



Анализ хроматограмм синтезированных кислых эфиров метилфосфоновой кислоты, приведенных на рис. 1–3, свидетельствует о достаточной чистоте синтезированных кислых эфиров метилфосфоновой кислоты и об отсутствии в их составе возможных технологических примесей в виде симметричных эфиров и пиродифосфонатов. Синтезированные по представленной методике кислые эфиры метилфосфоновой кислоты в целях единства измерений могут быть рекомендованы к использованию в качестве маркерных эталонных образцов в системе аналитического контроля.

УДК 543.554.4

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ ОСНОВНОГО ВЕЩЕСТВА В ОБРАЗЦАХ ДИАЛКИЛМЕТИЛФОСФОНАТОВ МЕТОДОМ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

В. З. Угланова, Н. С. Денисов

Саратовский государственный университет
E-mail: UglanovaVZ@mail.ru, mr.DenisovNS@mail.ru

Представлена методика определения массовой доли основного вещества в образцах диалкилметилфосфонатов методом автоматического потенциометрического титрования. Проведено сравнение с аттестованным методом визуального титрования. Показано, что преимуществом данного метода являются возможность автоматизации анализа, уменьшение массы навески, постоянный и точный объем капли титранта, сокращение времени определения, исключение использования химических индикаторов, улучшение прецизионности определения. Разработанная методика может быть рекомендована для государственной метрологической аттестации и внедрения на объекты гражданской и военной промышленности

Ключевые слова: потенциометрическое титрование, диалкилметилфосфонаты, определение массовой доли основного вещества.

Mass Fraction Evaluation of the Basic Substance in Dialkyl Methylphosphonate Samples by Potentiometric Titration

V. Z. Uglanova, N. S. Denisov

A technique for the mass fraction evaluation of the basic substance in dialkyl methylphosphonate samples by automatic potentiometric titration is presented. A comparison was made with a certified technique of visual titration. Several advantages of our method are shown: the ability to automate analysis, a reduced sample weight, a constant and precise volume of a titrant drop, a reduced detection time, avoiding the use of chemical indicators, an improved precision of analysis. The developed method can be recommended for state metrological certification and introduction into civil and military industries.

Список литературы

1. Савельева Е. И., Зенкевич И. Г., Кузнецова Т. А., Радилев А. С., Пишеничная Г. В. Исследование продуктов превращений фосфорорганических отравляющих веществ методом газовой хроматографии – масс-спектрометрии // Рос. хим. журн. 2002. Т. XLVI, вып. 6. С. 82–91.
2. Киреев А. Ф., Рыбальченко И. В., Савчук В. И. Определение алкилфосфатов в объектах окружающей среды // Журн. аналит. химии. 2000. Т. 55, № 9. С. 933–941.
3. Кирби А., Уоррен С. Органическая химия фосфора / пер. с англ. ; под ред. А. Н. Пудовика. М. : Мир, 1971. 403 с.



Key words: potentiometric titration, dialkyl methylphosphonates, analysis of the basic substance.

DOI: 10.18500/1816-9775-2015-15-3-29-35

Введение

В современном мире используется большое количество новых, не имеющих аналогов в природе, органических веществ, которые являются прямым или косвенным продуктом хозяйственной деятельности человека. К ним относят сельскохозяйственные пестициды, полиароматические углеводороды, красители, пищевые добавки, химические отравляющие вещества, продукты их деструкции и т.д. Попадая в окружающую природную среду, они нарушают обмен веществ, вызывают аллергические реакции, снижают иммунитет, изменяют наследственные признаки, могут приводить к гибели организмов. Поэтому обеспечение экологической безопасности деятельности объектов промышленного и военного назначения и осуществление мониторинга окружающей среды являются важной задачей специалистов разных областей науки (экологов, биологов, химиков).

