**Разработка ионометрической методики определения четвертичных аммониевых солей**

Немировский А.М.

Моей первой работой в лаборатории клатратных соединений (Институт неорганической химии, г.Новосибирск) была разработка ионометрической методики определение четвертичных аммониевых солей в экстрагентах. Методики должны были быть основаны на научных материалах, авторами которых были Б.С.Смоляков и В.В.Коковкин.

Расскажу в двух словах об этих материалах. Вышеупомянутые авторы занимались исследованием свойств ионоселективных электродов обратимых к катионам четвертичных аммониевых солей. Конструкция электродов была проста. Диоктилфталат смешивался с угольным порошком до образования густой пасты. Этой пастой набивалась стеклянная трубка. С одного конца трубки в пасту погружалась проволока, которая служила токоотводом приготовленного ионоселективного электрода. Исследования свойств электрода такого рода показали, что основной химический принцип его функционирования основан на свойстве гидрофобности четвертичных катионов. В связи с этим, авторы показали, что помимо четвертичных аммониевых катионов, электрод обратим к третичным сульфониевым, третичным фосфониевым катионам, а также к солям аминов. Чем выше гидрофобность катиона, тем ниже предел обнаружения и выше селективность определения исследуемого иона.

Объектом анализа для методики, что я должен был разработать, были триоктилметиламмония нитрат (ТОМАН), триалкил (С7 - С9)метиламмония нитрат (ТАМАН) и триалкилбензиламмония нитрат (ТАБАН). Нужно было учитывать еще и то обстоятельство, что экстрагент мог содержать некоторые количества солей аминов, которые могли образовываться на этапе органического синтеза этих экстрагентов.

Для определения вышеупомянутых объектов мне было рекомендовано использовать титрование тетрафенилборатом натрия (ТФБН), так как при этом образуются нерастворимые в воде осадки. Было известно, что потенциометрическое титрование четверичных аммониевых солей проходит с большими скачками титрования, что, безусловно, должно было бы приводить к приличной точности определения (рис. 1, кривые 1,2).

|  |
| --- |
| Рис.1. Кривые титрования 0,001М растворов ТОМАН(1), ТАМАН(2), ТБАЙ(3) |

Однако на практике это преимущество сводится на нет одним серьезным недостатком. Дело в том, что чем выше гидрофобность четвертиченого катиона, тем необходимо большее время для установления стабильного значения потенциала ионоселективного электрода. Кроме того, продукт реакции тетрафенилбората с ТАМАН, ТОМАН и ТАБАН выпадает не в виде обычного осадка, а образует коллоидные растворы, которые в процессе титрования разрушаются, образовывая чрезвычайно липкий осадок. Этот осадок прилипает к поверхности мембраны, не улучшая показатели стабильности потенциала. В конечном итоге эти факторы приводят к тому, что единичное определение может длиться 1-1,5 часа.

Для ускорения процедуры анализа мною была предложена процедура косвенного определения. К раствору ТАМАН добавляется избыток тетрафенилбората натрия. Через 5-10 минут в эту смесь добавляется стандартный раствор йодида тетрабутиламмония (ТБАЙ), который затем и титруется. Что дает такая процедура? Во-первых, известно, что катион тетрабутиаммония значительно легче титруется, хотя и с меньшим скачком потенциометрического титрования (рис.1, кривая 3). Во-вторых, осадок тетрафенилбората тетрабутиламмония имеет ярко выраженный хлопьевидный вид, который прекрасно собирает на себя липкий осадок соединения четвертичных аммониевых солей с тетрафенилборатом. Итогом предложенной процедуры анализа было уменьшение времени анализа до 15-20 минут.

В конечном виде методика анализа экстрагентов выглядела следующим образом.

Ход определения

Навеску экстрагента растворить в этаноле, перенести в колбу на 50 мл и довести раствор до метки чистым этанолом. 5 мл этого раствора поместить в стакан и добавить 5 мл раствора тетрафенилбората натрия (0,005 М) и около 40 мл раствора NaOH (0,01М). Раствор щелочи нужен для предотвращения влияния аминов. Через 5 минут к смеси добавить стандартный раствор йодида тетрабутиламмония (0,005 М). Далее в раствор погрузить электрод на четвертичные соли аммония и хлорсеребряный электрод сравнения, подключенные к иономеру. Провести титрование тетрафенилборатом (0,005М). По результатам титрования построить график в координатах E от V, где Е - разность потенциалов электродов;V - объем титранта.

Приготовление растворов

Йодид тетрабутиламмония готовится 2-хкратной перекристаллизацией из ацетона готового реактива. Раствор готовится растворением навески реактива в воде.

Тетрафенилборат натрия тоже готовится растворением навески, но затем титр раствора определяется по йодиду тетрабутиламмония.