



УКРАЇНА

(19) UA (11) 54960 (13) A

(51) 7 G01N27/26, G01N27/416

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ  
НА ВИНАХІДвидається під  
відповідальність  
власника  
патенту

(54) СПОСІБ КІЛЬКІСНОГО ВИЗНАЧЕННЯ 1, 1-ДИМЕТИЛГІДРАЗИНУ І ФОРМІЛГІДРАЗОНУ 1, 1-ДИМЕТИЛГІДРАЗИНУ ПРИ ЇХ СПІЛЬНІЙ НАЯВНОСТІ

1

2

(21) 2002054467

(22) 31 05 2002

(24) 17 03 2003

(46) 17 03 2003, Бюл. № 3, 2003 р.

(72) Савельєв Юрій Васильович, Харитонova Валентина Костянтинівна, Веселов Віталій Якович

(73) ІНСТИТУТ ХІМІЇ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ

(57) Спосіб кількісного визначення 1,1-диметилгїдразину і формілгїдразону 1,1-диметилгїдразину при їхній спільній наявності шляхом поділу аналізованої проби на дві порції, титрування першої порції розчином хлорної кислоти в середовищі крижаної оцтової кислоти, зна-

ходження сумарного вмісту 1,1-диметилгїдразину і формілгїдразону 1,1-диметилгїдразину, титрування другої порції розчином хлорної кислоти в середовищі насиченої карбонової кислоти, обчислення вмісту 1,1-диметилгїдразину та обчислення вмісту формілгїдразону 1,1-диметилгїдразину за різницею першого і другого титрувань, який відрізняється тим, що визначення 1,1-диметилгїдразину і формілгїдразону 1,1-диметилгїдразину при їх спільній наявності здійснюють потенціометричним титруванням обох проб, при якому першу пробу титрують 0,1М оцтовокислим розчином хлорної кислоти в середовищі оцтової кислоти, а другу - 0,1М пропіоновокислим розчином хлорної кислоти в середовищі пропіонової кислоти

Винахід належить до дослідження чи аналізу матеріалу шляхом визначення його хімічних властивостей, а саме до способу аналізу товарного 1,1-ди-метилгїдразину (домінуючою домішкою в якому є формілгїдразон 1,1-диметилгїдразину) і призначений для використання в аналітичній хімії при створенні оперативної й економічно доцільної системи екологічного контролю 1,1-диметилгїдразину в стічних водах хімічних виробництв, полігонів спеціального призначення, для контролю об'єктів навколишнього середовища (водоймищ, сніжного покриву), для аналізу вихідної сировини й одержуваних продуктів у хімії високомолекулярних сполук, в органічній хімії і хімії барвників, у хімічній і легкій промисловості, фізіологічно активних матеріалів

Відомі способи кількісного визначення 1,1-диметилгїдразину (ДМГ) і його сумішей «ДМГ-гїдразин», «ДМГ-монометилгїдразин», «ДМГ-гїдразин-монометилгїдразин», а також «ДМГ-монометилгїдразин» і «гїдразин-монометилгїдразин» [1, 2] При цьому використовується окисно-відновне і кислотнo-основне титрування, гравіметричний і спектрофотометричний методи кількісного визначення Розглянуті методи в цілому складні і громіздкі, не дозволяють у короткий термін домогтися високої вірогідності визначень

Найбільш близьким до способу, що заявляється, по суті є метод виявлення і сумарного визначення ДМГ і формілгїдразону 1,1-диметилгїдразину (ФГДМГ) при спільній їх наявності, методом об'ємного титрування, що полягає в наступному Аналізована проба розділяється на 2 порції Першу порцію проби аналізують шляхом об'ємного титрування попередньо стандартизованим оцтовокислим розчином хлорної кислоти в середовищі крижаної оцтової кислоти з метиловим фіолетовим у якості індикатора і визначають сумарний вміст ДМГ і ФДМГ На наступному етапі другу порцію аналізують титруванням попередньо стандартизованим мурашинокислим розчином хлорної кислоти в середовищі мурашиної кислоти з індикатором бромкрезоловим зеленим, при цьому знаходять вміст ДМГ, а за різницею першого і другого титрувань розраховують вміст ФГДМГ [3]

