

Результаты определения общего железа в воде ($n = 0.5$, $P = 0.95$)

Вода	Введено	Найдено	S_r
	мкг/мл		
Днепровская	—	0.48 ± 0.08	0.08
	0.20	0.69 ± 0.04	
Питьевая	—	0.13 ± 0.03	0.06
	0.10	0.23 ± 0.09	
Артезианская	—	0.03 ± 0.07	0.07
	0.10	0.13 ± 0.05	

проверена методом добавок. Чувствительность предлагаемой методики определения железа в воде на порядок выше, по сравнению с известной методикой с 1,10-фенантролином [11, 12] при той же достаточно высокой селективности.

Таким образом показано, что сорбент ТБТС можно использовать для концентрирования железа (III), цинка (II) и кадмия (II) при определении их в воде.

РЕЗЮМЕ. Визначено умови кількісного вилучення Fe (III), Zn (II) і Cd (II) на силікагелі з прищепленими N-пропіл-N'[1-(2-

тіобензтіазол)-2,2',2"-трихлоретил]сечовинними групами (ТБТС). Встановлено, що сорбент ТБТС може бути використаний для концентрування цих металів при визначенні їх у воді.

SUMMARY. Conditions were determined for quantitative recovery of Fe (III), Zn (II) and Cd (II) with silicagel sorbent containing N-propyl-N'[1-(2-thiobenzothiazole)-2,2',2"-trichloroethyl]urea groups (TBTS). It was determined that sorbent TBTS can be used for concentrating these metals at analysing them in water.

1. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии / Под ред. Г. В. Лисичкина. -М.: Химия, 1986.
2. Дьяченко Н. А., Трофимчук А. К., Вовк М. В., Сухан В. В. // Укр. хим. журн. -1992. -58, № 11. -С. 962—965.
3. Дьяченко Н. А., Трофимчук А. К., Сухан В. В. // Журн. аналит. химии. -1995. -50, № 8. -С. 842—844.
4. Умланд Ф., Янсон А., Тириг Д., Вюнш Г. Комплексные соединения в аналитической химии. -М.: Мир, 1975.
5. Иванов В. М. Гетероциклические азотсодержащие азосоединения. -М.: Наука, 1982.
6. Turker A., Tunceli A. // Fresenius J. Anal. Chem. -1993. -345, № 12. -P. 755—758.
7. Yoshida T., Yamasaki K., Sawada S. // Bull. Chem. Soc. Jap. -1979. -52, № 10. -P. 2908—2912.
8. Raper E. S. // Coord. Chem. Rev. -1985. -61. -P. 115—184.
9. Фиштик И. Ф., Ватаман И. И. Термодинамика гидролиза ионов металлов. -Кишинев: Штиинца, 1988.
10. Smith R. M., Martell A. E. Critical Stability Constants. -New York; London: Plenum Press, 1975. -Vol. 2.
11. Вода питьевая. Методы определения содержания общего железа. ГОСТ 4011-72.
12. Фошин Г. С. Воды. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. Энциклопедический справочник. -М.: Протектор, 1995.

Киевский университет им. Тараса Шевченко

Поступила 20.10.98

УДК 543:42.062+546.171.5

Ю. В. Савельев, В. А. Храновский, В. К. Харитоновна, В. Я. Веселов, А. П. Греков

АНАЛИЗ СИНТЕТИЧЕСКОГО N,N-ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ*

С помощью ИК-, ЯМР-, УФ-спектроскопии, газовой хроматографии и потенциометрического титрования в неводной среде проведено количественное определение основного вещества образцов синтетического N,N-диметилгидразина (ДМГ), а также идентификация и определение доминирующих примесей — формилгидразона N,N-диметилгидразина, N,N-диметиламина.

Гидразин и его алкилпроизводные широко применяются в синтетической химии при создании материалов различного назначения (полимеров, лекарственных препаратов и др.) [1, 2]. Разработан ряд методов анализа смесей гидразина и алкилгидразинов, основанных на кислотно-основном оттитровывании указанных веществ [3]. Предложены и спектрофотометрические методы установления их состава [3]. Сюда необходимо добавить также чисто физические инструментальные методы обнаружения гидразина

и его алкилпроизводных (ИК-, КР-, ЯМР- и фотоэлектронную спектроскопию) [4]. Однако каждый из этих методов может быть применен для анализа смесей гидразинов, качественный состав которых известен или требует подтверждения.

