulfonija veidotos sāļus ar zemām kušanas temperatūrām iegūst ar pavisam vienkāršām sintēzes metodēm. Apmaiņas reakcija var notikt arī organiskā šķīdinātājā, piemēram, metilēnhlorīdā vai acetonā, un šajos gadījumos atbrīvošanās no liekā ūdens nerada problēmas.

Ūdenī nešķīstošo jonu šķidrumu iegūšana ir ievērojami vienkāršāka nekā ūdenī šķīstošo. Jonu šķidrumu šķīdība ūdenī ir atkarīga gan no katjona, gan anjona, kas veido šo šķidrumu. Šķīdība samazinās, pieaugot katjona telpiskajiem izmēriem.

Alumīnija(III) hlorīda jonu šķidrums. Alumīnija(III) halogenīdu jonu šķidrumu pagatavošana ir ļoti vienkārša: tiešā veidā tiek sajaukti imidazolijs vai piridīnija halogenīdi ar attiecīgo alumīnija(III) halogenīdu nepieciešamajās proporcijās. Maisīšanas laikā notiek eksotermiska reakcija, divas cietas vielas pārvēršas šķīdumā.

Lai iegūtu spektroskopiski tīru jonu šķidrumu, alumīnija(III) hlorīdu pirms lietošanas vairākas reizes nepieciešams sublimēt.

Istabas temperatūrā alumīnija(III) halogenīdu jonu šķidrums ir ļoti jutīgi pret mitrumu, un ar tiem jādarbojas vakuumā vai arī inertā atmosfērā.

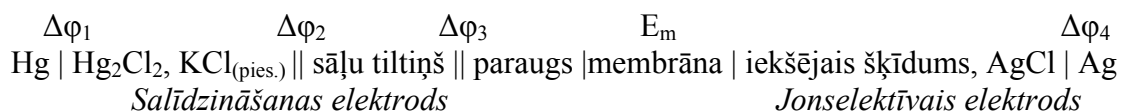
Al(III) halogenīdu jonu šķidrums arī korodē, tāpēc jābūt uzmanīgiem, izvēloties iekārtas. Ja iespējams, izmanto stikla aparāturu. Pirms izmantošanas iekārtām jābūt īpaši tīrām un sausām. Ar acetonu mazgātu trauku izmantošana rada šķidruma krāsas maiņu, īpaši skābos savienojumos. Kā zināms, acetonu no stikla virsmas novākt ir ļoti grūti, it sevišķi, ja veikta karsēšana. Krāsu maiņu, iespējams, var izskaidrot ar kondensācijas reakciju, kurā piedalās nelieli daudzumi acetona un neizreaģējušā imidazola; kā katalizators darbojas Luisa skābe. Vēl iespējams, ka tie ir acetona paškondensācijas produkti.

Nedaudz ir zināms arī par alumīnija(III) halogenīdu toksiskumu. Bāziskā [emim][Cl]-AlCl₃ jona šķidruma nokļūšana uz ādas var radīt bīstamu ādas kairinājumu. Var pieņemt, ka jonu šķidrums ir tik kaitīgi, cik to atsevišķie komponenti un sadalīšanās produkti. Kausējot AlCl₃, tā apjoms gandrīz divkāršojas [3].

1.2. Jonselektīvā elektroda darbības princips

Jonselektīvais elektrods ir elektroķīmisks puselements, kurš sastāv no jonselektīvas membrānas, iekšējā kontaktšķīduma vai cieta kontakta un iekšējā salīdzināšanas elektroda. Tāds elektrods dod iespēju selektīvi noteikt konkrēta jona aktivitāti citu jonu klātbūtnē; analizējamais paraugs parasti ir ūdens šķīdums.

Otro puselementu veido ārējais salīdzināšanas elektrods, kontaktu nodrošina sāļu tiltniņš, kuru var ievietot salīdzināšanas elektroda korpusā. Shematiski elektroķīmisko šūnu ar membrānelektrodu var parādīt sekojoši:



1.1. att. Elektroķīmiskās šūnas uzbūve jonometrijā

Potenciālu starpība, izmērīta starp diviem elektrodiem sastāv no lokālu potenciālu starpībām:

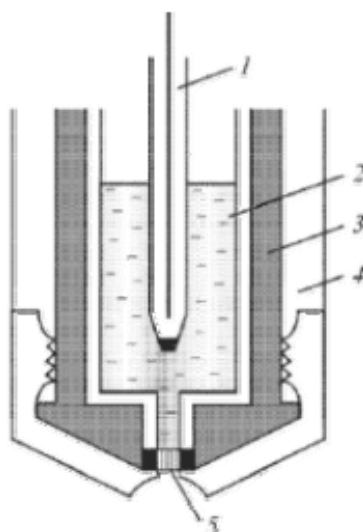
$$E = (\Delta\varphi_1 + \Delta\varphi_2 + \Delta\varphi_4) + \Delta\varphi_3 + \Delta\varphi_m = \Delta\varphi_0 + \Delta\varphi_3 + E_m, \quad (1.1)$$

kur: $\Delta\varphi_0$ - salīdzināšanas šūnas potenciāls, kurš nav atkarīgs no

analizējamā šķīduma koncentrācijas, V;

$\Delta\phi_3$ - difūzijas potenciāls, V;

$\Delta\phi_m$ - membrānas potenciāls, V.



1.2. att. Jonselektīvā elektroda shēma ar šķidru membrānu (1 – iekšējais salīdzināšanas elektrods, 2 – analizējams šķīdums, 3 – jonapmaiņas šķīdums, 4 – iekārtas korpuss, 5 – šķidra membrāna)

Ideālai membrānai, kura ir selektīva tikai uz noteiktiem joniem, piemēram „i”, membrānas potenciāls ir taisne, tā ir specifiska funkcija, kas atkarīga no attiecīgo jonu „i” aktivitāšu attiecības membrānas abās pusēs:

$$E_m = \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a'_i}{a''_i}, \quad (1.2)$$

kur: a'_i - nosakāmā jona aktivitāte paraugā, mol/L;

a''_i - nosakāmā jona aktivitāte iekšējā šķīdumā, mol/L;

z_i - nosakāmā jona lādiņš;

R - universālā gāzu konstante ($8,31441 \pm 0,00026$) J \times mol⁻¹ \times K⁻¹ [7];

T - temperatūra, K;

F - Faradeja skaitlis ($9,648456 \pm 0,000027$) $\times 10^4$ C \times mol⁻¹ [7].

Tā kā iekšējā šķīduma sastāvs paliek nemainīgs, tad Nernsta elektrodfunkcija ir:

$$E = E_i^0 + s \log a'_i, \quad (1.3)$$

kur: s- Nernsta slīpums, mV/pa ($s=2,303RT/z_i F=59,16/z$ mV/pa (25 °C)) [8,9].

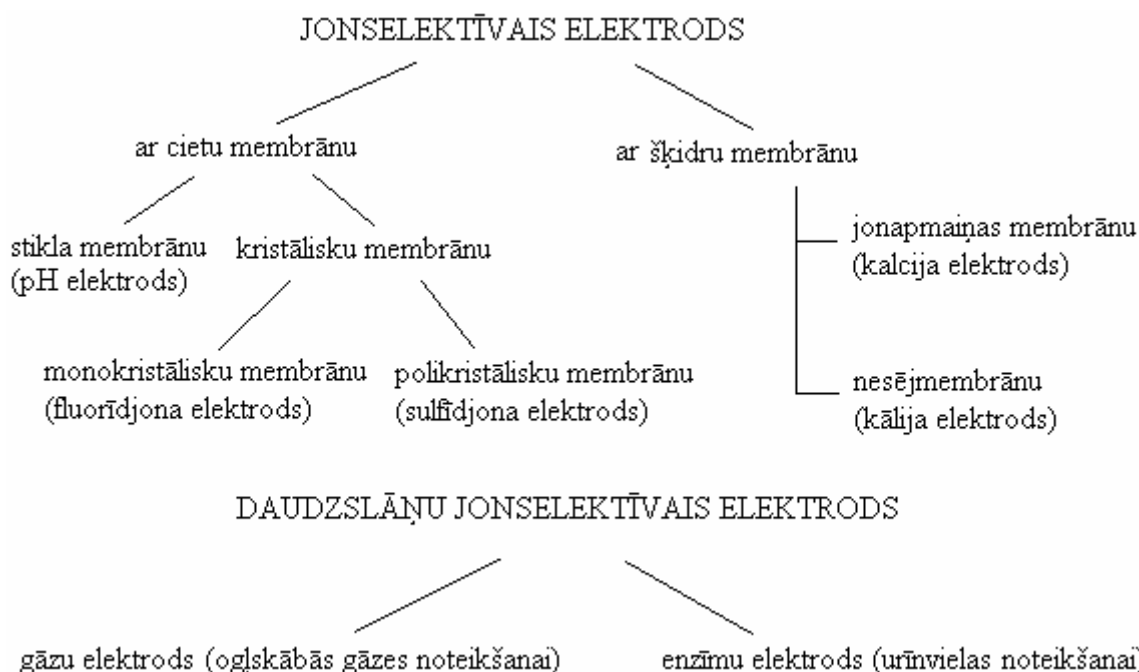
1.3. Jonselektīvo elektrodu tipi

Par jonselektīvo elektrodu sauc indikatorelektrodu ar relatīvi augstu specifiskumu attiecībā pret noteiktu jonu vai jonu tipu.

Jonselektīviem elektrodiem ir sekojošas priekšrocības: tie neietekmē pētāmo šķīdumu; ir portatīvi; var būt izmantoti gan tiešai mērīšanai, gan arī kā indikatori titrimetrījā [10].

Atkarībā no membrānas tipa jonselektīvos elektrodus var sadalīt sekojošās grupās:

- cietie elektrodi – homogēnie, heterogēnie (ar jonapmaiņu sveķu pamatni, stiklu, nogulšņu, mono- un polikristālu pamatni);
- šķidrie elektrodi ar šķidru jonītu helātu pamatni- bioloģiski aktīvo vielu neitrālie vadītāji;
- gāzu un enzīmu elektrodi.



1.3. att. Jonselektīvo elektrodu klasifikācija atkarībā no membrānas sastāva [11]

Elektrodi ar cietām membrānām. Dotā tipa elektrodiem membrānas ir ūdenī mazšķīstošu sāļu mono- vai polikristāli. Šajās membrānās viens no diviem joniem, kuri veido sāli, elektriskā lauka ietekmē var pārvietoties kristāliskā režģī pa tā defektiem. Piemēram, membrānas no sudraba halogenīdu sāļiem, kurām piemīt jonu vadāmība (to nodrošina sudraba joni). Vienkāršākos gadījumos šo membrānu īpašības ir identiskas otrā veida attiecīgiem elektrodiem (kalomela un sudraba hlorīda). Plāna plāksnīte no monokristāla, piemēram, sudraba hlorīda, var būt kā membrāna, kura ir jūtīga attiecībā pret Cl^- jonu, kurš ir nofiksēts

kristāliskajā režģī. Tajā pašā laikā šādam elektrodam ir arī katjona Ag^+ -funkcija, ko nodrošina AgCl šķīdības reizinājuma nemainīgums.

Kristāliskām membrānām piemīt ļoti augsta selektivitāte. Salīdzinot ar šķidru membrānu elektrodziem (ar jonapmaiņas vielām), tā ir augstāka par vairākām kārtām. Tas saistīts ar faktu, ka selektivitāte cietiem kristāliskiem membrānu elektrodziem ir balstīta uz lādiņa pārnese valences mehānismu. Pie cietās membrānas elektrodziem pieder: lantāna fluorīda elektrods, sudraba sulfīda elektrods, sudraba halogenīdu elektrodzi, elektodi ar divlādiņu metālu jonu sulfīdu pamatni, stikla elektrodzi [8].

Stikla elektrodzi – visvairāk izplatītie elektrodzi. Ar šo elektrodu palīdzību nosaka šķīdumu pH. Pazīstami arī stikla elektrodzi, kuri ļauj noteikt Na^+ , K^+ -jonu koncentrāciju. Stikla elektroda teorija balstās uz to, ka stikls ir viela, kurā var notikt jonapmaiņa ar šķīdumu. Pie tam stiklu apskata kā cietu elektrolītu. Stiklam, kurš sastāv no nātrija, kalcija, silīcija oksīdiem piemīt specifiska jutība uz H^+ joniem. Tāpēc kontaktā ar ūdens šķīdumiem stikla virsmas slānī veidojas slānis, kurā Na^+ joni ir gandrīz pilnīgi aizvietoti ar H^+ joniem. Membrānu elektrodam no tāda stikla ir raksturīga H^+ funkcija. Bārija, cēzija, lantāna oksīdu ievadīšana stikla sastāvā un nātrija aizvietošana ar litiju ievērojami paplašina stikla elektroda H^+ funkcijas diapazonu. Savukārt, alumīnija un bora oksīdu ievadīšana ievērojami samazina stikla elektroda H^+ -funkcijas diapazonu. Tādā veidā iegūst jonoselektīvos elektrodus uz Na^+ , K^+ , Li^+ , Ag^+ joniem [10].

Teorētisko funkciju iegūšanai elektrodos ar cietām membrānām ir nepieciešams, lai visi cietie savienojumi, kuri ietilpst membrānas fāzē, būtu līdzsvarā ar pētāmo šķīdumu. Tas nenotiks, ja šķīdumā esošie joni reaģē ar membrānas atsevišķiem komponentiem. Tipiska reakcija, kas raksturo membrānas ar sudraba halogenīdiem, ir mazāk šķīstošo sudraba sāļu veidošanās.

Elektrodzi ar šķidrām membrānām. Šķidra membrāna - tas ir šķīdinātāja slānis, kuram jābūt nešķīstošam analizējamā šķīdumā. Membrānas izturība paaugstinās, ja organiskajai vielai ir augsta viskozitāte. Šķidrās organiskās vielas nelielā dielektriskā caurlaidība veicina jonu asociāciju membrānas fāzē. Lai sasniegtu nosakāmā jona augstu selektivitāti, nepieciešama jonu kompleksa liela stabilitāte. To ietekmē arī šķīdinātājs. Lai iegūtu elektrodus ar šķidrām membrānām, izmanto daudzas organiskas vielas, vai nu tīras, vai arī maisījumā ar attiecīgiem šķīdinātājiem. Visu šo savienojumu kopīga īpašība - spēja selektīvi saistīt dažus neliela izmēra jonus, veidojot neitrālas jonogēnas grupas ar pretēji lādētiem joniem (šķidrā jonu apmaiņas vielā) vai lādētus kompleksus ar organiskas struktūras neitrālām grupām. Šķidrās membrānas atdala divas ūdens fāzes. Robežā starp membrānu un šķīdumu

notiek apmaiņa starp brīviem joniem šķīdumā un joniem, kuri ir saistīti ar organiskām grupām membrānas fāzē. Elektroda selektivitāte ir atkarīga no procesā iesaistīto jonu selektivitātes.

Ja kaut kāds jons vispār ir spējīgs pastāvēt membrānas fāzē, tad tas kustēsies tajā pēc difūzijas likumiem. Šķidru membrānu selektivitāti nosaka citu jonu ienākšana membrānas virsmā. Tā kā šķidrā fāze ir kontaktā ar ūdens šķīdumiem, tai jābūt nešķīstošai ūdenī, un parciālajam spiedienam tajā jābūt zemam, lai nenotiktu fāzes intensīva iztvaikošana. Šīm prasībām atbilst šķidrās organiskas vielas ar relatīvi lielu molmasu un nelielu dielektrisko caurlaidību.

Pie elektrodiem ar šķidrām membrānām pieder: elektrodi ar šķidru katjonītu un šķidru anjonītu pamatni.

- Elektrodi ar šķidru katjonītu pamatni.

Elektrodaktīvās vielas, kuras nodrošina šķidru membrānu elektrodu katjonfunkciju, ir organiskas lielmolekulāras skābes un to sāļi ar karboksil-, sulfo-, fosfo- un tiofosfogrupām. Membrānām ar organiskām sulfonskābēm piemīt zema selektivitāte attiecībā uz katjoniem. Daudz augstāku selektivitāti uzrāda šķidrās katjonapmaiņu membrānas, kuru pamatni veido organisko fosfo- un tiofosfoskābju sāļi organiskos šķīdinātājos. Šķidro membrānu elektrodi ar pamatni no ditizonātiem¹ ir ar augstu selektivitāti attiecībā uz Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Ag^{+} joniem [12].

- Elektrodi ar šķidru anjonītu pamatni.

Ja izmanto aktīvas grupas ar pozitīvu lādiņu, tad var iegūt selektīvus elektrodus ar anjona funkciju. Atšķirībā no katjonselektīviem elektrodiem, gandrīz visi anjonselektīvie elektrodi ir iegūti ar amīnu sāļu pamatni. Arī ceturrtējās amonija bāzes ir tipiskas šķidrās anjonapmaiņu vielas. Šie elektrodi var tikt izmantoti sekojošiem anjoniem: ClO_4^- , SCN^- , I^- , NO_3^- , Br^- , Cl^- . Elektroda izgatavošanas iespējas ir atkarīgas no tā, kā organiskā fāze ekstrahē aminoskābes [13].