Среди загрязняющих веществ определенное место занимают фосфорорганические соединения (ФОС): фторангидриды, эфиры метилфосфоновой кислоты, соли аминометилфосфоновых кислот (ингибиторы коррозии),



эфиры фосфорной, тио- и дитиофосфорных кислот, пестициды и т.д., широко используемые в хозяйственной деятельности [1]. Наиболее химически стойкими являются моно- и диалкилметилфосфонаты и продукт их конечной детоксикации – метилфосфоновая кислота (МФК). Эти соединения часто рассматриваются как маркеры многих токсичных фосфорорганических веществ. Основными методами, широко используемыми в анализе фосфорорганических веществ (ФОВ) и, в частности, отравляющих веществ, являются разные варианты хроматографических методов [2], а также гибридные хромато-спектральные методы [3, 4]. Преимущество этих методов состоит в возможности достижения низких пределов обнаружения ФОВ при мониторинге объектов окружающей среды [5], разделения энантиомеров и диастереомеров [6], быстром разделении сложных смесей [7, 8]. Такие работы предполагают измерение определенных параметров и сравнение их с соответствующими нормативными значениями. Это явилось причиной создания государственных стандартных образцов (ГСО) и разработки надежных и простых методик выполнения измерений массовой доли основного вещества в этих образцах соединений с погрешностью, не превышающей 1 % при доверительной вероятности $P = 0,95$ [9–15].

Целью настоящей работы явилась разработка методики определения массовой доли основного вещества в препаратах диалкилметилфосфонатов путем замены титрования с визуальным фиксированием точки эквивалентности [14, 15] на ее автоматическую потенциометрическую регистрацию.

Экспериментальная часть

В качестве диалкилметилфосфонатов использовали ГСО с аттестованным значением массовой доли основного вещества: O, O' -диизопропилметилфосфонат (O, O' -диизопрМФ), O, O' -диизобутилметилфосфонат (O, O' -диизобутМФ), O, O' -дипинаколилметилфосфонат (O, O' -дипинМФ), O -метил- O' -изопропилметилфосфонат (O -метил- O' -изопрМФ), O -метил- O' -изобутилметилфосфонат (ДАМФ), O -метил- O' -пинаколилметилфосфонат (O -метил- O' -пинМФ). Концентрацию стандартного раствора гидроксида натрия (ГОСТ 4328-77) определяли по первичному стандарту – кислоте фталату калия (ГСО 2216-81) [10]. Для титрования использовали автотитратор АТП-02 (НПКФ «Аквилон») в комплекте с комбинированным электродом ЭСЛК-01.7. Точку эквивалентности при потенциометрическом титровании фиксировали автоматически по скачкам потенциала на кривой титрования, а визуально – по переходу окраски индикаторов метилового красного (0,1%-й этанольный раствор) и тимолфталеина (0,1%-й этанольный раствор).

Результаты и их обсуждение

Общие сведения о диалкилметилфосфонатах.

Диалкилметилфосфонаты являются производными метилфосфоновой кислоты (рис. 1), в которой две гидроксильные группы замещены алкоксильными группами. В зависимости от вида заместителей алкоксильных групп их разделяют на симметричные (один вид алкоксильных групп) (см. рис. 1, *а*) и смешанные (две различные алкоксильные группы) (см. рис. 1, *б*) диалкилметилфосфонаты.

