

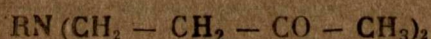
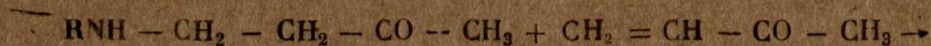
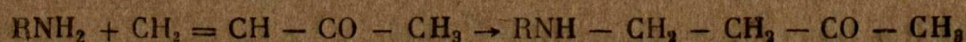
Xác định vi lượng amin bậc 1 và bậc 2 bằng thuốc thử metylvinylxeton nhờ phương pháp đo quang vùng tử ngoại

NGUYỄN ĐỨC HUỆ, NGUYỄN SĨ ĐẮC

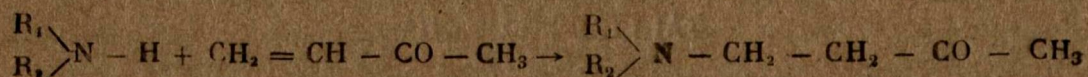
Việc xác định amin bằng thuốc thử metylvinylxeton (MVXT) nhờ phương pháp sunfit [1, 4], hoặc bằng phương pháp sắc kí khí [3] đòi hỏi một lượng lớn amin (30—50mg), và cần sử dụng nhiều loại hóa chất, thời gian kéo dài. Phương pháp xác định vi lượng amin bậc 1 và bậc 2 bằng thuốc thử MVXT nhờ đo quang vùng tử ngoại cho phép xác định một lượng amin từ 0,5 đến 1,5mg; sai số tương đối dưới $\pm 2\%$. Phương pháp chỉ cần dùng ít loại hóa chất, thời gian phân tích nhanh.

I. Nguyên tắc của phương pháp:

Dựa vào phản ứng của amin bậc 1 và bậc 2 với MVXT như sau:



hoặc



Cho một lượng cân amin cỡ 0,5 đến 1,5 mg tác dụng với lượng dư MVXT (khoảng gấp 3 lần theo mol). Sau phản ứng, xác định lượng dư thuốc thử bằng phương pháp đo quang ở vùng tử ngoại tại $\lambda = 305\text{nm}$. (Các amin và các sản phẩm có hấp thụ cực đại ở xa vùng này nên không gây ảnh hưởng) [2]

II. Phân thực nghiệm:

1. Máy đo và hóa chất.

— Máy đo quang đo được ở vùng tử ngoại (HITACHI/Model 101)

— MVXT tinh khiết phân tích.

— Các amin chuẩn là các hóa chất tinh khiết phân tích, chúng được tinh chế lại bằng cách làm khan với KOH rắn và cất lại, thu amin ở nhiệt độ sôi tương ứng

Hình 1

— Nước cất 2 lần.

2. Xây dựng đường chuẩn.

Pha các dung dịch MVXT trong nước cất 2 lần với nồng độ từ $0,25 \cdot 10^{-2}$ đến $3 \cdot 10^{-2}$ ptg/lit. Sau đó đo mật độ quang D các dung dịch này để xây dựng đường chuẩn (xem hình 1)

3. Tiến hành phân tích.

Các amin nguyên chất được pha thành dung dịch trong nước có nồng độ xác định trong khoảng 0,5 – 1mg/ml. MVXT được pha thành dung dịch chuẩn có nồng độ $4 \cdot 10^{-2}$ ptg/lit. Phản ứng có thể tiến hành ngay trong cuvet hoặc ống nghiệm nút nhám.

Tùy theo từng loại amin đã pha, lấy từ 0,5 đến 2ml dung dịch amin vào cuvet, thêm 0,75 đến 2ml dung dịch MVXT, thêm nước cho đủ 3ml. Song song với mẫu phân tích là mẫu trắng với lượng thuốc thử MVXT tương tự rồi thêm nước cho đủ 3ml (không có amin).