Gāzu elektrodi. Gāzu elektrods sastāv no jonselektīva elektroda un salīdzināšanas elektroda; tie kontaktē ar nelielu tilpumu palīgšķīduma, kurš ir atdalīts no analizējamā šķīduma ar gāzes slāni vai hidrofobo gāzu caurlaidīgu membrānu. Pastāv divi gāzu elektrodu veidi.

Pirmais – jonselektīvais un salīdzināšanas elektrods ir iegremdēti neliela tilpuma šķīdumā ar noteiktu sastāvu. Šo šķīdumu no analizējamā atdala iepriekš minētā gāzu caurlaidīgā membrāna. Šiem elektrodiem tiek izmantotas divu veidu membrānas – homogēnas (polimēra plēvīte, kurā šķīst difūzijas gāze) un heterogēnas (mikroporainas, kurās gāze difundē caur

¹ Ditizonāti – vielas ar īpašībām dot helātus ar metāliskiem katjoniem tetrahloroglekļa, benzola, hloroforma šķīdumos.

porās esošo gaisu). Kā membrānu izmanto silikona kaučuku, teflonu, polipropilēnu. Mikroporainām membrānām ir labākas difūzijas īpašības salīdzinājumā ar homogēnām.

Otrā tipa elektrodos gāzu caurlaidīgā membrāna ir aizvietota ar gāzu slāni. Tajā elektrolīta noturēšanai uz indikatorelektroda virsmas un plēves iegūšanai ar noteiktu biežumu elektrolītā ievada VAV (virsmas aktīvo vielu). Elektrodā ar hidrofobo membrānu nav nepieciešams atjaunot elektrolīta slāni uz indikatorelektroda membrānas pēc katra mērījuma. Elektrodu var izmantot plūsmas apstākļos, elektroda rādījumus praktiski neietekmē mehāniski traucējumi (piemēram, satricinājums), polimēra plēve aizsargā elektrodu no gaisa ietekmes.

Elektrodā ar gāzes slāni var mainīt elektrolīta slāņa biežumu, mainot spiedienu uz polimēra membrānu. Elektrolīta slānis uz indikatorelektroda ir ļoti plāns – tas ievērojami samazina elektroda atsaucē laiku; gāzes difūzija gaisā notiek daudz ātrāk nekā membrānā no polimēra. Tā kā elektrodam nav tiešs kontakts ar paraugu, tad ievērojami palielinās elektroda funkcionēšanas ilgums.

Viens no vairāk izplatītiem gāzu elektrodiem ir *elektrods uz amonjaku*. Šī elektroda sistēma sastāv no katjonselektīva elektroda un hidrofobas, amonjaku caurlaidošas membrānas. Pie tam membrāna aiztur tādus jonus kā Na^+ , K^+ , NH_4^+ . Membrāna atdala pētāmo sārnu šķīdumu no iekšējā 0,1M NH_4Cl šķīduma, kurā tiek iegremdēts stikla pH-elektrods un sudraba hlorīda salīdzināšanas elektrods. Amonjaka difūzija caur membrānu izraisa šķīduma pH izmaiņu. Elektrodus skābekļa un oglekļa dioksīda noteikšanai izmanto galvenokārt medicīnā.

Enzīmu elektrodi. Enzīmu elektrodi ir līdzīgi gāzu jutīgām, membrānu elektrodu sistēmām. Būtiska atšķirība ir enzīmu imobilizācija uz elektroda indikatorvirsmas. Enzīmu elektrodu izmantošanas iespējas ir atkarīgas no enzīma imobilizācijas gēla slānī. Pastāv vairāki enzīmu imobilizācijas veidi: 1) enzīms var būt piestiprināts hidrofīlā membrānā jeb enzīma saistītās molekulas pašas veido membrānu; 2) enzīms var būt ķīmiski saistīts ar membrānas virsmu; 3) iespējama arī polimerizācija ar citiem enzīmiem vai proteīniem; 4) mikrokapsulu veidošanās šķidrā ogļūdeņraža membrānā ar VAV palīdzību. Enzīmu imobilizācijas procesā nepieciešams uzmanīties, lai nenotiktu procesi, kuri izraisa fermentu denaturāciju; šim nolūkam mēra imobilizēto enzīmu aktivitāti pirms to izmantošanas jebkurā indikatoru sistēmā. Indikatoru ierīces izvēle enzīmu elektrodā ir atkarīga no tā, kādas vielas veidojas fermentatīvās reakcijas rezultātā (izmanto arī cietos vai šķīdros jonselektīvos elektrodus).

Plašāk izplatītie enzīmu elektrodi – elektrods glikozes noteikšanai un urīnvielas koncentrācijas novērtēšanai. Zināmi arī elektrodi aminoskābju koncentrācijas noteikšanai [14].

1.4. Jonselektīvā elektroda raksturlielumi

Lai praktiski novērtētu jonselektīvā elektroda lietošanas iespējas, jāzina vairāki elektroda raksturlielumi.

- Koncentrāciju intervāls

Tas ir elektrodfunkcijas līknes apgabals, kurā tai ir nemainīgs Nernsta slīpums (lineārais intervāls). Šajā intervālā kalibrē jonselektīvo elektrodu, nosaka Nernsta slīpumu un pēc tam izdara noteikšanas.

- Slīpums

Potenciāla izmaiņas, ko izsauc desmitkārtīgas nosakāmo jonu koncentrācijas izmaiņas tiek sauktas par slīpumu.

- Pierādīšanas robeža

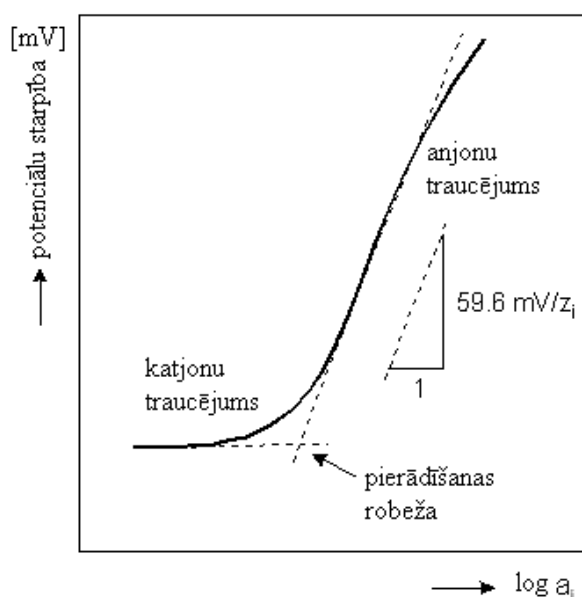
Tā raksturo jonselektīvā elektroda jutīgumu. IUPAC rekomendē par pierādīšanas robežu uzskatīt nosakāmo jonu aktivitāti, kurai atbilst par fonu divreiz lielāks analītiskais signāls. Tas atbilst novirzei no Nernsta slīpuma, kas ir vienāda ar $18/z$, mV/pa:

$$\frac{59}{z} \times \lg 2 = \frac{18}{z} \quad (25 \text{ }^\circ\text{C})$$

Dažreiz analītiskas noteikšanas veic arī līknes apgabalā, kurā pastāv nelineāra sakarība. Tad ir jāpārlicinās par to, ka, atkārtoti veicot mērījumus, līkne nemainās.

- pH intervāls

Intervālu, kurā elektroda potenciāls nav atkarīgs no šķīduma pH sauc par pH intervālu. Šis intervāls var būt atkarīgs no nosakāmo jonu koncentrācijas. Tāpēc, uzrādot pH intervālu, ir jāuzrāda arī nosakāmo jonu koncentrācija.



1.4. att. Jonselektīvā elektroda elektrodfunkcija

- Selektivitātes koeficienti

Parasti jonselektīviem elektrodiem selektivitāte nav pilnīga. Selektivitātes koeficienti rāda traucējošo jonu ietekmi uz elektroda potenciālu. Pusempīriski, taču pietiekoši labi, potenciometriskos selektivitātes koeficientus var novērtēt, vadoties pēc Nikoļska un Eizemana vienādojuma:

$$E = E^0 + S \lg \left[a_{nosak.} + \sum K_{i,j}^{pot} \times a_j^{\frac{z_i}{z_j}} \right], \quad (1.4)$$

kur: E^0 - potenciāla nemainīgā daļa, ja šķīdumā ir tikai nosakāmie joni;

a_i - nosakāmā jona aktivitāte, mol/L;

a_j - traucējošā jona aktivitāte, mol/L;

z_i - nosakāmā jona lādiņš;

z_j - traucējošā jona lādiņš.

Veicot jonometrisko noteikšanu, izmanto informāciju par traucējošo jonu ietekmi no jonselektīvo elektrodu pases, kā arī literatūrā uzrādītos potenciometriskos selektivitātes koeficientus. Tie var būt atkarīgi no analizējamā šķīdumā esošām vielām. Tāpēc selektivitātes koeficientus pārbauda apstākļos, kādos notiek analītiskā noteikšana. Selektivitātes koeficientu noteikšanai izmanto vienu no trim metodēm:

- 1) mērījumus veic atsevišķos nosakāmo un traucējošo jonu šķīdumos,
- 2) mērījumus veic šķīdumos, kuros ir konstanta traucējošā jona aktivitāte,
- 3) mērījumus veic šķīdumos, kuros ir konstanta nosakāmā jona aktivitāte.

IUPAC iesaka selektivitātes koeficientu noteikšanai mērījumus veikt šķīdumos, kuros ir konstanta traucējošo jonu aktivitāte (2. metode). Taču dažreiz pareizākus datus iegūst, mērījumus veicot atsevišķos šķīdumos (1. metode).

Atsevišķo šķīdumu metode. Potenciometriskos selektivitātes koeficientus var aprēķināt divējādi. Ja nosakāmā jona aktivitāte ir tāda pati kā traucējošā jona aktivitāte, t.i., $a_i = a_j$, tad aprēķinam var izmantot potenciālu starpību:

$$\lg K_{i,j}^{pot} = \frac{(E_2 - E_1)z_i F}{2,303RT} = \frac{\Delta E}{S}, \quad (1.5)$$

kur: $K_{i,j}^{pot}$ - potenciometriskais selektivitātes koeficients;

E_2, E_1 - potenciāli, V;

z_i - nosakāmā jona lādiņš;

F- Faradeja skaitlis $(9,648456 \pm 0,000027) \times 10^4 \text{ C} \times \text{mol}^{-1}$ [7];

R- gāzu konstante $(8,31441 \pm 0,00026) \text{ J} \times \text{mol}^{-1} \times \text{K}^{-1}$ [7];

T- temperatūra, K;

S- slīpums, V/pa.

Ja elektroda potenciāls nosakāmā jona šķīdumā ir tāds pats kā traucējošā jona šķīdumā, tad potenciometrisko selektivitātes koeficientu aprēķina šādi:

$$K_{i,j}^{pot} = \frac{a_i}{a_j} \quad (1.6)$$

- Līdzsvara iestāšanās ātrums

Dažādos jonoselektīvos elektrodos līdzsvara sasniegšanas ātrums ir dažāds. Kad līdzsvars ir sasniegts, tad elektroda potenciāls vairs nemainās. Laiku, kas jāgaida līdz līdzsvara sasniegšanai, sauc par *elektroda atsauces ilgumu*. Parasti tas ir no dažām sekundēm līdz pat 2-3 minūtēm. Līdzsvara sasniegšanas ātrumu ietekmē nosakāmā jona aktivitāte un membrānas sastāvs. Ja aktivitāti samazina, tad līdzsvars tiek sasniegts pēc ilgāka laika [8,15,16].

1.5. Standartpiedevu metode jonometrijā

Elektrodzinējspēka mērīšana pēc standartšķīduma pievienošanas analizējamam šķīdumam tiek izmantota, ja analizējams paraugs satur kompleksveidojošu reaģentu un ir balstīta uz koncentrācijas noteikšanu precīzam analizējamā šķīduma tilpumam pirms un pēc standartpiedevas pievienošanas (tāda paša jona noteikts tilpums ar zināmu koncentrāciju).

Aprēķināšanas formulas sastādīšana pamatojas uz Nernsta vienādojuma empīrisku formu:

$$E_1 = E' \pm S \times \lg(c_x \times f_x \times k_x) + \Delta E_D, \quad (1.7)$$

kur: c_x – analizējamā šķīduma koncentrācija, mol/L;

f_x – nosakāmā jona aktivitātes koeficients analizējamā paraugā;

k_x – nosakāmā jona daļa, kas satur kompleksveidojošo reaģentu brīvā veidā;

ΔE_D – potenciālu starpība pirms un pēc standartpiedevas pievienošanas, mV.

Pievienojot noteiktu tilpumu standartšķīduma, nosakāmo jonu koncentrācija palielinās par lielumu Δc , un elektrodzinējspēkam ir cita vērtība:

$$E_2 = E' \pm S \times \lg((c_x + \Delta c) \times f'_x \times k'_x) + \Delta E_D \quad (1.8)$$

Ja standartšķīduma tilpums Δc ir pietiekami mazs, tad analizējamā šķīduma kopējais jonu spēks arī mainās maz. Ja analizējamā paraugā klātesošais kompleksveidojošais reaģents ir pietiekamā daudzumā, lai saistītu kompleksā visu pievienoto jonu daudzumu, tad var rakstīt $f_x k_x = f'_x k'_x$. E' un ΔE_D ir konstantas vērtības un, atņemot vienādojumu 1.7 no vienādojuma 1.8, tās tiek saīsinātas. Rezultātā iegūst:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = S \times \lg \frac{c_x + \Delta c}{c_x} \quad (1.9)$$

Pēc matemātiskas pārveidošanas:

$$c_x = \Delta c (10^{\Delta E/S} - 1)^{-1} \quad (1.10)$$

Ievērojot pievienotā standartšķīduma tilpumu V_s ar koncentrāciju c_s un analizējamā šķīduma tilpumu V_p , sastāda koncentrācijas aprēķinu formulu:

$$c_x = c_s \left(\frac{V_s}{V_p + V_s} \right) \left[10^{\Delta E/S} - \left(\frac{V_s}{V_p + V_s} \right) \right]^{-1}, \quad (1.11)$$

kur: c_x – analizējamā šķīduma koncentrācija, mol/L;

c_s – standartpiedevas koncentrācija, mol/L;

V_s – standartpiedevas tilpums, mL;

V_p – analizējamā parauga tilpums, mL;

ΔE – potenciālu starpība pirms un pēc standartpiedevas pievienošanas, mV;

S – elektroda slīpums, mV/pc [15,17].

1.6. Jonu hromatogrāfija

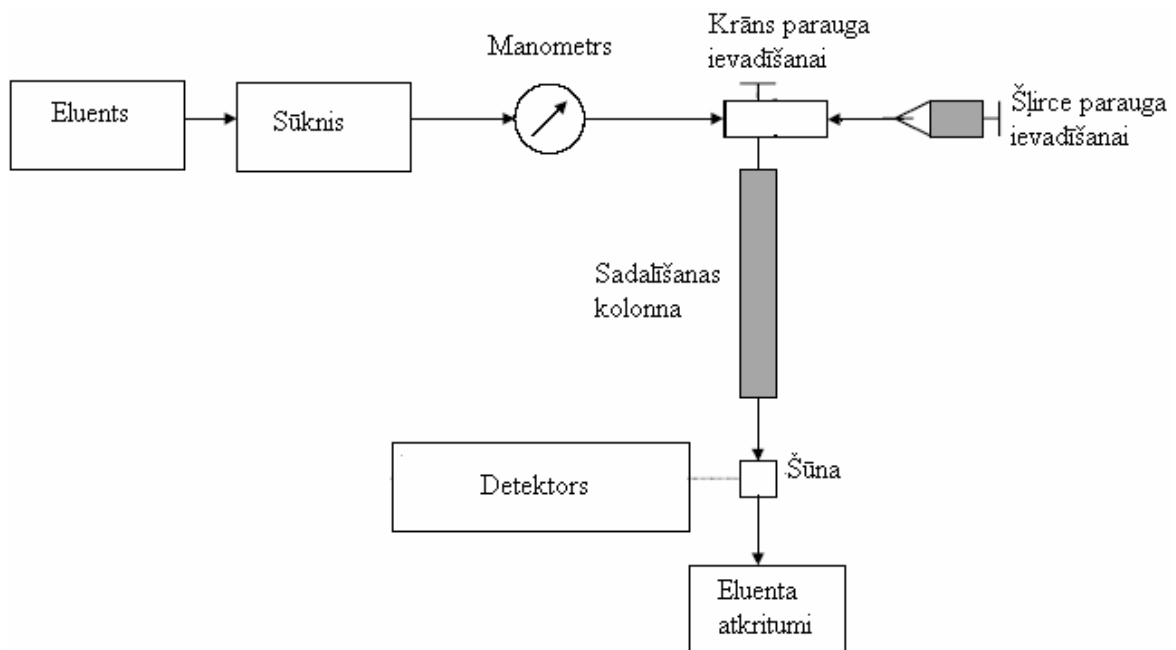
Organisko un neorganisko jonu noteikšana ir praktiski svarīga un diezgan sarežģīta analītiska problēma. Viena no šī uzdevuma risinājuma metodēm ir jonapmaiņas hromatogrāfija. Augsti efektīvās šķīduma hromatogrāfijas (AEŠH) attīstība stimulēja jonapmaiņas hromatogrāfijas jauna virziena attīstību – jonu hromatogrāfiju.