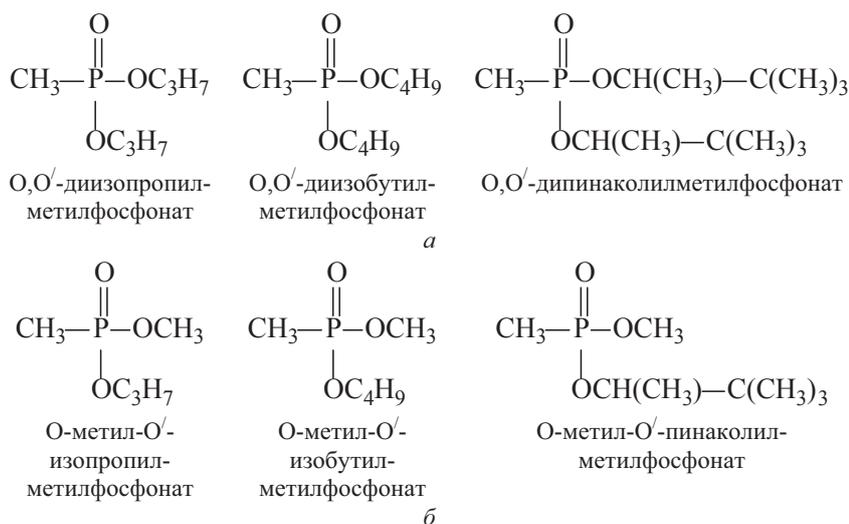
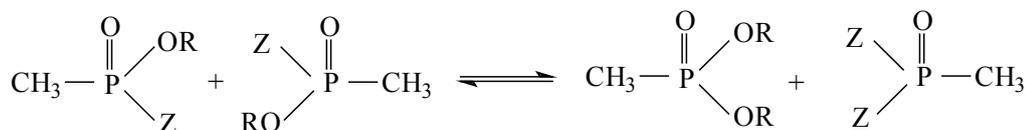


Рис. 1. Структурные формулы диалкилметилфосфонатов: *а* – симметричные, *б* – смешанные диалкилметилфосфонаты



Симметричные диалкилметилфосфонаты являются преимущественно технологическими примесями при производстве фосфорорганических

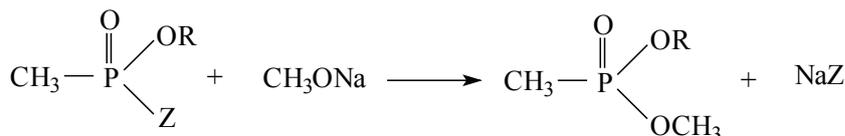
соединений, а также могут образовываться при хранении, деструкции или в результате реакций перэтерификации таких соединений по схеме [16]:



где R – алкильный заместитель;
Z – атом фтора.

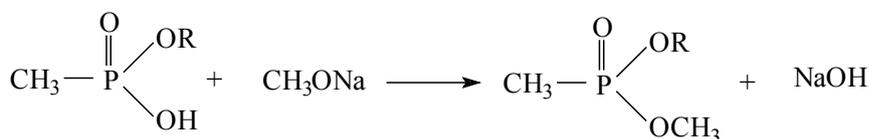
Смешанные диалкилметилфосфонаты мо-

гут образовываться преимущественно в результате химического взаимодействия с метилатом натрия или калия:



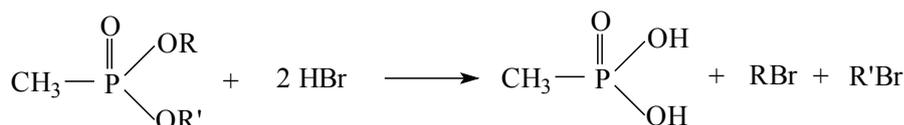
а также в результате дериватизации кислых продуктов деструкции фосфорорганических

соединений в метилатных методиках их определения:



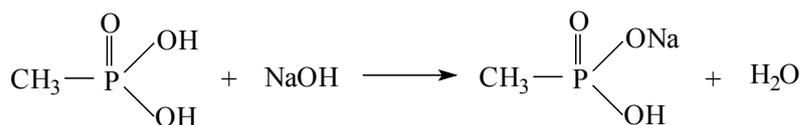
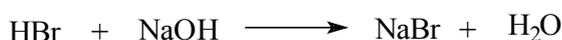
Все диалкилметилфосфонаты в чистом виде представляют собой бесцветные прозрачные маслянистые жидкости, не имеющие запаха. Хорошо растворяются в органических растворителях – хлороформе, эфире, ацетоне. Прямое определение массовой доли основного вещества в образцах состава диалкилметилфосфонатов титриметрическим методом не представляется