Недоліком даного способу є відносно низька достовірність аналізу через використання кольорових індикаторів при візуальному контролі визначення точки еквівалентності на обох стадіях титрування, складність і трудомісткість методики аналізу через застосування на другій стадії титрування мурашиної кислоти - гігроскопічної і токсичної речовини, що ставить додаткові особливі вимоги до її чистоти як розчинника і постійної

(19) UA (11) 54960 (13) A

стандартизації титранта при підготовці до кожного аналізу

Завданням винаходу є підвищення надійності аналітичного визначення компонентів проби, досягнення більшої вірогідності результатів аналізу, спрощення методики і зниження трудомісткості аналізу

Поставлене завдання кількісного визначення 1,1-диметилпідразину і формілпідразону 1,1-диметилпідразину при їх спільній наявності досягається шляхом поділу аналізованої проби на дві порції, титруванням першої порції розчином хлорної кислоти в середовищі крижаної оцтової кислоти, знаходженням сумарного вмісту 1,1-диметилпідразину і формілпідразону 1,1-диметилпідразину, титруванням другої порції розчином хлорної кислоти в середовищі насиченої карбонової кислоти, знаходженням вмісту 1,1-диметилпідразину й обчисленням вмісту формілпідразону 1,1-диметилпідразину по різниці першого і другого титрувань, відповідно до запропонованого винаходу, кількісне визначення 1,1-диметилпідразину і формілпідразону 1,1-диметилпідразину при їх спільній наявності здійснюють потенціометричним титруванням обох проб, при якому першу пробу титрують 0,1М оцтовокислим розчином хлорної кислоти в середовищі оцтової кислоти, а другу - 0,1М пропіоновокислим розчином хлорної кислоти в середовищі пропіонової кислоти

Пропіонова кислота (а також її похідні) є типовими представниками насичених карбонових кислот і знайшли застосування у виробництві гербіцидів, лікарських засобів, пластмас [4]

Концентрація титрантів, рівна 0,1М оптимально відповідає чутливості методу потенціометричного титрування для конкретних аналітичних визначень у виконаних експериментах (прикладі 1 - 3)

Об'єм титранта, що приливається (хлорної кислоти в оцтовій чи пропіоновій кислоті, відповідно), в обох випадках дорівнює 0,1мл. Величина стрибка потенціалу дорівнює 50 - 70мВ. За отриманими даними будують криву в координатах «мільвольти - мілілітри» і визначають точку еквівалентності посередині кривої стрибка титрування. Сумарну кількість ДМГ і ФГДМГ розраховують за формулою (1) [2]

Суть винаходу пояснюється наступними прикладами

#### ПРИКЛАД 1

1. Вихідну аналізовану пробу розділяють на дві порції і проводять дві процедури аналітичного визначення компонентів проби

2. Мірну колбу місткістю 50мл з 20мл крижаної оцтової кислоти зважують, додають 0,6 - 0,7мл першої порції аналізованої проби і знову зважують. За різницею двох зважувань знаходять масу внесеної наважки. Доводять до мітки оцтовою кислотою. Аликвоту 10мл поміщають у склянку для титрування місткістю 100мл, додають 20мл крижаної оцтової кислоти

У склянку поміщають скляний і хлорсрібний електроди, що приєднані до рН-метр-мільвольтметра (прилади рН 673М чи рН-340)

При перемішуванні магнітною мішалкою запи-

сують вихідний потенціал розчину і додають 0,1мл титранта (0,1М оцтовокислого розчину хлорної кислоти). Записують новий потенціал і т.д. Таким способом титрують до появи стрибка потенціалу, що спостерігається в області від 350 до 550мВ.