Jonu hromatogrāfija tādējādi ir jonapmaiņas hromatogrāfijas variants, kur jonapmaiņas rezultātā notiek jonu sadalīšana un pēc tam seko hromatogrāfiski sadalīto jonu koncentrācijas konduktometriska noteikšana. Tā kā augstjutīga konduktometriska jonu noteikšana ir iespējama tikai, ja šķīduma plūsmai, kura ieiet detektorā, nav augsta fona elektrovadītspēja, tiek piedāvātas divas jonu hromatogrāfijas pamatmetodes.

Pirmā metode, kuru piedāvāja 1975. gadā Smols, Stīvensons un Baumans, balstīta uz elektrolīta kompensāciju ar otru jonapmaiņas kolonnu, kura novietota starp detektoru un sadalīšanas kolonnu.

Otrā metode, kuru piedāvāja Grdjē, Frics un Šmuklers, balstīta uz sadalīšanas elektrolīta izmantošanu, kuram piemīt neliela elektrovadītspēja. Otrā (kompensācijas) kolonna dotajā gadījumā netiek izmantota (1.5. att.).

Eluents tiek sūknēts sadalīšanās kolonnā caur parauga ievadīšanas sistēmu. Paraugs tiek ievadīts hromatogrāfā ar šļirces palīdzību. Joni sadalās kolonnā un iziet no tās katrs savā laikā. Izejot no kolonnas, eluenta plūsma nokļūst konduktometriskā detektora šūnā. Detektora rādījumi ar noteiktu laika intervālu fiksējas datorā vai parādās smaīļu veidā uz hromatogrāfa monitora.



1.5. att. Vienkolonnas jonu hromatogrāfa darbības shēma

Jonu hromatogrāfija kā noteikšanas metode saistīta ar vielas sadalīšanu uz jonītiem, un tai piemīt sekojošas īpašības.

- Jaunu sorbentu izmantošana ar nelielu kapacitāti (10^{-5} - 10^{-4} ekv/g) un nelielu daļiņu izmēru (5 – 50 μm) jonu sadalīšanai.
- Plūsmas ātruma paaugstināšana un, tā rezultātā, spiediena paaugstināšana kolonnas ieejā (2 – 15 MPa).
- Jūtīgu detektoru izmantošana ar automātisku signāla pierakstīšanu, kas ir proporcionāls sadalīto jonu koncentrācijai. Piemēram, konduktometriskā detektora izmantošana ļauj noteikt jonus ar koncentrāciju 10^{-3} $\mu\text{g/mL}$ (koncentrācijas kolonnas izmantošana ļauj samazināt šo lielumu vēl 20 – 30 reizes).

Jonu hromatogrāfijas plaša izmantošana saistīta ar vairākām priekšrocībām.

- Iespēja noteikt ļoti lielu daudzumu neorganisko un organisko jonu, kā arī vienlaicīgi noteikt katjonus un anjonus.
- Augsta noteikšanas jutība (līdz 1 ng/mL bez iepriekšējas koncentrēšanas).
- Augsta selektivitāte un noteikšanas ātrums (var sadalīt 10 jonus 10 – 15 minūšu laikā, bet gradienta eluēšanā – 22 jonus 25 minūšu laikā).
- Analizējamā parauga mazs tilpums (ir nepieciešams ne vairāk par 2 mL parauga).
- Plašs nosakāmo koncentrāciju diapazons (no 1 ng/mL līdz 1000 mg/L bez atšķaidīšanas) [18,19].

1.1. tabula sniedz ieskatu par jonu hromatogrāfijas pielietojumu gan ražošanas procesu kontrolē, gan apkārtējās vides objektu analīzē.

**Jonu hromatogrāfijas izmantošanas iespējas enerģētikā
(pēc „DIONEX” materiāliem)**

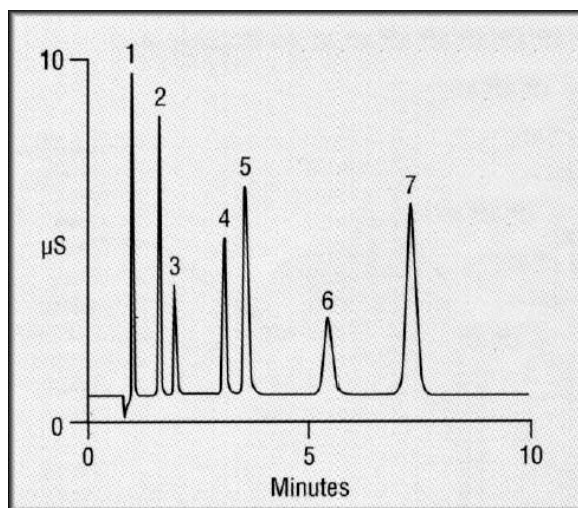
RAŽOŠANA	
Ūdens sagatavošana	Dabas ūdeņu kvalitātes kontrole Atsāļošanas iekārtu darba kontrole
Elektrostaciju ūdens kontrole	Tvaika kvalitātes kontrole Tvaika kondensāta analīze Reaģentu tīrības kontrole ūdens sagatavošanai
APKĀRTĒJĀ VIDE	
Izrakteņu kūdras analīze	Sēra noteikšana
Gaisa kvalitāte	Skābo lietu kontrole SO ₂ analīze Neorganisko gāzu izmešu kontrole
Notekūdeņu apstrādāšana	Notekūdeņu analīze
Enerģijas padeve	Pazemes kabeļu korozijas kontrole
Kodolenerģētika	Radioaktīvo izmešu kontrole

Ar jonu hromatogrāfiju nosaka daudzus anjonus gan dzeramajā, gan tehniskajā ūdenī. Ir zināmas metodikas halogenīdu, nitrātu, nitrītu, sulfātu, acetātu, kopumā vairāk nekā 70 dažādu anjonu (gan neorganisko, gan organisko skābju) noteikšanai. Salīdzinot ar anjoniem, nosakāmo katjonu skaits ir mazāks. Ar jonu hromatogrāfijas metodi nosaka galvenokārt sārmu un sārmzemju metālu katjonus.

Jāatceras daži fakti, kuri palīdz sekmīgi izmantot jonu hromatogrāfiju:

- analīta koncentrācijas palielināšana parasti samazina izdalīšanās laiku un paātrina sadalīšanu, bet vienlaikus arī paaugstina fona līmeni;
- pH līmeņa svārstības sistēmā izraisa izmaiņas izdalīšanas laikā;
- organisko šķīdinātāju pievienošana (metanols, acetons, acetonitrils) eluentam, kura sastāvā ir ūdens, parasti palielina izdalīšanās laiku, pie tam divvērtīgiem joniem tā ietekme ir izteiktāka nekā vienvērtīgiem;
- palielinoties kolonnas temperatūrai, samazinās izdalīšanās laiks un palielinās sadalīšanas efektivitāte;
- eluenta pagatavošanai izmanto ķīmiski tīrus reaģentus un īpaši tīru (dejonizētu) ūdeni; pirms lietošanas eluents jāfiltrē (apm. 0,45 μm filtrs) un jādegazē.

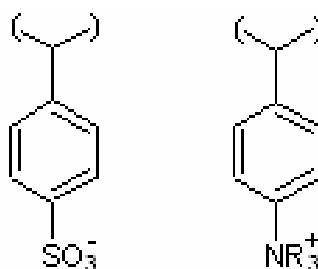
Jonu hromatogramma (eluēšanas grafiks sistēmā signāls-laiks, kurš rada hromatogrāfisko sadalīšanu) parasti izskatās sekojoši.



1.6. att. Septiņu standartanjonu izokrātiska sadalīšana: 1 – fluorīds; 2 – hlorīds; 3 – nitrīts; 4 – bromīds; 5 – nitrāts; 6 – fosfāts; 7 – sulfāts (pēc „DIONEX” materiāliem)

Hromatogrāfiskie parametri (izdalīšanas laiks, smailes izskats, selektivitāte) tieši saistīti ar veselu hromatogrāfisku sistēmu, proti, mainot sadalīšanas kolonnu, eluentu vai plūsmas ātrumu, mainas arī hromatogrāfiskie parametri. Tāpēc sadalīšanas kolonnu ražotājs vienmēr sniedz arī hromatogrammas, kuras tiek iegūtas, izmantojot doto kolonnu stingri noteiktos apstākļos. Sadalīšanas kolonnu izgatavošanai parasti izmanto sekojošus materiālus: polistirol-divinilbenzolkopolimēri, polimetakrilāts, polihidroksialkilmetakrilāts, pārklāts silikagēls. Kombinējot dažādus materiālus, var piemeklēt optimālus apstākļus praktiski jebkura jona sadalīšanai, neatkarīgi no eluenta [20].

Parasti jonapmaiņu sveķus (jonītus) gatavo, piesaistot metilgrupas kopolimēra (stirols ar divinilbenzolu) sfēriskām daļiņām un tālāk tās aminējot. Lielākajai daļai sveķu reakcija norit pilnībā, veidojot apmaiņas vidi ar augstu kapacitāti. Sadalīšanas ātrumu limitē jonu difūzija sveķu daļiņās, kā arī jonu apmaiņas reakcijas sveķos. Lēnas masas pārnese rezultātā dažām kolonnām samazinās efektivitāte. Sadalīšanas ātrumu un kolonnas efektivitāti var paaugstināt, palielinot pārnese ātrumu [18]. Firmas „Dionex” kolonnās tiek izmantoti poraini sveķi, kuri samazina difūzijas ceļu, kas paātrina apmaiņu vai eluenta un parauga jonu pārnese, līdz ar to kolonnas efektivitāte palielinās.



1.7. att. Katjonu (pa kreisi) un anjonu (pa labi) apmaiņas kolonnu pildviela (stacionārā fāze)

Limitējošs faktors vairākās hromatogrāfiskās analizēs ir detektora jutība. Visi detektori, kurus izmanto AEŠH, var būt izmantoti arī jonu hromatogrāfijā. Tomēr, atšķirībā no AEŠH, kur galvenokārt izmanto UV detektorus, jonu hromatogrāfijā visbiežāk lieto konduktometriskos detektorus, dažos gadījumos arī amperometriskos vai fotometriskos [19].

Parastākā detektēšanas metode jonu hromatogrāfijā ir eluāta vadītspējas monitorings. Tā kā elektrovadītspēja ir atkarīga no temperatūras, tad detektoram ir jābūt termostatētam.

1.2. tabula

Detektēšanas metodes jonu hromatogrāfijā [19]

<i>Detektēšanas metode</i>	<i>Pielietošanas spektrs</i>	<i>Komentāri</i>
Kompensācijas konduktometrija	Diezgan universāla metode; augsta jutība uz vidēji stipri jonizētām molekulām	Var būt izmantota gradienta eluēšana Augsta jutība
Tiešā konduktometrija	Standartmetode Gandrīz universāls pielietojums	Dažreiz notiek mazu izmaiņu reģistrēšana intensīvā signālā: ir tieksme veidot lielu fonu; nav selektīva Nevar izmantot gradienta eluēšanu
Amperometrija	Optimāla metode aromātiskiem amīniem, fenoliem	Ierobežots pielietojums Noteiktos gadījumos ir selektīva un jutīga Var izmantot gradienta eluēšanu
Pulsācijas amperometrija	Spirti, aldehīdi, cukuri un amīni	Jutīga un selektīva uz minētām vielām
Tiešā fotometrija	Izmanto jodīdiem, nitrātiem, sulfīdiem Var analizēt jūras ūdeni, augsnes paraugus	Ierobežots pielietojums Der eluentiem ar augstu elektrovadītspēju Var izmantot gradienta eluēšanu
Netiešā fotometrija	Gandrīz universāls pielietojums	Pēc jutības līdzīga tiešai konduktometrijai Dažreiz notiek mazu izmaiņu reģistrēšana intensīvā signālā; var būt kustīgās fāzes fona svārstības
Pēckolonnas fotometrija	Metode derīga tikai dažiem metālu joniem	Var izmantot gradienta eluēšanu Paaugstināts sūkņa fons

2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

2.1. Aparatūra un reaģenti

Darbā izmantotā aparatūra un trauki.

- Analītiskie svāri PRECISA XB220A ($220,0000 \pm 0,0001$) g.
- Jonu hromatogrāfs SHIMADZU PIA-1000 (kolonna Shim-pack IC-A2S 100 mm \times 4,6 mm).
- pH-metrs ADRONA AD I405.
- Mora pipetes (2.klase).
- Pipetes (2.klase).
- Mērkolbas (2.klase).

2.1. tabula

Darbā izmantoto vielu raksturojums

N.p.k.	Vielas nosaukums	Tīrības pakāpe, R/S frāzes vai citi parametri
1.	Kālija tetrafluorborāts	CAS 14075-53-7; R34, S26-36/37/39-45 [21]
2.	Kālija bromīds	CAS 7758-02-3; R36/37/38, S26-36 [22]; tīrs analīzei
3.	Kālija hlorīds	CAS 7447-40-7; R36/37/38, S22-24/25 [22]
4.	Kālija jodīds	CAS 7681-11-0
5.	3-Heksil-1-metil-imidazolija hlorīds	„Fluka”, $\geq 97\%$
6.	3-Heksil-1-metil-imidazolija bromīds	-
7.	3-Heksil-1-metil-imidazolija tetrafluorborāts	-
8.	Tetrabutilamonija bromīds	CAS 1643-19-2, „Sigma-Aldrich”, 99%; R36/37/38, S26-36 [22]
9.	Tetrabutilamonija tetrafluorborāts	„Sigma-Aldrich”, CAS 429-42-5; R36/37/38, S26-36 [22]
10.	Hlorīdjonu standartšķīdums	(1001 ± 2) mg/L Cl^- (NaCl), „Merck”
11.	Bromīdjonu standartšķīdums	1,000 g/L (NaBr), „Fluka”
12.	Buferšķīdumi	HI7004; pH $4,01 \pm 0,01$ (25°C) HI7010; pH $10,01 \pm 0,01$ (25°C) HI7007; pH $7,01 \pm 0,01$ (25°C)

Paskaidrojumi:

R34 - rada apdegumus;

R36/37/38 – kairina acis, ādu un elpošanas sistēmu;

S22 – izvairīties no putekļu ieelpošanas;

S24/25 - nepieļaut nokļūšanu uz ādas un acīs;

S26 - ja nokļūst acīs, tūlīt tās skalot ar lielu daudzumu ūdens un meklēt medicīnisko palīdzību;

S36 - izmantot piemērotu aizsargapģērbu;

S36/37/39 - izmantot piemērotu aizsargapģērbu, aizsargcimdus un acu/sejas aizsargu;

S45 - nelaimes gadījumā vai jūtot veselības traucējumus, nekavējoties meklēt medicīnisko palīdzību.

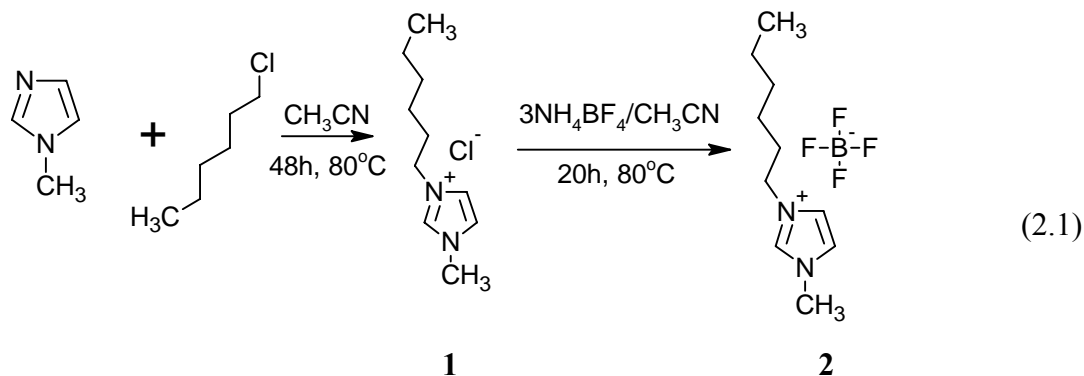
2.2. Jonu šķidrumu sintēze

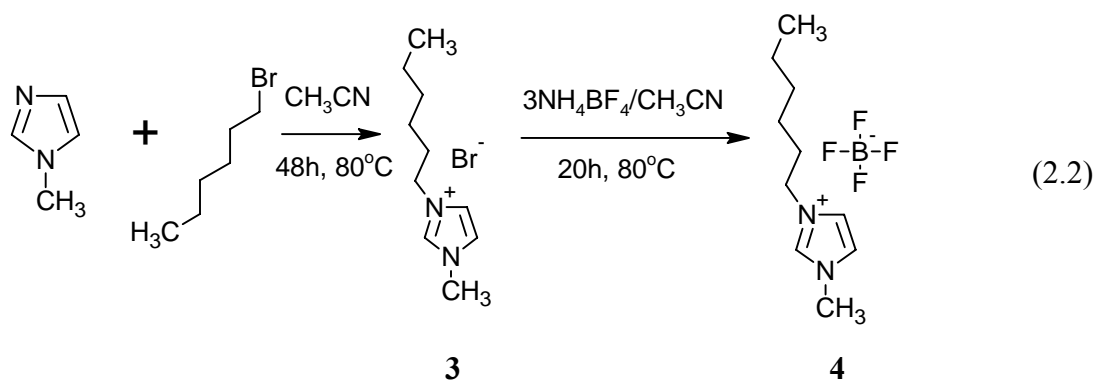
Lai pārbaudītu jonometrijas un jonu hromatogrāfijas pielietošanas iespējas hlorīd-, bromīd- un tetrafluorborāciju kvantitatīvai saturs noteikšanai jonu šķidrums (kalibrēšanas taisnes metode jonometrijā un jonu hromatogrāfijā, standartpiedevu metode jonometrijā), šajā darbā tika sintezēti jonu šķidrums:

- 3-heksil-1-metilimidazolijs hlorīds [hmim][Cl], kurš šķīdumā satur brīvus Cl⁻ jonus;
- 3-heksil-1-metilimidazolijs bromīds [hmim][Br], kurš šķīdumā satur brīvus Br⁻ jonus;
- 3-heksil-1-metilimidazolijs tetrafluorborāts [hmim][BF₄], kurš šķīdumā satur brīvus BF₄⁻ jonus.

