ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის
სახელმწიფო უნივერსიტეტი

ნინო გიგინეიშვილი

ბორის მრავალატომიან სპირტებთან და შაქრებთან წარმოქმნილი კომპლექსნაერთების გამოყენება ანალიზურ ქიმიაში

ფიზიკური და ანალიზური ქიმია

სამაგისტრო ნაშრომი შესრულებულია ქიმიის მაგისტრის აკადემიური ხარისხის მოსაპოვებლად

ხელმძღვანელი - ქიმიის დოქტორი ნელი თელია

თბილისი

2017

შ ი ნ ა ა რ ს ი

ა ნ ო ტ ა ც ი ა 3

ANNOTATION 4

შ ე ს ა ვ ა ლ ი 5

თავი I. ლიტერატურის მიმოხილვა 7

1.1. ბორის გავრცელება ბუნებაში, მისი გამოყენება და ბიოლოგიური როლი 7

1.2. ბორის მატრიცული ელემენტებისაგან დაცილების მეთოდები 8

1.2.1. დისტილაციური მეთოდები 8

1.2.2. ექსტრაქციული მეთოდები 9

1.2.3. ქრომატოგრაფიული მეთოდები 10

1.2.4. ბორის დაცილება კათიონებისაგან ორგანული და არაორგანული რეაგენტების გამოყენებით 11

1.3. ბორის განსაზღვრის მეთოდები 11

1.3.1. წონითი მეთოდები 12

1.3.2. ტიტრიმეტრული მეთოდები 12

1.3.3. ფოტომეტრული მეთოდები 15

1.3.4. ბორის განსაზღვრის ფლუორომეტრული მეთოდი 17

1.3.5. ელექტროქიმიური მეთოდები 17

თავი II. ექსპერიმენტული ნაწილი 18

2.1. სამუშაო ხსნარები, რეაგენტები და გამოყენებული აპარატურა ბორის სტანდარტული ხსნარის მომზადება 18

2.2. ბორის განსაზღვრის ტიტრიმეტრული მეთოდი 19

2.2.1. მეთოდის სისწორე და განმეორებადობა 22

თავი III. მიღებული შედეგები და მათი განსჯა 25

3.1. ბორის განსაზღვრა ბუნებრივ წყლებში ტიტრიმეტრული მეთოდით 25

3.2. ბორის განსაზღვრა სილიკატურ სტანდარტულ ნიმუშებში (დათოლიტის მადნები) .. 31

დ ა ს კ ვ ნ ა 32

გამოყენებული ლიტერატურა 33

ა ნ ო ტ ა ც ი ა

ბორის მრავალატომიან სპირტებთან და შაქრებთან წარმოქმნილი კომპლექსნაერთების გამოყენება ანალიზურ ქიმიაში

ნინო გიგინეიშვილი

ბორს პირობითად მიაკუთვნებენ ესენციალურ მიკროელემენტთა რიცხვს. იგი ამ რაოდენობით სტაბილურადაა ადამიანის ორგანიზმში. მონაწილეობს კალციუმის, მაგნიუმისა და ფოსფორის მეტაბოლიზმის პროცესებში და აუცილებელია ძვლოვანი სისტემის ნორმალურ მდგომარეობაში შენარჩუნებისთვის.

ბორით მიწისქვეშა წყლების დაბინძურების წყაროს წარმოადგენენ ბორშემცველი დანალექი, სილიკატური და სხვა ქანები, ასევე ქარხნები კომუნალური წყლები და სასუქები. ბუნებრივ წყლებში ბორი ბორისმჟავას იონების სახითაა. ტუტე წყლები უფრო მდიდარია ბორით, ვიდრე ხისტი წყლები. დაბალი მინერალიზაციის მიწისქვეშა წყლებში მისი შემცველობა 0.01-0.1 მგ/ლ-ია. ხოლო მინერალიზირებულ ტუტე წყლებში 1-10 მგ/ლ და მეტს აღწევს. ასეთი წყლის სასმელად გამოყენება უსაფრთხო არ არის. დადგენილია რომ სასმელ წყალში ბორის შემცველობა ლიმიტირებულია და 0.3 მგ/ლ-ია.

მილიგრამული რაოდენობა ბორის განსაზღვრისათვის, საქართველოს ბუნებრივ წყლებში, გამოვიყენეთ ბორის მჟავას თვისება წარმოქმნას ძლიერი კომპლექსური მჟავები მრავალატომიან სპირტებთან და შაქრებთან, რომლებიც იტიტრება ტუტით.

მატრიცული ელემენტების ხელისშემშლელი გავლენის თავიდან ასაცილებლად გამოვიყენეთ: იონგაცვლითი ქრომატოგრაფიისა და ჰიდროლიზური დალექვის მეთოდები.

ანალიზის სისწორე და განმეორებადობა შემოწმებულია ,,აღებულია-მიღებულიას'' მეთოდით მოდელურ ხსნარებში. წყლებში ბორის განსაზღვრის შედეგები შედარებული იქნა სტანდარტული _ ფლუორიმეტრული მეთოდით მიღებულ შედეგებთან. ფარდობითი ცდომილება არ აღემატება ≈5%-ს. აგრეთვე ბორი განსაზღვრული იქნა ბორშემცველი სილიკატის სტანდარტულ ნიმუშებში. მიღებულია დამაკმაყოფილებელი შედეგები. ფარდობითი ცდომილება არ აღემატება ≈3%-ს.

ANNOTATION

Application of complex compounds originated to boron multi-atomic alcohols and sugars in analytical chemistry

NINO GIGINEISHVILI

Boron is normally belonged to the number of essential microelements. It is defensively in the human body with this quantity. It participates in calcium, magnesium and phosphorus metabolism process and is essential for maintaining the bone system in normal condition.

The source of contamination with groundwater boron is represented by boron-containing sediment, silicate and other rocks, as well as the mills, communal waters and fertilizers. Boric acid boron in natural waters is ions. Boron in natural waters is represented as ions of Boric Acid. Alkaline springs are more rich in boric than hard water. Its content of the low mineralization in the underground waters is 0.01-0.1 mg / l. While in mineralized alkaline waters it reaches 1-10 mg / l and more. Use this water as a drink is not safe. It is estimated that boron content in drinking water is limited and is 0.3 mg / l.

For the determination of quantity of boron in the natural waters of Georgia, we have used a feature of boronic acid to produce the strong complex acids with many atoms alcohols and sugars, which are saturated with alkali.

To avoid a bad interference of the matrix elements, we used the methods of ion exchanging chromatography and Hydrolysis sedimentation methods.

The correctness and recurrence of the analysis is tested with the "taken-received" method in model solutions. The results of boron determination in waters were compared with the results obtained by the standard fluorescent method. Comparative margin does not exceed ≈5%, as well as the boron was defined in the standard silicate standard samples. Received satisfactory results. Comparative margin does not exceed ≈3%.

შ ე ს ა ვ ა ლ ი

ბუნებრივი წყლის თვისებები და ხარისხი განსაზღვრავს მისი გამოყენების შესაძლებლობას სახალხო მეურნეობის სხვადასხვა დარგში. ამიტომ აუცილებელია ბუნებრივი წყლის ქიმიური და ბაქტერიოლოგიური შედგენილობის კვლევა. მინერალური წყლებისათვის განსაკუთრებით მნიშვნელოვანია მიკროელემენტების რაოდენობის დადგენა, რადგან ისინი წყლის სპეციფიკურ თვისებებს განაპირობებენ. ასეთ ელემენტთა რიცხვს მიეკუთვნება ბორი. [1]

ბორი პირობითად მიეკუთვნება ესენციალურ მიკროელემენტს. იგი ამ რაოდენობით მუდმივადაა ადამიანის ორგანიზმში. მისი ბიოლოგიური როლი სრულყოფილად არ არის შესწავლილი, მაგრამ არსებობს მონაცემები რომ იგი მონაწილეობას იღებს კალციუმის, მაგნიუმის და ფოსფორის მეტაბოლიზმის პროცესებში და აუცილებელია ორგანიზმში ძვლოვანი ქსოვილების ნორმალურ მდგომარეობაში შენარჩუნებისთვის.

ბორის ნაერთებს არ მიაკუთვნებენ ტოქსიკურ ნივთიერებათა რიცხვს, მაგრამ მისი შემცველობა სასმელ წყლებში ლიმიტირებულია და იგი 0.3 მგ/ლ-ია.

ბორის განსაზღვრის მრავალი მეთოდი არსებობს, მაგრამ ანალიზური ქიმიისათვის დღესაც აქტუალურია ცნობილი მეთოდების მოდიფიცირება რომელიმე ანალიზური მახასიათებლის გაუმჯობესების მიზნით, ასევე ახალი მეთოდების ძიება. განსაზღვრისათვის ამჟამად მოწოდებულია: ტიტრიმეტრული, ფოტომეტრული, ექსტრაქციულ-ფოტომეტრული, ფლუორიმეტრული და სხვა მეთოდები.[1.2.3.]

წინამდებარე ნაშრომის მიზანს შეადგენდა ბორის განსაზღვრა საქართველოს ბუნებრივ წყლებში ტიტრიმეტრული მეთოდით.

ბორის მჟავას პირდაპირი გატიტვრა ტუტით შეუძლებელია, რადგან იგი მიეკუთვნება სუსტ მჟავათა რიცხვს(pK_1=9.15, pK_2=12.74, pK_3=13.18). ჩვენ გამოვიყენეთ ბორის მჟავას თვისება მრავალატომიან სპირტებთან და შაქრებთან ურთიერთქმედების შედეგად ძლიერი კომპლექსური მჟავების წარმოქმნის უნარი, რომელიც შემდეგ იტიტრება ტუტით. [4.5]

კომპლექსწარმომქმნელებად ვიყენებდით: გლიცერინს, მანიტს, ფრუქტოზასა და გლუკოზას. თანმხლები იონების გავლენას ვიცილებდით: იონგაცვლითი ქრომატოგრაფიისა და ჰიდროლიზური გამოყოფის მეთოდებით. მიღებული შედეგების სისწორე და განმეორებადობა შემოწმებული იქნა „აღებულია-მიღებულიას“ მეთოდით.