Цель настоящей работы — выбор методов анализа смесей гидразина и его производных, используемых в промышленности при получении полимеров, в том числе идентификации и определения примесей [5]. Изучена также чистота исход-

* Работа финансирована УНТЦ.

ного продукта в связи с требованиями технологии при его длительном хранении, последнее является важным требованием, которое предъявляется к мономерным соединениям, используемым в реакциях поликонденсации [6].

N,N-диметилгидразин (ДМГ) получен по известной методике diaзотированием хлоргидрата N,N-диметиламина с последующим восстановлением образовавшегося N,N-диметилнитрозоамина цинковой пылью в уксуснокислой среде [7]. Были исследованы такие образцы ДМГ: А — синтезированный по указанной методике; Б — образец А, очищенный дистилляцией в токе инертного газа (аргона); В — образец А, очищенный кипячением над щелочью с последующей дистилляцией в токе аргона.

Для идентификации и количественного определения компонентов в образцах синтезированного ДМГ применены ИК- и УФ-спектроскопия, метод ядерного магнитного резонанса на атомах ^1H , ^{13}C и ^{14}N , газовая хроматография, метод потенциометрического титрования в неводных средах.

Согласно существующим в настоящее время представлениям, молекула N,N-диметилгидразина имеет только одну плоскость симметрии и поэтому принадлежит к группе симметрии C_s [8]. Это предусматривает наличие 30 фундаментальных полос поглощения, которые должны быть активными в ИК-диапазоне. Все они первоначально классифицированы как 21 колебание, присущее группе $(\text{CH}_3)_2\text{N}$, из них 3 колебания обусловлены NH_2 -группой, а 6 колебаний — соединением этих групп. Фундаментальные полосы группы $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ обусловлены следующими колебаниями: 6θ (C—H) валентных колебаний ($2700\text{—}3000\text{ см}^{-1}$), 6σ (CH_3) деформационных колебаний ($1400\text{—}1500\text{ см}^{-1}$), 4ρ (CH_3) крутильных колебаний ($1000\text{—}1300\text{ см}^{-1}$), 2σ (C—N) валентных колебаний, а также 3 полосы валентных колебаний ниже исследованного интервала ($500\text{—}4000\text{ см}^{-1}$). Аминогруппа показывает 2θ (N—H) валентных колебаний ($3100\text{—}3300\text{ см}^{-1}$), а также деформационные колебания σ (NH_2) в области 1600 см^{-1} .

В ИК-спектрах поглощения образцов А, Б, В в жидкой фазе проявляются все 6 теоретически предсказанных валентных колебаний ν (C—H) группы CH_3 : 2990, 2955, 2890, 2855, 2820 и 2775 см^{-1} . Деформационные колебания σ (CH_3)-групп сопровождаются наблюдаемыми полосами поглощения при 1470, 1455, 1430 и 1390 см^{-1} . Сильная полоса при 1605 см^{-1} обусловлена деформационным колебанием σ (NH_2). Группа NH_2 имеет еще два колебания деформационного типа — маятниковое ω (NH_2) и крутильного ρ (NH_2), проявляющиеся в ИК-спектре полосами поглощения при 1325 и 960 см^{-1} , соответственно. Полосы поглощения 1250, 1215, 1150 и 1100 см^{-1} , наблюдаемые в ИК-спектрах исследован-

ных образцов ДМГ относятся к крутильному типу ρ (CH_3), а полосы 1070, 1025 и 820 см^{-1} обусловлены скелетными колебаниями.