возможным. Однако возможно определение косвенным методом. Сущность этого способа заключается в переводе диалкилметилфосфонатов в определяемую форму (до МФК) в результате его взаимодействия с бромистоводородной кислотой и определении содержания исходного компонента по содержанию МФК методом кислотно-основного титрования:



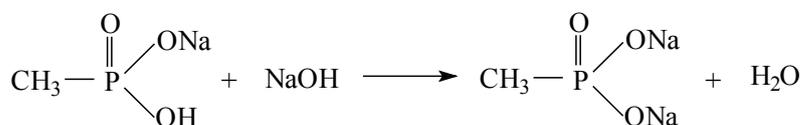
После удаления большей части непрореагировавшей бромистоводородной кислоты проводят титрование, фиксируя две точки эквивалентности (рис. 2):

а) первая точка эквивалентности соответствует оттитровыванию избытка бромистоводородной кислоты и первой кислотной группы метилфосфоновой кислоты:



б) вторая точка эквивалентности соответствует оттитровыванию второй кислот-

ной группы метилфосфоновой кислоты:



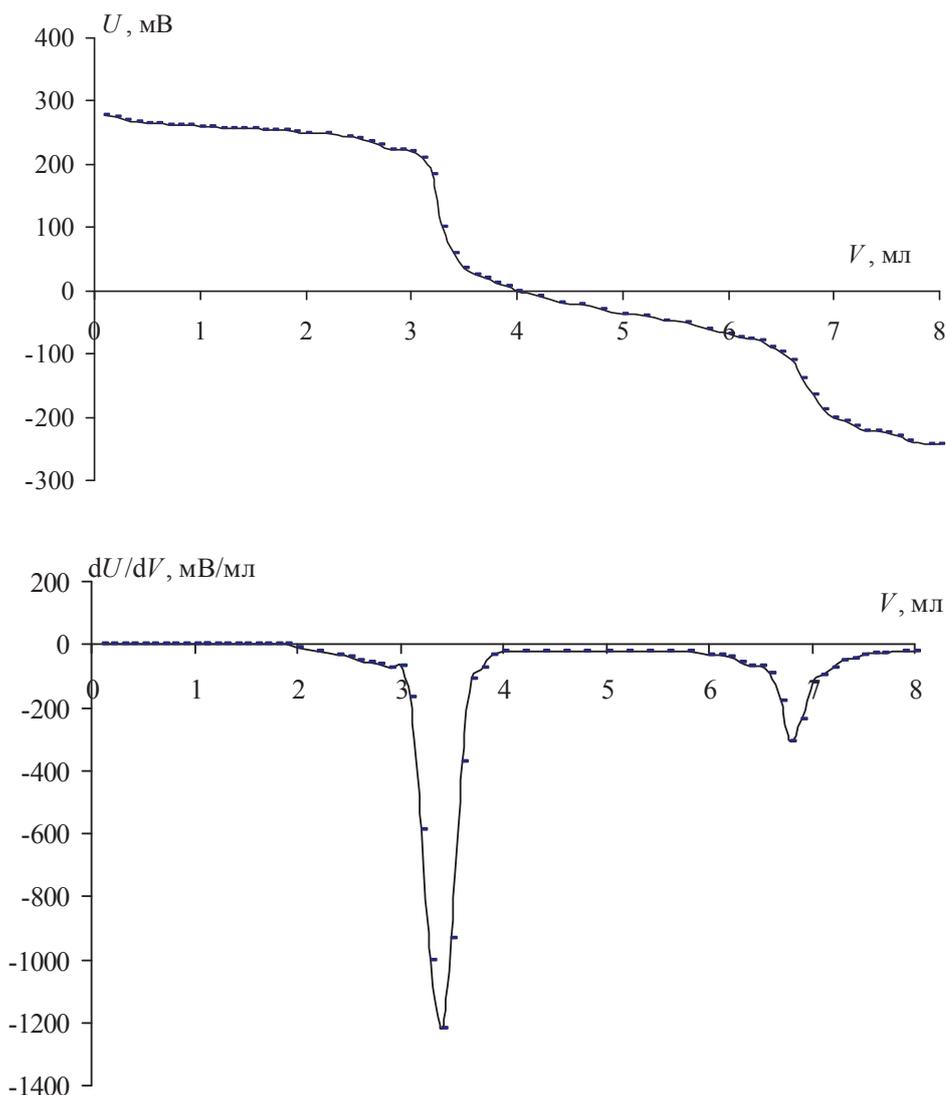


Рис. 2. Кривые титрования МФК гидроксидом натрия

При разработке аттестованных методик выполнения измерений (МВИ) массовой доли основного вещества в диалкилметилфосфонатах титриметрическим методом установлено, что независимо от вида диалкилметилфосфоната в конечном итоге определение проводится по продукту гидролиза МФК, который является общим для всех диалкилметилфосфонатов. Различие для всех методик заключается лишь в пробоотборе и пробоподготовке. Сама процедура определения (титрования) является общей для всех образцов и позволяет объединить все методики в одну.

Для обоснования возможности замены визуального титрования проведено сравнение предлагаемой и аттестованной методик выполнения измерений основного вещества в предложенных образцах.

Методика выполнения измерений массовой доли основного вещества в диалкилметилфосфонатах титриметрическим методом с визуальной индикацией точки эквивалентности [15]