Сумарну кількість (мас. %) ДМГ, ФГДМГ (у перерахуванні на ДМГ) розраховують [2] за формулою (1)

$$x = \frac{60 \cdot M(V - V_0) \cdot V_k}{10 \cdot V_a \cdot m} \quad (1)$$

де 60 - грам-еквівалент ДМГ, г,

M - молярність оцтовокислого розчину хлорної кислоти, моль/л. Визначення молярності оцтовокислого розчину хлорної кислоти проводять один раз перед проведенням серії аналізів за стандартною речовиною - трис(оксиметил)амінометану (триметамолу),

V - об'єм хлорної кислоти, витраченої до встановлення точки еквівалентності, мл,

V<sub>0</sub> - об'єм хлорної кислоти, витраченої в холостому досліді, мл,

V<sub>k</sub> - об'єм мірної колби, мл,

V<sub>a</sub> - аликвотна частина аналізованої проби, мл,

m - маса наважки проби, г

Сумарний вміст ДМГ і ФГДМГ дорівнює 89,15%

3. Мірну колбу місткістю 50мл з 20мл пропіонової кислоти зважують, додають 0,6 - 0,7мл 2-ої порції проби, що аналізують, і знову зважують. За різницею двох зважувань знаходять масу внесеної наважки. Доводять до мітки пропіоновою кислотою. Аликвоту 10мл поміщають у склянку для титрування місткістю 100мл, додають 20мл пропіонової кислоти

Визначення молярності пропіоновокислого розчину хлорної кислоти проводять один раз перед проведенням серії аналізів за стандартною речовиною - трис(оксиметил)амінометану (триметамолу)

Титрант - 0,1М пропіоновокислого розчину хлорної кислоти - додають по 0,1мл. На кривій титрування спостерігається один стрибок потенціалу

Частку ДМГ (мас. %) обчислюють за формулою, аналогічною (1). Після чого частку ФГДМГ (мас. %) розраховують за формулою (2)

$$x_2 = (x - x_1) \cdot (72/60), \quad (2)$$

де x - загальна масова частка ДМГ і ФГДМГ,

x<sub>1</sub> - масова частка ДМГ,

x<sub>2</sub> - масова частка ФГДМГ

72 - грам-еквівалент ФГДМГ, г,

60 - грам-еквівалент ДМГ, г

Вміст ДМГ дорівнює 86,00%

Вміст ФГДМГ обчислюють за різницею першого і другого титрувань і він дорівнює 3,15%, тоді вміст ФГДМГ скоректований за формулою (2), дорівнює 3,78%

#### ПРИКЛАД 2

Виконаний аналогічно прикладу 1

Сумарний вміст ДМГ і ФГДМГ дорівнює 77,50%

Вміст ДМГ дорівнює 64,30%

Вміст ФГДМГ обчислюють за різницею першого і другого титрувань і він дорівнює 13,20%, тоді вміст ФГДМГ, скоректований за формулою (2),

дорівнює 15,84%

#### ПРИКЛАД 3

Виконаний аналогічно прикладу 2

Сумарний вміст ДМГ і ФГДМГ дорівнює 69,25%

Вміст ДМГ дорівнює 60,58%

Вміст ФГДМГ обчислюють за різницею першого і другого титрувань і він дорівнює 8,67%, тоді вміст ФГДМГ скоректований за формулою (2) дорівнює 10,40%

Відмінною ознакою запропонованого способу аналітичного визначення 1,1-диметилгідразину при спільній наявності з формілгідразоном 1,1-диметил-гідразину є повне виключення кольорових індикаторів при об'ємному титруванні, висока вірогідність індикації точки еквівалентності, що досягається шляхом потенціометричного титрування

Перевагою запропонованого способу є також відсутність обов'язкової попередньої стандартизації титрантів перед кожним аналізом і можливість

автоматизації процесу аналітичного визначення 1,1-диметилгідразину при спільній наявності з формілгідразоном 1,1-диметилгідразину, що не можливо при об'ємному титруванні з використанням кольорових індикаторів

Джерела використаної інформації

1 Malone H E The determination of hydrazino-hydrazide groups - Pergamon Press Oxford, New York, Toronto, 1970 - 300 p

2 Денеш И Титрование в неводных средах - М Мир, 1971 - 414 с

3 Ninan K N, Balagangadharan V P, Ramasubramanian T S Detection and determination of formaldehyde dimethylhydrazone in mixtures with 1,1-dimethyl-hydrazine // Anal chim acta - 1986 - Vol 185 - P 377 - 380

4 Химическая энциклопедия В 5 томах - М изд-во "БСЭ", т 4, 1995 - с 207, Общая органическая химия Пер с англ - Т 4 - М, Мир, 1983 - С 332 - 335, 408, 526