

# 1, 3-二甲基-2-咪唑啉酮的纯度测定

杨彩宁, 樊永惠, 刘红妮, 赵铁柱

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 建立了一种简便、准确的测定 1, 3-二甲基-2-咪唑啉酮纯度的气相色谱分析方法, 通过对反应过程中产物的跟踪测试, 指导合成, 使其产品纯度达到 99.9% 以上。

关键词: 1, 3-二甲基-2-咪唑啉酮; 气相色谱法

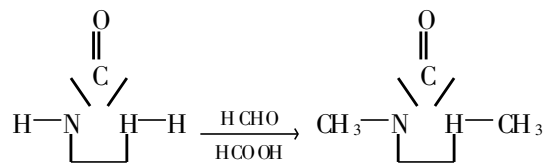
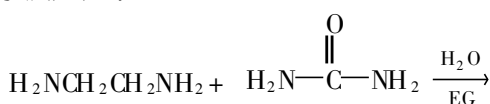
中图分类号: O626.2

文献标识码: B

文章编号: 1006-3757(2010)04-0253-04

1, 3-二甲基-2-咪唑啉酮又称 DM I 是一种极性很大的非质子极性溶剂 (偶极距 4.005D - 4.09D、介电常数 37.60/1 MHz/25 °C), 也是一种低毒性的溶剂 (ED50 为 1.300 mg/kg LD50 为 2.840 mg/kg)<sup>[1]</sup>. DM I 对有机物、无机物及各种树脂具有优良的溶解性. 本品作为高性能反应溶剂, 广泛应用于相传递反应、亲核取代反应、还原反应、氧化反应、乙烯醇的合成、Birch 还原反应、Wittig 反应等<sup>[2-8]</sup>, 同时也可作为聚合物的溶剂, 生产高质量的高分子的聚酰胺. 用本品溶解的染料或颜料油墨极具稳定, 可以用来印刷高清晰度高质量的图像. 在许多合成反应中使用此溶剂可使反应物的收率提高、溶剂分解较少、产品品质提高、产物容易分离、回收比率高<sup>[9]</sup>. 尤其是它毒性小, 极大地改善了生产环境, 可以替代许多有毒、有害的溶剂<sup>[10-11]</sup>. DM I 还可用于代替致癌性的六甲基磷酰三胺 (HMPA), 在有机、高分子合成中有广阔的应用前景<sup>[12]</sup>. 因此, 建立一种简便实用的分析方法测定其纯度, 对于产品的开发研制和生产过程的控制都是必要的.

本文用毛细管气相色谱法对 1, 3-二甲基-2-咪唑啉酮 (DM I) 和中间体 2-咪唑啉酮的纯度进行检测. 经过不断摸索其实验条件, 跟踪测试, 指导合成, 使其产品纯度达到 99.9% 以上. 其制备方法的化学反应如下<sup>[13]</sup>:



## 1 实验部分

### 1.1 仪器、试剂与材料

北京分析仪器厂 SP3700 气相色谱仪, 配有毛细管分流/不分流进样口、火焰离子化检测器 (FD) 和 CDM C-21 型色谱工作站; 分析纯无水乙醇试剂; 毛细管气相色谱柱 RTX-1, 柱长 30 m, 内径 0.32 mm, 内涂 OV-101, 膜厚 5 μm.

### 1.2 色谱条件

#### 1.2.1 DM I 色谱条件

气化室温度: 230 °C; 检测器温度: 240 °C; 柱温: 初温 50 °C, 以 5 °C/min 升至 220 °C, 保持 20 min; 分流比为 100:1; 载气 (He) 流速 30 mL/min; 氢气流速 30 mL/min; 空气流速 300 mL/min; 补偿气体 (He) 流速 30 mL/min; 隔垫吹扫气体 (He) 流速 3 mL/min; 范围: 10<sup>-12</sup> AMPs/MV; 柱前压 0.5 kg/cm<sup>2</sup>.

#### 1.2.2 中间体色谱条件

气化室温度: 240 °C; 检测器温度: 250 °C; 柱温: 初温 60 °C 保持 3 min, 以 10 °C/min 升至 220 °C, 保持 41 min; 分流比为 30:1; 载气 (He) 流速 30 mL/min; 氢气流速 30 mL/min; 空气流速 300 mL/min; 补偿气

收稿日期: 2010-06-02 修订日期: 2010-09-03

作者简介: 杨彩宁 (1977-), 女, 工程师, 从事色谱分析及研究工作. E-mail: cainingyang@sina.com

体 (He) 流速 30 mL/min, 隔垫吹扫气体 (He) 流速 3 mL/min, 范围:  $10^{-12}$  AMP/SMV; 柱前压 0.5 kg/cm<sup>2</sup>; 进样量 0.6  $\mu$ L.