В коническую колбу вместимостью 50 мл (допускается использование проградуированных лабораторных пробирок вместимостью 10 и 20 мл), предварительно взвешенную на аналитических весах, помещали точную навеску 0,05–0,13 г (табл. 1) анализируемой пробы образца диалкилметилфосфоната. К веществу приливали 4 мл 47%-ного водного раствора бромистоводородной кислоты, после чего колбу быстро присоединяли к 4-шариковому обратному холодильнику и ставили в глицериновую баню, предварительно нагретую до 160 °С. Реакционную смесь кипятили в течение 10 мин от начала



закипания жидкости в колбе. Далее горячую колбу отсоединяли от холодильника и продолжали нагревать на электрической плитке или глицериновой бане с целью выпаривания непрореагировавшей бромистоводородной кислоты до остаточного

объёма раствора около 0,3–0,5 мл. Затем, охладив колбу до комнатной температуры, её содержимое переносили в коническую колбу вместимостью 250 мл путём промывания колбы пятью порциями по 10 мл дистиллированной водой.

Таблица 1

Исходные данные для проведения анализа диалкилметилфосфонатов

№	Название образца	Титр NaOH по образцу ¹ , T, г/мл	Масса навески образца ² , m, г	Диапазон измеряемой массовой доли основного вещества, %
1	O,O'-диизопропил-метилфосфонат	0,01802	0,0750–0,0900	90–100
2	O,O'-диизобутил-метилфосфонат	0,02082	0,0830–0,1040	
3	O,O'-дипинаколил-метилфосфонат	0,02644	0,1100–0,1350	
4	O-метил-O'-изопропил-метилфосфонат	0,01521	0,0610–0,0830	
5	O-метил-O'-изобутил-метилфосфонат	0,01662	0,0600–0,0790	
6	O-метил-O'-пинаколил-метилфосфонат	0,01942	0,082–0,1000	

Примечание. ¹Титр 0,1 н раствора гидроокиси натрия по диалкилметилфосфонату, не приведенный в таблице, рассчитывается по формуле $T = M_p \cdot 10^{-4}$, где M_p – молярная масса соответствующего диалкилметилфосфоната; ²Масса навески диалкилметилфосфоната, не приведенного в таблице, рассчитывается по формуле $m = (4,0 - 5,0) \cdot T$.