ფარდობითი ცდომილება არ აღემატება 5%-ს და ანალიზის შედეგები შედარებული იქნა ISO-ს სტანდარტული (Гост-51210-58) მეთოდით მიღებულ შედეგებთან.

თავი I. ლიტერატურის მიმოხილვა

1.1. ბორის გავრცელება ბუნებაში, მისი გამოყენება და ბიოლოგიური როლი

ბორი ფართოდ გავრცელებული ელემენტია. დედამიწის ქერქში ბორის შემცველობა $1.2 \cdot 10^{-3}$%-ია. ბუნებაში ბორი თავისუფალი სახით არ არის, იგი გავრცელებულია ბორის მჟავას ხსნადი და უხსნადი მარილების:ბორატების, პოლიბორის მჟავას და მისი მარილების - პოლიბორატების სახით. ბორი ბუნებაში გვხვდება სილიკატებისა და ალუმოსილიკატების: დოლომიტი-$2CaO \cdot SiO_2 \cdot 2B_2O_3$, დანბერიტი-$CaO \cdot SiO_2 \cdot 2B_2O_3$, ტურმალინი-$H_3(BOH)_3 \cdot Si_4O_{19}$ და ბუნებრივი მინერალების: ბურა-$Na_2B_4O_7 \cdot H_2O$, კერნიტი-$Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$, ულექსიტი-$NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O$ სახით.

სასმელ წყალში ბორის შემცველობა დაახლოებით 0.01მგ/ლ-ია. მიწისქვეშა წყლებში ბორის შემცველობა განპირობებულია ბორშემცველი დანალექი (ბორაციტი, ბურა, კოლემანიტი, აშარიტი, კალიბორიტი, ულექსიტი.) და ვულკანური წარმოშობის ქანების გავლენით. ბორი გროვდება მცენარეებში, განსაკუთრებით ბოსტნეულსა და ხილში.

ბორის ნაერთები დიდი ხანია გამოიყენება სახალხო მეურნეობის სხვადასხვა დარგებში: ხის გადამამუშავებელ წარმოებაში - იცავს ხეს სოკოვანი დაავადებებისაგან, კოროზიისა და ტემპერატურისადმი მდგრადი შენადნობების დასამზადებლად. უკანასკნელ წლებში ბორის ნაერთები გამოიყენეს ბირთვულ ტექნიკაში რაკეტული საწვავის დანამატად, აგრეთვე ბორსილიკატური ოპტიკური მინების მისაღებად, კომპოზიციური მინანქრისა და ლაქ-საღებავების წარმოებაში, ბორი გამოიყენება კატალიზატორად, მედიცინაში - სადეზინფექციო საშუალებად. იგი სამკურნალო პრეპარატების შემადგენელი ერთ-ერთი კომპონენტია, შედის ზოგიერთი სარეცხი საშუალების შემადგენლობაში და კოსმეტიკურ მასალებში. ბორს შეიცავს მრავალი სამკურნალო ტალახი და მიწისქვეშა წყლები. მცირე რაოდენობა ბორის შეტანა ნიადაგში ძალზე ზრდის მრავალი კულტურის მოსავლიანობას, მაგალითად შაქრის ჭარხლის, სიმინდის, ბამბის, თამბაქოს და ა.შ.[2]

ნიადაგში ბორი 2-6 მგ/კგ-მდე მერყეობს. იგი ეწერ ნიადაგებში უფრო დიდი რაოდენობით არის. ბორის მაღალი შემცველობით გამოირჩევა ბიცობი ნიადაგები, სადაც ეს უკანასკნელი 50-80 მგ/კგ-მდეა. ბორი მცირე რაოდენობითაა მჟავე ნიადაგებში. ნიადაგში ბორის უკმარისობისას მაგალითად ვაზის ფოთლებში მიმდინარეობს მონოსაქარიდების რაოდენობის გაზრდა საქაროზას შემცირების ხარჯზე. ლერწამში

შეინიშნება თავისუფალი ამინომჟავების რაოდენობის მომატება. ამ დროს ნაყოფში შაქარის რაოდენობა მკვეთრად ეცემა, მტევანზე მარცვალი არ იზრდება და არ მწიფდება. ჭარბი ბორის შემცველობისას მცენარეში შეინიშნება დაავადებები: გიგანტიზმი და ქონდარობა. ბორით დამლაშებულ ნიადაგებზე მცენარე არ ხარობს და ეს მიუთითებს ბორის საბადოს არსებობაზე. მისი გადაჭარბებული რაოდენობა საკვებში ცხოველისა და ადამიანის ორგანიზმის მძიმე ინტოქსიკაციით მთავრდება. ღვინოში დასაშვები კონცენტრაცია 14 მგ/ლ-მდეა. [4]

1.2. ბორის მატრიცული ელემენტებისაგან დაცილების მეთოდები

როგორც ზემოთ იყო აღნიშნული ბორის ნაერთები საკმაოდ გავრცელებულია გარემოსა და ტექნიკურ ობიექტებში, ამიტომ მისი განსაზღვრა ამ ობიექტების რთული შედგენილობიდან გამომდინარე ანალიზური თვალსაზრისით საკმაოდ რთულია. ასეთი ობიექტების ანალიზისთვის საჭიროა ბორის დაცილება თანმხლები ელემენტებისაგან (მატრიცისაგან) მისი შემდგომი განსაზღვრის მიზნით. დაცილებისათვის გამოყენებულია დალექვის, დისტილაციური, ექსტრაქციული და ქრომატოგრაფიული მეთოდები. მისი განსაზღვრისათვის გამოყენებულია არაორგანული და ორგანული რეაგენტები.

1.2.1. დისტილაციური მეთოდები

ამ მეთოდით ბორს გადადენიან მჟავა ხსნარებიდან მეთანოლის თანაობისას, წარმოიქმნება ეთერი რომლის დუღილის ტემპერატურაა 65°C:

$$H_3BO_3 + 3CH_3OH \rightarrow (CH_3O)_3B + 3H_2O$$

გადადენილი ეთერი შთაინთქმება ტუტის ხსნარით, სპირტის მოცილების შემდეგ ბორს განსაზღვრავენ რომელიმე ცნობილი მეთოდით.

ბორმეთილის ეთერის დისტილაციას ყველაზე ხშირად ახდენენ კონცენტრირებული გოგირდმჟავის ან ფოსფორმჟავის თანაობისას. მარილმჟავისა და აზოტმჟავის გამოყენების შემთხვევაში იზრდება დისტილატის მჟავიანობა, რაც ხელს უშლის ბორის განსაზღვრას.

თუ ბორს განსაზღვრავენ ტიტრიმეტრულად ან სპექტროფოტომეტრულად კურკუმინის გამოყენებით, დისტილაციის პროცესი შეიძლება ჩატარდეს მარილმჟვა გარემოდანაც. გადადენისთვის გამოიყენება სპეციალური მოწყობილობა, გადადენილი ბრომეთილის ეთერი აუცილებლად უნდა შეგროვდეს თავდახურულ ჭურჭელში, რადგან

დისტილატის შეხება ჰაერთან ოთახის ტემპერატურაზეც კი შესაძლებელია ბორის დანაკარგის მიზეზი გახდეს. ეთერის შესაპვნისათვის მოცულობითი მეთოდით განსაზღვრისათვის ძირითადად გამოიყენება ნატრიუმის ტუტე, ფოტომეტრულ მეთოდში კი გამოიყენებენ როგორც ნატრიუმის ტუტეს ასევე კალციუმის ოქსიდის სუსპენზიას წყალში. ბრომეთილის ეთერი წყალთან ურთიერთქმედების შედეგად მთლიანად ჰიდროლიზდება და ჭარბი ტუტის მოქმედებით გარდაიქმნება ნატრიუმის მეტაბორატად.

$$(CH_3O)_3B + 3H_2O \rightarrow 3CH_3OH + B(OH)_3 + 3NaOH \rightarrow 3NaBO_2 + 3H_2O$$

ბორის დისტილაციის დროს ბრომეთილის ეთერთან ერთად გადაიდენება ზოგიერთი აქროლადი მრავალი ნივთიერება, ამიტომ აუცილებელია წინასწარ მოცილებული იქნას ისინი საანალიზო ხსნარიდან ან უნდა გადავიყვანოთ არააქროლად ნაერთებში. მაგალითად: ფტორიდებს ბოჭავენ ალუმინის კომპლექსის სახით, დარიშხანოვან მჟავას ჟანგავენ წყალბადის ზეჟანგით. მიუხედავად იმისა რომ დაცილების ეს მეთოდი რთული და ხანგრძლივი პროცესია, მაინც ფართოდაა გამოყენებული, რადგან იძლევა ზუსტ და განმეორებად შედეგებს. მეთოდი გამოიყენება ბორის განსაზღვრისათვის: ნიადაგებში, წყლებში, მთის ქანებში და სხვა. [2.5.]

1.2.2. ექსტრაქციული მეთოდები

ბორის დაცილების ექსტრაქციული მეთოდების ნაწილი დამყარებულია ტეტრაფტორბორატ-იონის მაღალმოლეკულურ ფუძეებთან, ანუ ფუძე საღებავებთან წარმოქმნილი კომპლექსების გახსნის უნარზე ორგანულ გამხსნელებში.

