

УДК 543:615

DOI DOI <https://doi.org/10.32782/2663-5941/2026.2.2/18>**Косогін О.В.**<https://orcid.org/0000-0001-8379-9580>

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Кушмирук А.І.<https://orcid.org/0000-0002-8167-6277>

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Лінючева О.В.<https://orcid.org/0000-0003-4181-5946>

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

ЕЛЕКТРОТИТРАЦІЙНИЙ СПОСІБ ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ СПОЛУК ГІДРАЗИНУ

Широке використання гідрозину в хімічній промисловості для синтезу різноманітних органічних сполук, застосування його як протикорозійного агента на електростанціях, поширення як компонента авіаційного та ракетного палива створює небезпечну можливість для його потрапляння в навколишнє середовище. Гідрозин відноситься до високо токсичних канцерогенних сполук, тому усі місця його використання чи отримання мають бути обладнані засобами моніторингу. Визначення вмісту гідрозину можливе із використання різних методів, однак для безперервного застосування в польових умовах метод має бути простим, надійним, достатньо дешевим та не вимагати високої кваліфікації обслуговуючого персоналу. Таким вимогам цілком задовольняють електрохімічні методи, зокрема, кулонометричний електротитраційний метод, де в аналізованій пробі проводиться контрольований синтез титранту, який кількісно взаємодіє із визначуваною сполукою, а вміст визначуваної речовини встановлюють по кількості електрики, витраченої на синтез титранту. Відомі системи використовують виключно платинові електроди, що робить їх дуже дорогими, а самі електроди з часом деградують внаслідок отруєння домішками.

Проведено порівняння платини та титану, активованого платиною або діоксидом рутенію, з метою встановлення можливості використання їх як електродів сенсорної та генераційної систем електротитраційної установки для визначення гідрозину. Показано, що діоксидно-рутенієвий електрод на титановій основі характеризується меншою перенапругою в реакції утворення бромиду як титранту, порівняно із платиновими матеріалами, та більшою високою хімічною стійкістю за умов синтезу галогену. Встановлено, що в діапазоні потенціалів утворення титранту на діоксидно-рутенієвих електродах на титановій основі не відбувається електрохімічне перетворення сполук гідрозину, що дозволить забезпечити однозначне трактування результатів визначення кількості гідрозину лише по кількості електроенергії, витраченої на синтез титранту (бромиду).

Експериментально показано, що можливе електротитраційне визначення сполук гідрозину із використанням діоксидно-рутенієвих електродів на титановій основі як елемента генеруючої системи для синтезу титранту (бромиду) та елементів сенсорної системи, яка дозволяє встановити момент кінця титрування по виникненню струму відновлення бромиду після повного окиснення гідрозину.

Ключові слова: гідрозин; бром; електротитраційний метод; платинований титан; діоксид рутенію.



Постановка проблеми. Серед небезпечних хімічних сполук, які здатні потрапляти у природні середовища, особливу увагу привертає гідразин – речовина, що широко використовується в різних галузях промисловості. Його застосовують як засіб запобігання корозії в системах охолодження електростанцій, у промисловості для синтезу різноманітних речовин та на виробничих об'єктах [1]. Водночас гідразин характеризується високою токсичністю (гранично допустима концентрація в повітрі робочої зони складає $0,1 \text{ мг/м}^3$), а його наявність навіть у малих кількостях може становити загрозу для здоров'я людини. Потраплення гідразину в навколишнє середовище можливе як унаслідок промислових викидів, так і під час проведення хімічних технологічних процесів, що зумовлює необхідність постійного контролю його вмісту в повітрі та воді. Однак наявні методи та вимірювальні прилади часто не забезпечують достатньої точності, що ускладнює достовірну оцінку концентрації цієї речовини. У зв'язку з цим актуальним є створення більш точних і надійних способів визначення гідразину.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Кількісне визначення гідразину можливе з використанням різних методів. Спектрофотометричний аналіз вирізняється простотою реалізації, доступністю та порівняно низькою вартістю обладнання. Метод ґрунтується на взаємодії гідразину зі спеціальними реагентами з утворенням забарвлених комплексів, оптична густина яких прямо залежить від вмісту аналіту в пробі [2]. До основних переваг спектрофотометрії належать висока чутливість, легкість виконання та можливість швидкого аналізу значної кількості зразків. Водночас метод може зазнавати впливу сторонніх компонентів розчину, а також потребує суворого контролю умов проведення реакції.