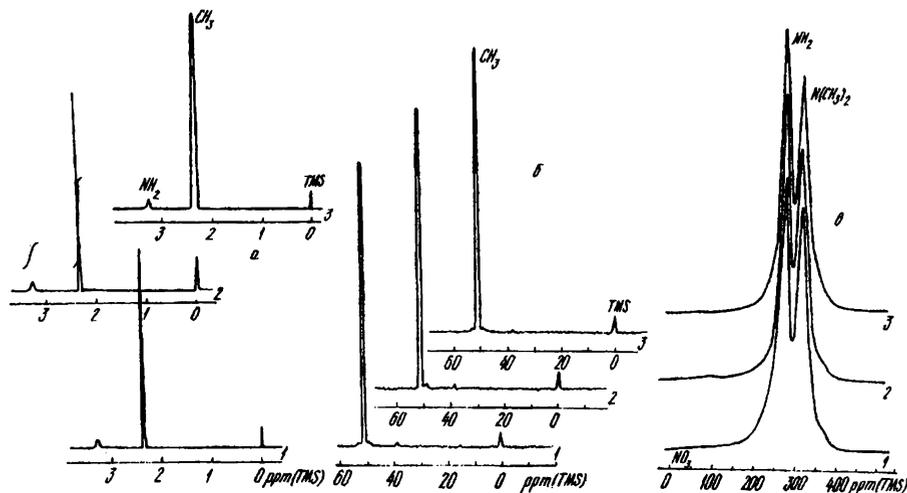
ИК-спектры исследованных веществ в газовой фазе отличаются от описанных выше. В основном эти различия обусловлены смещением некоторых полос поглощения и наложением обертоновой структуры. Валентные колебания ν_{NH} группы NH_2 проявляются в виде относительно широкой полосы 3190 см^{-1} и очень слабой полосы 3370 см^{-1} , что согласуется с приведенными в литературе [9, 10] частотами для ДМГ в газовой фазе. Низкочастотное смещение имеет место при переходе “жидкость—газ” для деформационных колебаний NH_2 групп: $1605 \rightarrow 1585$, $1325 \rightarrow 1305$ и $960 \rightarrow 930\text{ см}^{-1}$.

Итак, отнесение частот различных групп в ИК-спектрах гидразина и его алкильных производных, проведенный анализ ИК-спектров синтетического ДМГ позволяет сделать вывод, что все образцы содержат ДМГ как основное вещество.

В спектре ЯМР ^1H (рисунок, спектр а) наблюдается синглет от 6 эквивалентных протонов двух метильных групп при $\sigma = 2.34$ м.д. относительно вещества-эталоны — тетраметилсилана (ТМС) и синглет двух эквивалентных протонов группы NH_2 при $\sigma = 3.27$ м.д. Соотношение интегральных интенсивностей этих синглетов, как и следовало ожидать, равняется 1:3. В спектре образца Б наблюдаются очень слабые сигналы при 2.31 и 2.76 м.д., которые обусловлены примесью. В спектре очищенных образцов В и А эти сигналы отсутствуют. В спектре ЯМР ^{13}C (спектр б) всех трех соединений наблюдается сигнал эквивалентных атомов углерода двух метильных групп при $\sigma = 51.22$ м.д. относительно ТМС. Положение сигнала соответствует интервалу для этих соединений с $\text{CH}_3\text{—N}$.

В спектре ЯМР ^{14}N (спектр в) исследованных образцов наблюдаются два сигнала при -275.07 и -318.00 м. д. относительно NO_3 , которые принадлежат атомам азота группы NH_2 и группы $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ соответственно. Интегральные интенсивности обоих сигналов ^{14}N одинаковы, хотя пиковая интенсивность для NH_2 несколько выше по сравнению с $\text{N}(\text{CH}_3)_2$. Это обусловлено некоторым расширением сигнала с $\sigma = -318.00$ м. д. группы $\text{N}(\text{CH}_3)_2$. Значит, метод ЯМР-спектроскопии на разных атомах дополнительно подтверждает идентичность исследованных образцов ДМГ и их химической структуры.

Относительно УФ-спектров образцов ДМГ необходимо отметить, что образцы А и Б со временем приобретают желтую окраску, что сопровождается появлением полосы около 320 нм. Возможно, в этом случае образуются циклические ненасыщенные структуры за счет формилгидразона N,N-диметилгидразина (ФГДМГ). В УФ-спектрах образца В не обнаружено поглощения при 320 нм в зависимости



Спектры ^1H ЯМР (а), ^{13}C ЯМР (б), ^{14}N ЯМР (в) различных образцов ДМГ: 1 — У2/1; 2 — У2/3; 3 — У2.

от времени хранения. Таким образом, УФ-спектры не являются характерными для установления химического состава и структуры ДМГ. В данном случае УФ-спектроскопия явилась лишь показателем стабильности и чистоты вещества в зависимости от срока хранения.

В литературе не приводятся методы потенциометрического титрования в неводных средах для определения ДМГ и его формилгидразона (ФГДМГ) при их совместном присутствии. Из общих соображений можно полагать, что ДМГ и ФГДМГ при совместном определении будут оттитровываться как сумма оснований (в пересчете на ДМГ) в среде уксусной кислоты посредством уксуснокислого раствора хлорной кислоты [11]. Если исключить применение уксусной кислоты (используя пропионовую кислоту в качестве растворителя), то вторым титрованием возможно определение содержания ДМГ в среде пропионовой кислоты оттитровыванием посредством пропионовокислого раствора хлорной кислоты, так как в этих условиях ФГДМГ (как неосновной гидразон) не титруется.