К полученному раствору из капельницы добавляли 3 капли индикатора метилового красного, перемешивали и осторожно нейтрализовали раствор путем добавления 0,1 н раствора гидроксида натрия до появления слабо-розового цвета. После чего титровали 0,1 н раствором гидроксида натрия до перехода слабо-розовой окраски в соломенно-желтую. Затем добавляли в раствор 10 капель индикатора тимолфталеина и титровали образовавшуюся кислую соль метилфосфоновой кислоты раствором гидроксида натрия до перехода окраски раствора в синий цвет, фиксируя объем V_1 . Одновременно проводили в аналогичных условиях холостой опыт, фиксируя объем V_2 .

Массовую долю основного вещества образца диалкилметилфосфоната рассчитывали по формуле

$$M_d = \left(\frac{(V_1 - V_2) \cdot T \cdot K}{m} \right) \cdot 100\%,$$

где V_1 – объем 0,1 н раствора гидроокиси натрия, пошедший на титрование пробы образца диалкилметилфосфоната с тимолфталеином, мл;

V_2 – объем 0,1 н раствора гидроокиси натрия, пошедший на титрование пробы образца диалкилметилфосфоната с тимолфталеином в холостом опыте, мл;

T – титр 0,1 н раствора гидроокиси натрия по диалкилметилфосфонату (см. табл. 1), г/мл;

K – поправочный коэффициент к концентрации 0,1 н раствора гидроокиси натрия ($K = 1$ при использовании стандарт-титра «0,1 н раствор гидроокиси натрия»);

m – масса навески пробы соответствующего диалкилметилфосфоната, взятая для измерений, г (см. табл. 1).

Методика определения массовой доли основного вещества в диалкилметилфосфонатах автоматическим потенциометрическим титрованием

Следует отметить, что способ получения МФК в предложенной методике аналогичен способу ее получения в аттестованной методике [15]. В коническую колбу вместимостью 50 мл (допускается использование проградуированных лабораторных пробирок вместимостью 10 и 20 мл), предварительно взвешенную на аналитических весах, помещали точную навеску 0,05 – 0,13 г (см. табл. 1) анализируемой пробы образца диалкилметилфосфоната. К веществу приливали 4 мл 47%-ного водного раствора бромистоводородной кислоты, после чего колбу быстро присоединяли к 4-шариковому обратному холодильнику и ставили в глицериновую баню, предварительно нагретую до 160°C. Реакционную смесь кипятили



в течение 10 мин от начала закипания жидкости в колбе. Далее горячую колбу отсоединяли от холодильника и продолжали нагревать на электрической плитке или глицериновой бане с целью выпаривания непрореагировавшей бромистоводородной кислоты до остаточного объёма раствора около 0,3–0,5 мл. Затем, охладив колбу до комнатной температуры, её содержимое переносили в коническую колбу вместимостью 250 мл путём промывания колбы пятью порциями по 10 мл дистиллированной водой.

В раствор помещали комбинированный электрод ЭСЛК-01.7, наконечник дозатора АТП-02, включали магнитную мешалку и запускали программу титрования диалкилметилфосфонатов 0,1 н раствором гидроксида натрия. Программа с заданными параметрами создавалась один раз и в дальнейшем использовалась без изменений:

- метод титрования: прямое, режим автоматический, титрование с определением эквивалентной точки;
- скорость титрования, $S : S_{\min} = 0,016$ мл/с; $S_{\max} = 0,017$ мл/с;
- объем капли: 0,04 мл;
- объем начальной дозы: 4,5 мл;
- уровень стабилизации потенциала: 0,2000 мВ;
- пауза: $\min = 0,5$ с; $\max = 10$ с;
- автостоп по потенциалу – 200 мВ.

По завершении титрования фиксировали объемы титранта, соответствующие первому и второму скачку потенциала на кривой титрования.