ტეტრაფტორბორატ-იონი ორგანულ კატიონებთან წარმოქმნის ნაერთებს, რომლებიც ადვილად ექსტრაგირდებიან ორგანული გამხსნელებით. ბორის დაცილება ამ მეთოდით მოიცავს ორ სტადიას: 1) ბორის მჟავას გადაყვანა ტეტრაფტორბორატ-იონში, 2) ტეტრაფტორბორატ-იონის მიერ ორგანულ კატიონებთან წარმოქმნილი კომპლექსის ექსტრაქცია. ტეტრაფენილარსონის იონი BF_4^--თან pH =3-ზე წარმოქმნის ნაერთს $As(C_6H_5)_4BF_4$ რომელიც კარგად ექსტრაგირდება ქლოროფორმით. ექსტრაქციული მეთოდით ბორის დაცილებისათვის გამოყენებულია აგრეთვე BF_4^--ის კომპლექსი როდამინ B-სთან ან ბუთილროდამინთან (pH = 4). მაგრამ ეს მეთოდები არ არის სპეციფიკური ბორისათვის, რადგან მრავალი კატიონი და ანიონი, რომლებიც წარმოქმნიან მდგრად ფტორიდულ კომპლექსებს, ხელს უშლიან მის დაცილებას. ტეტრაფტორბორატ-იონი მეთილიისფერთან (pH=3_4) წარმოქმნის კომპლექსს, რომელიც

ექსტრაგირდება ბენზოლით. ექსტრაქციის ხარისხი დაახლოებით 80%-ს აღწევს. მეთილიისფერის ნაცვლად ასევე შეიძლება გამოყენებულ იქნას კრისტალიისფერი, ბრილიანტის მწვანე და სხვა. [2.7.]

სასუქებიდან ბორის ხსნადი ფორმები ექსტრაგირდება 2-ეთილჰექსან-1,3-დიოლის 20%-იანი ხსნარით მეთილიზობუთილკეტონში. ორგანულ ფაზას აანალიზებენ ატომურ აბსორბციული სპექტროსკოპიის მეთოდით. ექვსი და მეტი ნახშირბადის ატომის შემცველი ალიფატური 1,3-დიოლები წარმოადგენენ უფრო ეფექტურ ექსტრაგენტებს დიკეტონებთან და ჰიდროქსიკეტონებთან შედარებით. [7.]

1.2.3. ქრომატოგრაფიული მეთოდები

ბორშემცველ მასალებში ბორის დასაცილებლად თანმხლები ელემენტებისაგან ხშირად გამოიყენება იონგაცვლითი ქრომატოგრაფიის მეთოდი. გამოყენებული სორბენტების ხასიათის მიხედვით ეს მეთოდები იყოფა სამ ჯგუფად:

მეთოდების პირველ ჯგუფში ახდენენ კატიონების დაცილებას კატიონიტების გამოყენებით, სუსტ მჟავა ხსნარებში ბორი იმყოფება ანიონის სახით, კატიონების: Fe(II), Fe(III), Cu(II), Al(III), Ni(II), Co(II) და ა.შ. მოცილების მიზნით ხსნარს ატარებენ კატიონიტში, ბორის მჟავა გადის ელუატში, ხოლო კატიონები სორბირდებიან კატიონიტზე. ამ მიზნით ყველაზე ხშირად გამოიყენება მონოფუნქციონალური სორბენტები, როგორიცაა კატიონიტი KY-2.

კატიონური მიმოცვლის მეთოდი წარმატებითაა გამოყენებული სხვადასხვა შენადნობების ანალიზისას, ამავე მეთოდით აცილებენ ერთმანეთს მიკრო რაოდენობა ბორსა და ალუმინს.

მეთოდების მეორე ჯგუფს მიეკუთვნება ანიონური მიმოცვლის მეთოდები, ამ მიზნით გამოყენებულია ფისები, ჰიდროქსილის ან კარბონატის ფორმაში. ბორის სორბცია ანიონიტებზე დამოკიდებულია ანიონიტის ფუძიანობის ხარისხზე და ხსნარის მჟავიანობაზე. ბორის მაღალი სორბციის ეფექტი შეიმჩნევა ძლიერ ფუძე ანიონიტებში. მონოფუნქციონალურ ანიონიტზე AB-17-ზე შთანთქმის ბუნება ძირითადად დამოკიდებულია ბორის ფორმებზე ხსნარში და იონიტის სელექტიურობის უნარზე. ე.ი. ბორის შთანთქმის უნარი მაღალია ტუტე გარემოში, როცა $pH<5$-ზე სორბცია პრაქტიკულად უკვე აღარ მიმდინარეობს.

ბორის სორბცია ტეტრაფტორბორატ-იონის სახით გამოყენებულია ბუნებრივი წყლების ანალიზისათვის.

ანიონური მიმოცვლის მეთოდი გამოყენებულია ბორის მჟავას კონცენტრირებისათვის წყალ და კარბონატული ხსნარებიდან მის გასასუფთავებლად და ბორის განსაზღვრისათვის სხვადასხვა ობიექტებში.

მეთოდების მესამე ჯგუფი დამყარებულია შერეული იონიტური სვეტების გამოყენებაზე. ეფექტური დაცილება ბორატიონისა ძლიერი ელექტროლიტების იონებისაგან მიიღწევა საანალიზო ხსნარის გატარებით ნარევში, რომელიც შეიცავს ანიონიტს - ამბერლიტ LR-45, OH^--ფორმაში და კატიონიტს - ნალციტი HCR, H^+-ფორმაში. ამ გზით შესაძლებელია ბორს მოვაცილოთ დიდი რაოდენობა შემდეგი იონები: Fe(III), Sn(IV), PO_4^{3-} და სხვა. [2.3.]

1.2.4. ბორის დაცილება კათიონებისაგან ორგანული და არაორგანული რეაგენტების გამოყენებით

ბორის კატიონებისაგან დაცილებისათვის იყენებენ იონგაცვლით ქრომატოგრაფიულ მეთოდს კატიონიტ_KY_2-ის გამოყენებით, აგრეთვე მათ დალექვას ფუძეებით, კარბონატებით და ორგანული რეაგენტებით. მიკრორაოდენობა ბორის გამოსაყოფად გამოყენებულია ნიტრონი, რომელიც საშუალებას იძლევა ბორი ფტორიდული ხსნარებიდან იქნას გამოყოფილი. იმავე მიზნით გამოყენებულია ბარიუმის ტარტრატები.

ყველაზე ხშირად გამოიყენება კატიონების დალექვა ფუძეებით და კარბონატებით. ამ მიზნით გამოიყენება $Ba(OH)_2$, $CaCO_3$, $BaCO_3$ აგრეთვე $(NH_4)_2CO_3$. ზოგიერთი ავტორი მიუთითებს რომ კარბონატების გამოყენება ხელისშემშლელი იონებისგან დასაცილებლად იწვევს ბორის დანაკარგს, რადგან კარბონატით განეიტრალების დროს ბორი თანდაილექება ნახევარჟანგეულებთან ერთად, ამ დანაკარგის თავიდან ასაცილებლად საჭიროა გამოყოფილი ჰიდროქსიდები გავხსნათ და თავიდან დავლექოთ. დაცილებისათვის პრაქტიკაში უფრო ხშირად გამოიყენება $CaCO_3$. ეს გამოწვეულია იმით რომ კალციუმის ბორატები 10-ჯერ უფრო ხსნადია ვიდრე ბარიუმის. [2.]

1.3. ბორის განსაზღვრის მეთოდები

ბორის განსაზღვრისთვის მოწოდებულია სხვადასხვა ქიმიური და ინსტრუმენტალური მეთოდები. ქიმიური მეთოდებიდან იშვიათად გამოიყენება გრავიმეტრული მეთოდი, ძირითადად განსაზღვრისათვის მიმართავენ ტიტრიმეტრულ

მეთოდებს, ხოლო ინსტრუმენტალური მეთოდებიდან გამოყენებულია სპექტროსკოპული მეთოდები. [2.]

1.3.1. წონითი მეთოდები

შემუშავებულია ბორის განსაზღვრის რამდენიმე გრავიმეტრული მეთოდი, ამ მეთოდით ბორის განსაზღვრის სირთულეს წარმოადგენს ის რომ ბორის მჟავას ნაერთების უმეტესობა ხსნადია და მათი გამოყენება წონითი მეთოდით ბორის განსაზღვრისათვის შეუძლებელია.

ავტორთა ჯგუფის მიერ (აკიმოვი, ბუსევი, ანჯაფარიძე) ბორის გრავიმეტრული განსაზღვრისათვის მოწოდებულია ანტიპირინის ნაწარმები, ესენი არიან: 1.1-დიანტიპირილბუტანი და α.α-დიანტიპირილტოლუოლი. მეთოდი საშუალებას იძლევა განისაზღვროს 0.5-37 მგ ბორი 0.05 M ფტორწყალბადმჟავას ხსნარში. ფარდობითი ცდომილება 1.1-დიანტიპირილბუტანის გამოყენებით შეადგენს 2%-ს, განსაზღვრას ხელს არ უშლის: ალუმინი, თუთია, კადმიუმი, ტიტანი, რკინა, სპილენძი, კობალტი, ნიკელი. ხოლო ხელისშემშლელები არიან: ნიობიუმი (Nb), სტიბიუმი (Sb) და ტანტალი (Ta). ამ რეაგენტების გამოყენებით მოწოდებულია აგრეთვე ტიტრიმეტრული მეთოდებიც. [7.]