Как можно видеть из таблицы, в состав исследованных образцов, кроме ДМГ и ФДМГ, входят также N,N -диметиламин (ДМА) (не вступивший в реакцию диазотирования) и метанол. Заметим, что поскольку ДМА является более сильным основанием, чем ДМГ, то определение его возможно в дифференцирующих инертных растворителях (типа ацетона, метилэтилкетона или ацетонитрила) [12].

Метод газовой хроматографии смесей гидразинов специфичен и затруднен из-за высокой полярности этих компонентов. Эти соединения значительно удерживаются стационарной фазой, приводя к асимметричным пикам и адсорбции пробы [13] даже для тефлоновых носителей. Описаны хроматографические методы анализа разнообразных смесей

типа “гидразин—вода” с применением полиэтиленгликоля на диатомитовых носителях. Заметное поглощение воды и гидразина происходит при малых концентрациях. Возможно разделение воды, монометилгидразина и гидразина на “Dowfax 9N9” (нонилфениловом эфире полиэтиленгликоля) и тефлоне как носителе [14]. Однако такая комбинация и не разделяла воду и ДМГ.

Применительно к нашему случаю метод газовой хроматографии был использован прежде всего для установления качественного состава (количества компонентов) образцов синтетического ДМГ. Поэтому не было необходимости использования внутреннего стандарта, калибровки прибора по индивидуальным компонентам. Исходя из результатов газохроматографического анализа ДМГ в представленных пробах (таблица), можно заключить, что предыстория пробы (обработка щелочью, дистилляция в токе инертного газа) не влияет существенным образом на результаты анализа. Обнаружено, что содержание примесей даже при очень тщательной обработке ДМГ уменьшается незначительно. Недостатком этого метода является использование пламенно-ионизационного детектора, не позволяющее устанавливать содержание влаги в исследуемых образцах ДМГ. В конечном итоге газовая хроматография — только качественный критерий состава исследованных образцов ДМГ.

В целом использование ИК-, ЯМР- и УФ-спектроскопии для исследования состава синтетического ДМГ показало, что все изученные образцы содержат ДМГ как основную компоненту и относительно небольшое количество примесей. Метод потенциометрического титрования позволил уточнить качественный и количественный состав смеси и идентифицировать дополнительно ДМА как примесь; он

Обра- зец ДМГ	Массовая доля компонентов, %					
	ДМГ		ФГДМГ		ДМА	
	I	II	I	II	I	II
A	96.0±0.3	94.18±2.3	3.6±0.1	5.10±1.3	0.15±0.02	0.70±0.05
B	95.3±0.3	94.43±2.8	4.7±0.1	4.80±1.1	0.13±0.02	0.75±0.04
B	97.8±0.3	95.14±2.7	1.7±0.1	4.19±1.0	0.30±0.03	0.65±0.04

* $S_r = 0.3\%$ (метод I); 2.5% (метод II); $n = 5$, $P = 0.95$.

оказался наиболее простым и надежным для количественного определения основных компонентов синтезированного ДМГ.

ИК-спектры поглощения записаны с помощью спектрофотометра "UR-20" (фирмы "Karl Zeiss", Jena) как для жидкой фазы (пленка из капли вещества между пластинками из KBr), так и для газа (пары в предварительно откакумированной газовой кювете).

Спектры ЯМР на разных атомах: ^1H (200.13 МГц), ^{13}C (50.33 МГц) и ^{14}N (14.64 МГц) зарегистрированы с помощью ЯМР-спектрометра высокого разрешения "Bruker СХР-200". В качестве внутреннего стандарта использован тетраметилсилан.

УФ-спектры исследованных образцов получены на спектрометре "UV-Vis Specord" в кварцевых кюветах, $l = 10$ мм.

