

УДК 547.745 : 543.544

Анне ОРАВ, Сильвия РАНГ, Нинель МАЦОТА, Кай КУНИНГАС

АНАЛИЗ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРРОЛИДОНА, γ -БУТИРОЛАКТОНА И 1,4-БУТАНДИОЛА МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

(Представил Ю. Лилле)

Расширение технологического применения α -, N-метил- и N-винилпирролидонов, γ -бутиролактона и 1,4-бутандиола и неуклонно растущие требования к качеству этих промышленных продуктов создают необходимость развития методов их газохроматографического анализа. Имеющиеся в литературе сведения о параметрах удерживания этих соединений весьма недостаточны [1-4], данные об их индексах удерживания, необходимые для идентификации, вообще отсутствуют. В связи с этим в настоящей работе поставлена задача исследовать газохроматографическое поведение вышеназванных веществ на различных сорбентах с целью выбора селективных неподвижных жидких фаз (НЖФ) и оптимальных условий, позволяющих более подробно исследовать состав этих чистых продуктов.

Результаты и их обсуждение

Индексы удерживания (I) и температурные инкременты $10(\delta I/\delta T)$ изученных соединений приведены в табл. 1. Воспроизводимость результатов определения, характеризуемая стандартным отклонением, составляла 0,5—1,0 ед. индекса удерживания.

Хроматограммы смесей изученных веществ с n -алканами C_8 — C_{22} на различных НЖФ показаны на рис. 1.

На неполярных НЖФ (SE-30, OV-101) пики 1,4-бутандиола, N-метилпирролидона и α -пирролидона весьма асимметричны, α -пирролидон лишь частично разделяется от N-винилпирролидона (рис. 1, А).

На полярных НЖФ (полиэтиленгликоль 20М (ПЭГ 20М), полиэтиленгликольсукцинат (ПЭГС)), а также на Сильборе определение содержания 1,4-бутандиола, присутствующего в образцах производных пирролидона в виде примесей, а также α -пирролидона затруднено из-за сильного размывания их пиков (рис. 1, В и Г). N-Метил и N-винилпирролидоны на колонке с ПЭГС совсем не разделяются (рис. 1, Г).

На среднеполярных фазах (полифениловый эфир (ПФЭ), Сильбор) все производные пирролидона, а также 1,4-бутандиол выходят в виде несимметричных пиков, причем N-метилпирролидон лишь частично разделяется от N-винилпирролидона (рис. 1, В).

Соединение	SE-30	OV-101		OV-	
	<i>I</i> _{140 °C}	<i>I</i> _{140 °C}	10($\delta I/\delta T$)	<i>I</i> _{160 °C}	<i>I</i> _{170 °C}
γ -Бутиролактон	911,4	888,1	10,9	1588,5	1604,7
1,4-Бутандиол	952,6	899,6	-0,1	1577,5	1584,7
N-Метилпирролидон	1052,9	1024,7	5,7	1653,7	1672,5
N-Винилпирролидон	1107,6	1085,4	5,4	1695,7	1712,3
α -Пирролидон	1124,7	1072,8	0,5	1812,5	1832,7