Cùng một lúc đo mật độ quang D của mẫu phân tích và mẫu trắng. Dựa vào đường chuẩn tính được lượng thuốc thử đã phản ứng và lượng amin (m, tính theo mg), theo các công thức:

— Đối với amin bậc 2 và bậc 1 (tính theo phản ứng với 1 H)

$$m = (C_1 - C_2) \cdot 3 \cdot M$$

— Đối với amin bậc 1 (tính theo phản ứng với 2H)

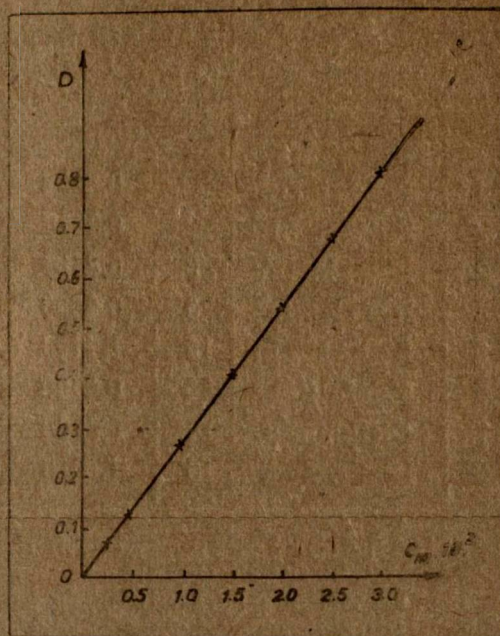
$$m = \frac{1}{2} (C_1 - C_2) \cdot 3 \cdot M$$

+ C_1 và C_2 là nồng độ thuốc thử ở mẫu trắng và mẫu phân tích sau khi đã phản ứng xong (ptg/lit).

+ M là phân tử lượng của amin.

+ 3 là thể tích dung dịch hỗn hợp (ml)

Kết quả áp dụng phân tích trên 8 amin được trình bày ở bảng 1.



Bảng 1 – Kết quả xác định vi lượng amin bậc 1 và bậc 2.

STT	Amin	Thời gian phản ứng (ph)	Lượng cân (mg)	Kết quả tìm được (x) (mg)	Số mẫu phân tích	Sai số trung bình	
						tuyệt đối (%)	tương đối (%)
1	Propylamin	20	0,3552	0,3542	14	- 0,0010	- 0,28
2	Butylamin	2	0,3888	0,3924	10	+ 0,0036	+ 0,93
3	Pentylamin	3	0,8100	0,8130	10	+ 0,0030	+ 0,37
4	Hexylamin	3	0,5600	0,5500	10	- 0,0100	- 1,80
5	Benzylamin	15	1,4160	1,4340	10	+ 0,0180	+ 1,27
6	Mocfolin	10	0,9680	0,9504	10	- 0,0176	- 1,80
7	Dietylamin	10	0,6960	0,6933	10	- 0,0027	- 0,39
8	Piperidin	10	1,0680	1,0760	11	+ 0,0080	+ 0,75

Sai số thống kê của một số amin được xử lý bằng máy tính trình bày ở bảng 2.

Bảng 2 – Kết quả xử lý thống kê

Nghiệm pháp t				
Amin	Độ tự do	Trung bình kết quả phân tích	Mẫu đưa phân tích	Giá trị t
piperidin	10	1,076	1,068	0,921
propylamin	13	0,354	0,355	- 0,427

$$0,1 < p \leq 0,375$$

III. Thảo luận.

MVXT là một monomevinyllic hoạt động tan tốt trong nước, dung dịch nước của MVXT có cực đại hấp thụ ở $\lambda = 305\text{nm}$. Mật độ quang của dung dịch MVXT ở bước sóng này phụ thuộc tuyến tính vào nồng độ trong khoảng từ $0,25 \cdot 10^{-2}$ đến $3 \cdot 10^{-2} \text{ptg/lit}$ (xem đường chuẩn – hình 1).