ჩედვიკის მიერ მოწოდებულია ბორატის განსაზღვრის გრავიმეტრული მეთოდი 2.4.6-ტრიფენილპირილქლორიდის გამოყენებით. ბორატის ხსნარს ამჟავებენ მარილმჟავით, უმატებენ რეაგენტს და შემდეგ ფტორწყალბადმჟავას. ბორატი გადადის ტეტრაფტორბორატ-იონში, რომელიც შემდეგ ურთიერთქმედებს რეაგენტთან, წარმოქმნილ ნალექს აყოვნებენ მოსამწიფებლად 20 სთ-ის განმავლობაში ოთახის ტემპერატურაზე, შემდეგ 3 სთ 0°C-ზე, ფილტრავენ, რეცხავენ, აშრობენ 110°C-ზე და წონიან. გადამყვანი კოეფიციენტია 0.1561.

აღსანიშნავია რომ ბორის განსაზღვრის გრავიმეტრულმა მეთოდებმა პრაქტიკული გამოყენება ვერ ჰპოვეს და ისინი მეორე ხარისხოვან მეთოდებად ითვლებიან ტიტრიმეტრულ მეთოდებთან შედარებით. [4.]

1.3.2. ტიტრიმეტრული მეთოდები

ბორის განსაზღვრის ქიმიურ მეთოდებს შორის ყველაზე ხშირად იყენებენ ალკალიმეტრული განსაზღვრის მეთოდს, რომელიც ემყარება ბორის მჟავას მიერ

მრავალატომიან სპირტებთან და შაქრებთან წარმოქმნილი კომპლექური მჟავების გატიტვრას ტუტის ხსნარით.

ბორის მჟავა ძალიან სუსტი მჟავაა(K_α=6.4·10^{-10}), ამიტომ მისი პირდაპირი გატიტვრა ტუტით არ ხდება, რადგან ეკვივალენტობის წერტილი მდებარეობს pH =11-ზე და pH-ის ამ ზღვრებში ძალიან ძნელია ისეთი ინდიკატორის მოძებნა, რომელიც მოგვცემს შეფერილობის მკვეთრ გადასვლას. ამ მიზნით მოწოდებულია ტიმოლფტალეინი, მაგრამ ამ ინდიკატორმა გამოყენება მაინც ვერ ჰპოვა.

ტიტრიმეტრული მეთოდების ძირითადი ნაწილი დამყარებულია ბორის მჟავას მიერ მრავალატომიან სპირტებთან და შაქრებთან კომპლექსური მჟავას წარმოქმნაზე, რომელიც ხასიათდება უფრო ძლიერი მჟავა თვისებებით (K_α≈10^{-4}) და იტიტრება ტუტით. ასეთი კომპლექსური მჟავების მიღების მიზნით ძირითადად იყენებენ მანიტს.

ბორის ალკალიმეტრული განსაზღვრისათვის გარდა მანიტისა შეიძლება გამოყენებული იქნას აგრეთვე: გლიცერინი, ინვერსიული შაქარი, ფრუქტოზა, გლუკოზა და სხვა. ქვემოთ მოცემულია ბორის მჟავასთან კომპლექსწარმომქმნელთა 1M ხსნარების მიერ წარმოქმნილი კომპლექსების დისოციაციის კონსტანტები. (pK)

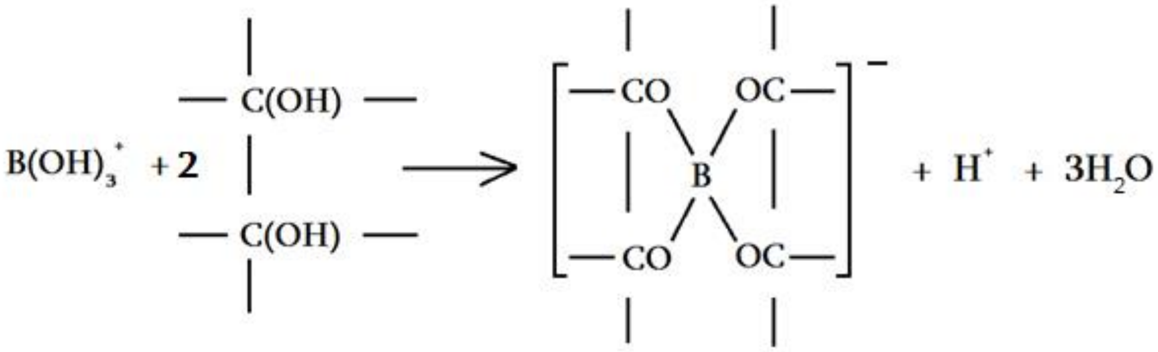
ბორის მჟავა.......................................9.2

ბორის მჟავა + მანიტი..........................4

ბორის მჟავა + ფრუქტოზა...................4

ბორის მჟავა + გლიცერინი...............6.5

ბორომანიტის კომპლექსის შედგენილობის შესახებ არსებობს სხვადასხვა მოსაზრებები, ზოგიერთი ავტორის აზრით, მორეაგირე კომპონენტების სხვადასხვა კონცენტრაციების დროს, ყოველთვის წარმოიქმნება კომპლექსი, რომელიც შედგება 3 მოლეკულა ბორის მჟავასაგან და 1 მოლეკულა მანიტისაგან. სხვა ავტორების აზრით კომპლექსის შედგენილობა იცვლება მანიტის რაოდენობის შესაბამისად, მისი ჭარბი რაოდენობით დამატების შემთხვევაში $(HB)_2M$ - კომპლექსი გადადის $(HB)_2M_2$ - კომპლექსში. მიღებულია რომ მანიტის ოპტიმალური კონცენტრაციაა 1გ 0.1 N 10მლ ბორის მჟავასათვის.



სუშე გამოთქვამს მოსაზრებას რომ ბორომანიტის კომპლექსი საერთოდ არ წარმოიქმნება ბორის მჟავასა და მანიტის შერევისას, არამედ წარმოიქმნება ტუტეებით გატიტვრის პროცესის დროს:

$$HBO_2 + 2M + OH^- \rightarrow [BO_2M_2]^- + H_2O$$

$$2HBO_2 + 2M + 2OH^- \rightarrow (BO_2)M_2{}^{2-} + 2H_2O$$

ბორის მჟავას ალკალიმეტრული განსაზღვრის მეთოდში გატიტვრის პირველ სტადიაზე ანეიტრალებენ ხსნარის ჭარბ მჟავიანობას, ამ დროს გამოყენებულია ინდიკატორი მეთილნარინჯი (pH 3.0_4.4) და მეთილწითელი (pH 4.2_6.2) ამ ინდიკატორებს იყენებენ, რადგან ისინი ინდიფერენტულნი არიან ბორის მჟავას მიმართ.

მრავალატომიანი სპირტების ან ინვერსიული შაქრების დამატების შემდეგ ბორის მჟავა შეიძლება გაიტიტროს ფენოლფტალეინის თანაობისას.

ზოგიერთი ავტორის მიერ ბორის განსაზღვრისათვის მოწოდებულია ინდიკატორთა ნარევებიც, იყენებენ აგრეთვე ფლუორესცენტულ ინდიკატორებსაც, მაგალითად ფლუორესცეინს.

ალკალიმეტრული განსაზღვრის მეთოდის ერთ-ერთი ნაკლია კომპლექსწარმომქმნელების მრავალჯერადი დამატების აუცილებლობა. მდგრადი შეფერილობის მისაღებად გატიტვრისათვის ზოგჯერ NaOH-ის ნაცვლად გამოიყენება $Ba(OH)_2$. არაპირდაპირი გატიტვრის მეთოდები პრაქტიკაში არ გამოიყენება, რადგან მათი მგრძნობიარობა და სიზუსტე დაბალია.

ბორის მჟავას ალკალიმეტრულ განსაზღვრას ხელს უშლიან სუსტი მჟავები (H_2CO_3, H_2SiO_3, HCOOH, CH_3COOH.) აგრეთვე ფუძეები ($Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$.) და სხვა. ამონიუმის მარილები და ფტორიდები. ალუმინს ბოჭავენ ციტრატული კომპლექსის სახით, ტიტანს და ქრომს ღვინის მჟავას კომპლექსის სახით. ტყვიას, თუთიას, მანგანუმს, ალუმინს და რკინას ტრილონ-ბ-თი, H_2CO_3-ს იცილებენ შემჟავებული ხსნარის დუღილით.

ალკალიმეტრული მეთოდი გამოყენებულია ბორის განსაზღვრისათვის ნიადაგებში, მცენარეებში, სასუქებსა და შენადნობებში.

სხვა ტიტრიმეტრული მეთოდებიდან ცნობილია ბორის იოდმეტრული განსაზღვრა, მეთოდი ემყარება ბორომანიტის მჟავას შემცველ ხსნარზე KI-ის და KIO_3-ის ნარევის დამატების შემდეგ გამოყოფილი თავისუფალი იოდის გატიტვრას თიოსულფატის ხსნარით. არსებობს განსაზღვრის მეორე ვარიანტიც, სადაც გამოყოფილ იოდს კი არ ტიტრავენ, არამედ უმატებენ ჭარბი, განსაზღვრული რაოდენობით თიოსულფატის ხსნარს და ჭარბ თიოსულფატს უკუტიტრავენ იოდით. განსაზღვრას ხელს არ უშლიან: As, SiO_2, Zn, Pb და Al.