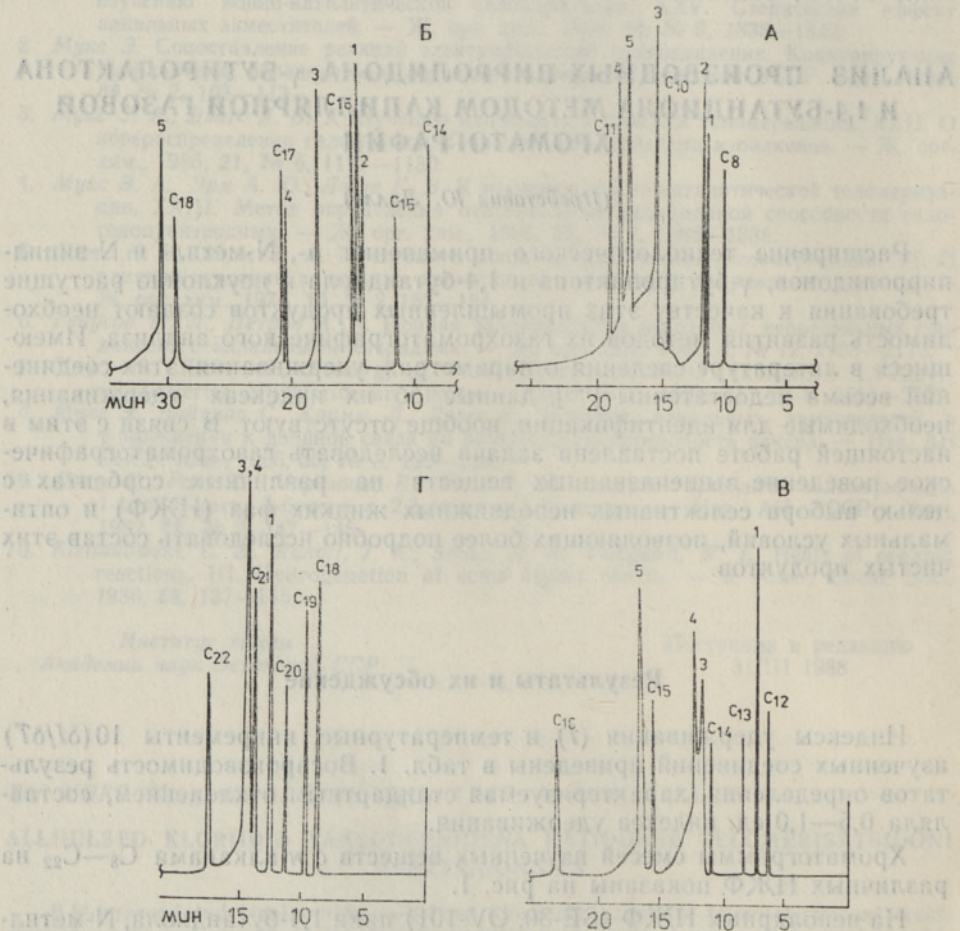


Рис. 1. Хроматограммы смесей производных пирролидона, γ -бутиролактона и 1,4-бутандиола с *n*-алканами C_8 — C_{22} на OV-101 при 140 °C (А), на OV-225 при 160 °C (Б), на Сильборе при 140 °C (В) и на ПЭГС при 180 °C (Г); 1 — γ -бутиролактон, 2 — 1,4-бутандиол, 3 — N-метилпирролидон, 4 — N-винилпирролидон, 5 — α -пирролидон (здесь и на рис. 2).

Наивысшую селективность при разделении вышеуказанных веществ на компоненты обнаруживает фаза OV-225 (рис. 1, Б), которая и может быть рекомендована для определения степени чистоты α -пирролидона, N-метил- и N-винилпирролидонов с использованием капиллярных колонок из нержавеющей стали размерами 50 м × 0,25 мм.

Таблица 1

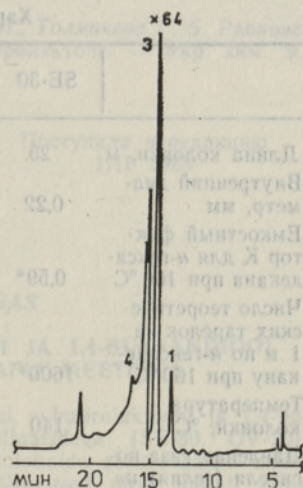
синтезированных соединений

225		Сильбор		ПФЭ		ПЭГ 20М	ПЭГС
$I_{180}^{\circ}\text{C}$	$10(\delta I/\delta T)$	$I_{140}^{\circ}\text{C}$	$10(\delta I/\delta T)$	$I_{150}^{\circ}\text{C}$	$10(\delta I/\delta T)$	$I_{160}^{\circ}\text{C}$	$I_{180}^{\circ}\text{C}$
1624,5	18,0	1248,9	6,8	1298,7	13,1	1700,4	2055,8
1592,1	7,3	—	—	1299,8	14,6	—	—
1687,2	16,8	1408,4	7,0	1436,6	6,2	1750,6	2115,0
1729,9	17,1	1429,3	7,8	1481,4	10,8	1804,6	
1850,0	18,8	1509,8	4,8	1545,0	11,4	—	—