Для аналізу гідразину у складних об'єктах широко використовують високоефективну рідинну та газову хроматографію, які забезпечують ефективно розділення компонентів суміші на хроматографічній колонці з подальшим детектуванням гідразину за допомогою мас-спектрометричних, флуориметричних або електрохімічних детекторів [3]. Основними перевагами хроматографії є висока точність, відтворюваність та можливість автоматизації аналітичного процесу. Разом з тим, суттєвими недоліками залишаються висока вартість апаратури, складність пробопідготовки та потреба у висококваліфікованому персоналі.

Флуориметричні методи базуються на утворенні флуоресцентних сполук у результаті вза-

ємодії гідразину зі спеціальними реагентами (наприклад, кумарин, ціані, родамін, флуоресцеїн), при цьому інтенсивність випромінювання пропорційна концентрації аналіту. Основними перевагами флуориметрії є надзвичайно висока чутливість і низький рівень фонового сигналу, що дозволяє проводити аналіз за дуже малих концентрацій. Водночас метод потребує дорогого обладнання, спеціальних реагентів і є чутливим до змін умов навколишнього середовища [4].

Значну увагу останнім часом приділяють електрохімічним методам аналізу, таким як амперометрії, потенціометрії та імпедансометрії. Визначення гідразину у цих методах базується на реєстрації змін електрохімічних параметрів під час його електродного окиснення або відновлення. Електрохімічні сенсори виготовляють на основі різних матеріалів – золота [5], паладію [6], різних вуглецевих матеріалів [7, 8], і вони характеризуються високою електрокаталітичною активністю щодо гідразину, що забезпечує ефективність його детектування. До переваг електрохімічних підходів належать висока чутливість, швидкість аналізу та можливість здійснення безперервного або польового моніторингу. Недоліками є вплив домішок, необхідність регулярного калібрування та обмежений термін стабільної роботи сенсорів, що пов'язано як з поступовою деградацією електродного матеріалу, так і зі складністю забезпечення стабільних умов роботи сенсора за тривалою експлуатації, оскільки окиснення гідразину призводить до значного підкислення розчину електроліту



Одним з електрохімічних методів є також кулонометричне титрування, в якому гідразин взаємодіє з титрантом, що генерується безпосередньо в електрохімічній комірці шляхом пропускання електричного струму. Момент завершення реакції взаємодії гідразину з титрантом при цьому фіксується потенціо- або амперометричним методом [9]. Такий підхід усуває проблеми, пов'язані з приготуванням і зберіганням титрантів, та забезпечує виняткову точність і відтворюваність результатів. З літератури відомі розроблені методи, де такими титрантами виступають галогени (Cl_2 , Br_2 , I_2), іони Fe^{3+} або Ce^{4+} [10], а фіксація появи в розчині вільного титранту проводиться потенціостатичним методом з використанням платинових електродів. Генерування титранту також проводиться на платинових електродах [11], що робить метод достатньо дорогим у виконанні.

Таким чином, широке застосування гідразину та його висока токсичність потребують реалізації ефективної системи моніторингу, що можна забезпечити з використанням електрохімічних методів аналізу, таких як кулонометричне титрування. Проте з метою здешевлення методу доцільним є проведення пошуку більш дешевих електродних матеріалів, придатних до селективного генерування титранту за наявності в розчині сполук гідразину.

Постановка завдання. Метою даної роботи є дослідження електрохімічних властивостей електродних матеріалів придатних для використання в кулонометричному електротитраційному методі визначення гідразину.

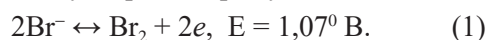
Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі задачі:

- дослідити електрохімічні характеристики різних матеріалів, стійких в робочому розчині;
- встановити можливість використання запропонованих матеріалів для використання за одночасної наявності в розчині сполук гідразину та титранту;
- визначити можливість використання запропонованих матеріалів для застосування їх в електротитраційній системі для визначення гідразину.

Виклад основного матеріалу. Дослідження електрохімічної поведінки електродних матеріалів проводили з використанням класичної триелектродної схеми з лінійною розгорткою потенціалу 1 мВ/с. Робочий електрод масою 0,1 г виготовляли пресуванням порошкоподібного титану марки ПТЕМ (питома поверхня 0,1 м²/г), на який термічним розкладанням солей наносили каталітично активні покриття RuO₂ (вміст 50 мг/г Ti) або платину (вміст 20 мг/г Ti). Ефективна площа такого пористого електрода складала 100 см². Крім таких RuO₂/Ti та Pt/Ti електродів для порівняння досліджували також поведінку чистої платини, використовуючи дрітчастий електрод площею 6 мм². Допоміжний електрод був виготовлений з платинової фольги площею 8 см². В роботі використовували ртутно-сульфатний електрод порівняння, а усі значення потенціалів потім переводили в стандартну водневу шкалу. Дослідження проводили в розчині сульфатної кислоти з концентрацією 0,1 моль/дм³ H₂SO₄. В роботі використовували потенціостат PGStat500n з підключенням його до персонального комп'ютера.