Одновременно в тех же условиях, проводили измерения холостого раствора, не содержащего диалкилметилфосфоната, фиксируя объем титранта по скачку потенциала.

Массовую долю основного вещества образца диалкилметилфосфоната рассчитывали по формуле

$$M_d = \left(\frac{(V_2 - V_1) \cdot 0,9615}{m_1} - \frac{V_3}{m_2} \right) \cdot T \cdot K \cdot 100\%,$$

где V_1 – объем 0,1 н раствора гидроксида натрия, пошедший на титрование пробы образца диалкилметилфосфоната до первой точки эквивалентности, мл;

V_2 – объем 0,1 н раствора гидроксида натрия, пошедший на титрование пробы образца диалкилметилфосфоната до второй точки эквивалентности, мл;

V_3 – объем 0,1 н раствора гидроксида натрия, пошедший на титрование холостой пробы, мл; ($V_3 = 0$ при отсутствии точек эквивалентности);

T – титр 0,1 н раствора гидроксида натрия по диалкилметилфосфонату (см. табл. 1), г/мл;

K – поправочный коэффициент к концентрации 0,1 н раствора гидроксида натрия ($K = 1$ при использовании стандарт-титра «0,1 н раствор гидроксида натрия»);

m_1 – масса навески пробы соответствующего диалкилметилфосфоната, взятая для измерений, г (см. табл. 1);

m_2 – масса навески пробы соответствующего диалкилметилфосфоната, взятая для измерений при холостом определении, г;

0,9615 – коэффициент, учитывающий систематическую погрешность методики.

В табл. 2 приведены результаты определения основного вещества в ГСО некоторых диалкилметилфосфонатов по двум методикам. Установлено, что при визуальном и потенциометрическом титровании в каждом случае различие между стандартными отклонениями находится в границах возможных случайных колебаний, а различие между средними результатами методик не является значимым.

Таблица 2

Результаты определения массовой доли основного вещества диалкилметилфосфоната по аттестованным [14] и разработанным методикам ($n_1 = n_2 = 11$; $P = 0,95$; $F_{\text{табл}} = 2,97$; $t_{\text{табл}} = 1,96$)

Образец	Титрование				$F_{\text{эксп}}$	$t_{\text{эксп}}$
	визуальное		потенциометрическое			
	$M_d, \%$	S_1	$M_d, \%$	S_1		
О,О'-диизопрМФ	98,08±0,1546	0,50	98,20±0,1325	0,36	1,00	0,79
О,О'-диизобутМФ	97,95±0,1719	0,53	98,09±0,1435	0,39	1,19	0,98
О,О'-дипинМФ	96,99±0,1537	0,52	97,13±0,1324	0,34	1,25	1,02
О-метил-О'-изопрМФ	97,55±0,1456	0,61	97,75±0,1342	0,45	1,21	1,12
ДАМФ	98,15±0,1656	0,47	98,28±0,1463	0,29	1,06	0,87
О-метил-О'-пинМФ	98,02±0,1743	0,59	98,12±0,1665	0,51	1,19	1,09



В ходе проведения валидации методики выполнения измерений массовой доли основного вещества в диалкилметилфосфонатах было установлено, что указанное уравнение может быть принято за основу измерения. Оно включает все значимые для результата определения факторы (измерение массы навесок, нелинейности взвешивания, объемов растворов, степень чистоты стандартов, установление конечной точки титрования), а такие параметры, как давление и температура не являются значимыми при указанных граничных условиях измерений с применением титриметрического метода.

Следует отметить преимущества методик потенциометрического титрования с применением автотитратора АТП-02 перед аттестованными методиками визуального титрования: возможность автоматизации анализа, уменьшение массы навески, постоянный и точный объем капли титранта, сокращение времени определения, исключение использования химических индикаторов, улучшение прецизионности определения [15].