[hmim][BF₄] sintezē apmaiņas reakcijā ar amonija tetrafluorborātu no [hmim][Cl] un [hmim][Br] attiecīgi, līdz ar to iegūst analīzēm divus neatkarīgus paraugus ar vienādu ķīmisko sastāvu, bet iegūtos no dažādām izejvielām (gala produkts tiek iegūts divstadiju sintezē).

Vielas sintezē pēc sekojošiem reakciju vienādojumiem:





Sintēzes apraksts.

50 mL apaļkolbā ielej 5,6 mL N-metilimidazola, pielej 5,0 mL CH₃CN un 9,7 mL n-hlorheksāna (9,9 mL, ja izmanto n-bromheksānu – dati iekavās attiecas uz sintēzi pēc 2.2 vienādojuma). Karsē reakcijas maisījumu 48 stundas ar atteces dzesinātāju un kalcija hlorīda caurulīti tā galā 80 °C temperatūrā, pēc tam kolbu atdzesē līdz istabas temperatūrai un novieto ledusskapja saldētavā.

Paralēli CH₃CN vienu stundu žāvē ar P₂O₅ (2 tējkarotes) un pārdestilē to (acetonitrils vārās 81,0 °C temperatūrā).

10 mL sausa acetonitrila ielej reakcijas apaļkolbā, un no pilināmās piltuves pa pilienam pievieno 40 mL sausa etilacetāta, pie tam šķīdums sadalās divos slāņos. Augšējo slāni dekantē un atlikumu atdestilē. Pēc tam kolbu ar iegūto eļļaino šķidrumu atdzesē līdz istabas temperatūrai un ievieto saldētavā.

4,01 g (4,97 g) iegūtās vielas pārnes 25 mL apaļkolbā un izšķīdina to 5 mL acetonitrila. Maisījumam pievieno 6,23 g (5,11 g) NH₄BF₄ un nepārtraukti maisa 20 stundas 80 °C temperatūrā. Kolbai ļauj atdzist līdz istabas temperatūtai, cieto neorganisko vielu nofiltrē pazeminātā (apm. 15 mm Hg) spiedienā, un no uzkrātās šķidrās fāzes iztvaicē šķīdinātāju. Iegūst dzeltenīgu eļļainu šķidrumu **2** (attiecīgi produkts **4**, ja sintezē pēc 2.2 vienādojuma). Vielas **1** un **3** ir iegūtas ar iznākumiem 92,6% un 92,0% attiecīgi.

2.2. tabula

Sintezēto jonu šķidrumu raksturojums

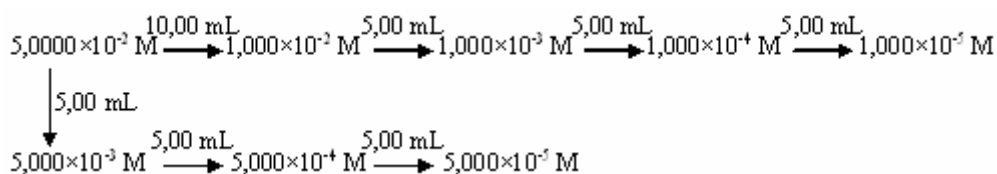
Vielas nosaukums	Vielas apzīmējums	Molekulārā formula	Molmasa, g/mol
3-heksil-1-metilimidazolijs hlorīds	[hmim][Cl]	(C ₆ H ₁₃)N ⁺ CHN(CH ₃)CHCHCl ⁻	202,72
3-heksil-1-metilimidazolijs bromīds	[hmim][Br]	(C ₆ H ₁₃)N ⁺ CHN(CH ₃)CHCHBr ⁻	247,18
3-heksil-1-metilimidazolijs tetrafluoroborāts	[hmim][BF ₄]	(C ₆ H ₁₃)N ⁺ CHN(CH ₃)CHCHBF ₄ ⁻	254,08

2.3. Ūdens noteikšana sintezētajās vielās

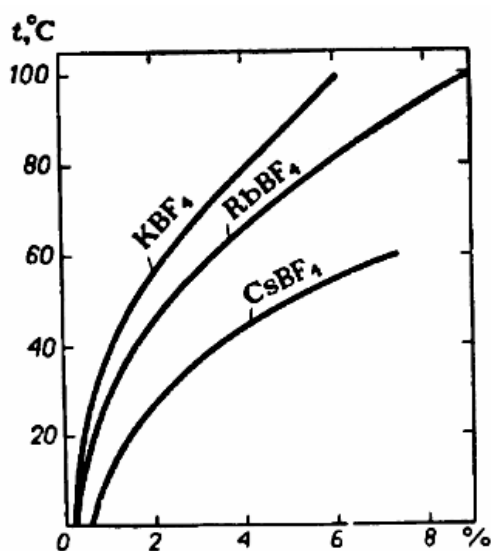
Ūdeni nosaka ar K. Fišera metodi (metode pamatojas uz ūdens kvantitatīvu reakciju ar jodu un sēra dioksīdu zemāko spirtu (metilspirts, propilspirts) un organisko bāzu (piridīns, imidazols) klātbūtnē). Pirms darba uzsākšanas, sistēmu, pa kuru plūst Fišera reaģents, skalo ar šo reaģentu, izlietojot vismaz 10 mL (vienas biretes tilpums). Automātiskā titratora titrēšanas šūnā iesūknē aptuveni 5 mL bezūdens metilspirta un titrē saistīto mitrumu ar Fišera reaģentu līdz ekvivalences punktam (kondicionē). Titrēšanas šūnā ātri ieber precīzi nosvērta (uz analītiskiem svāriem) 100 - 150 mg parauga (precīzu ievadītā parauga iesvaru nosaka ar atsvēršanas metodi), izšķīdina bezūdens metilspirtā, titrē ar K. Fišera reaģentu (masas koncentrācija aptuveni 5 mg/mL). Titrēšanai lieto bireti ar tilpumu 10 mL. Titrēšanas beigu punktu nosaka potenciometriski.

2.4. Tetrafluorborācija selektīvā elektroda raksturlielumu noteikšana

Standartšķīdumu sērijas pagatavošana. Gatavo 5×10^{-2} M KBF_4 šķīdumu ($m\text{KBF}_4 = 1,5738$ g, $V_{\text{H}_2\text{O}} = 250,00$ mL). No tā, pakāpeniski atšķaidot, 50,00 mL mērkolbās gatavo šķīdumus ar mazāku BF_4^- jonu koncentrāciju – 1×10^{-2} M, 5×10^{-3} M, 1×10^{-3} M, 5×10^{-4} M, 1×10^{-4} M, 5×10^{-5} M, 1×10^{-5} M - pēc sekojošas shēmas:



2.1.att. Standartšķīdumu pagatavošanas shēma



2.2.att. Dažu sārnu metālu tetrafluorborātu šķīdība ūdenī [23]

Kā var redzēt no diagrammas (2.2. att.), 25 °C temperatūrā ir iespējams iegūt tikai apmēram 0,5% KBF₄ šķīdumu, kas atbilst 0,04 M šķīdumam ($M_{\text{KBF}_4} = 125,903 \text{ g/mol}$), tāpēc var pagatavot tikai $5 \times 10^{-2} \text{ M}$ KBF₄ ūdens šķīdumu istabas temperatūrā (šķīdumu temperatūra eksperimenta laikā 24 °C).

pH-metru kalibrē ar trim buferšķīdumiem (pH = 4, pH = 10 un pH = 7). Iegūtai KBF₄ šķīdumu sērijai mēra potenciālu starpību sākot no mazākās koncentrācijas uz lielāko. Mērīšanu atkārtoti trīs reizes. No iegūtiem rezultātiem zīmē grafiku ($E = f(c)$), un tādā veidā iegūst elektroda kalibrēšanas taisni (elektrodfunkciju). Nosaka BF₄⁻ jonselektīvā elektroda raksturlielumus:

- koncentrāciju intervālu,
- slīpumu,
- pierādīšanas robežu,
- elektroda līdzsvara iestāšanās ātrumu,
- pH intervālu,
- selektivitātes koeficientus.

Jonselektīvā elektroda selektivitātes koeficientus atrod, izmantojot atsevišķo šķīdumu metodi. BF₄⁻ elektroda selektivitāti pēta traucējošo jonu (Br⁻, Cl⁻, I⁻) klātbūtnē.

Lai noskaidrotu BF₄⁻ selektīvā elektroda lineāro intervālu, potenciāla mērījumus veic koncentrāciju intervālā no $5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ līdz $1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$.

2.3. tabula

Eksperimentālie dati tetrafluorborācija elektroda elektrodfunkcijas atrašanai

N.p.k.	c, mol/L	E ₁ , mV	E ₂ , mV	E ₃ , mV	E _{vid.} , mV	Sn, mV	± ΔE, mV
1.	$5,000 \times 10^{-2}$	34	34	33	34	0,71	2
2.	$1,000 \times 10^{-2}$	84	84	84	84	0	0
3.	$5,000 \times 10^{-3}$	105	107	108	107	1,58	4
4.	$1,000 \times 10^{-3}$	153	156	158	156	2,55	6
5.	$5,000 \times 10^{-4}$	173	176	179	176	3,00	7
6.	$1,000 \times 10^{-4}$	214	217	211	214	3,00	7
7.	$5,000 \times 10^{-5}$	228	230	233	230	2,55	6
8.	$1,000 \times 10^{-5}$	248	250	238	245	6,44	16

Potenciāla vērtību E₃ = 238 mV pie koncentrācijas $1,000 \times 10^{-5}$ pārbauda uz rupju kļūdu:

$$Q = \frac{u_{\min+1} - u_{\min}}{u_{\max} - u_{\min}} \quad (2.1)$$

$$Q = \frac{248 - 238}{250 - 238} = 0,83$$

Kritiskā attiecība apšaubāmi mazākajam rezultātam, kad $n=3$ un $P=0,95$, ir vienāda ar 0,941. Tā kā $Q < Q_{\text{krit.}}$, rezultātu atstāj tālākai izvērtēšanai.

Precīzāku rezultātu iegūšanai BF_4^- jona koncentrācijas pēc Devisa formulas

$$\left(-\frac{\lg \gamma}{z^2} = \frac{0,511\sqrt{\mu}}{1+1,5\sqrt{\mu}} - 0,2\mu [24]\right) \text{ pārrēķina uz aktivitātēm.}$$

2.4. tabula

Koncentrāciju pārrēķināšana uz BF_4^- jonu aktivitāti

N.p.k.	c, mol/L	γ	a, mol/L	pa
1.	$5,000 \times 10^{-2}$	0,8403	$4,202 \times 10^{-2}$	1,377
2.	$1,000 \times 10^{-2}$	0,9069	$9,069 \times 10^{-3}$	2,042
3.	$5,000 \times 10^{-3}$	0,9297	$4,649 \times 10^{-3}$	2,333
4.	$1,000 \times 10^{-3}$	0,9655	$9,655 \times 10^{-4}$	3,015
5.	$5,000 \times 10^{-4}$	0,9751	$4,876 \times 10^{-4}$	3,312
6.	$1,000 \times 10^{-4}$	0,9885	$9,885 \times 10^{-5}$	4,005
7.	$5,000 \times 10^{-5}$	0,9918	$4,959 \times 10^{-5}$	4,305
8.	$1,000 \times 10^{-5}$	0,9963	$9,963 \times 10^{-6}$	5,002

Paralēli potenciāla mērīšanai atzīmē laiku, kurā elektroda mērījumi stabilizējas. Var redzēt, ka, samazinoties šķīduma koncentrācijai, palielinās līdzsvara iestāšanās laiks.

2.5. tabula

BF_4^- jonselektīvā elektroda līdzsvara iestāšanās ātruma noteikšana

c, mol/L	pc	t ₁ , min	t ₂ , min	t ₃ , min	t _{vid} , min	Sn, min	$\pm \Delta t$, min
$5,000 \times 10^{-2}$	1,301	0,1	0,1	0,1	0,1	0	0,0
$1,000 \times 10^{-2}$	2,000	0,1	0,1	0,1	0,1	0	0,0
$5,000 \times 10^{-3}$	2,301	0,3	0,2	0,3	0,3	0,058	0,1
$1,000 \times 10^{-3}$	3,000	0,3	0,4	0,4	0,4	0,058	0,1
$5,000 \times 10^{-4}$	3,301	0,4	0,5	0,5	0,5	0,058	0,1
$1,000 \times 10^{-4}$	4,000	0,7	0,7	0,8	0,7	0,058	0,1
$5,000 \times 10^{-5}$	4,301	1	0,9	1	1	0,058	0
$1,000 \times 10^{-5}$	5,000	2	2	2	2	0	0

Lai noskaidrotu, kurā pH intervālā elektrodu var izmantot, pagatavo trīs šķīdumu (KBF_4 , tetrabutilamonija tetrafluorborāts un autora sintezētais $[\text{hmim}][\text{BF}_4]$ sērijas ar dažādām pH vērtībām (pH regulēšanai izmanto buferšķīdumus), visiem šķīdumiem koncentrācijas 1×10^{-3} mol/L. Katram sērijas šķīdumam izmēra ar pH-metru precīzu pH vērtību un tad potenciālu (skat. 2.6. tabulu).

Potenciāla mērījumi pie dažādām pH vērtībām

N.p.k.	KBF₄		tetrabutilamonija tetrafluorborāts		HeMeImBF₄	
	pH	E, mV	pH	E, mV	pH	E, mV
1.	2,52	71	2,48	93	2,51	89
2.	2,93	78	2,93	105	2,93	100
3.	3,44	87	3,41	118	3,41	111
4.	4,80	87	4,78	117	4,79	111
5.	5,40	86	5,40	117	5,38	110
6.	6,91	86	6,74	116	7,21	110
7.	8,30	86	8,29	115	8,31	109
8.	9,15	85	9,12	115	9,13	109
9.	9,74	85	9,70	115	9,71	109
10.	10,37	85	10,27	115	10,25	109
11.	11,10	89	10,86	116	10,78	110
12.	11,78	94	11,31	119	11,28	113
13.	-	-	11,68	122	11,70	117

2.5. Jonometriski pētītie jonu šķīdumi un to šķīdumu pagatavošana

BF₄⁻ jonu koncentrācijas noteikšanai jonu šķīdumos izmanto kalibrēšanas taisnes metodi un standartpiedevu metodi.

- Kalibrēšanas taisnes metodē jonselektīvo elektrodu kalibrē, izmantojot piecus standartšķīdumus (KBF₄) tetrafluorborāta molāro koncentrāciju diapazonā no 1×10^{-2} mol/L līdz 1×10^{-4} mol/L un pārlicinās par tiešu proporcionālu sakarību starp potenciāla vērtību un tetrafluorborāta koncentrāciju. No iegūtajiem rezultātiem zīmē kalibrēšanas taisni. Paralēli pagatavo 3 analizējamus šķīdumus.
 - „St”- rūpnieciski ražotais tetrabutilamonija tetrafluorborāts (M = 329,28 g/mol). Iesvaru 0,0338 g izšķīdina ūdenī 100 mL mērkolbā un iegūst šķīdumu ar $c_{BF_4^-} = 1,026 \times 10^{-3} \text{ mol} / L$.
 - „An1”- darba autora sintezētais 3-heksil-1-metil-imidazolija tetrafluorborāts (M = 254,08 g/mol). Iesvaru 0,0388 g izšķīdina ūdenī 100 mL mērkolbā un iegūst šķīdumu ar $c_{BF_4^-} = 1,527 \times 10^{-3} \text{ mol} / L$. Izejviela sintēzes gaitā – hlorīdjonu saturošs jonu šķīdums!
 - „An2”- darba autora sintezētais 3-heksil-1-metil-imidazolija tetrafluorborāts (M = 254,08 g/mol). Iesvaru 0,0365 g izšķīdina ūdenī

100 mL mērkolbā un iegūst šķīdumu ar $c_{BF_4^-} = 1,437 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$. Izejviela

sintēzes gaitā – bromīdjonu saturošs jonu šķidrums!