В першій серії дослідів необхідно було встановити придатність досліджуваних електродів для використання як анодного матеріалу для генерації титранту, тобто Br₂, для чого досліджували результати анодної поляризації 0,1 моль/дм³ H₂SO₄ + 10 г/дм³ KBr.

На поверхні платини в даному розчині (рис. 1, а) встановлюється беструмний потенціал приблизно +0,6 В, що відповідає перебігу спряжений процесів іонізації розчиненого кисню та формуванню дофазових оксидів на поверхні платини [12]. Анодна поляризація призводить до появи хвилі анодного струму, що пов'язано з досягненням потенціалів утворення бромиду



За подальшої поляризації анодні струми зростають, що може свідчити про досягнення потенціалів виділення кисню



та утворенням інших окиснених форм бромиду

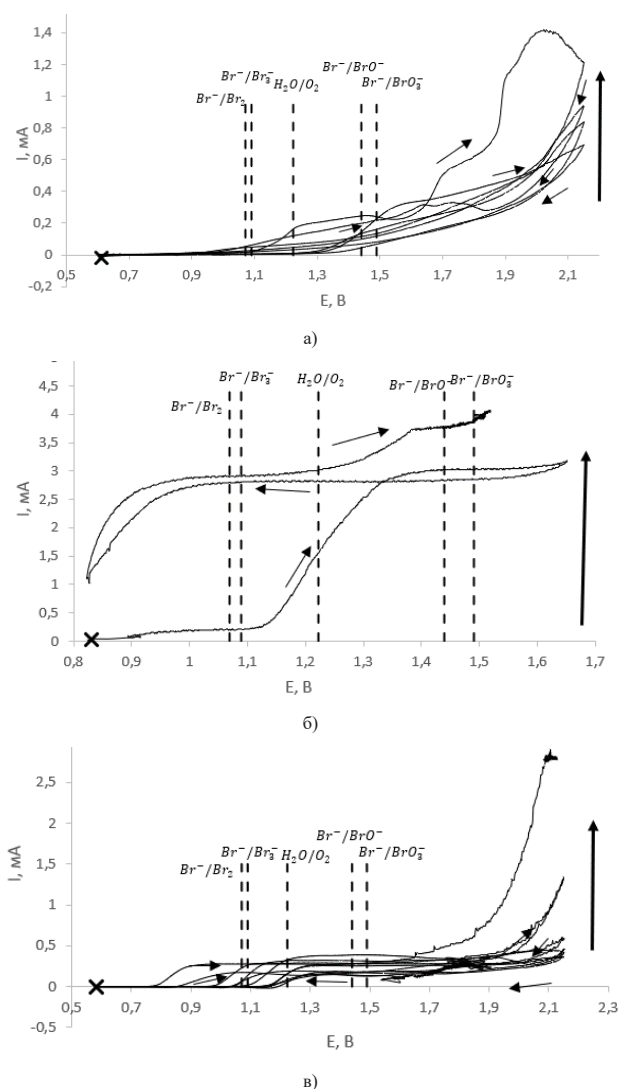
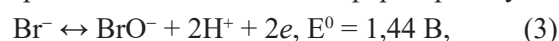
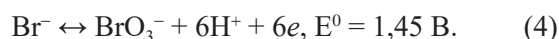


Рис. 1. Анодні циклічні вольтамперні криві в розчині 0,1 моль/дм³ H₂SO₄ + 10 г/дм³ KBr на електродах: а) платина; б) Pt/Ti; в) RuO₂/Ti. Зсув кривих при циклуванні показано стрілками



За багаторазового циклування помітним є зсув потенціалів появи струму в більш негативний бік та зростанням самих струмів, що може свідчити про накопичення в розчині продуктів окиснення броміду за реакціями (1), (3), (4).