Газовая хроматография проведена с применением хроматографа "СНРОМ-4" с пламенно-ионизационным детектором. Использована стеклянная колонка длиной 1.2 м с внутренним диаметром 3 мм. Стационарной фазой являлся полярный цианэтилметилсиликоновый эластомер "ХЕ-60" в количестве 5 % (мас.), нанесенный на твердый носитель "Chromaton-N-Super" зернением 25/30 меш. Перед использованием колонка была откондиционирована при 200 °С в течение 10 ч. Образцы вводились в хроматограф с помощью микрошприца "Hamilton", объем образца составлял 0.2—0.6 мкл. Газ-носитель — аргон, скорость потока 30 мл/мин. Температура колонки 70 °С, испарителя (ввода колонки) — 120 °С.

Потенциометрическое титрование в среде уксусной и пропионовой кислоты проводили на рН-метре-милливольтметре "рН-673М" с использованием хлорсеребряного и стеклянного электродов. В среде уксусной кислоты определено суммарное количество (% (мас.)) ДМГ, ФГДМГ. Содержание ДМГ определено в среде ледяной пропионовой

кислоты. В обоих случаях титрантом являлся раствор хлорной кислоты, на кривой титрования наблюдался один скачок потенциала, соответствующий присоединению 1 моля хлорной кислоты к ДМГ.

Поскольку ДМА является более сильным основанием по сравнению с ДМГ, при определении его содержания использованы дифференцирующие инертные растворители — ацетон (pK_s 32.5), метилэтилкетон (pK_s 30.8) или ацетонитрил (pK_s 33.2) [12], а в качестве титранта — пропионовокислый раствор хлорной кислоты. В этих условиях ФГДМГ не оттитровывался и не мешал определению.

РЕЗЮМЕ. Застосованням ІЧ-, ЯМР і УФ-спектроскопії при дослідженні складу синтетичного N,N-диметилгідразину (ДМГ) показано, що вивчені зразки містять ДМГ як основний компонент і відносно невелику кількість формілгідразону ДМГ. Показано, що лише метод потенціометричного титрування дозволив уточнити і якісний, і кількісний склад суміші й ідентифікувати додатковий N,N-диметиламін як домішок. Вказаний метод став найбільш простим і надійним для кількісного визначення основних компонентів синтезованого ДМГ. Встановлено, що найбільш ефективним засобом очищення синтезованого ДМГ є кип'ятіння його над лугом з наступною дистиляцією у струмі інертного газу.

SUMMARY. Using IR-, NMR- and UV-spectroscopy during investigation composition of samples synthetic N,N-dimethylhydrazine (DMH) had been established that studied samples contains DMH as the main component and relatively small amount of DMH' formylhydrazone. Method potentiometric titration had allowed to define more exactly qualitative and quantitative composition of mixture and identified N,N-dimethylamine as admixture in addition. This method was the most reliable and ordinary for qualitative determination of the main components synthesized DMH. It was ascertained that the most effective method of purification for synthesized DMH is it's boiling with alkali and subsequent distillation in the current of inert gas.

1. Ghassemi H., Hay A. S. // *Macromol. Symp.* -1995. -№ 98. -P. 247—252.
2. Katoh Kazunobu // *J. Chem. Soc. Japan.* -1997. -№ 7. -P. 467—478.
3. Malone H. E. The determination of hydrazino-hydrazide groups. —Oxford; New York; Toronto; Sydney, Braunschweig: Pergamon Press, 1970.
4. Греков А. П., Веселов В. Я. Физическая химия гидразина. -Киев: Наук. думка, 1979.
5. Греков А. П., Сухорукова С. А. Полимеры на основе гидразина. -Киев: Наук. думка, 1976.
6. Соколов Л. Б. Основы синтеза полимеров методом поликонденсации. - М.: Химия, 1979.
7. Греков А. П., Отрошко В. В. Гидразинометрия. -Киев: Наук. думка, 1981.
8. Anthout U., Larsen C., Nielsen P. H. // *Acta chem. scand.* -1968. -22, № 3. -P. 1025—1035.
9. Hadzi D., Jan J., Ocvirk A. // *Spectrochim. acta. A.* -1969. -25, № 1. -P. 97—102.
10. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. -М.: Мир, 1971.
11. Денеш И. Титрование в неводных средах. -М.: Мир, 1971.
12. Крешков А. П. Аналитическая химия неводных растворов. -М.: Химия, 1982.
13. Salvapathy G. S., Subba Rao Y. V. // *J. Chromatogr. Sci.* -1983. -21, № 1. -P. 14—17.
14. Brull E. E. // *J. Chromatogr. Sci.* -1974. -12, № 1. -P. 33—35.