### 1.3 样品处理

所测样品 DM I 和中间体经过分离提纯制得.

中间体用无水乙醇溶解, 配成浓度为 0.5 g/mL 的样品, 进入色谱柱分析.

### 1.4 测试方法

计算方法采用面积归一化法. 面积归一化法是把试样中所有组份的含量之和按 100% 计算, 以它们相应的色谱峰面积或峰高为定量参数, 通过下列公式计算各组份含量.

$$\omega = \left[ \frac{A_i}{\sum_{i=1}^n A_i} \right] \times 100 \quad (1)$$

式中:  $\omega$  为 DM I 或中间体的含量, 以质量分数表示 (%);  $A_i$  为 DM I 或中间体及其杂质的峰面积, 单位为微伏秒 ( $\mu$ V · s).

## 2 结果与讨论

### 2.1 色谱柱的选择

#### 2.1.1 DM I 色谱柱的选择

为了使 DM I 与其杂质很好地分离, 经过研究, 我们选用了毛细管色谱柱<sup>[14-15]</sup>. 最初使用 DB-35 型毛细管柱及 DB-1 型毛细管柱 (柱长 30 m, 内径 0.32 mm, 膜厚 0.25  $\mu$ m). 但在用于 DM I 检测时, 柱长仍不够长, 膜厚较薄, 塔板较低, 使 DM I 主峰不能与其杂质很好分离, 出现重叠, 致使其杂质不能有效检出, DM I 纯度测定值较实际值偏高. 采用 2 种方法可改善测定结果: 一是选择 60 m 长的毛细管柱; 二是选择膜厚为 5  $\mu$ m 的毛细管柱. 由于 60 m 长的毛细管柱价格较贵, 分析成本高, 故选用 RTX-1 型毛细管柱 (柱长 30 m, 内径 0.32 mm, 膜厚 5  $\mu$ m) 得到满意效果.

#### 2.1.2 中间体色谱柱的选择

进行中间体测试时, 最初使用 DB-1 型毛细管柱, 但测试结果显示色谱峰形差, 进样量稍大就会过载, 出现多个分裂峰; 进样量稍小, 其杂质不能有效检出. 因此在进行中间体测试时, 也选用 RTX-1 型毛细管柱, 达到满意效果.

### 2.2 分流比的选择

为了使色谱柱不超负荷, 只要控制很少的样品经分流进入空心柱, 就不会损失柱效. 因此要选择适

当的分流比, 以免样品的组分有非线性分流, 即进入空心柱的样品组成含量失真. 经过反复试验, DM I 的测定选择分流比为 100:1, 中间体为 30:1.

### 2.3 柱温的选择

提高柱温可使气相液相传质速率加快, 有利于降低塔板高度, 改善柱效. 但增加柱温又使纵向扩散加剧, 从而加大了塔板高度, 导致柱效下降. 为了改善分离, 提高选择性, 希望柱温较低, 但这又使分析时间增长<sup>[16]</sup>. 因此, 柱温的选择很关键. 对于本文这种宽沸程的多组分混合物, 如果柱子恒定在一个温度上, 则会出现低沸点组分出峰拥挤以至不易辨认, 高沸点组分拖延时间很长甚至停在柱中不能出峰的缺陷. 为此本文采用了程序升温法<sup>[17]</sup>. 依据 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮的沸点是 225.5  $^{\circ}$ C, 经过反复试验, 选用柱温为 50  $^{\circ}$ C, 以 5  $^{\circ}$ C/min 升至 220  $^{\circ}$ C, 保持 20 min 得到的色谱峰形较好, 分离较好, 见图 1 (31.44 min 为 DM I 纯度达到了 99.9 以上). 但在中间体的分析中, 由于中间体极性较强, 沸点较高, 出峰时间较晚, 最终温度 220  $^{\circ}$ C 保持时间需 50 min 测试一个样品时间较长. 因此最后定为柱温 60  $^{\circ}$ C 保持 3 min 以 10  $^{\circ}$ C/min 升至 220  $^{\circ}$ C, 保持 41 min 这样不仅缩短了时间, 而且得到的峰形也较好, 见图 2 (4.96 min 为溶剂乙醇峰, 需剔除; 26.46 min 为中间体, 纯度达到了 99.9 以上).