Поведінка титанового електрода, активованого платиною, на першому циклі поляризації схожа на поведінка платинових електродів (рис. 1, б) – за потенціалів позитивніше 1,1 В спостерігаються струми, пов'язані із перебігом реакції (1), та подальше зростання струмів за потенціалів позитивніше 1,5 В, однак на зворотному ході поляризаційної кривої спостерігаються значні струми, що може бути пов'язано із затримкою в порах електрода продуктів окиснення бромід-іонів. На другому циклі поляризаційної кривої значні струми спостерігаються за значно негативніших потенціалів – близько +0,8 В – і зростають із зсувом потенціалу в позитивний бік. Також варто відзначити, що Pt/Ti-електроди характеризувались низькою відтворюваністю і в деяких випадках не вдавалось отримати більше, ніж 2-3 цикли поляризації. Це може бути пов'язано із значним агресивним впливом окиснених форм бромиду на вискодисперсну платину та її руйнуванням в глибині пор [13].

На RuO₂/Ti-електродах струми утворення бромиду спостерігались за менш позитивних потенціалів (рис. 1, в), а виділення кисню – за значно позитивніших потенціалів порівняно із платиною та Pt/Ti-електродом, що пов'язано із більшою селективністю оксидів рутенію до реакції окиснення галогенід-іонів, ніж утворення кисню [14].

Отримані результати свідчать, що як анодний матеріал для окиснення бромід-іонів як можливого титранту сполук гідрозину більш привабливими є RuO₂/Ti-електроди, які характеризуються вищою селективністю до цільової реакції та мають меншу вартість порівняно із платиновими матеріалами.

В другій серії дослідів досліджували поведінку електродних матеріалів в фоновому розчині 0,1 моль/дм³ сульфатної кислоти за наявності сполук гідрозину, який вводили в розчин у вигляді розчину гідрозин-хлориду для досягнення його концентрації 5·10⁻⁵ моль/дм³. На усіх досліджених електродних матеріалах в даному розчині встановлювався беструмний потенціал +0,65 В...+0,8 В, пов'язаний з іонізацією розчиненого кисню та формуванням поверхневих оксидних форм. Анодна поляризація платинових та RuO₂/Ti-електродів призводила до появи лише незначних струмів до потенціалів +1,4 В (рис. 2, а, в), і лише за більш

позитивних значень потенціалів спостерігалось зростання струму, пов'язаного із початком виділення кисню. На зворотному ході поляризаційні криві були майже дзеркальні до прямого ходу, що свідчить про високу стабільність даних матеріалів та відсутність електрохімічних перетворень сполук гідрозину на поверхні електродів.

На Pt/Ti-електроді встановлювалось менш позитивне значення беструмного потенціалу (рис. 2, б), а поляризація призводила до появи дуже малих струмів, при цьому самі криві були несиметричними для прямого та зворотного ходу поляризації, що свідчить про можливість перебігу необоротних процесів, можливо пов'язаних із дефектністю шару платини на поверхні титану та повільними процесами корозії титанової основи.

Відповідно до отриманих результатів, найбільш доцільним як електродного матеріалу системи детектування бромиду як титранту за одночасної наявності в системі сполук гідрозину є використання RuO₂/Ti-електродів, які характеризуються високою селективністю, стабільністю в кислотному середовищі та є більш дешевими у порівнянні з платиновими матеріалами. Таким чином, RuO₂/Ti може бути використаний і як анодний матеріал системи генерування бромиду, та і як електродний матеріал для системи детектування бромиду, тому що поляризація RuO₂/Ti-електрода на 0,3 В позитивніше від рівноважного потенціалу дозволяє зафіксувати струми окиснення бромиду, а за його відсутності (коли в системі наявний гідрозин) – не призводить до перебігу помітних струмів.

Установка для електротитраційного визначення (рис. 3) сполук гідрозину містить в своєму складі ємність 1, в яку заливають робочий розчин 5 (розчин 0,1 моль/дм³ H₂SO₄ + 10 г/дм³ KBr). Через верхні тубуси в ємність 1 введено трубку 2 для подачі розчину гідрозину, електроди сенсорної та генераційної систем. Система генерації являє собою анод 10, виготовлений з титанової дротинки, активованої оксидом рутенію, та нікелевий катод 11, під'єднані до джерела постійного струму 12. Катод 11 розміщено всередині скляної трубки 8, в нижній частині якої розташовано дрібнопориста скляна перегородка 9, яка ускладнює потрапляння компонентів розчину 5 всередину трубки 8, і за рахунок якої рівень розчину в трубці 8 підтримується вище, ніж в ємності 1. Сенсорна система складається із робочого електрода 14 та допоміжного електрода 13, які під'єднані до зовнішнього потенціостатуючого пристрою 15 за двохелектродною схемою.