Проведённая валидация [17] разработанных протолиометрических методик анализа диалкилметилфосфонатов показала, что данные методики достаточно хорошо определены и включают все необходимые требования по прослеживаемости, определённые международными стандартами, и могут быть рекомендованы для государственной метрологической аттестации и внедрения на объекты гражданской и военной промышленности.

Список литературы

1. *Расстегаев О. Ю., Федоренко Е. В., Толоконникова Р. М., Панкова Р. М., Чупис В. Н.* Фотометрическое определение общего фосфора в объектах окружающей среды // Завод. лаб. Диагностика материалов. 2010. Т. 76, № 4. С. 8–12.
2. *Wietkiewicz Z., Mazurek M., Szule J.* Chromatographic analysis of chemical warfare agents // J. Chromatogr. 1990. Vol. 503. P. 293–325.
3. *Савельева Е. И., Зенкевич И. Г., Кузнецова Т. А., Пшеничная Г. В.* Исследование продуктов превращений фосфорорганических отравляющих веществ методом газовой хроматографии – масс-спектрометрии // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева). 2002. Т. 39, № 6. С. 82–91.
4. *Денисов С. Н., Денисов Н. С.* Исследование возможных путей фрагментации метилфосфоновой кислоты и её эфиров с использованием масс-спектрометрии // Поволж. торг.-эконом. журн. 2014. Т. 38, № 4. С. 13–28.
5. *Василевский С. В., Киреев А. Ф., Рыбальченко И. В., Суворкин В. Н.* Масс-спектрометрическая идентификация силилированных производных алкилфосфоновых, алкилтиофосфоновых и диалкиламилофосфоновых кислот // Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57, № 6. С. 597–604.
6. *Benshop H. P., Bijleveld E. C., Otto M. F., Degenhardt C. E. A. M., Van Helden H. P. M., De Jong L. P. A.* Stabilization and gas Chromatographie analysis of the four stereoisomers of 1,2,2-trimethylpropyl methylphosphonofluoridate (soman) in rat blood // Anal. Biochem. 1985. Vol. 151. P. 242–253.
7. *Киреев А. Ф., Рыбальченко И. В., Савчук В. И., Суворкин В. Н.* Методы химической ионизации в селективном хромато-масс-спектрометрическом анализе производных алкилфосфоновых кислот // Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57, № 6. С. 637–644.
8. *Amirav A., Jing H.* Pulsed flame photometer detector for gas chromatography // Anal. Chem. 1995. Vol. 67. P. 3305–3318.
9. ГОСТ 25794.1-83. Межгосударственный стандарт. Реактивы. Методы приготовления титрованных растворов для кислотно-основного титрования. М. : ИПК Изд-во стандартов, 2003. 21 с.
10. *Янсон Э. Ю.* Теоретические основы аналитической химии. М. : Высш. шк., 1987. 304 с.
11. Стандартные образцы состава чистых веществ. Методы аттестации. Основные положения. МИ 2574-2000, УрНИИ. 2000. 10 с.
12. ГОСТ Р ИСО 5725-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. М., 2002. 64 с.
13. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. МИ 2336-2002. 48 с.
14. Пат. 2320989 РФ. Способ определения массовой доли основного вещества диалкиловых эфиров алкилфосфоновых кислот / Мандыч В. Г., Меркулов П. Т., Денисов С. Н. и др. ; Бюл. № 9, 2008. 7 с.
15. МВИ №031-05-191-05. Методика выполнения измерений массовой доли основного вещества в О-метил-О/-изобутилметилфосфонате титриметрическим методом. Саратов : СВРХБЗ, 2005. 15 с.
16. *Франке З.* Химия отравляющих веществ : в 2 т. / пер. с нем. М. : Химия, 1973. Т. 1. 440 с.
17. Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК. Прослеживаемость в химических измерениях. Руководство по достижению сопоставимых результатов химического анализа : пер. с англ. СПб. : ВНИИМ им. Д. И. Менделеева, 2005. 52 с.