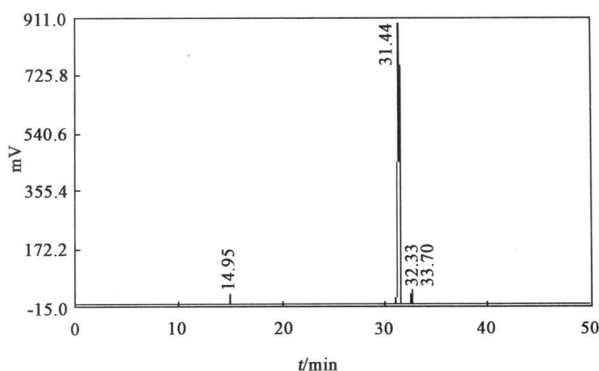


图 1 DM I 样品色谱图

Fig 1 Chromatograms of DM I

### 2.4 进样量的选择

进样量过小, 样品中的微量杂质不能检出; 进样量过大易损坏柱子, 出现过载. 故 DM I 的进样量选择 0.1  $\mu$ L, 中间体的进样量为 0.4~0.6  $\mu$ L, 样品浓度为 0.5 g/mL.

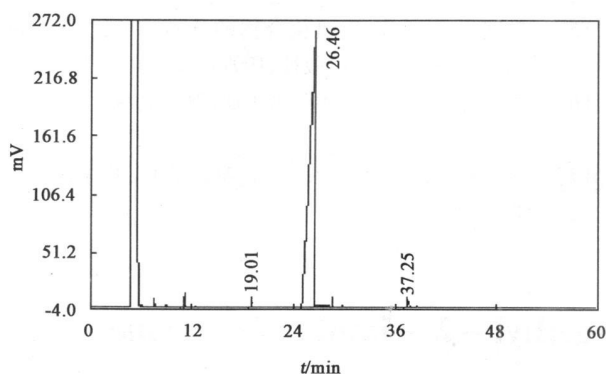


图 2 中间体样品色谱图

Fig 2 Chromatograms of 2-imidazole- none

## 2.5 测试方法的选择

面积归一化法的主要优点是: 简单、准确, 操作条件(如进样量, 流速等)变化时, 对分析结果的影响较小。经过分离提纯的样品在经过红外光谱和核磁共振光谱法验证, 纯度比较高。但由于红外和核磁是定性方法, 定量的精度不高, 故采用气相色谱法进行纯度测定。由于没有标准物质, 而且测定的是有机组分的含量, 所以, 经过反复摸索, 本文采用了面积归一化法定量。

## 2.6 重复性实验

重复性实验测试结果见表 1。由表 1 可知, 样品的重复性好, 相对标准偏差为 0.05%。

表 1 重复性实验测试结果

Table 1 Results of reproducibility test

| 样品编号     | 序号 | $\omega$ (DM I) /% | RDX /% | 平均值  |
|----------|----|--------------------|--------|------|
| DM I- 1- | 1  | 99.3               | 0.05   | 99.3 |
| JL- 0    | 2  | 99.3               |        |      |
|          | 3  | 99.3               |        |      |
|          | 4  | 99.3               |        |      |
|          | 5  | 99.4               |        |      |
|          | 6  | 99.4               |        |      |

## 2.7 比对实验

采用以上实验方法, 测试了 3 个批次的样品, 编号分别为 DM I- 050201, DM I- 050202, DM I- 050203, 纯度均为 99.9%。同时将这 3 个批次的样品在其它实验室, 进行比对实验, 得出的结果与本方法分析的结果一致。

## 2.8 样品测试

按照以上条件, 对 3 个不同批次的 DM I 和 3 个

不同批次的中间体样品进行了含量测试, 结果见表 2。

表 2 样品测试结果

Table 2 Results of determination of samples

| 样品编号             | $\omega$ (DM I) /% |      |
|------------------|--------------------|------|
|                  | DM I               | 中间体  |
| DM I- W 1        | 99.5               | /    |
| DM I- 050223- t2 | 99.9               | /    |
| DM I- 1- JL- 3   | 99.9               | /    |
| 中间体大- 2          | /                  | 98.8 |
| 中间体- 1121        | /                  | 99.8 |
| D- 中- H          | /                  | 99.9 |