Izmantojot kalibrēšanas taisnes vienādojumu, aprēķina eksperimentāli noteiktās tetrafluorborāta koncentrācijas un salīdzina tās ar teorētiskajām (rēķinot pēc ņemtā iesvara).

- Nosakot BF_4^- jonu koncentrāciju pēc standartpiedevu metodes, sākumā uzņem elektroda kalibrēšanas taisni, izmantojot augstāk minētos standartšķīdumus, izmēra potenciāla vērtību analizējamam šķīdumam. No katras analīzes ņem trīs paraugus, kuriem pievieno standartpiedevu. Analizējamā šķīduma tilpums visos paraugos ir 20,00 mL un standartpiedevas (KBF_4) tilpums ir 10,00 mL. Aprēķinus veic, ievērojot atšķaidīšanas faktoru. 1. vārglāzē pievieno BF_4^- standartšķīdumu ar koncentrāciju $c = 1 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$, 2. vārglāzē: $5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, 3. vārglāzē: $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$. Šādā veidā sagatavotiem paraugiem mēra potenciālu un no iegūtiem rezultātiem aprēķina eksperimentāli iegūtās tetrafluorborāta koncentrācijas.

2.6. Jonu šķīdumu analīze ar jonu hromatogrāfiju

Hlorīdjonu saturošie jonu šķidrums

Hlorīdjonu (vai bromīdjonu) saturoša jonu šķīduma (3-heksil-1-metil-imidazolijs hlorīds vai bromīds attiecīgi) sastāva analīzei jonu hromatogrāfu kalibrē ar četriem NaCl (vai NaBr) standartšķīdumiem koncentrāciju diapazonā no 10 - 40 ppm un pārliedzinās par tiešu proporcionālu sakarību starp izdalīšanas smailes laukumu un hlorīdjonu koncentrāciju, ko mēra ppm (mg/L).

Lai pārbaudītu jonu hromatogrāfijas kā hlorīdjonu noteikšanas metodes pielietojamību jonu šķīdumu analīzei, nosaka Cl^- jonu saturu rūpnieciski ražotajā 3-heksil-1-metil-imidazolijs hlorīdā (Fluka, tīrība $\geq 97\%$) un arī darba autora sintezētajā jonu šķīdumā (3-heksil-1-metil-imidazolijs hlorīds).

Jonu šķīdumu šķīdumus gatavo sekojoši.

- “An” - darba autora sintezētā 3-heksil-1-metil-imidazolijs hlorīda ($M = 202,72 \text{ g/mol}$) iesvaru ($4,3 \pm 0,1$) mg izšķīdina ūdenī 25 mL mērkolbā un iegūst šķīdumu ar $\gamma_{Cl} = 30,1 \text{ ppm}$ ($w_{Cl} = 0,175$).
- “Stl” – rūpnieciski ražotā 3-heksil-1-metil-imidazolijs hlorīda ($M = 202,72 \text{ g/mol}$) iesvaru ($5,8 \pm 0,1$) mg izšķīdina ūdenī 25 mL mērkolbā un iegūst šķīdumu ar $\gamma_{Cl} = 40,6 \text{ ppm}$.

- “St2” - rūpnieciski ražotā 3-heksil-1-metil-imidazolija hlorīda ($M = 202,72 \text{ g/mol}$) ūdens šķīdums, kas ir glabāts 6 mēnešus. Šķīdums sagatavots, šķīdinot iesvaru 22,2 mg 100 mL mērkolbā, $\gamma_{\text{Cl}} = 38,9 \text{ ppm}$.

Bromīdjonu saturošie jonu šķidrums

Br^- jonu saturošus jonu šķidrumus apskata pēc līdzīgas sistēmas.

Nosakot bromīdjonus, izmanto trīs analizējamās šķīdumus - darba autora sintezētā jonu šķīduma 3-heksil-1-metil-imidazolija bromīda ($w_{\text{Br}} = 0,323$), ražotāja (Fluka) jonu šķīduma svaigu ūdens šķīdumu un 6 mēnešus glabātu rūpnieciski ražota jonu šķīduma ūdens šķīdumu (tetrabutilamonija bromīds, tīrība 99%, $w_{\text{Br}} = 0,248$).

Hromatogrāfijas apstākļi

Kustīgā fāze: 2,5 mM ftalskābe (0,415 g/L) + 2,4 mM tris-hidroksimetilaminometāns (0,291 g/L); pH = 4,0.

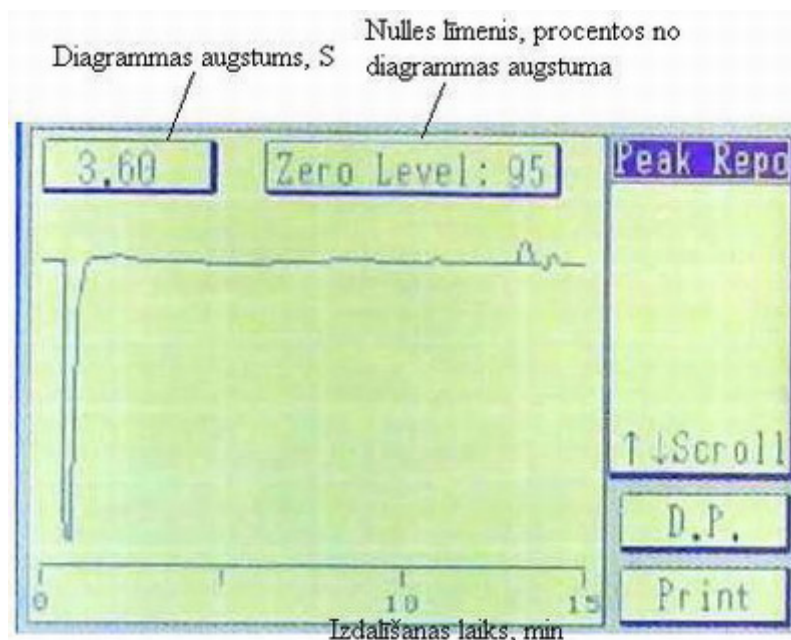
Kolonnas temperatūra: 40,0 °C.

Plūsmas ātrums: 1,5 mL/min.

Parauga tilpums: 10 μL .

Izmantotais jonu hromatogrāfa modelis nav pieslēgts datoram, tāpēc nav iespējas veidot datu bāzes no iegūtajiem rezultātiem.

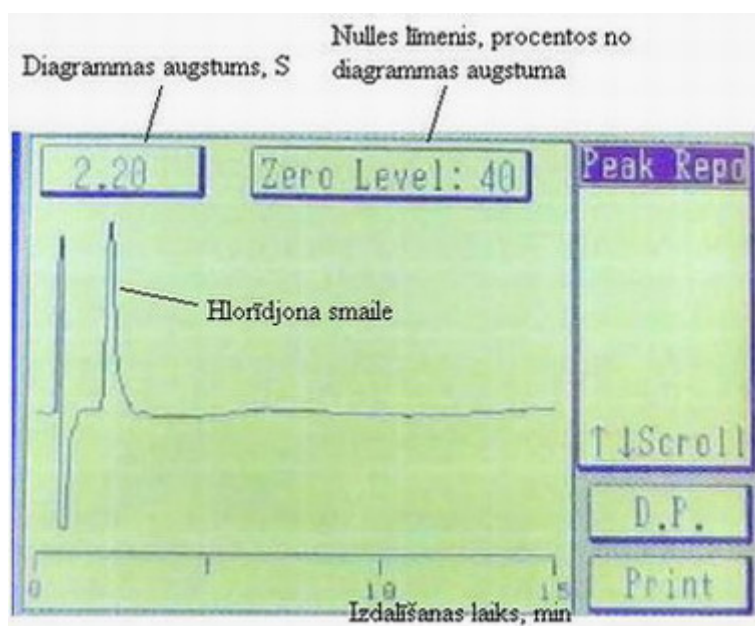
Vispirms jonu hromatogrāfā ievada destilēto ūdeni, lai redzētu fona līmeni un tā saucamo “tukšo smaili” (skat. 2.3. att.).



2.3.att. Hromatogramma fonam (destilēts ūdens)

Šķīdumus ievada hromatogrāfā un pieraksta tabulā (skatīt 2.7., 2.8. tabulas) integrēto smaiļu laukumus (integrējot smailes augstumu, iegūst laukuma lielumus, kas atbilst

elektrovadītspējas mērījumam); no iegūtajiem rezultātiem zīmē kalibrēšanas taisni (3.13., 3.14. att.).



2.4.att. Hlorīdiona standartšķiduma hromatogramma

2.7. tabula

Ekspimentālie dati Cl⁻ jona koncentrācijas noteikšanai jonu šķidrumsos

γ_{Cl} , ppm	$t_{izd.}$, min.	S_1 , S/cm	$t_{izd.}$, min.	S_2 , S/cm	$t_{izd.}$, min.	S_3 , S/cm	$S_{vid.}$, S/cm	Drošības intervāls
10	2,07	63,6	2,07	57,8	2,06	49,5	57,0	17,6
20	2,06	115,4	2,08	107,0	2,06	105,2	109,2	13,5
30	2,06	154,5	2,07	170,9	2,06	163,2	162,9	20,4
40	2,06	213,9	2,06	218,9	2,08	220,1	217,6	8,2
An (30,1)*	2,06	155,6	2,06	155,7	2,07	157,2	156,2	2,2
St1 (40,6)*	2,07	213,5	2,07	209,4	2,07	212,8	211,9	5,4
St2 (38,9)*	2,08	202,7	2,06	205,4	2,06	206,5	204,8	4,8

2.8. tabula

Br⁻ jona koncentrācijas noteikšana jonu šķidrumsos ar jonu hromatogrāfiju

γ_{Br} , ppm	$t_{izd.}$, min.	S_1 , S/cm	$t_{izd.}$, min.	S_2 , S/cm	$t_{izd.}$, min.	S_3 , S/cm	$S_{vid.}$, S/cm	Drošības intervāls
10	2,95	22,2	2,94	27,6	2,95	28,7	26,2	8,6
20	2,94	49,1	2,94	52,6	2,95	55,0	52,2	7,4
30	2,95	75,8	2,95	90,8	2,94	87,6	84,7	19,6
40	2,94	104,4	2,94	116,9	2,95	120,9	114,1	21,4
An (29,7)*	2,94	74,7	2,94	73,3	2,94	81,9	76,6	11,5
St1 (21,3)*	2,95	56,3	2,94	64,9	2,94	59,0	60,1	10,9
St2 (17,4)*	2,94	47,7	2,95	52,4	2,94	40,0	46,7	15,5

* Ar skaitļiem norādītas attiecīgās Cl⁻ vai Br⁻ jona koncentrācijas analizējamajos jonu šķidrumsos, rēķinot pēc ņemtajiem iesvariem.

3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

3.1. Ūdens saturs jonu šķīdumos

Ūdens saturs noteikts ar analītiskās ķīmijas praksē labi pazīstamo K. Fišera metodi, titrējot analizējamus paraugus ar K. Fišera reaģentu. Veiktas 2 paralēlas analīzes. Atrastais ūdens saturs nepārsniedz 1%. Ūdens daudzums varētu būt kā neliels atlikums no izmantotā šķīdinātāja, kā arī saistītais gaisa mitrums. Lielāks ūdens saturs (0,81%) ir [hmim][Cl] un [hmim][Br], kas ir izejvielas tālākai [hmim][BF₄] jonu šķīduma sintēzei. Tā kā jonu šķīdumi ir higroskopiski, tad, glabājot [hmim][BF₄] jonu šķīdumu, tas saista no gaisa apm. 0,3% ūdens.

3.1. tabula

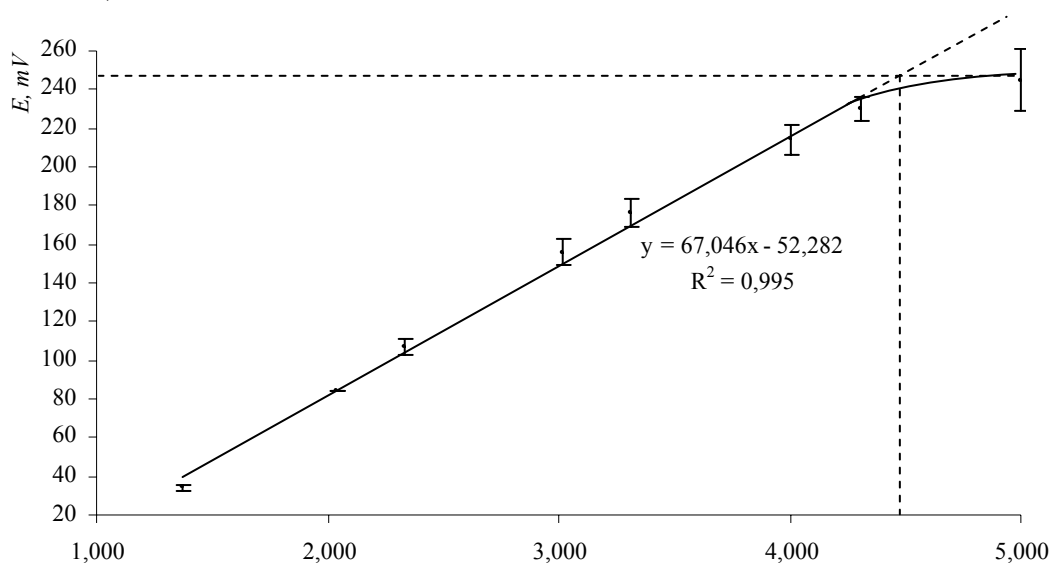
Ūdens saturs sintezētajos jonu šķīdumos

Vielas apzīmējums	W _{ūd.,1} , %	W _{ūd.,2} , %	W _{ūd.,vid.} , %
[hmim][Cl]	0,80	0,81	0,81
[hmim][Br]	0,76	0,86	0,81
[hmim][BF ₄] (iegūts Cl ⁻ mainot uz BF ₄ ⁻)	0,33	0,31	0,32
[hmim][BF ₄] (iegūts Br ⁻ mainot uz BF ₄ ⁻)	0,23	0,26	0,25

3.2. BF₄⁻ jonselektīvā elektroda raksturlielumi

Iegūtos eksperimentālus datus attiecīgi apstrāda un sakārto.

Koncentrāciju intervāla, slīpuma un pierādīšanas robežas noteikšana (pēc 2.3. un 2.4. tabulas datiem):



3.1.att. Tetrafluorborāta jona elektroda elektrod funkcija

pa

Nosakāmo BF_4^- jonu koncentrāciju intervāls ir $a = (4,202 \times 10^{-2} - 4,959 \times 10^{-5}) \text{ mol/L}$, jeb $p_a = (1,377 - 4,305)$. Elektroda pasē norādītie dati: $p_c = (0 - 5,2)$. Eksperimentāli noteiktais jonselektīvā elektroda lineārais apgabals ir mazāks, salīdzinot ar elektroda pases datiem.

Jonselektīvā elektroda slīpums tiek atrasts kā potenciāla izmaiņa, ko rada desmitkārtīga BF_4^- jona koncentrācijas izmaiņa. Vienlādiņa joniem Nernsta slīpums ir 59,16 mV uz vienu jonu aktivitātes logaritma vienību, attiecīgi divlādiņu joniem tas ir divreiz mazāks (ja temperatūra ir 25 °C).

$$S = \left| \frac{\Delta E}{\Delta p_a} \right|, \quad (3.1)$$

kur: S - Nernsta slīpums, mV/pa;

ΔE - potenciāla izmaiņa, mV;

Δp_a - aktivitātes negatīvā logaritma izmaiņa.

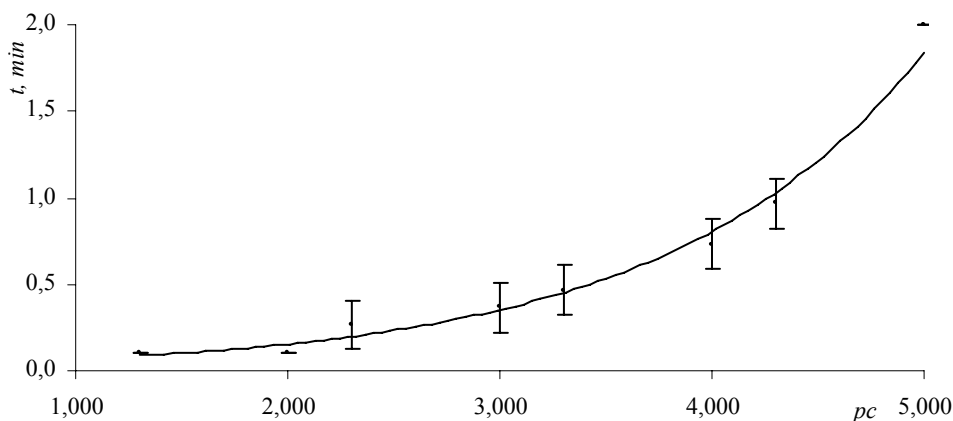
$$S = \left| \frac{236 \text{ mV} - 40 \text{ mV}}{(-\lg(4,959 \cdot 10^{-5})) - (-\lg(4,202 \cdot 10^{-2}))} \right| = \left| \frac{196 \text{ mV}}{4,305 - 1,377} \right| = 66,9 \frac{\text{mV}}{\text{pa}}$$

Temperatūra atstāj ietekmi uz elektrodfunkcijas slīpumu, tāpēc noteiktais lielums 66,9 mV/pa ir lielāks nekā teorētiskais Nernsta slīpums 59 mV, kas noteikts 25 °C temperatūrā. Potenciāla mērījumi veikti ar pH metru ADRONA, kuram temperatūras ieregulēšanai tika izmantota rokas kompensācija un kuram eksperimenta laikā tehnisku problēmu dēļ temperatūra bija iestādīta apm. uz 65 °C.