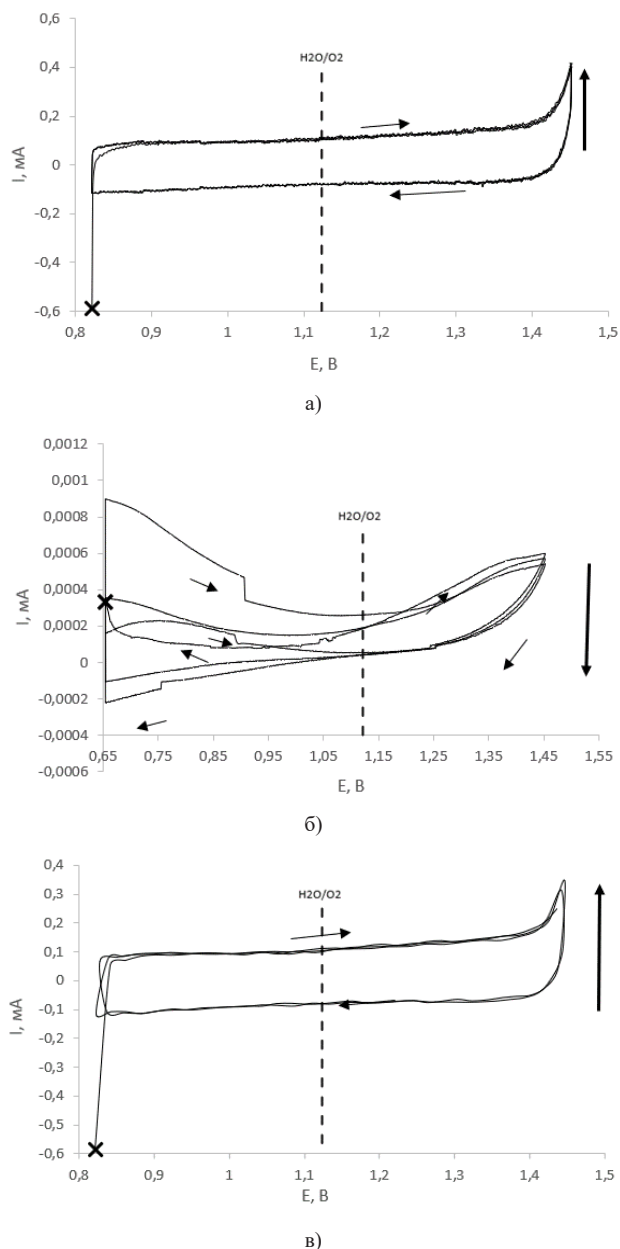


Рис. 2. Анодні циклічні вольтамперні криві в розчині $0,1 \text{ моль/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 + 5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3 \text{ N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HCl}$ на електродах: а) платина; б) Pt/Ti; в) RuO_2/Ti

Введення в систему розчину гідразину проводять через трубку 3, оснащену запірним краном 4. Комірка обладнана клапаном 16 для відведення в навколишнє середовище газоподібних продуктів електродних реакцій (водень). Перемішування розчину 5 для підвищення швидкості взаємодії сполук гідразину з титрантом (бромом) здійснюється якорем 6 магнітної мішалки 7.

Дослідження із встановлення можливості використання електротитраційної установки для визначення кількості (маси) введеного гідразину проводили за наступною процедурою.

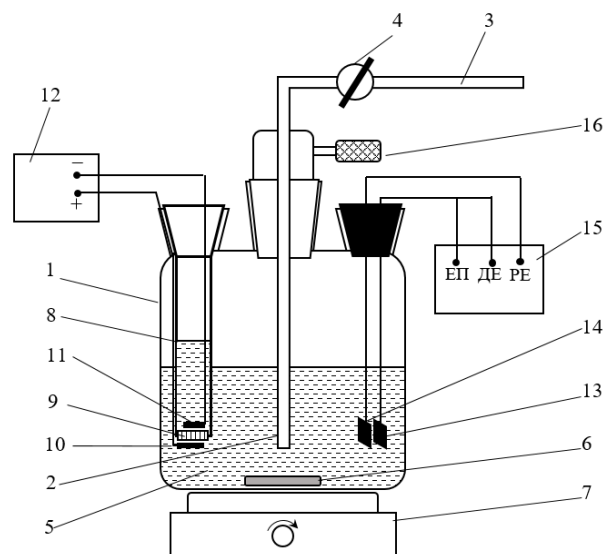
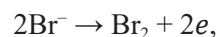