არსებობს აგრეთვე ბორის განსაზღვრის კომპლექსონომეტრული მეთოდი, განსაზღვრა ხდება არაპირდაპირი გატიტვრით, ბორის მჟავას ლექავენ ჭარბი, განსაზღვრული რაოდენობის ბარიუმის ქლორიდის ხსნარით $Ba_5B_2C_{12}H_8O_{24}{\cdot}H_2O$-ს სახით და ფილტრავენ. ფილტრატში საზღვრავენ ბარიუმის სიჭარბეს, ამისათვის ფილტრატში ქმნიან ტუტე არეს ამიაკით, უმატებენ ფენოლფტალეინის სპირტხსნარს და ტიტრავენ კომპლექსონ-III-ის გამოყენებით. ზოგ შემთხვევაში გასატიტრ ხსნარს უმატებენ ჭარბად კომპლექსონ-III-ის ხსნარს, რომელსაც შემდეგ უკუტიტრავენ $MgCl_2$-ით. [2.3.6.]

1.3.3. ფოტომეტრული მეთოდები

ბორი ბუნებაში ფართოდ გავრცელებული ელემენტია, მიუხედავად ამისა იგი მაინც მცირე კონცენტრაციებით გვხვდება, რაც მოითხოვს მიკრო რაოდენობა ბორის განსაზღვრის მეთოდების შემუშავების აუცილებლობას. ამ მიზნით ხშირად გამოიყენება სპექტროფოტომეტრული მეთოდები.

ბორის განსაზღვრის სპექტროფოტომეტრული რეაგენტებიდან მნიშვნელოვანია: იზომეთინ-H ნატრიუმის მარილის (ISO 9390), რეზორცინ-H, ხინალიზარინი, კარმინის მჟავა და დიანტრიმიდი. ეს რეაგენტები ბორთან წარმოქმნიან შეფერილ ნაერთებს კონცენტრირებული H_2SO_4-ის გარემოში, ხსნარების შეფერვის ინტენსივობა დამოკიდებულია: ტემპერატურაზე, ხსნარის მჟავიანობაზე და გაცხელების ხანგრძლივობაზე. [8.9.10.]

ლიტერატურაში აღწერილია ბორატის განსაზღვრისათვის მოწოდებული 21 ქრომოგენული რეაგენტი, მათი მახასიათებლები ერთნაირია. ფოტომეტრული განსაზღვრისთვის ერთ-ერთი ყველაზე გამოყენებადი რეაგენტია კურკუმინი, მეთოდი შესასრულებლად საკმაოდ რთულია, მაგრამ ხასიათდება მაღალი მგრძნობიარობით.

მასთან შედარებით ხინალიზარინი და დიანტრიმიდი ნაკლებად მგრძნობიარენი არიან. კურკუმინის გამოყენებით ბორი ისაზღვრება სხვადასხვა ობიექტებში. მაგალითად: შენადნობებში, ნიადაგში, მცენარეებში. დანალექ ქანებში ბორის განსაზღვრისთვის ამ რეაგენტით, მას წინასწარ გამოყოფენ ბორომანიტის მჟავას სახით, დაცილებისათვის იყენებენ იონგაცვლით ქრომატოგრაფიას და შემდეგ ბორს საზღვრავენ კონცენტრირებული H_2SO_4-ის გარემოში.

მიკრორაოდენობა ბორის განსაზღვრისათვის: მინერალურ წყლებში, ნიადაგებში და სხვა გამოყენებულია კარმინის მჟავა. მეთოდის მგრძნობიარობაა $2.5 \cdot 10^{-5}$%. აცეტილ ხინალიზარინი გამოყენებულია 0.01_0.03% ბორის განსაზღვრისათვის სილიციუმ-ალუმინის შენადნობებში. [2.]

დიდ ყურადღებას იმსახურებ ბორის განსაზღვრის მეთოდები, რომლებიც დამყარებულია შეფერილი ასოციატების წარმოქმნაზე. ტეტრაფტორბორატ-იონი, ტრიარილმეთანის და დიანტიპირილის ჯგუფის საღებავებთან წარმოქმნის იონურ ასოციატებს, რომლებიც კარგად ექსტრაგირდებიან სხვადასხვა გამხსნელებით.

ნიადაგებისთვის, დანალექი და მთის ქანებისათვის ასევე შენადნობებისათვის გამოყენებულია მეთოდი, რომელიც ემყარება ტეტრაფტორბორატ-იონის ურთიერთქმედებას მეთილენის ლურჯთან. წარმოიქმნება ნაერთი რომელიც ექსტრაგირდება დიქლორეთანით. მეთოდი საკმაოდ სწრაფი და მგრძნობიარეა, ამ რეაგენტის გამოყენებით ბორის განსაზღვრისათვის, საანალიზო ობიექტს წინასწარ შლიან ფტორწყალბადმჟავისა და გოგირდმჟავას ნარევით.

მოწოდებულია აგრეთვე ძალიან მგრძნობიარე რეაგენტი 1.1-ბის-(6-ქლორანტრახინოლ)ამინი. რეაქცია მიმდინარეობს გაცხელებით რეაგენტის 96%-იან გოგირდმჟავა ხსნარში და წარმოიქმნება იისფერი ნაერთი. ამ მეთოდით განსაზღვრისთვის ბორის მჟავას წინასწარ აცილებენ დამჟანგველებსა და მთელ რიგ კატიონებს გადადენით ან იონგაცვლითი ქრომატოგრაფიით. მეთოდი ძალიან მგრძნობიარეა და მას იყენებენ მცენარეულ მასალებში ბორის განსაზღვრისათვის.

ტეტრაფტორბორატ-იონი კრისტალიისფერთან მჟავა გარემოში წარმოქმნის კომპლექსს, რომელსაც აექსტრაგირებენ ბენზოლით, მეთოდი გამოყენებულია ნიადაგებსა და წყლებში ხსნადი ბორის განსაზღვრისათვის. მეთოდის მგრძნობიარობაა 0.02მკგ/მლ. განსაზღვრის ცდომილება არ აღემატება 10%-ს. [11.]

მინერალურ წყლებში ბორის განსაზღვრისთვის გამოყენებულია ფლუორესცენტული მეთოდები. ამ მიზნით მოწოდებულია რეაგენტები, ისინი

წარმოქმნიან კომპლექსებს, რომლებიც განიცდიან ფლუორესცენციას. მაგალითად დიბენზოილმეთანი, ამ რაგენტით ისაზღვრება ნგ/მლ-ში ბორი.

აღწერილია აგრეთვე მეთოდი, რომლის მიხედვით კონცენტრირებული გოგირდმჟავას გარემოში რეაგენტით: 2-ჰიდროქსი-4-მეთოქსი-4-ქლორობენზოინით ისაზღვრება 10^{-6}_10^{-5}% ბორი. [2.9.12.]

1.3.4. ბორის განსაზღვრის ფლუორომეტრული მეთოდი

ბორის ფლუორომეტრული განსაზღვრის მეთოდი ხასიათდება მაღალი მგრძნობიარობით და სელექტიურობით. ფლუოროგენტულ რეაგენტებად გამოიყენება ბენზოინი, მასთან ბორის მჟავა წარმოქმნის კომპლექსს სადაც B:R=1:1, რომელიც იძლევა ინტენსიურ ფლუორესცენციას 450_520 მმკ-ის ფარგლებში. შთანთქმის მაქსიმუმია 370 მმკ. ანალიზის შედეგებზე გავლენას ახდენს ბენზოინის კონცენტრაცია, მისი მაღალი კონცენტრაციების დროს იზრდება სიგნალის ინტენსივობა. მაგრამ არ არის რეკომენდირებული მისი სიჭარბეც, საუკეთესო შედეგები მიიღება ბენზოინის 0.04_0.05%-იანი კონცენტრაციის დროს. [2.]

ბოლო წლებში ფლუორიმეტრული მეთოდით ბორის განსაზღვრისათვის ფართოდ გამოიყენება რეაგენტი ქრომოტროპის მჟავას ორჩანაცვლებული ნატრიუმის მარილი.

დღეისათვის ეს მეთოდი ბორის განსაზღვრის სტანდარტულ მეთოდად არის მიჩნეული (Гост-р 51210-88). [13.]

1.3.5. ელექტროქიმიური მეთოდები

ცნობილია ბორომანიტის მჟავას ტუტით გატიტვრის პოტენციომეტრული ვარიანტი, რომელიც გამოყენებულია ფარმაცევტული პრეპარატების ანალიზისათვის. იონებს წინასწარ აცილებენ იონიტ ამბერლიტ XE-43-ით, რომელიც სელექტიურია H_3BO_3-ის მიმართ. შემდეგ ბორატები გადაჰყავთ BF_4^- -ში, რომელსაც საზღვრავენ არაპირდაპირი პოტენციომეტრული მეთოდით. გამოიყენება ტეტრაფტორბორატ-იონის მიმართ სელექტიური ელექტროდი.

კულონიმეტრული მეთოდი ხასიათდება განსაკუთრებით მაღალი სიზუსტით, ელექტროლიტად გამოყენებულია 1M KCl-ისა და 0.75 M მანიტის ხსნარების ნარევი. მიკრო რაოდენობა ბორის განსაზღვრისათვის ფარდობითი სტანდარტული გადახრა არის 0.0033%. [6.]

თავი II. ექსპერიმენტული ნაწილი

2.1. სამუშაო ხსნარები, რეაგენტები და გამოყენებული აპარატურა

ბორის სტანდარტული ხსნარის მომზადება

ბორის სტანდარტული ხსნარის (T_B=1მგ) დასამზადებლად ვიღებდით წინასწარ გადაკრისტალებულ ბორის მჟავას (ქ.ს.) 1.1439გ-ს და ვხსნიდით მცირე რაოდენობა წინასწარ ნადუღებ და გაციებულ გამოხდილ წყალში გადაგვქონდა 200 მლ-იან გამზომ კოლბაში და ვავსებდით ჭდემდე გამოხდილი წყლით, კარგად ვურევდით და ვათავსებდით პოლიეთილენის ჭურჭელში.