Khi lấy dư MVXT so với amin với tỉ lệ 3 : 1 theo mol thì amin, phản ứng gần như toàn lượng. Các amin bậc 2 xảy ra nhanh chóng. Đa số các amin bậc 1, phản ứng xảy ra với hidro thứ 1 thì nhanh, với hidro thứ 2 thì chậm và phân biệt rõ rệt, vì thế việc xác định định lượng theo phản ứng cộng hợp 1 lần. Với propylamin phản ứng xảy ra với hidro thứ 1 và thứ 2 không phân biệt rõ rệt vì thế việc xác định định lượng amin này theo phản ứng cộng hợp 2 lần. Cần lưu ý là các bước tiến hành phản ứng ở nhiệt độ phòng ($25-30^\circ$), nếu điều kiện phản ứng khác thì thời gian phản ứng có thể khác.

IV. Kết luận

— Đã xây dựng được phương pháp xác định vi lượng amin bậc 1 và bậc 2 bằng thuốc thử MVXT nhờ phương pháp đo quang vùng tử ngoại, với tỉ lệ thuốc thử so với amin là 3 : 1 (theo mol).

— Đã áp dụng phương pháp để xác định định lượng 8 amin (5 amin bậc 1 và 3a amin bậc 2). Giới hạn của mẫu phân tích vào khoảng 0.5 đến 1.5mg amin. Sai số tương đối dưới $\pm 2\%$. Phương pháp chỉ đòi hỏi ít loại hóa chất, thời gian phân tích nhanh chóng.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Đức Huệ, Nguyễn Đức Thiệu.
Tập san hóa học, Hà Nội, IX, N° 2, 25 (1971)
2. Nguyễn Sĩ Đắc, Nguyễn Đức Huệ
Tập chí khoa học Trường đại học Tổng hợp Hà Nội, số 2—1988, tr. 37.
3. Liễu Đình Đồng.
Luận án phó tiến sĩ hóa học. Đại học Tổng hợp Hà nội 1984
4. КОСТ. А.У. Общии практикум по орг — химии М. 1965 220—224 504

NGUYEN SI ĐAC, NGUYEN DUC HUE

MICRO — QUANTITATIVE DETERMINATION OF AMINES

The method of micro—quantitative determination of primary and secondary amines are based on the reaction of amines with methylvinylketone in the ratio of 3:1 (by mol). The quantity of methylvinylketone is measured by UV spectrum at $\lambda = 305\text{nm}$. Eight amines has been also quantified by this method. The relative error of the method is lower than $\pm 2\%$. The limit of the measurement is from 0.5 to 1.5 mg for each amine.

Địa chỉ tác giả: Bộ môn Hóa, Đại học Y khoa, Hà Nội (N.S.D)
Khoa Hóa, Đại học Tổng hợp Hà Nội (N.D.H.)

(Tiếp theo trang 38)

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Heterocyclic compounds, Edited by R.C. Elderfield,
Vol. 5, p. 45, (1957)
2. Нгуен Хьу Динь. Дисс. канд. хим. наук, Тбилиси. 1982.

NGUYEN DINH THANH, ĐANG NHU TAI, S.A. XAMXONIA

SYNTHESIS OF THE SOME DIPYRAZOLES CONTAINING NAPHTALENE DIPHENYLMETHANE AND DIPHENYLOXIDE NUCTEI

Three dipyrazoles have been synthesized by the reaction of 1,5—dihydrazinonaphthalene, 4,4'—dihydrazinodiphenylmethane, 4,4'—dihydrazinodiphenyloxide with acetylacetone. The IR-, UV-, NMR-H¹ and mass-spectra of these dipyrazoles have been studied.

Địa chỉ tác giả:
Khoa Hóa, Đại học Tổng hợp Hà Nội (N.D.T., Đ.N.T.),
Khoa Hóa, ĐHTHQ, Tbilisi (S.A.X.).