Jāņem vērā, ka elektrodfunkcijas slīpums ir mainīgs lielums un to nosaka pirms katras mērījumu veikšanas ar elektrodu.

Pierādīšanas robeža $a = 4 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ (skat. 3.1. att.).

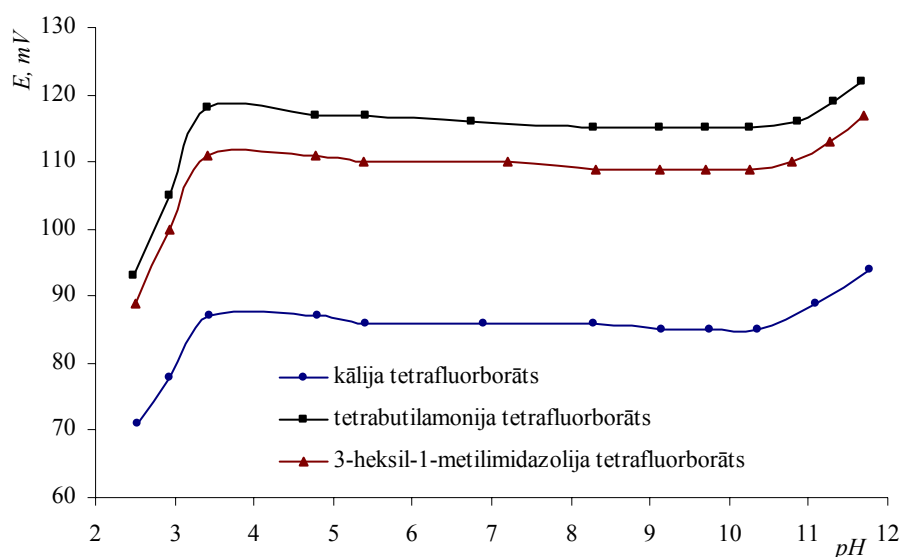
Līdzsvara iestāšanās laika noteikšana



3.2. att. Tetrafluorborācija elektroda līdzsvara iestāšanās ātruma atkarība no nosakāmā jona koncentrācijas

Līkne parāda, ka, samazinoties BF_4^- jona molārai koncentrācijai, palielinās līdzsvara iestāšanās laiks. Šķīdumiem ar $c_{\text{BF}_4^-} = 10^{-1} - 10^{-2} \text{ mol/L}$ potenciāls stabilizējas jau dažu sekunžu laikā.

pH intervāla noteikšana



3.3.att. Tetrafluorborātjona selektīvā elektroda potenciāla rādījumu stabilitāte dažādās vidēs ($c=0,001M$)

Pēc 2.6. tabulas datiem iegūtās līknes parāda, ka BF_4^- jonselektīvā elektroda pH intervāls ir 3,5 - 10,5 (elektroda pasē norādītie dati: 2,5 - 11).

Visiem šķīdumiem pH intervāls ir vienāds, tāpēc analizējamo šķīdumu sastāvā esošie dažādie katjoni (K^+ vai jonu šķīduma katjons) praktiski neietekmē pH intervāla lielumu.

3.3. Pētījumi par traucējošo jonu ietekmi

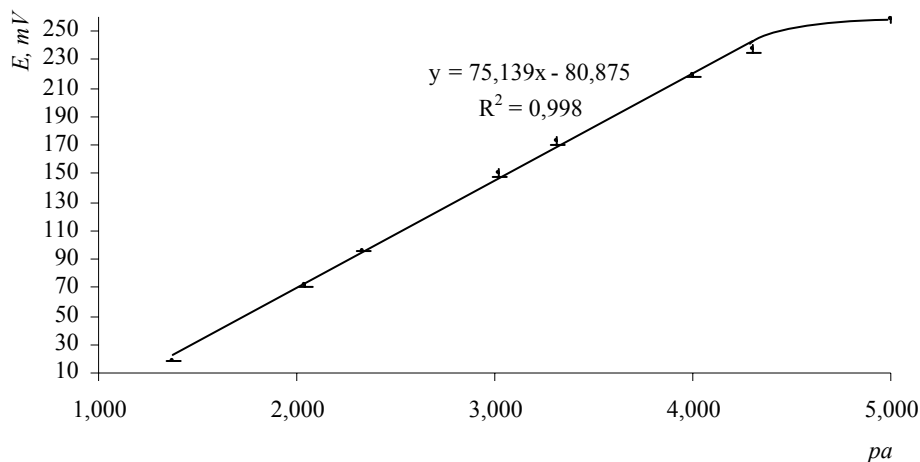
Pēc elektroda pasēs datiem tetrafluorborātjona elektrodām traucējošie joni ir daži vienvērtīgie joni, piemēram, hlorīdjoni, bromīdjoni un jodīdjoni. Sākumā uzņem BF_4^- jonselektīvā elektroda kalibrēšanas taisni un pēc tam veic mērījumus traucējošo jonu standartšķīdumu sērijai (darbā izvēlētā metode – *atsevišķo šķīdumu metode*). Izmantojot taisņu vienādojumus pēc formulas 1.6 aprēķina selektivitātes koeficientus.

3.2. tabula

Potenciāla mērījumi BF_4^- elektroda kalibrēšanas taisnei

N.p.k.	a, mol/L	pa	E_1 , mV	E_2 , mV	E_3 , mV	$E_{vid.} \pm \Delta E$, mV
1.	$4,202 \times 10^{-2}$	1,377	19	19	19	19 ± 0
2.	$9,069 \times 10^{-3}$	2,042	72	71	71	71 ± 1
3.	$4,649 \times 10^{-3}$	2,333	96	96	96	96 ± 0
4.	$9,655 \times 10^{-4}$	3,015	149	151	151	150 ± 3
5.	$4,876 \times 10^{-4}$	3,312	171	173	173	172 ± 3
6.	$9,885 \times 10^{-5}$	4,005	219	219	220	219 ± 1
7.	$4,959 \times 10^{-5}$	4,305	238	237	236	238 ± 3
8.	$9,963 \times 10^{-6}$	5,002	259	258	257	258 ± 2

Rezultātus noformē grafika veidā:



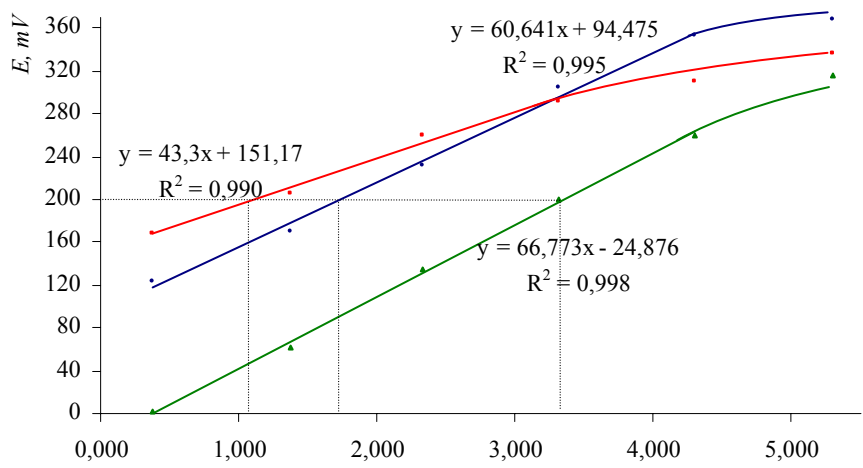
3.4.att. Tetrafluorborācija elektroda elektrodfunkcija

Kā traucējošie joni pētīti bromīdjoni, hlorīdjoni un jodīdjoni. Darba gaitā sagatavo šo jonu standartšķīdumu sērijas koncentrāciju diapazonā (5×10^{-6} - 5×10^{-1}) mol/L. Potenciāla mērījumus veic ar tetrafluorborācija jonselektīvo elektrodu. Mērījumu rezultāti traucējošo jonu standartšķīdumiem apkopoti 3.3. tabulā:

3.3. tabula

Potenciāla mērījumi traucējošo jonu šķīdumiem

N.p.k.	a, mol/L	pa	Br^-	Cl^-	I^-
			$E_{vid.}, mV$	$E_{vid.}, mV$	$E_{vid.}, mV$
1.	$4,204 \times 10^{-1}$	0,376	123 ± 4	169 ± 0	1 ± 0
2.	$4,202 \times 10^{-2}$	1,377	170 ± 13	205 ± 13	62 ± 0
3.	$4,649 \times 10^{-3}$	2,333	232 ± 0	259 ± 51	135 ± 4
4.	$4,876 \times 10^{-4}$	3,312	304 ± 19	292 ± 52	200 ± 13
5.	$4,959 \times 10^{-5}$	4,305	353 ± 57	311 ± 75	259 ± 13
6.	$4,987 \times 10^{-6}$	5,302	369 ± 153	336 ± 57	316 ± 59



3.6. att. Mērījumi ar tetrafluorborācija elektrodu traucējošo jonu šķīdumos

- - Br⁻ - jonu šķīdums
- - Cl⁻ - jonu šķīdums
- - I⁻ - jonu šķīdums

No iegūtiem vienādojumiem attiecīgi aprēķina selektivitātes koeficientu katram jonam - selektivitātes koeficients atkarīgs no jonu aktivitātes attiecības.

$$K_{BF_4^-, Br^-}^{pot.} = \frac{1,828 \times 10^{-4}}{1,820 \times 10^{-2}} = 1,00 \times 10^{-2}$$

$$K_{BF_4^-, Cl^-}^{pot.} = \frac{1,828 \times 10^{-4}}{7,447 \times 10^{-3}} = 2,45 \times 10^{-2}$$

$$K_{BF_4^-, I^-}^{pot.} = \frac{1,828 \times 10^{-4}}{4,285 \times 10^{-4}} = 4,27 \times 10^{-1}$$

Iegūtie rezultāti parādīti 3.4. tabulā.

3.4. tabula

Potenciometriskie selektivitātes koeficienti dažiem joniem

Halogenīdjons	$K_{BF_4^-, hal^-}^{pot.}$
Br ⁻	1×10^{-2}
Cl ⁻	2×10^{-2}
I ⁻	4×10^{-1}

Var redzēt, ka jodīdiona selektivitātes koeficients tuvojas ½, tas nozīmē, ka, piemēram, analizējamā šķīdumā klātesošie jodīdioni dod elektrodam uz pusi mazāku signālu nekā tetrafluorborātijoni. Savukārt bromīdioni un hlorīdioni uzrāda daudz mazāku traucējošo efektu nekā jodīdioni.

3.4. Jonometriskā jonu šķīdumu analīze

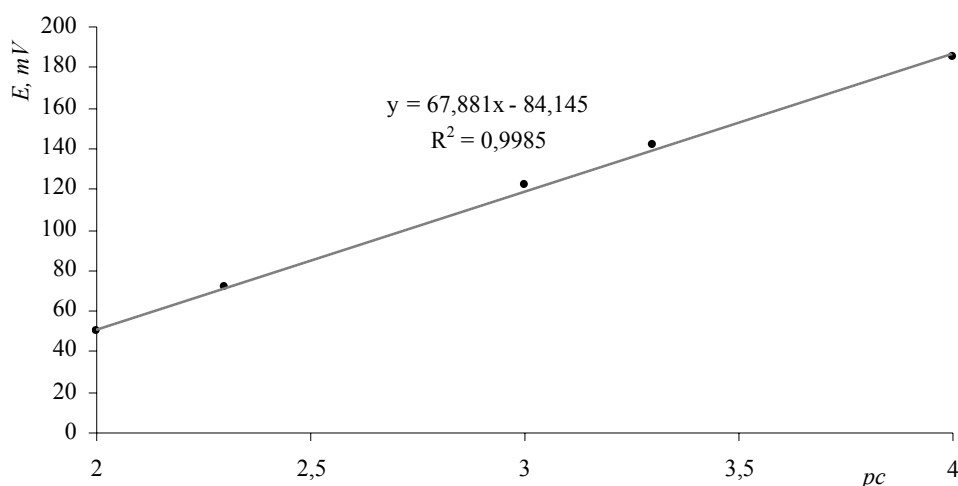
BF₄⁻ koncentrācijas noteikšanu jonu šķīdumā veic jonometriski pēc kalibrēšanas taisnes metodes un standartpiedevu metodes, kad ir zināms elektroda slīpums.

Kalibrēšanas taisnes metode

Potenciālus mēra BF₄⁻ jonu standartšķīdumu sērijai un pagatavotajiem (analizējamiem) šķīdumiem ar nezināmu BF₄⁻ koncentrāciju. No iegūtiem datiem zīmē kalibrēšanas taisni.

Potenciāla mērījumi ar jonoselektīvo elektrodu BF_4^- jona koncentrācijas noteikšanai jonu šķīdumos

N.p.k.	c, mol/L	pc	E ₁ , mV	E ₂ , mV	E ₃ , mV	E _{vid.} , mV	± ΔE, mV
1.	$1,000 \times 10^{-2}$	2,000	48	50	52	50	5
2.	$5,000 \times 10^{-3}$	2,301	70	74	71	72	5
3.	$1,000 \times 10^{-3}$	3,000	118	127	121	122	11
4.	$5,000 \times 10^{-4}$	3,301	136	144	145	142	12
5.	$1,000 \times 10^{-4}$	4,000	180	186	189	185	11
St	$1,026 \times 10^{-3}$	3,000	121	120	119	120	2
An1	$1,527 \times 10^{-3}$	2,816	111	110	110	110	1
An2	$1,437 \times 10^{-3}$	2,843	112	113	113	113	1



3.6.att. Tetrafluorborācija elektroda kalibrēšanas taisne

No eksperimentāli atrastā vienādojuma $y=67,881x-84,145$ var aprēķināt praktiski iegūtas BF_4^- jona koncentrācijas analizējamo savienojumu šķīdumos, un tās attiecīgi ir:

$$c_{\text{St}} = 10^{\frac{120+84,145}{67,881}} = 9,83 \times 10^{-4} \text{ (mol/L)};$$

$$c_{\text{An1}} = 1,38 \times 10^{-3} \text{ (mol/L)};$$

$$c_{\text{An2}} = 1,25 \times 10^{-3} \text{ (mol/L)}.$$

Relatīvā kļūda, salīdzinot ar teorētiski aprēķinātajiem datiem (patieso BF_4^- jona koncentrāciju), kas izrēķināti pie šķīdumu pagatavošanas pēc ņemtajiem iesvariem, attiecīgi ir:

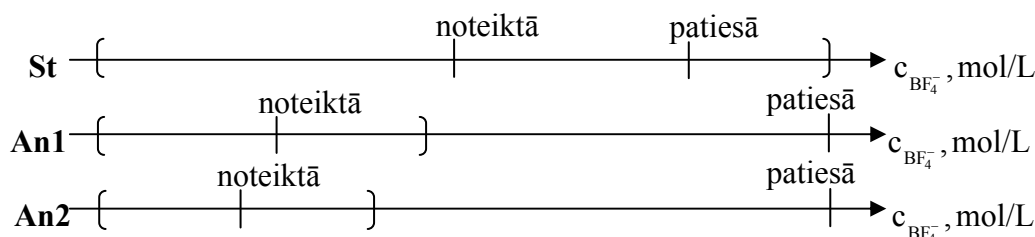
$$\eta\% = \frac{|c_{\text{teor.}} - c_{\text{prakt.}}|}{c_{\text{teor.}}} 100\%; \quad (3.2)$$

$$\eta\%_{\text{St}} = \frac{|1,026 \times 10^{-3} - 9,83 \times 10^{-4}|}{1,026 \times 10^{-3}} 100\% = 4,2\%;$$

$$\eta\%_{An1} = \frac{|1,527 \times 10^{-3} - 1,38 \times 10^{-3}|}{1,527 \times 10^{-3}} 100\% = 9,6\% ;$$

$$\eta\%_{An2} = \frac{|1,437 \times 10^{-3} - 1,25 \times 10^{-3}|}{1,437 \times 10^{-3}} 100\% = 13,0\% .$$

No iegūtajiem vidējiem potenciāla mērījumiem iegūst zemāk parādītu grafisko attēlojumu.



3.7. att. BF_4^- koncentrācija jonu šķīdumos

3.7. att. liecina gan par nejaušo kļūdu klātbūtni (St) - patiesā vērtība atrodas drošības intervāla robežās, gan par sistemātisko kļūdu klātbūtni (An1, An2), ko var izskaidrot ar sintezētā jonu šķīdumu tīrības pakāpi.