0.1 N NaOH-ის ხსნარის დამზადება

ვწონიდით 4გ NaOH-ს გადაგვქონდა ჭიქაში ვხსნიდით წინასწარ ნადუღებ გამოხდილ წყალში, შემდეგ გადაგვქონდა 1ლ-იან გამზომ კოლბაში და ვავსებდით ჭდემდე გამოხდილი წყლით. ტუტის ხსნარს ვინახავდით პოლიეთილენის ჭურჭელში. ტიტრს ვადგენდით 0.1 N მარილმჟავას ხსნარით. ტუტის განზავებულ (0.02 N) ხსნარს ვამზადებდი სამუშაოს დაწყების წინ. სამუშაოს ჩატარების პროცესში ვიყენებდით 2 N NaOH და 3 N HCl-ის ხსნარებს.

ინდიკატორების ხსნარების დამზადება

მეთილნარინჯის 0.1 %-იანი ხსნარის დასამზადებლად, ვწონიდი 0.1 გ მეთილნარინჯს, ვხსნიდი ჯერ მცირე რაოდენობა გამოხდილ წყალში, შემდეგ გადამქონდა 100 მლ-იან გამზომ კოლბაში და ვავსებდი ჭდემდე გამოხდილი წყლით.

ფენოლფტალეინის 1 %-იანი ხსნარის დასამზადებლად ვწონიდი 1გ ფენოლფტალეინს, ვხსნიდი სპირტში და გადამქონდა 100 მლ-იან გამზომ კოლბაში და ვავსებდი ჭდემდე სპირტით.

NH_4SCN-ის 10 %-იანი ხსნარის მომზადება

ვწონიდი 10 გ ამონიუმის როდანიდს და ვხსნიდი 90 მლ გამოხდილ წყალში.

გამოყენებული რეაგენტები:

1. H_3BO_3 („ქ.ს.“)
2. NaOH („ს.“)
3. HCl კონც. (d=1.18)
4. კომპლექსწარმომქმნელები: გლიცერინი („ს“), მანიტი („ს“), ფრუქტოზა („ს“), გლუკოზა („ს“).
5. ინდიკატორები: მეთილნარინჯი, ფენოლფტალეინი.

6. $CaCO_3$ („ს”), $BaCO_3$ („ს“).
7. კატიონიტი KY-2.

გამოყენებული აპარატურა

pH_მეტრი pH-673M.

2.2. ბორის განსაზღვრის ტიტრიმეტრული მეთოდი

საანალიზო ნიმუშებში ბორის მილიგრამული რაოდენობით განსაზღვრისათვის ყველაზე ხშირად გამოყენებულია ტუტით გატიტვრა მანიტის თანაობისას. ეს მეთოდი პირველად გამოყენებული იქნა 1899 წელს გუჩისა და ჯონსის მიერ, თუმცა ბორის მჟავას ურთიერთქმედება მრავალატომიან სპირტებთან ადრეც იყო ცნობილი. ბორის მჟავა სუსტი მჟავაა (K_α=6.4•10^{-10}), რომელიც ჩვეულებრივ პირობებში არ შეიძლება გაიტიტროს ტუტით. ბორის მჟავა მრავალატომიან სპირტებთან და შარებთან წარმოქმნის ძლიერ კომპლექსურ მჟავებს ($K_\alpha \approx 10^{-4}$). ჩვენ კომპლექსწარმომქმნელებად გამოვიყენეთ: მანიტი, გლიცერინი, ფრუქტოზა და გლუკოზა.

ბორის მჟავას შემცველ საანალიზო ხსნარს ვუმატებდით კომპლექსწარმომქმნელს და ვტიტრავდით NaOH-ის ტიტრიანი ხსნარით. ექვივალენტობის წერტილს ვადგენდით ინდიკატორ ფენოლფტალეინის გამოყენებით. თუ ბორის მჟავასთან ერთად საანალიზო ხსნარში არის ძლიერ მჟავა საჭიროა მისი წინასწარ განეიტრალება, ამ დროს ინდიკატორად ვიყენებდით მეთილნარინჯს ან მეთილწითელს. ბორის განსაზღვრას ხელს უშლის მთელი რიგი კატიონები, რომელთა მოცილება აუცილებელია ანალიზის დაწყების წინ. ჩვენ გამოვიყენეთ ხელისშემშლელი იონების მოცილების ორი ვარიანტი: 1) იონგაცვლითი ქრომატოგრაფია _ კატიონების ხელისშემშლელი გავლენის მოსაცილებლად ვიყენებდით კატიონიტ KY-2-ს. 2) ჰიდროლიზური გამოყოფის მეთოდი _ კალციუმის კარბონატისა და ბარიუმის კარბონატის გამოყენებით. უკეთესი აღმოჩნდა კალციუმის კარბონატის გამოყენება ბარიუმის კარბონატთან შედარებით, რადგან ბარიუმის ბორატები უფრო მცირედ ხსნადები არიან ვიდრე კალციუმის ბორატები. ბარიუმის კარბონატის გამოყენების შემთხვევაში ბორის განსაზღვრის შედეგები შემცირებულია რაც შეიძლება აიხსნას ბარიუმის ბორატის მცირედ ხსნადობით. შედეგები მოცემულია ცხრილებში: №1, №2, №3.

ცხრილი №1.

კალციუმისა და ბარიუმის კარბონატის გავლენა ბორის განსაზღვრაზე მოდელურ ხსნარებში

ცდის №	B მგ			ფარდობითი ცდომილება %-ში	
	აღებულია	მიღებულია			
		$BaCO_3$	$CaCO_3$	$BaCO_3$	$CaCO_3$
1	5	4.43	4.86	11.40	2.80
1^1	5	4.49	5.13	10.20	2.60
1^2	5	4.54	4.90	9.20	2.00
2	10	9.29	9.83	7.10	1.70
2^1	10	9.40	9.89	6.00	1.10
2^2	10	9.51	9.92	4.90	0.80
3	20	19.24	20.21	3.80	1.05
3^1	20	19.30	20.13	3.50	0.65
3^2	20	19.35	20.10	3.25	0.50

ცხრილი №2.

კალციუმისა და ბარიუმის კარბონატის გავლენა ბორის განსაზღვრაზე მინერალურ წყლებში

№	ნიმუშის დასახელება	B მგ/ლ					
		მანიტი		გლიცერინი		ფრუქტოზა	
		$BaCO_3$	$CaCO_3$	$BaCO_3$	$CaCO_3$	$BaCO_3$	$CaCO_3$
1	ბორჯომი	6.60	8.00	6.40	8.00	6.00	7.78
2	ნაბეღლავი	6.20	7.56	6.10	6.91	5.00	6.05
3	ლიკანი	6.25	7.78	6.18	7.78	6.15	7.70

ცხრილი №3.

ბორის განსაზღვრის შედეგები მინერალურ წყლებში ჰიდროლიზური დალექვისა ($CaCO_3$) და იონგაცვლითი ქრომატოგრაფიის მეთოდების გამოყენებით (KY_2)

№	ნიმუშის დასახელება	B მგ/ლ					
		მანიტი		გლიცერინი		ფრუქტოზა	
		$CaCO_3$	KY_2	$CaCO_3$	KY_2	$CaCO_3$	KY_2
1	ბორჯომი	8.00	8.64	8.00	8.40	7.78	8.41
2	ნაბეღლავი	7.56	8.21	6.91	8.00	6.05	8.00
3	ლიკანი	7.78	8.43	7.78	8,19	7.70	8.20

ბორის შემცველ საანალიზო ხსნარს, რომელიც მიიღებოდა ხელისშემშლელი იონების მოცილების შემდეგ, ვანეიტრალებდით ნატრიუმის ტუტითა და მარილმჟავით, ვამჟავებდით და ნახშირორჟანგის მოსაცილებლად ვადუღებდით 10-15 წუთის განმავლობაში (ძაბრით თავდახურულს), ვაცივებდით, ვანეიტრალებდით და ვტიტრავდით ნატრიუმის ტუტის ტიტრიანი ხსნარით 7-10 წვეთი ფენოლფტალეინის თანაობისას. ჯერ ვტიტრავდით კომპლექსწარმომქმნელის გარეშე ოდნავ ვარდისფერი შეფერილობის მიღებამდე, შემდეგ ვუმატებდით კომპლექსწარმომქმნელს და ვაგრძელებდით გატიტვრას მდგრადი ჟოლოსფერის მიღებამდე (შეფერილობა არ უნდა გაქრეს ერთი წუთს განმავლობაში).

ბიურეტზე ვითვლიდით დახარჯული ტუტის მილილიტრების რაოდენობას და ვანგარიშობდით ბორის შემცველობას. პარალელურად ვატარებდით ბრმა ცდას. ბრმა ცდაზე დახარჯული ტუტის რაოდენობას ვაკლებდით ნიმუშის გატიტვრაზე დახარჯულ ტუტის მილილიტრების რაოდენობას და ბორის შემცველობას ბუნებრივი წყლებისათვის ვანგარიშობდით ფორმულით:

$$B\text{მგ/ლ} = N_{NaOH} \cdot V_{NaOH} \cdot M\text{-}_{эв} \cdot a$$

2.2.1. მეთოდის სისწორე და განმეორებადობა

მეთოდის სისწორე და განმეორებადობა შემოწმებულია ,,აღებულია-მიღებულიას“ მეთოდით. ამ მიზნით ვიღებდით ბორის სტანდარტული ხსნარის სხვადასხვა რაოდენობებს ვანზავებდით წინასწარ ნადუღები გამოხდილი წყლით დაახლოებით 30 მილილიტრამდე, ხსნარის ნეიტრალობას ვამოწმებდით ინდიკატორ მეთილნარინჯით ან მეთილწითელით, ვუმატებდით კომპლექსწარმომქმნელს და 7-10 წვეთი ფენოლფტალეინის თანაობისას ვტიტრავდით ნატრიუმის ტუტის ტიტრიანი ხსნარით მდგრადი ჟოლოსფერის მიღებამდე. ბიურეტზე ვითვლიდით გატიტვრაზე დახარჯული ტუტის მილილიტრების რაოდენობას და ვანგარიშობთ ბორის რაოდენობას. ანალიზის შედეგები სხვადასხვა კომპლექსწარმომქმნელების გამოყენებით მოცემულია ცხრილებში: №5, №6, №7.