Таблица 2

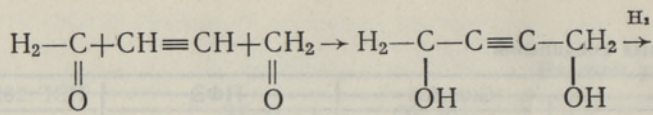
Результаты количественного анализа синтезированных соединений

Соединение	Условия анализа		Степень чистоты, %		
	темпера- тура колонки, $^{\circ}\text{C}$	давление гелия, $\text{кг}/\text{см}^2$	$\bar{x} \pm \Delta\bar{x}$	s_0	$v_x, \%$
γ -Бутиролактон	160	2,0	$99,31 \pm 0,12$	0,07	0,07
1,4-Бутандиол	160	2,0	$98,53 \pm 0,90$	0,36	0,37
N-Метилпирролидон	170	1,9	$99,58 \pm 0,11$	0,07	0,07
N-Винилпирролидон	170	1,9	$99,71 \pm 0,04$	0,03	0,04
α -Пирролидон	180	1,8	$99,62 \pm 0,05$	0,04	0,04

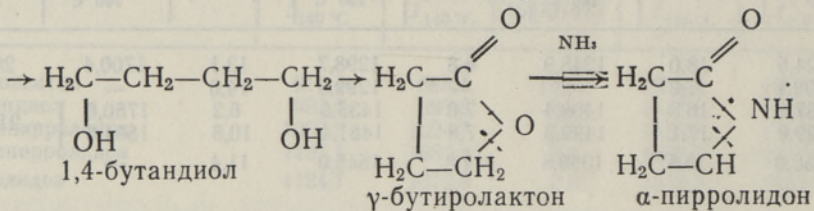
Рис. 2. Хроматограмма чистого N-метилпирролидона на OV-225 при 170°C .

Экспериментальная часть

Все исследованные соединения получены на Новочеркасском заводе синтетических продуктов. α -Пирролидон синтезирован реакцией Реппе из формалина и ацетилена через 1,4-бутандиол и γ -бутиролактон:



1,4-бутиндиол



Из α -пирролидона получен N-винилпирролидон, из γ -бутиролактона — N-метилпирролидон (табл. 3).

Таблица 3

Физико-химические свойства синтезированных соединений

Соединение	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	n_D^{20}	d_4^{20}
γ -Бутиролактон [6]	205	-42,0	1,4369	1,1250
1,4-Бутандиол [7]	230	16; 20,9	—	—
N-Метилпирролидон [6]	204,8	-24,5	1,4707	1,0326
N-Винилпирролидон [7]	210—215	13,5—13,9	1,5132	1,0425—1,0450
α -Пирролидон [7]	245; 250	24,6	1,4868	1,120

Таблица 4

Характеристика капиллярных колонок

	SE-30	ПЭГ 20М	ПЭГС	Сильбор	ПФЭ	OV-225	OV-101
Длина колонки, м	25	50	50	50	45	50	50
Внутренний диаметр, мм	0,22	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Емкостный фактор K для <i>n</i> -гексадекана при 160 °C	0,59*	0,92	0,18	2,15	1,50	2,69	2,60*
Число теоретических тарелок на 1 м по <i>n</i> -гексадекану при 160 °C	1600*	2160	1322	1376	990	1760	2415*
Температура колонки, °C	140	160	180	140—160	150, 160	160—180	140, 150
Давление газа-носителя (гелия) на входе в колонку, кг/см ²	0,40	1,30	0,70	1,5—2,0	0,70—0,85	1,5—2,0	0,9—1,0
Скорость газа-носителя (гелия), мл/мин	0,18	0,41	0,40	0,46—0,60	0,30—0,40	0,48—0,58	0,30—0,33

* Для *n*-додекана при 140 °C.