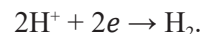
Рис. 3. Схема електротитраційної комірки для визначення сполук гідразину

- 1 – ємність; 2 – трубка введення гідразину в розчин; 3 – трубка подачі розчину гідразину; 4 – запірний кран; 5 – робочий розчин; 6 – магнітний якор; 7 – магнітна мішалка; 8 – скляна трубка – корпус генераційної системи; 9 – скляна пориста перегородка; 10 – анод генераційної системи; 11 – катод генераційної системи; 12 – джерело постійного струму; 13 – робочий електрод сенсорної системи; 14 – допоміжний електрод сенсорної системи; 15 – потенціостат; 16 – клапан

Через електроди генераційної системи джерелом постійного струму 12 пропускають струм величиною $I = 1,5 \text{ мА}$, під дією якого на аноді 10 відбувається процес генерування бром

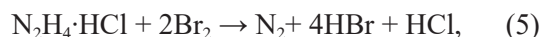


а на катоді 11 – виділення водню



Між електродами 13 і 14 сенсорної системи (обидва виготовлені з RuO_2/Ti) потенціостатом PGStat500n підтримують напругу 300 мВ і реєструють струм, що перебігає між електродами. В тому випадку, якщо в розчині залишається генерований на аноді 10 бром, це призводить до появи на робочому електроді 14 струму його відновлення.

В тому випадку, якщо в розчин потрапляють сполуки гідразину, то вони одразу вступають в хімічну реакцію з бромом:



і якщо кількість введеного в розчин гідразину більше, ніж відповідає стехіометричній реакції взаємодії (5), то це призводить до зникнення

струму відновлення бром у між електродами сенсорної системи. Після того, як буде згенеровано кількість бром у, що еквівалентна кількості абсорбованого гідрозину, в розчині 5 з'являється вільний бром Br_2 , що призводить до появи струму його окиснення на електроді 14 сенсорної системи. Фіксують час τ , впродовж якого через генеративну систему пропускали струм, і за кількістю витраченої електрики розраховують масу утвореного бром у, а відповідно – кількість введеного в систему гідрозину.

Проведений експеримент повторили кілька разів для встановлення його відтворюваності (рис. 4).

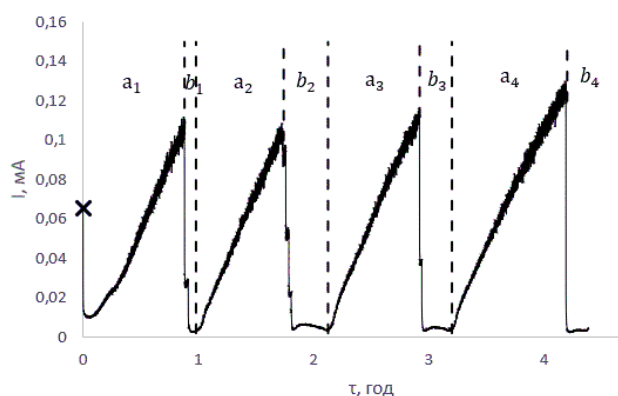


Рис. 4. Крива зміни струму на сенсорній системі електротитраційної установки. Ділянки (а) – фіксація струму, пов'язаного із відновленням сполук електрогенерованого бром у; ділянки (b) – зникнення струму в результаті введення в систему гідрозину

За результатами експерименту розраховано такі величини:

– маса бром у, генерована в період a_i , (до введення в розчин сполук гідрозину), г:

$$m_a = k \cdot I \cdot \tau_a = \frac{M}{z \cdot F} \cdot I \cdot \tau_a,$$

де k – електрохімічний еквівалент бром у, г/(А·год); M – молярна маса бром у, 160 г/моль; z – кількість електронів в реакції електрогенерування бром у; F – стала Фарадея, 26,8 А·год/моль; τ_a – тривалість періоду a_i , год;

– маса бром у, генерована в період b_i тривалістю τ_b (після введення в розчин певної кількості спо-

лук гідрозину m_{np} , г, до моменту появи в системі вільного бром у), г:

$$m_b = k \cdot I \cdot \tau_b.$$

– маса гідрозину, яка відповідає кількості генерованого бром у, за реакцією (5)

$$m_r = (m_a + m_b) \cdot \frac{M_r}{2M(Br_2)},$$

де M_r – молярна маса сполуки гідрозину, 68,5 г/моль; $M(Br_2)$ – молярна маса бром у, 160 г/моль.