ცხრილი №4.

ბორის განსაზღვრის შედეგები მოდელურ ხსნარებში კომპლექსწარმომქმნელ მანიტის გამოყენებით

ცდის №	B, მგ		ფარდობითი ცდომილება, %
	აღებულია	მიღებულია	
1	1	1.05	5.00
2	1	0.97	3.00
3	1	0.97	3.00
1	5	4.86	2.80
2	5	5.13	2.60
3	5	4.90	2.00
1	10	9.83	1.70
2	10	9.89	1.10
3	10	9.92	0.80
1	20	20.21	1.05
2	20	20.13	0.65
3	20	20.10	0.50

ცხრილი №5.

ბორის განსაზღვრის შედეგები მოდელურ ხსნარებში კომპლექსწარმომქმნელ გლიცერინის გამოყენებით

ცდის №	**B**, მგ		ფარდობითი ცდომილება, %
	აღებულია	მიღებულია	
1	1	1.05	5.00
2	1	1.05	5.00
3	1	1.03	3.00
1	5	4.79	4.42
2	5	4.80	4.00
3	5	4.88	2.40
1	10	9.62	3.80
2	10	9.85	3.00
3	10	9.90	1.00
1	20	20.43	2.15
2	20	20.21	1.05
3	20	20.10	0.50

ცხრილი №6.

ბორის განსაზღვრის შედეგები მოდელურ ხსნარებში კომპლექსწარმომქმნელ ფრუქტოზას გამოყენებით

ცდის №	**B**, მგ		ფარდობითი ცდომილება, %
	აღებულია	მიღებულია	
1	1	1.05	5.00
2	1	1.05	5.00
3	1	1.03	3.00
1	5	4.75	5.00
2	5	4.78	4.40
3	5	5.13	2.60
1	10	10.39	3.90
2	10	9.83	3.40
3	10	9.89	1.10
1	20	19.56	2.20
2	20	19.67	1.65
3	20	19.78	1.10

კვლევის შედეგებმა გვიჩვენა რომ ბორის განსაზღვრისათვის დამაკმაყოფილებელ შედეგებს იძლევა ჩვენ მიერ გამოყენებული კომპლექსწარმომქმნელებიდან: მანიტი, გლიცერინი და ფრუქტოზა. გლუკოზას შემთხვევაში ანალიზის შედეგები ძალზე შემცირებულია.

თავი III. მიღებული შედეგები და მათი განსჯა

3.1. ბორის განსაზღვრა ბუნებრივ წყლებში ტიტრიმეტრული მეთოდით

ბორის შემცველობის შესაბამისად ვიღებდით საანალიზო წყალს. პირველ ვარიანტში ხელისშემშლელი იონებს ვაცილებდით იონგაცვლითი ქრომატოგრაფიის გამოყენებით. საანალიზო წყლის განსაზღვრულ მოცულობას ვატარებით წინასწარ H^+ ფორმაში გადაყვანილ კატიონიტ KY_2-ზე, შემდეგ ვრეცხავდით გამოხდილი წყლით სუსტ მჟავა რეაქციამდე. მიღებული ელუატის ძლიერ მჟავა რეაქციის მქონე ხსნარს ვანეიტრალებდით 2N ნატრიუმის ტუტით ღია ჩალისფერის მიღებამდე (ინდიკატორი მეთილნარინჯი), ვამჟავებდით 0.1 N მარილმჟავით და ნახშირორჟანგის მოცილების მიზნით ვადუღებდით ძაბრით თავდახურულს 10-15 წუთის განმავლობაში. ვაცივებდით ონკანის წყლის ქვეშ და ისევ ვანეიტრალებდით ზუსტად 0.1 N ნატრიუმის ტუტითა და მარილმჟავით. ნეიტრალობას ვამოწმებდით რამდენჯერმე, ვუმატებდით 7-10 წვეთ ფენოლფტალეინს და ვტიტრავდით 0.02 N ნატრიუმის ტუტით ჯერ კომპლექსწარმომქმნელის გარეშე ღია ჟოლოსფერის მიღებამდე, შემდეგ ვუმატებდით კომპლექსწარმომქმნელს და ვაგრძელებდით გატიტვრას მდგრადი ჟოლოსფერის მიღებამდე. შემდეგ ისევ ვუმატებდით კომპლექსწარმომქმნელს. თუ შეფერილობა არ შეიცვლებოდა, მაშინ გატიტვრას დამთავრებულად ვთვლიდით. შეფერილობის გაქრობის შემთხვევაში ისევ ვაგრძელებდით გატიტვრას მდგრადი ჟოლოსფერის მიღებამდე. ვითვლიდით ბიურეტზე კომპლექსწარმომქმნელის დამატების შემდეგ დახარჯული ნატრიუმის ტუტის მილილიტრების რაოდენობას და ვანგარიშობდით ბორის შემცველობას. ანალიზის შედეგები მოყვანილია ცხრილში: *№3, №4.*

მეორე ვარიანტში ხელისშემშლელ იონებს ვაცილებდით კალციუმის კარბონატის გამოყენებით, ამისათვის ვიღებდით საანალიზო ხსნარის იმავე მოცულობას, რაც აღებული გვქონდა იონიტზე გასატარებლად. ვუმატებდით 1-2 წვეთ ინდიკატორ მეთილნარინჯს ვამჟავებდით 0.1 N მარილმჟავით ყვითელი შეფერილობის წითელში გადასვლამდე, შემდეგ ვუმატებდით კალციუმის კარბონატს ხსნარის ყვითელი შეფერილობის მიღებამდე და შემდეგ ჭარბ რაოდენობას. ძაბრით თავდაფარებულს ვადუღებდით 10-15 წუთის განმავლობაში, ცხლადვე ვფილტრავდით და ფილტრის ქაღალდს ვრეცხავდით ცხელი გამოხდილი წყლით. ფილტრატს ვაცივებდით ვუმატებდით 7-10 წვეთ ფენოლფტალეინს, ვტიტრავდით ზემოთ აღწერილის მსგავსად.

ვანგარიშობდით ბორის რაოდენობას. პარალელურად ვატარებდით ბრმა ცდას. ანალიზის შედეგები მოყვანილია ცხრილებში: №7-13.

საანალიზოდ აღებული გვქონდა შემდეგი ნიმუშები რომლებშიც განვსაზღვრეთ ბორის შემცველობა:

1. სავაჭრო ქსელებში გაყიდვაში არსებული მინერალური წყლებში: ბორჯომი, ნაბეღლავი, ლიკანი და საირმე.
2. საზღვარგარეთ საექსპორტო მინერალური წყლებში: ბორჯომი (საბერძნეთში საექსპორტო.) და საირმე(ჩინეთში საექსპორტო).
3. ბურღილების წყლებში: ბორჯომის ბურღილი №124ა და ლანჩხუთის რ-ნი. სოფ. ჯურუყვეთის ჭაბურღილი ,,ბურაო“.
4. წყაროს წყლებში: სნო, ბაკურიანის წყარო №7 და თეთრიწყაროს რ-ნი. სოფ. საღრაშენის წყარო.
5. ჭის წყლებში: ლანჩხუთის რ-ნი. სოფ. ჯურუყვეთის ჭის წყალი, ხონის რ-ნის ჭის წყალი და ქუთაისის ჭის წყალი.
6. სილიკატურ სტანდარტულ ნიმუშებში: დათოლიტის მადანი №2 და №5.

ცხრილი №7.

ბორის განსაზღვრის შედეგები მინერალურ წყლებში (მატრიცული ელემენტები მოცილებულია ჰიდროლიზური დალექვით)

№	ნიმუშის დასახელება	B, მგ/ლ		
		კ ო მ პ ლ ე ქ ს წ ა რ მ ო მ ქ მ ნ ე ლ ე ბ ი		
		მანიტი	გლიცერინი	ფრუქტოზა
1	ბორჯომი	8.00	8.00	7.78
2	ნაბეღლავი	7.56	6.91	6.05
3	ლიკანი	7.78	7.78	7.70
4	საირმე	5.75	5.53	5.32

ცხრილი №8.

ბორის განსაზღვრის შედეგები საექსპორტო მინერალურ წყლებში (მატრიცული ელემენტები მოცილებულია ჰიდროლიზური დალექვით)

№	ნიმუშის დასახელება	B, მგ/ლ		
		კ ო მ პ ლ ე ქ ს წ ა რ მ ო მ ქ მ ნ ე ლ ე ბ ი		
		მანიტი	გლიცერინი	ფრუქტოზა
1	ბორჯომი (საბერძნეთში საექსპორტო)	8.21	8.10	8.00
2	საირმე (ჩინეთში საექსორტო)	5.68	5.56	5.32

ცხრილი №9.