Standartpiedevu metode

3.6. tabula

Potenciāla mērījumi ar standartpiedevu

N.p.k.	c, mol/L	E ₁ , mV	E ₂ , mV	E ₃ , mV	E _{vid.} , mV	± ΔE, mV
St	1,026 × 10 ⁻³	121	120	119	120	2
1.	1,000 × 10 ⁻³	131	132	131	131	1
2.	5,000 × 10 ⁻³	103	104	103	103	1
3.	1,000 × 10 ⁻²	84	85	83	84	2
An1	1,527 × 10 ⁻³	111	110	110	110	1
1.	1,000 × 10 ⁻³	126	126	124	125	3
2.	5,000 × 10 ⁻³	100	100	99	100	1
3.	1,000 × 10 ⁻²	81	80	81	81	1
An2	1,437 × 10 ⁻³	112	113	113	113	1
1.	1,000 × 10 ⁻³	125	125	124	125	1
2.	5,000 × 10 ⁻³	101	100	101	101	1
3.	1,000 × 10 ⁻²	82	82	82	82	0

Izmantojot formulu 1.11, atrod nosakāmā jona koncentrāciju pie dažādām standartpiedevas koncentrācijām, piemēram, BF_4^- jona koncentrācija šķīdumā „St” pie standartpiedevas koncentrācijas 1×10^{-2} atbilst sekojošam vienādojumam:

$$c_x = 1,000 \times 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{l}} \left(\frac{10 \text{ml}}{20 \text{ml} + 10 \text{ml}} \right) \left[10^{\left(\frac{120 \text{mV} - 84 \text{mV}}{185 \text{mV} - 50 \text{mV}} \right)^{\frac{1}{4-2}}} - \left(\frac{10 \text{ml}}{20 \text{ml} + 10 \text{ml}} \right) \right]^{-1} = 1,08 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

(Datus elektroda slīpuma aprēķināšanai skat. 3.5. tabulā:

$$S = \frac{187mV - 52mV}{4 - 2} = 67,5 \frac{mV}{pc}.$$

3.7. tabula

Ar standartpiedevu metodi noteiktās BF_4^- koncentrācijas dažādos jonu šķīdumos

St		An1		An2	
$c_{\text{stand.pied.}}$, mol/L	$c_{\text{anal.}}$, mol/L	$c_{\text{stand.pied.}}$, mol/L	$c_{\text{anal.}}$, mol/L	$c_{\text{stand.pied.}}$, mol/L	$c_{\text{anal.}}$, mol/L
$1,000 \times 10^{-3}$	$9,42 \times 10^{-4}$	$1,000 \times 10^{-3}$	$1,25 \times 10^{-3}$	$1,000 \times 10^{-3}$	$1,01 \times 10^{-3}$
$5,000 \times 10^{-3}$	$1,15 \times 10^{-3}$	$5,000 \times 10^{-3}$	$1,55 \times 10^{-3}$	$5,000 \times 10^{-3}$	$1,42 \times 10^{-3}$
$1,000 \times 10^{-2}$	$1,08 \times 10^{-3}$	$1,000 \times 10^{-2}$	$1,41 \times 10^{-3}$	$1,000 \times 10^{-2}$	$1,31 \times 10^{-3}$

Aritmētiski vidējie rezultāti attiecīgi ir sekojošie.

$c_{\text{St}} = 1,06 \times 10^{-3}$ mol/L – rūpnieciski ražotais tetrabutilamonija tetrafluorborāts;

$c_{\text{An1}} = 1,40 \times 10^{-3}$ mol/L – sintezētais 3-heksil-1-metil-imidazolija tetrafluorborāts

(izejviela sintēzes gaitā – hlorīdjonu saturošs jonu šķīdums);

$c_{\text{An2}} = 1,25 \times 10^{-3}$ mol/L - sintezētais 3-heksil-1-metil-imidazolija tetrafluorborāts

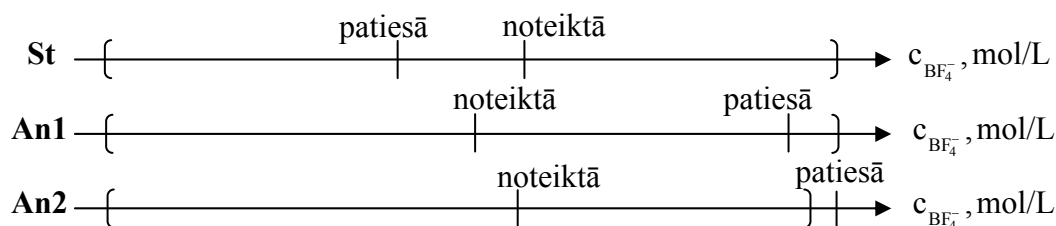
(izejviela sintēzes gaitā – bromīdjonu saturošs jonu šķīdums).

Relatīvās kļūdas aprēķins:

$$\eta_{\% \text{St}} = \frac{|1,026 \times 10^{-3} - 1,06 \times 10^{-3}|}{1,026 \times 10^{-3}} 100\% = 3,3\% ;$$

$$\eta_{\% \text{An1}} = \frac{|1,527 \times 10^{-3} - 1,40 \times 10^{-3}|}{1,527 \times 10^{-3}} 100\% = 8,3\% ;$$

$$\eta_{\% \text{An2}} = \frac{|1,437 \times 10^{-3} - 1,25 \times 10^{-3}|}{1,437 \times 10^{-3}} 100\% = 13\% .$$



3.8. att. Ar standartpiedevu metodi noteiktā BF_4^- koncentrācija šķīdumos

Tā kā patiesā vērtība atrodas drošības intervālā, tad darbā ir pieļautas tikai nejaušas novirzes, tomēr jonu šķīduma šķīdumā An2 var novērot nelielu sistemātisko kļūdu, kura varētu būt saistīta arī ar ūdens saturu jonu šķīdumā.

Jonometriski noteikto rezultātu salīdzinājums

Jonometriski (gan pēc kalibrēšanas taisnes, gan pēc standartpiedevu metodes) iegūtie rezultāti (noteiktā BF_4^- jonu koncentrācija jonu šķīdumu šķīdumos) apkopoti 3.8. tabulā.

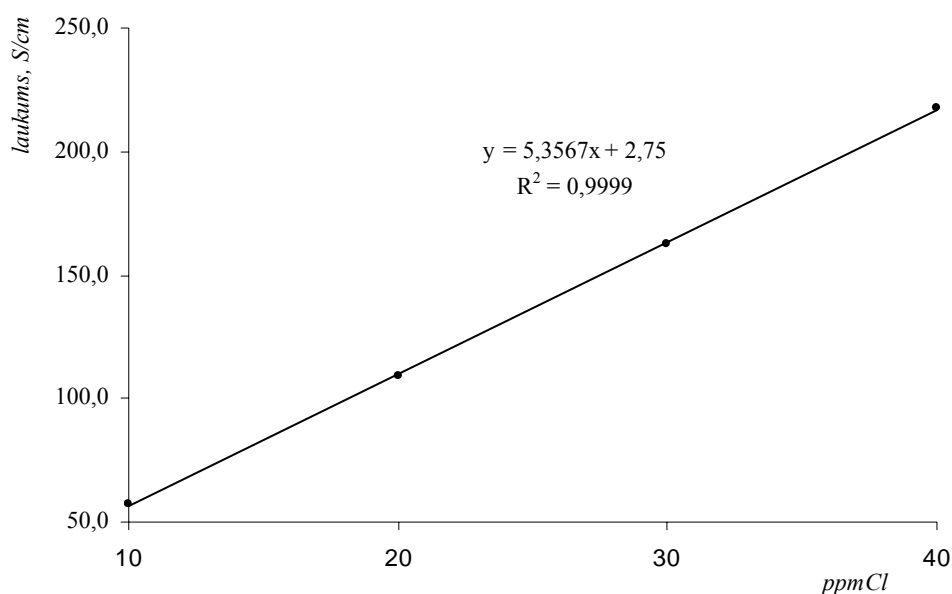
BF₄⁻ jonu saturošo šķīdumu analīzes rezultāti

Šķīdums	$c_{BF_4^-}$, mol/L, <i>teorētiskā</i>	$c_{BF_4^-}$, mol/L, <i>noteiktā</i>	
		Kal. taisnes metode	Standartpied. metode
St	$1,026 \times 10^{-3}$	$0,98 \times 10^{-3}$	$1,06 \times 10^{-3}$
An1	$1,527 \times 10^{-3}$	$1,38 \times 10^{-3}$	$1,40 \times 10^{-3}$
An2	$1,437 \times 10^{-3}$	$1,25 \times 10^{-3}$	$1,25 \times 10^{-3}$

Relatīvās kļūdas vērtības abās metodēs nav lielas (skat. tālāk 3.9. tabulu), un tas liecina par abu noteikšanas metožu lietojamību izvirzītajiem mērķiem. Nosakot jonometriski BF₄⁻ koncentrāciju rūpnieciski ražotajā tetrabutilamonija tetrafluorborāta šķīdumā, relatīvā kļūda nepārsniedz 5%. Ievērojot pastāvīgo kļūdu avotus (pH-metra, elektroda, laboratorijas trauku un svaru kļūda), noteikšanas relatīvo kļūdu teorētiski var pilnīgi izskaidrot ar nejaušām novirzēm un, kā jau tika minēts, ar sintezēto jonu šķīdumu tīrību (ūdens, šķīdinātāju atlikumi). Ņemot vērā ūdens saturu, relatīvā kļūda samazinās par 0,2 - 0,5 %.

3.5. Ar jonu hromatogrāfiju iegūtie analīzes rezultāti

Darbā tika hromatogrāfiski pētīti hlorīdjonu un bromīdjonu saturošie joni šķīdumi (kustīgā fāze: 2,5 mM ftalskābe + 2,4 mM trīs-hidroksimetilaminometāns; pH = 4,0), kā arī tika mēģināts atdalīt hromatogrāfiskā kolonnā BF₄⁻ jonus, izmantojot gan minēto kustīgu fāzi, gan citu – ar lielāku pH vērtību: 1 mM p-hidroksibenzoskābe + 1,1 mM N,N-dietiletanolamīns; pH=7,9. Pēc 2.7. tabulas datiem zīmē kalibrēšanas taisni:



Iegūto taisnes vienādojumu $y = 5,3567x + 2,75$ izmanto analizējamo jonu šķidrumu hlorīdiona koncentrāciju aprēķināšanai un iegūst attiecīgi:

$$\gamma_{An} = 28,6(ppm);$$

$$\gamma_{St1} = 39,0(ppm);$$

$$\gamma_{St2} = 37,7(ppm).$$

Noteikšanas relatīvā kļūda:

$$\eta\% = \frac{|0,97 \times \gamma_{teor.} - \gamma_{prakt.}|}{0,97 \times \gamma_{teor.}} 100\%, \quad (3.3)$$

kur: $\gamma_{teor.}$ - teorētiski aprēķinātā koncentrācija, ppm;

$\gamma_{prakt.}$ - eksperimentāli atrastā koncentrācija, ppm;

0,97 – ražotāja garantētā produkta tīrība.

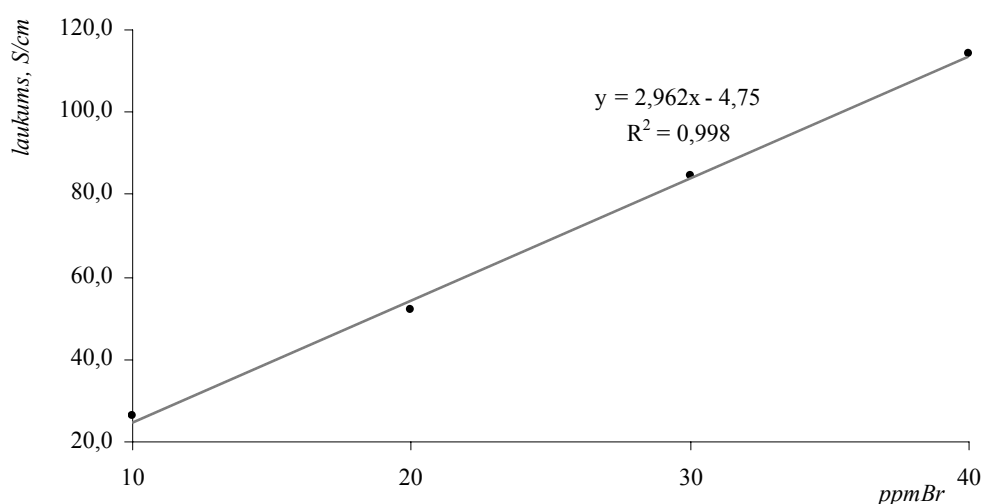
Relatīvās kļūdas aprēķins, nosakot hlorīdjonus 3-heksil-1-metil-imidazolija hlorīdā:

$$\eta\%_{An} = \frac{|30,1 - 28,6|}{30,1} 100\% = 5,0\%;$$

$$\eta\%_{St1} = \frac{|0,97 \times 40,6 - 39,0|}{0,97 \times 40,6} 100\% = 1,0\%;$$

$$\eta\%_{St2} = \frac{|0,97 \times 38,9 - 37,7|}{0,97 \times 38,9} 100\% = 0,1\%.$$

Līdzīgi rīkojoties ar bromīdjonu saturošo jonu šķidrumu (3-heksil-1-metil-imidazolija bromīds), iegūst sekojošu kalibrēšanas taisni (pēc 2.8. tabulas datiem):



3.10.att. Bromīdjonu standartšķīdumu kalibrēšanas taisne

Iegūto taisnes vienādojumu $y = 2,962x - 4,75$ izmanto analizējamo jonu šķidrumu bromīdiona koncentrāciju aprēķināšanai un iegūst attiecīgi:

$$\gamma_{An} = 27,5(ppm);$$

$$\gamma_{St1} = 21,9(ppm);$$

$$\gamma_{St2} = 17,4(ppm).$$

Relatīvās kļūdas aprēķins, nosakot bromīdjonu 3-heksil-1-metil-imidazolija bromīdā:

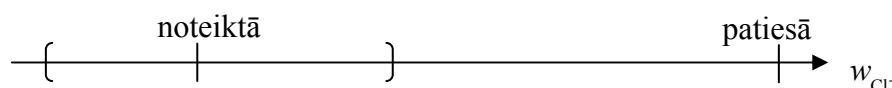
$$\eta\%_{An} = \frac{|29,7 - 27,5|}{29,7} 100\% = 7,4\% ;$$

$$\eta\%_{St1} = \frac{|21,3 - 21,9|}{21,3} 100\% = 2,8\% ;$$

$$\eta\%_{St2} = \frac{|17,4 - 17,4|}{17,4} 100\% = 0\% .$$

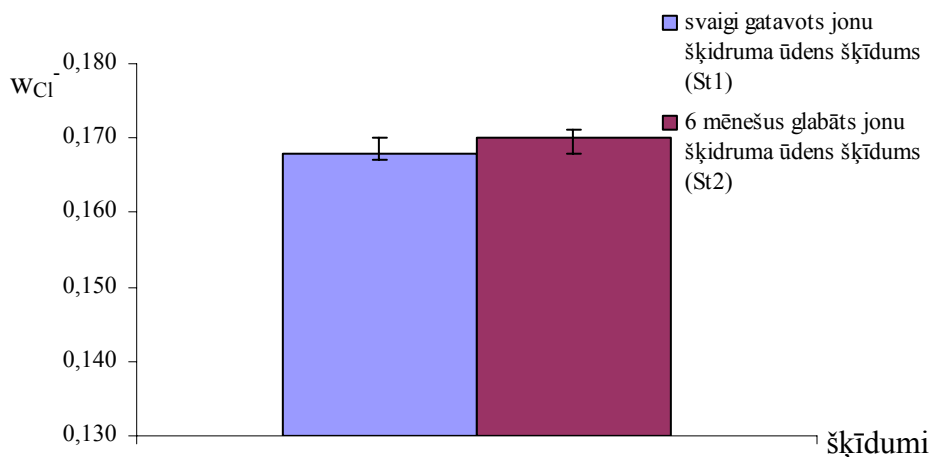
Pēc noteiktajām koncentrācijām izrēķina attiecīgā jona masas daļu analizējamā jonu šķīdumā.

Ņemot vērā to, ka jonu šķīdumu ražotājs (Fluka) dod tīrības kvalitāti tikai 97%, sistemātiskā kļūda ir novērojama tikai sintezētajam jonu šķīdumam “An”; to var izskaidrot galvenokārt ar ūdens saturu paraugā (ņemot vērā vielas higroskopiskumu). Ir iespējams arī neliels organisko vielu (šķīdinātājs, izejvielas) atlikums sintezētajā jonu šķīdumā.



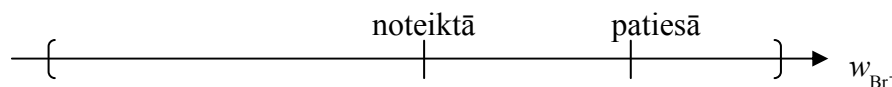
3.11. att. Cl⁻ masas daļa sintezētajā jonu šķīdumā “An”

Pēc iegūtiem datiem var spriest arī par to, ka pārbaudītais jonu šķīdums (3-heksil-1-metil-imidazolija hlorīds) ir stabils ūdens šķīdumā, glabājot to istabas temperatūrā.