За експериментальними даними (табл. 1) розраховано значення виходу за струмом процесу визначення гідрозину, %

$$Bc = \frac{m_{np}}{m_r} \cdot 100.$$

Отримані дані продемонстрували високу ефективність визначення сполук гідрозину електротитраційним методом. Враховуючи, що взаємодія бром у з гідрозином відбувається повністю, то розраховане значення виходу за струмом відносяться до процесу електрогенеративності бром у, що потребує подальшого вдосконалення даного методу в частині встановлення оптимальних умов проведення електролізу (густина струму, конструкція генеруючого електрода) та оптимізації будови комірки для забезпечення рівномірного перемішування, що планується реалізувати в подальших дослідженнях.

Дослідження виконані в рамках конкурсу НФДУ «Наука для зміцнення обороноздатності України», тема «Інноваційні методики та засоби швидкого визначення забруднюючих речовин на основі сполук гідрозину, що потрапляють в навколишнє середовище внаслідок воєнних дій та аварійного розливу ракетних/авіаційних палив», №2023.04/0069 (номер державної реєстрації 0124U004754).

Висновки

1. Встановлено, що селективне електрогенерування бром у можливе з використанням електродів, виконаних із титану, активованого діоксидом рутенію, на якому цільовий процес перебігає зі значно меншою перенапругою, ніж на платинових матеріалах.

Таблиця 1

Результати експерименту з електротитраційного визначення сполук гідрозину

№ досліді	Маса генерованого бром у m_a , г	Маса введеного в систему гідрозину m_{np} , г	Маса генерованого бром у m_b , г	Розрахункова маса гідрозину m_r , г	Вихід за струмом, %
1	0,0035	0,000754	0,00052	0,00086	87,5
2	0,00358	0,000754	0,00164	0,00112	67,5
3	0,00406	0,000891	0,00134	0,00115	77,1
4	0,00406	0,000891	0,00164	0,00122	73,0

2. Встановлено, що на діоксидно-рутенієвих електродах на титановій основі не відбувається окиснення гідразину до потенціалів +1,4 В, що дозволяє їх використовувати для електрогенерування бромиду за наявності в розчині сполук гідразину.

3. Показано можливість створення електротитраційної установки для визначення вмісту сполук гідразину, в якій анод генераційної системи та обидва електроди сенсорної системи виконані із титану, активованого діоксидом рутенію.

Список літератури:

- Schirmann J., Bourdauducq P. Hydrazine. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley Online Library. 2001. https://doi.org/10.1002/14356007.a13_177
- George M. Spectrophotometric determination of hydrazine. *Talanta*. 2008. Vol. 75. № 1. P. 27–31. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2007.09.002>
- Takemine S., Motegi M., Takayanagi M., Usui S., Kuroda, I. Determination of hydrazine in air by liquid chromatography/tandem mass spectrometry combined with precolumn derivatization. *Talanta*. 2023. Vol. 258. Article № 124411. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2023.124411>
- Zhang X.-Y., Yang Y.-S., Wang W., Jiao Q.-C., Zhu H.-L. Fluorescent sensors for the detection of hydrazine in environmental and biological systems: Recent Advances and Future Prospects. *Coordination Chemistry Reviews*. 2020. Vol. 417. Article № 213367. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213367>
- Tang Y.-Y., Kao C.-L., Chen P.-Y. Electrochemical detection of hydrazine using a highly sensitive nanoporous gold electrode. *Analytica Chimica Acta*. 2012. Vol. 711. P. 32–39. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.11.002>
- Zhang H., Huang J., Hou H., You, T. Electrochemical detection of hydrazine based on Electrospun Palladium nanoparticle/carbon nanofibers. *Electroanalysis*. 2009. Vol. 21. № 16. P. 1869–1874. <https://doi.org/10.1002/elan.200904630>
- Lauko L., Hudec R., Lenghartova K., Manova A., Cacho F., Beinrohr E. Simple electrochemical determination of hydrazine in water. *Polish Journal of Environmental Studies*. 2015. Vol. 24. P. 1659–1666. <https://doi.org/10.15244/pjoes/40935>
- Mohammed H. Y., Farea M. A., Ingle N. N., Sayyad P. W., Al-Gahouari T., Mahadik M. M., Bodkhe G. A., Shirsat S. M., Shirsat M. D. Review—electrochemical hydrazine sensors based on graphene supported metal/metal oxide nanomaterials. *Journal of The Electrochemical Society*. 2021. Vol. 168. № 10. Article № 106509. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac2ddc>
- Gilbert E. C. The electrometric titration of hydrazine and its salts. *Journal of the American Chemical Society*. 1924. Vol. 46. №12. P. 2648–2655. <https://doi.org/10.1021/ja01677a006>
- Sahoo P., Malathi N., Ananthanarayanan R., Praveen K., Murali N. A novel approach for high precision rapid potentiometric titrations: Application to Hydrazine Assay. *Review of Scientific Instruments*. 2011. Vol. 82. №11. Article № 114102 <https://doi.org/10.1063/1.3660807>
- He Z. K., Fuhrmann, B., Spohn U. Coulometric microflow titrations with chemiluminescent and amperometric equivalence point detection. *Analytica Chimica Acta*. 2000. Vol. 409. №1–2. P. 83–91. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(99\)00890-9](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(99)00890-9)
- Kushmyruk A. I., Kosohin O. V., Linyucheva O. V., Reveko V. A., Miroshnychenko Yu. S. Electrochemical behavior of porous titanium electrodes in phosphoric acid. *Materials Science*. 2015. Vol. 51. №3. P. 429–435. <https://doi.org/10.1007/s11003-015-9859-z>
- Nurdillayeva R. N., Bayeshov A. B., Khabibullayeva Sh. H. Study of on the electrochemical behavior of titanium in acidic bromide solution by recording the potentiodynamic polarization curves. *Series chemistry and technology*. 2019. Vol. 5. №437. P. 46–53. <https://doi.org/10.32014/2019.2518-1491.52>
- Deng Z., Xu S., Liu C., Zhang X., Li M., Zhao Z. Stability of dimensionally stable anode for chlorine evolution reaction. *Nano Research*. 2023. Vol. 17. №3. P. 949–959. <https://doi.org/10.1007/s12274-023-5965-7>

Kosohin O.V., Kushmyruk A.I., Linyucheva O. V. ELECTROTITRATION METHOD FOR DETERMINING THE CONTENT OF HYDRAZINE COMPOUNDS

The widespread use of hydrazine in the chemical industry for the synthesis of various organic compounds, its use as an anti-corrosion agent at power plants, and its distribution as a component of aviation and rocket fuel create a dangerous possibility for its release into the environment. Hydrazine is a highly toxic carcinogenic compound, therefore all places of its use or receipt must be equipped with monitoring devices. The determination of hydrazine content is possible using various methods, however, for continuous use in field conditions, the method must be simple, reliable, sufficiently cheap and not require high qualifications of service personnel. These requirements are fully met by electrochemical methods, in particular, the coulometric electrotitration method, where the controlled synthesis of a titrant is carried out in the analyzed sample, which quantitatively interacts with the determined compound, and the content of the determined substance is

determined by the amount of electricity spent on the synthesis of the titrant. Known systems use exclusively platinum electrodes, which makes them very expensive, and the electrodes themselves degrade over time due to poisoning by impurities. A comparison of platinum and titanium activated by platinum or ruthenium dioxide was carried out in order to establish the possibility of using them as electrodes of the sensor and generation systems of an electrotitration unit for the determination of hydrazine. It was shown that the ruthenium dioxide electrode on a titanium basis is characterized by a lower overvoltage in the reaction of bromine formation as a titrant, compared to platinum materials, and higher chemical stability under the conditions of halogen synthesis. It was established that in the range of titrant formation potentials on ruthenium dioxide electrodes on a titanium base, no electrochemical transformation of hydrazine compounds occurs, which will allow for an unambiguous interpretation of the results of determining the amount of hydrazine only by the amount of electricity spent on the synthesis of the titrant (bromine).

It has been experimentally shown that electrotitration determination of hydrazine compounds is possible using ruthenium dioxide electrodes on a titanium base as an element of the generating system for the synthesis of the titrant (bromine) and elements of the sensor system, which allows determining the moment of the end of the titration by the occurrence of a bromine reduction current after complete oxidation of hydrazine.

Keywords: *hydrazine; bromine; electrotitration method; platinized titanium; ruthenium dioxide.*

Дата першого надходження статті до видання: 06.03.2026

Дата прийняття статті до друку після рецензування: 02.04.2026

Дата публікації (оприлюднення) статті 11.05.2026