ბორის განსაზღვრის შედეგები ბურღილების წყლებში (მატრიცული ელემენტები მოცილებულია ჰიდროლიზური დალექვით)

№	ნიმუშის დასახელება	B, მგ/ლ		
		კ ო მ პ ლ ე ქ ს წ ა რ მ ო მ ქ მ ნ ე ლ ე ბ ი		
		მანიტი	გლიცერინი	ფრუქტოზა
1	ბორჯომის ბურღილი №124ა	8.00	7.70	7.63
2	ლანჩხუთის რ-ნი სოფ. ჯურუყვეთის ჭაბურღილი ,,ბურაო“.	ნაკლებია მეთოდის მგრძნობიარობაზე	ნაკლებია მეთოდის მგრძნობიარობაზე	ნაკლებია მეთოდის მგრძნობიარობაზე

ცხრილი №10.

ბორის განსაზღვრის შედეგები წყაროს წყლებში (მატრიცული ელემენტები მოცილებულია ჰიდროლიზური დალექვით)

№	ნიმუშის დასახელება	B, მგ/ლ		
		კ ო მ პ ლ ე ქ ს წ ა რ მ ო მ ქ მ ნ ე ლ ე ბ ი		
		მანიტი	გლიცერინი	ფრუქტოზა
1	ბაკურიანის წყარო №7.	ნაკლებია მეთოდის მგრძნობიარობაზე	ნაკლებია მეთოდის მგრძნობიარობაზე	ნაკლებია მეთოდის მგრძნობიარობაზე
2	სნო	ნაკლებია მეთოდის მგრძნობიარობაზე	ნაკლებია მეთოდის მგრძნობიარობაზე	ნაკლებია მეთოდის მგრძნობიარობაზე
3	თეთრიწყაროს რ-ნი სოფ. საღრაშენის წყაროს წყალი.	1.08	1.05	1.01

ცხრილი №11.

ბორის განსაზღვრის შედეგები ჭის წყლებში (მატრიცული ელემენტები მოცილებულია ჰიდროლიზური დალექვით)

№	ნიმუშის დასახელება	B, მგ/ლ		
		კ ო მ პ ლ ე ქ ს წ ა რ მ ო მ ქ მ ნ ე ლ ე ბ ი		
		მანიტი	გლიცერინი	ფრუქტოზა
1	ლანჩხუთის რ-ნი სოფ. ჯურუყვეთის ჭის წყალი.	ნაკლებია მეთოდის მგრძნობიარობაზე	ნაკლებია მეთოდის მგრძნობიარობაზე	ნაკლებია მეთოდის მგრძნობიარობაზე
2	ხონის რ-ნის ჭის წყალი.	1.94	1.51	1.49
3	ქუთაისის ჭის წყალი.	1.07	1.03	0.85

ცხრილი №12.

ბუნებრივ წყლებში ბორის განსაზღვრის ტიტრიმეტრული და ფლუორიმეტრული მეთოდით მიღებული შედეგების შედარება

№	ნიმუშის დასახელება	ტიტრიმეტრულად განსაზღვრული B მგ/ლ	ფლუორიმეტრულად განსაზღვრული B მგ/ლ	ფარდობითი ცდომილება, %
1	ბორჯომის ბურღილი №124ა	8.00	8.10	1.23
2	საირმე	5.75	5.90	2.54
3	საირმე (ჩინეთში საექსპორტო)	5.68	6.00	5.33
4	ბორჯომი (საბერძნეთში საექსპორტო)	8.21	8.10	1.35
5	ბაკურიანის წყარო №7	ნაკლებია მეთოდის მგრძნობიარობაზე	<0.10	
6	სნო	ნაკლებია მეთოდის მგრძნობიარობაზე	<0.10	

3.2. ბორის განსაზღვრა სილიკატურ სტანდარტულ ნიმუშებში (დათოლიტის მადნები)

ბუნებრივი წყლები შეიძლება დაბინძურდეს ბორით მდიდარი მიწისქვეშა წყლებით, რომლებიც გამდიდრებულია დანალექი და მეტამორფული ქანების ხარჯზე. აქედან გამომდინარე საინტერესო იყო ბორი გაგვესაზღვრა ბორშემცველ ქანებში. ჩვენ შევარჩიეთ ბორშემცველი სილიკატის სტანდარტული ნიმუშები.

საანალიზოდ ვიღებდით 0.5-1.0 გ ნიმუშის წონაკს, გადაგვქონდა 300 მლ-იან ერლენმეიერის კოლბაში, ვუმატებდით 100მლ 10%-იან მარილმჟავას, ვახურავდით ძაბრს და ვადუღებდით40-45 წუთის განმავლობაში. პერიოდულად ვურევდით კოლბის შიგთავსს. ვაცივებდით, ვუმატებდით რამდენიმე მილილიტრ 30%-იან წყალბადის ზეჟანგს და ისევ ვაცხელებდით 5-10 წუთის განმავლობაში. ვაცივებდით, არსებული შიგთავსი გადაგვქონდა 200-250 მლ-იან გამზომ კოლბაში და ვავსებდით ჭდემდე გამოხდილი წყლით. ვიღებდით ალიქვოტებს 20-25 მილილიტრის რაოდენობით, ხელისშემშლელ იონებს ვაცილებდით კატიონიტ KY_2-ზე გატარებით და ჰიდროლიზური გამოლექვით. ბორს ვსაზღვრავდით ზემოთ აღწერილი მეთოდის მიხედვით, მაგრამ ტიტრანტად ვიყენებდით 0,1 N ნატრიუმის ტუტეს. პარალელურად ვატარებდით ბრმა ცდას. ვანგარიშობდით B_2O_3-ის შემცველობას პროცენტებში. ჩვენ მიერ მიღებული შედეგები კარგ თანმთხვევაშია ნიმუშის პასპორტულ მონაცემებთან. შედეგები ნაჩვენებია ქვემოთ მოცემულ ცხრილში.

ცხრილი №13.

ბორის განსაზღვრის შედეგები დათოლიტის მადანის სტანდარტულ ნიმუშებში

№	ნიმუშის დასახელება	B_2O_3, %			ფარდობითი ცდომილება, %	
		პასპორტით	მიღებულია			
			KY_2	$CaCO_3$	KY_2	$CaCO_3$
1	დათოლიტის მადანი №2	10.70	10.52	10.62	1.69	0.75
2	დათოლიტის მადანი №5	13.10	12.79	12.78	2.36	2.44

დ ა ს კ ვ ნ ა

1. დადგენილია მრავალატომიან სპირტებთან და შაქრებთან ბორის კომპლექსური ნაერთების გამოყენების შესაძლებლობა ტიტრიმეტრული მეთოდით საქართველოს ბუნებრივ წყლებში ბორის განსაზღვრისათვის.
2. ტიტრიმეტრული მეთოდით ბორის განსაზღვრისას მატრიცული ელემენტების დაცილებისათვის გამოყენებულია: იონგაცვლითი ქრომატოგრაფიისა და ჰიდროლიზური გამოყოფის მეთოდები.
3. დაცილების ორივე ვარიანტის გამოყენებით ბორის განსაზღვრის შედეგები თანმთხვევადია. ფარდობითი ცდომილების მაქსიმალური მნიშვნელობა არ აღემატება 5%-ს.
4. დაცილებისა და ტიტრიმეტრული მეთოდების კომბინირებული ვარიანტით ბორის განსაზღვრის შედეგების სისწორე და განმეორებადობა შემოწმებულია ,,აღებულია-მიღებულიას'' მეთოდით. ბორი განსაზღვრულია ბორშემცველ სტანდარტულ სილიკატურ ნიმუშებში. ბუნებრივ წყლებში ბორის განსაზღვრის შედეგები შედარებულია სტანდარტული_ფლუორიმეტრული მეთოდით მიღებულ შედეგებთან. მიღებულია დამაკმაოფილებელი შედეგები ფარდობითი ცდომილება არ აღემატება ≈ 5%-ს.

გამოყენებული ლიტერატურა

1. В.И. Посыпаико, Н.А. Козирева, Ю.П. Логачева, <<Химические методы анализа>>. М., „Высщая шкл“ 1989г. -447 с.
2. А.А. Немодрук, Э.К. Каралова, << Аналитическая химия Бора>> М., <<Наука>>, 1964г. -283 с.
3. Унифиирование методы анализа вод. Под обшийредакций д-ра хим. наук, Ю.Ю. Лурье. М., Химия, 1973г. -376 с.
4. Ю.Я. Харитонов, В.Ю. Григорьева. Аналитическая химия. Издательская группа „ГЭОТАР-Медиа“ 2009г. -293с.
5. Т.И. Хаханина, Н.Г. Никитина, Аналитическая химия. Москва „юраит“ 2016г. -277с.
6. У. Дж. Уилиямс, <<Определение Анионов>>. Перевод с английского. М., <<Химия>> 1982г. 622с.
7. Акимов В.К., Бусев А.И., Анджапаридзе, Жах, Т•26 1971г. С. 2434 <<Определение Бора с применением производних пирозолона>>.
8. Резников А.А., Муликовская Е.П., Соколов И.Ю. Методы анализа природних вод. М., <<Недра>> 1970г. -485с.
9. А.К. Бабко, А. Т.Пилипенко. Фотометричекий анализ. Методи определения неметаллов. М., Мир, 1981г. -408с.
10. Фомин Г. С. Контролхимическои, бактериалнои и радиоационной безапосности по международным стандартам энциклопедический справочник. М., выпуск 2, 2002, 24. Овчиников А.М. минеральные воды. М. изд. <<Химия>> 1973.
11. მ. აბრამიშვილი, თ. მაცაბერიძე, მიკრორაოდენობა ბორის განსაზღვრის ახალი ვარიანტი. „საქართველოს ქიმიური ჟურნალი“ 5(3) 2005, 226-227გვ.
12. З. Марченко, Фотометрические определение елемеитов. М., Мир, 1971г. -502с.
13. <<Государственный контроль качество воды>> М., ИПК. Издетелство стандартов 2001г. -687с.