Индексы удерживания мы определяли на капиллярных колонках из нержавеющей стали с НЖФ OV-101, OV-225, ПЭГ 20М, Сильбор, ПФЭ, ПЭГС и на кварцевой колонке с SE-30. Применяли газовый хроматограф «Хром-5» с пламенно-ионизационным детектором, деление газовых потоков 1:100 (качественный анализ) или 1:50 (количествен-

ный анализ), температура испарителя 380 °С, скорость диаграммной ленты 360 мм/ч. НЖФ наносили на внутреннюю поверхность колонок динамическим методом. Характеристика колонок и условия эксперимента приведены в табл. 4.

Выводы

1. Варьированием неподвижных жидких фаз, длины и температуры колонок, а также скорости газа-носителя установлены оптимальные условия анализа и предложена методика определения степени чистоты α -, N-метил- и N-винилпирролидонов, γ -бутиролактона и 1,4-бутандиола методом капиллярной газовой хроматографии.

2. Четкое разделение примесей от основного компонента достигается на капиллярной колонке с OV-225.

ЛИТЕРАТУРА

1. Popowska-Weigl, Z., Malikowska, H., Weigl, Z. Identifikacja produktow rozkladu N-metylopirolidone metoda spektrometrii masowej polaczonej z chromatografia gazowa. — Chem. Analyt., 1981, 26, 913—917.
2. Маковская Н. В., Панченко Б. И., Аграновский И. Н. Газохроматографический анализ биологически очищенных сточных вод на содержание спиртов и амидных растворителей в производстве волокнообразующих полимерных материалов. — Хим. волокна, 1980, № 3, 53—55.
3. Stephens, R. Determination of 1-methyl-2-pyrrolidone in refinery hydrocarbons and waters by gas chromatography. — Anal. Chem., 1984, 56, N 9, 1608—1610.
4. Масалова Л. С., Буток Л. Я., Серая В. И., Дубровская В. А. Хроматографическое определение компонентов винилирования 3(5)-метилпиразола. — Методы аналитического контроля качества продуктов промышленности, 1982, № 3, 11—13.
5. Столяров В. В., Савинов И. И., Витенберг А. Т. Руководство к практическим работам по газовой хроматографии. Л., 1978.
6. Ярым-Агаев Н. П., Афанасенко Л. Д., Калиниченко В. П., Толмачева Г. Б. Равновесие жидкость—пар N-метилпирролидона и γ -бутиролактона. — Укр. хим. ж., 1980, 46, № 12, 1331—1333.
7. Справочник химика, II. М.—Л., 1964.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
1/II 1988

Новочеркасский завод
синтетических продуктов

Anne ORAV, Silvia RANG, Ninel MATSOTA, Kai KUNINGAS

PÜRROLIDOONI DERIVAATIDE, γ -BUTIROLAKTOONI JA 1,4-BUTAANDIOOLI ANALÜÜS KAPILLAARGAASIKROMATOGRAAFIA MEETODIL

Uuriti α -pürrolidooni, N-metüül- ja N-vinüülpürrolidooni, γ -butirolaktooni ja 1,4-butaandiooli eraldamisvõimalusi erineva polaarsusega vedelfaasidega (SE-30, OV-101, OV-225, Silbor, PFE, PEG 20M, PEGS) kaetud kapillaarkolonnide abil. Määrati nimeetatud ainete retentsiooniindeksid ja nende temperatuurisõltuvused ning töötati välja meetodika nende tööstuslike produktide puhtuse määramiseks OV-225-kapillaarkolonnide abil.

Anne ORAV, Silvia RANG, Ninel MATSOTA, Kai KUNINGAS

THE SEPARATION OF PYRROLIDONE COMPOUNDS BY CAPILLARY GAS LIQUID CHROMATOGRAPHY

The separation of α -pyrrolidone, N-methyl- and N-vinylpyrrolidone, γ -butyrolactone and 1,4-butanediol has been investigated on capillary columns with SE-30, OV-101, OV-225, Silbor, PEG 20M, PFE and PEGS. Retention indices of these compounds have been determined. The conditions for determination of the purity of pyrrolidone industrial samples on capillary columns with OV-225 have been worked out.