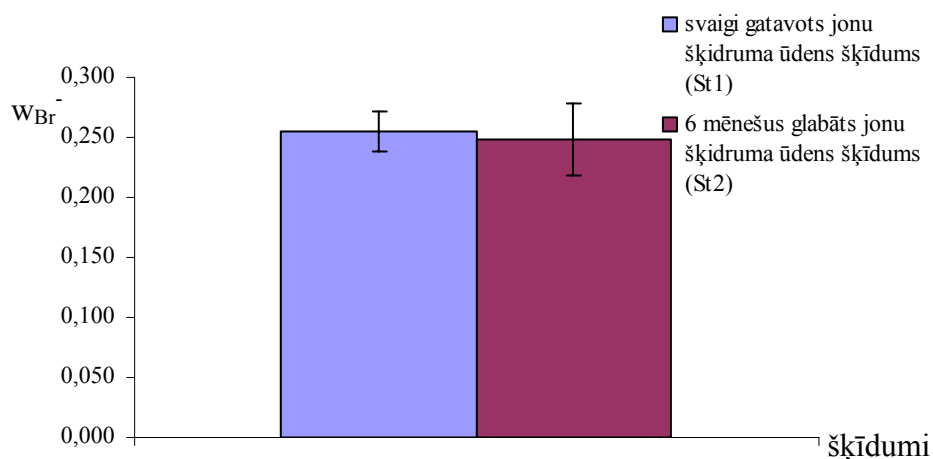
3.12. att. Hlorīdjonu saturošo jonu šķīdumu stabilitāte ūdens šķīdumā

Līdzīgus rezultātus iegūst arī pētījumos ar bromīdjonu saturošo jonu šķīdumu (3-heksil-1-metil-imidazolija bromīds), drošības intervāla robežās atrodas visu trīs analizēto šķīdumu rezultāti (ir tikai nejaušās novirzes, kas saistās galvenokārt ar izmantoto aparāturu).



3.13. att. Br⁻ masas daļa jonu šķīdumā “An”

6 mēnešus glabātam jonu šķidruma šķīdumam nenovēro koncentrācijas izmaiņas salīdzinot ar svaigi pagatavoto šķīdumu.

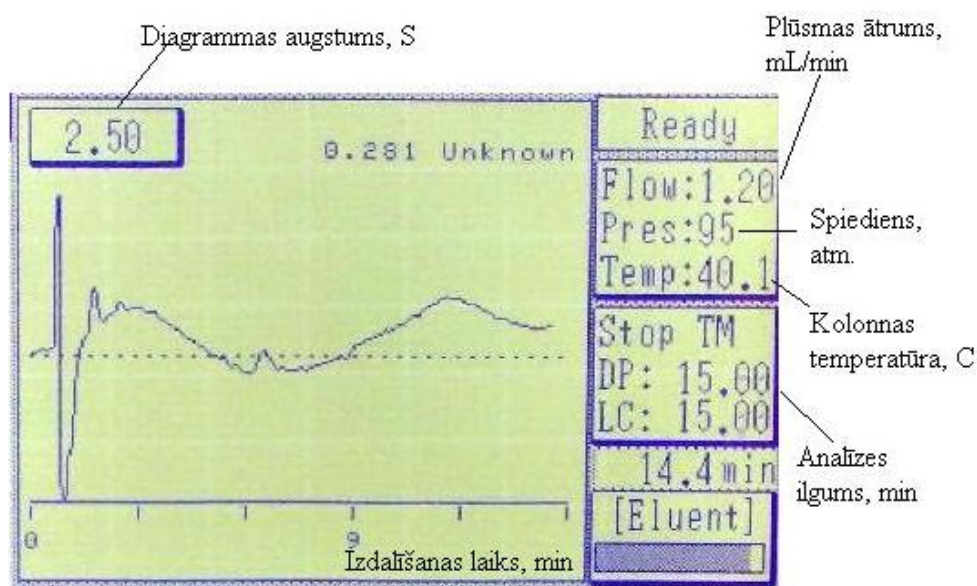


3.14.att. Bromīdjonu saturošo jonu šķidrumu stabilitāte ūdens šķīdumā

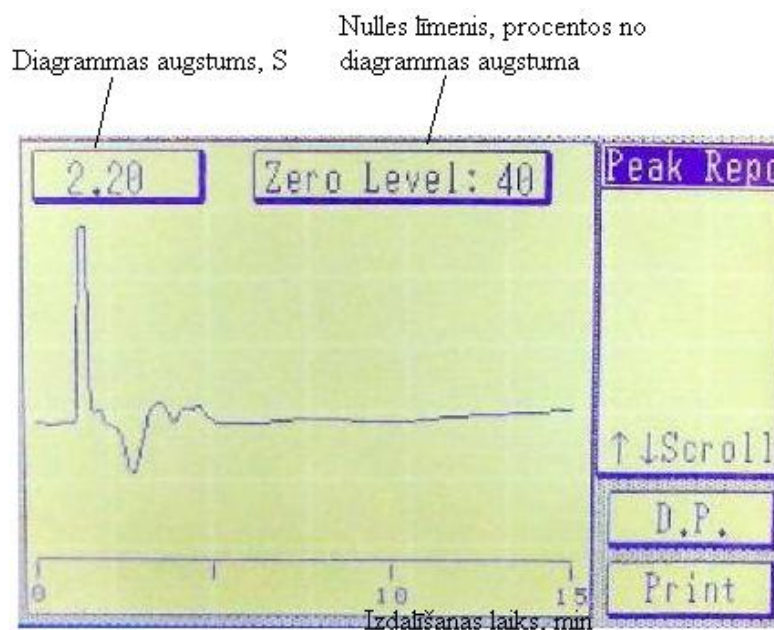
Izmantojot jonu hromatogrāfu ar pieejamo kolonnu *Shim-pack IC-A2S*, ir mēģināta arī tetrafluorborāciju noteikšana, pie tam ar divām dažādām kustīgām fāzēm:

- 2,5 mM ftalskābe (0,415 g/L) + 2,4 mM tris-hidroksimetilaminometāns (0,291 g/L); pH = 4,0;
- 1 mM p-hidroksibenzoskābe (0,138 g/L) + 1,1 mM N,N-dietiletanolamīns (0,148 ml/L); pH=7,9.

Tomēr šie mēģinājumi nedeva pozitīvu rezultātu – acīmredzot traucēja kolonnas neatbilstība konkrētam jonam.



3.15.att. Kālija tetrafluorborāta šķīduma hromatogramma (ftalskābe + tris-hidroksimetilaminometāns)



3.16. att. Kālija tetrafluorborāta šķīduma hromatogramma (p-hidroksibenzoskābe + N,N-dietiletanolamīns)

Apkopojums par anjonu analīzes rezultātiem trīs dažādos jonu šķīdumos parādīts 3.9. tabulā.

3.9. tabula

Anjonu noteikšana jonu šķīdumos jonometriski un ar jonu hromatogrāfiju

Jonometriska BF_4^- jonu noteikšana					
Šķīdums	Teorētiskā $c_{\text{BF}_4^-}$, mol/L	Kal. taisnes metode		Standartpied. metode	
		Noteiktā $c_{\text{BF}_4^-}$, mol/L	Relatīvā kļūda	Noteiktā $c_{\text{BF}_4^-}$, mol/L	Relatīvā kļūda
St	$1,026 \times 10^{-3}$	$9,83 \times 10^{-4}$	4,2%	$1,06 \times 10^{-3}$	3,3%
An1	$1,527 \times 10^{-3}$	$1,38 \times 10^{-3}$	9,6%	$1,40 \times 10^{-3}$	8,3%
An2	$1,437 \times 10^{-3}$	$1,25 \times 10^{-3}$	13%	$1,25 \times 10^{-3}$	13%
Hromatogrāfiska Cl^- jonu noteikšana					
Šķīdums	Teorētiskā γ_{Cl^-} , ppm	Noteiktā γ_{Cl^-} , ppm		Relatīvā kļūda	
An	30,1	28,6		5,0%	
St1	40,6	39,0		1,0%	
St2	38,9	37,7		0,1%	
Hromatogrāfiska Br^- jonu noteikšana					
Šķīdums	Teorētiskā γ_{Br^-} , ppm	Noteiktā γ_{Br^-} , ppm		Relatīvā kļūda	
An	29,7	27,5		7,4%	
St1	21,3	21,9		2,8%	
St2	17,4	17,4		0%	

Analizējot anjonus (gan BF_4^- , gan Cl^- , gan Br^-) sintezētajos jonu šķīdumos, gandrīz visas noteiktās koncentrācijas ir mazākas, salīdzinot ar teorētiski aprēķinātajiem lielumiem, un tikai divos gadījumos (šķīdums “St” – standartpiedevu metode jonometrijā un bromīdjonu saturošs šķīdums “St1” – jonu hromatogrāfijā) praktiskais rezultāts ir augstāks nekā teorētiskais.

Rūpnieciski ražoto jonu šķīdumu kvalitāte ir labāka (jo ražotājs garantē noteiktu vielas tīrību), tāpēc arī tādām vielām noteikšanas relatīvā kļūda nepārsniedz 5 %.

Novirzes ir saistītas ar aparatūras, mērījumu, šķīdumu pagatavošanas un citām kļūdām. Ūdens saturs sintezētajos jonu šķīdumos un analizētajos ar jonu hromatogrāfiju palielina relatīvās kļūdas lielumu līdz pat 1 %, jonometriski analizētajos – līdz 0,5 %. Darbā nav parādītas kļūdas, kas ir saistītas ar analizējamās vielas neviendabīgumu (netika analizēti vienas un tās pašas vielas paralēli pagatavotie paraugi), taču iepriekšējo gadu pētījumi ir parādījuši, ka šī kļūda neizdalās uz citu kļūdu fona (ņemot vērā, ka viela ir šķīdīga, viendabīga un labi samaisīta).

Vienā tabulā zemāk apkopoti arī BF_4^- jonoselektīvā elektroda noteiktie raksturlielumi (3.10. tabula).

3.10. tabula

BF_4^- selektīvā elektroda raksturlielumi

Raksturlielums	Eksperimentālie dati	Dati no elektroda pases
Koncentrāciju intervāls	$p_a = 1,4 - 4,3$	$p_c = 0 - 5,2$
Pierādīšanas robeža	$a = 4 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$	$c = 1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$
pH intervāls	3,5 - 10,5	2,5 - 11
Līdzsvara iestāšanās laiks	Atbilst ražotāja datiem	No dažām sekundēm koncentrētos šķīdumos līdz dažām minūtēm blakus pierādīšanas robežai

Eksperimentāli noteiktie BF_4^- selektīvā elektroda raksturlielumi tikai nedaudz atšķiras no elektroda pasē norādītajiem datiem.

SECINĀJUMI

1. Laboratorijas apstākļos var sintezēt jonu šķidrumus 3-heksil-1-metilimidazolijs hlorīdu un bromīdu ar iznākumu 92,6% un 92,0% attiecīgi. Halogēnīda jona apmaiņu tajos pret BF_4^- joniem var realizēt ar amonija tetrafluorborāta palīdzību.
2. Ūdens saturs sintezētajos jonu šķidrumos 3-heksil-1-metilimidazolijs hlorīdā, bromīdā un tetrafluorborātā, glabājot tos ilgstoši cieši noslēgtā traukā, nepārsniedz 1 %.
3. 3-Heksil-1-metilimidazolijs hlorīda un bromīda jonu šķidrumu ūdens šķīdumu stabilitāte ir nemainīga istabas temperatūrā vismaz pusgadu.
4. Noteiktie BF_4^- jonselektīvā elektroda raksturlielumi ir tuvi tiem, ko uzrāda ražotājs elektroda pasē.
5. BF_4^- koncentrāciju jonu šķidrumos var noteikt jonometriski (ar jonselektīvo elektrodu) gan pēc kalibrēšanas taisnes, gan ar standartpiedevu metodi.
6. Izmantoto jonu hromatogrāfu ar kolonnu *Shim-pack IC-A2S* var sekmīgi lietot hlorīdjona un bromīdjona koncentrācijas noteikšanai jonu šķīdumos; šī kolonna nav izmantojama tetrafluorborātionu koncentrācijas noteikšanai.

LITERATŪRAS SARAKSTS

1. <http://www.merck.de/servlet/PB/menu/1403460/index.html> [atsauce 20.05.2008]
2. **Huddleston J., Visser A., Reichert W. and others.** Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation. *Green Chemistry*, 2001, N 3, p. 156-164.
3. **Welton T.** Room-Temperature Ionic liquids, Solvents for Synthesis and Catalysis. *Chem. Rev.*, 1999, N 99, vol. 8, p. 2071-2083.
4. **Wasserscheid P., Welton T.** (Eds.) *Ionic Liquids in Synthesis*. Weinheim: Wiley-VCH, 2003. 360 p.
5. **Sirieix-Plenet J., Gaillon L., Letellier P.** Behaviour of a binary solvent mixture constituted by an amphiphilic ionic liquid, 1-decyl-3-methyl-imidazolium bromide and water, Potentiometric and conductimetric studies, *Talanta*, 2004, N 63, vol. 4, p. 979-989.
6. **Xiaohua X., Liang Z., Xia L., Shengxiang J.** Ionic liquids as additives in high performance liquid chromatography. Analysis of amines and the interaction mechanism of ionic liquids, *Analytica Chimica Acta*, 2004, N 519, vol. 2, p. 207-211.
7. **Рабинович В., Хавин З.** *Краткий химический справочник*. Ленинград: Химия, 1978 г. 392 стр.
8. **Kellner R., Mermet J.-M., Otto M. and others.** *Analytical chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH&Co.KGaA, 2004. 1181 p.
9. **Oxtoby D., Gillis H., Nachtrieb N.** *Principles of Modern Chemistry*. USA: Saunders College Publishing, 1999. 876 p.
10. **Корыта И., Штулик К.** *Ионоселективные электроды*. Москва: Мир, 1989 г. 272 стр.
11. **Cornelis R., Caruso J., Crews H. and others.** *Handbook of elemental speciation techniques and methodology*. Chichester: John Wiley&Sons Ltd, 2003. 657 p.
12. **Никольский Б., Матерова Е.** *Ионоселективные электроды*. Ленинград: Химия, 1980 г. 240 стр.
13. **Лакшминараянах Н.** *Мембранные электроды*. Ленинград: Химия, 1979 г. 360 стр.
14. **Белюстин А., Прозе В.** *Ионселективные электроды*. Москва: Химия, 1972 г. 338 стр.
15. **Камман К.** *Работа с ионселективными электродами*. Москва: Мир, 1980 г. 288 стр.
16. **Skoog D., Holler F., Nieman T.** *Principles of instrumental analysis*. USA: Saunders

- College Publishing, 1998. 849 p.
17. **Harris D.** *Quantitative Chemical Analysis*. New York: W.H.Freeman and Company, 2000. 899 p.
 18. **Шпигун О., Золотов Ю.** *Ионная хроматография*. Москва: МГУ, 1990 г. 198 стр.
 19. **Prichard E., MacKay G., Points J.** *Trace Analysis: A structured approach to obtaining reliable results*. Bodmin: Hartnolls Ltd., 1996. 404 p.
 20. **Schafer H., Laubli M., Dorig R.** *Ion Chromatography*. Switzerland: Metrohm AG, 2003. 54 p.
 21. <http://www.chemicaland21.com/industrialchem/inorganic/POTASSIUM%20TETRAFLUOROBORATE.htm> Chemicalland21.com. [atsauce 20.05.2008]
 22. http://agrippina.bcs.deakin.edu.au/bcs_admin/msds/MSDS.asp [atsauce 20.05.2008]
 23. **Киргинцев А., Трушников Л., Лаврентьева В.** *Растворимость неорганических веществ в воде*. Ленинград: Химия, 1972 г. 248 стр.
 24. **Лурье Ю.** *Справочник по аналитической химии*. Москва: Химия, 1989 г. 448 стр.

Apliecinājums

Ar šo es apliecinu, ka šodien iesniegto bakalaura darbu es esmu veicis pašrocīgi un esmu izmantojis tikai tajā norādītos palīglīdzekļus.

Rīgā, 26.05.2008.

Paraksts:

Bakalaura darbs izstrādāts
LU Ķīmijas fakultātē

Autors
Ķīmijas
fakultātes students
St. apl. Nr. Ķīmi 040018

.....
Andrejs Liberts
2008. g. 26. maijā.

Darba vadītājs
Ķīm. maģ., lekt. Zenta Balcerbule

.....

LU Ķīmijas fakultāte

Recenzents
Lekt. Ruta Gigele

.....

LU Ķīmijas fakultāte

Darbs iesniegts Ķīmijas fakultātē

2008. g. 26. maijā.

Pieņēma sekretāre

.....

Aizstāvēts ķīmijas bakalaura pārbaudījumu komisijas sēdē

2008.g.ar atzīmi.

Protokols Nr. _____

Bakalaura pārbaudījumu
komisijas sekretāre

.....
Ķīm. maģ., lekt. Zenta Balcerbule