## 3 结论

由重复性实验、比对实验及样品测试结果可知, 此方法准确可靠, 重复性好, 操作简单实用。适用于 DM I 产品纯度测定和生产过程中的质量控制。

## 参考文献:

- [1] 费振荣. 1, 3-二甲基-2-咪唑啉酮的合成和应用 [J]. 上海燃料, 2004, 32(1): 22-23.
- [2] 白泽双. 国内外聚乙烯醇工业的进展及市场展望 [J]. 贵州化工, 2002, 27(1): 123.
- [3] 张毅, 汪明礼. 聚乙烯醇及其应用 [J]. 黄山学院学报, 2004, 6(3): 72-74.
- [4] GMENEZ V, RENA J A, MANTECON A, et al. Unsaturated modified poly(vinyl alcohol): Crosslinking through double bonds [J]. Polymer 1999, 40(10): 2759-2767.
- [5] 高峻, 雷景新, 李训刚. 聚乙烯醇与硬脂酸酯化反应及性能的研究 [J]. 高分子报, 2001, 2(1): 118-119.
- [6] 樊蕾. 假性紫罗兰酮合成中的相转移催化剂研究应用 [J]. 云南化工, 2006, 33(2): 50.
- [7] 范汝霖, 徐传宁. 有机合成中的相转移催化作用 [M]. 上海: 上海科技出版社, 1952: 9.
- [8] 谢如刚. 有机合成试剂制备手册 [M]. 成都: 四川大学出版社, 1988: 77-78.
- [9] 余艺华, 孙君坦, 何炳林, 等. 高等学校化学学报 [J]. 1997, 18(10): 1729.
- [10] 胡伟群. 苯基酰胺、DM I 和 Strobilurin 类杀菌剂抗药性研究进展 [J]. 世界农药, 2002, 24(6): 12-13.
- [11] 徐克勋. 精细有机化工原料及中间体手册. 北京: 化学工业出版社, 1998: 25-26.
- [12] 张正, 王天桃. 1, 3-二甲基-2-咪唑啉酮的合成

- 和应用 [ J ]. 江苏化工, 1996, 24( 4): 33- 34
- [ 13 ] 姚转乐, 姬明理, 王融冰, 等. 1, 3- 二甲基- 2- 咪唑啉酮的制备 [ J ]. 应用化工, 2009, 38( 9): 1 283- 1 285
- [ 14 ] 周良模, 等. 气相色谱新技术 [ M ]. 北京: 科学出版社, 1994 182- 230
- [ 15 ] 常建华, 郭立安. 有机化合物的分离与纯化 [ M ]. 陕西: 陕西科学技术出版社, 1997: 121
- [ 16 ] 李浩春, 卢佩章. 气相色谱手册 [ M ]. 北京: 化学工业出版社, 1999 3
- [ 17 ] 吴烈钧. 气相色谱检测方法 [ M ]. 北京: 化学工业出版社, 2000 143

## Purity Detem ination of 1, 3- dimethyl- 2- in idazole- none

YANG Cai- ning FAN Yong- hu; LU Hong- ni; ZHAO Tie- zhu

(*X í an Modern Chem istry Research Institute, X í an 710065, China*)

**Abstract** A simple and accurate method to measure the purity of 1, 3- dimethyl- 2- in idazole- none by GC has been set up. Through the tracking and testing of the product in the reaction process, which directs the synthesis, the purity of the product can be more than 99 %.

**Key words** 1, 3- dimethyl- 2- in idazole- none; GC

**Classifying number:** O 626. 2

动 态

### 仪器信息网发布 "食品检测" 频道

食品是人类赖以生存和发展的物质基础, 食品质量与安全关系到人类健康、社会稳定和经济发展. 近年来, 食品质量及安全问题越来越受到人们的关注, 开展食品检测工作的实验室或机构也越来越多. 凭借这些年的丰富积累, 仪器信息网特于近日推出 "食品检测" 频道 (<http://www.instrument.com.cn/list/sort/food.asp>), 在此汇集了最为齐全的食品检测仪器及设备信息、食品行业资讯、食品检测标准、食品检测方法、食品检测技术讨论等, 旨在为食品检测用户搭建一个针对性极强的信息平台.

科学仪器及设备作为检验检测和分析的工具, 它贯穿于《食品安全法》所确立的食品安全风险监测和评估、安全标准制定与实施、食品生产经营中的质量和安全控制、食品进出口检验、食品安全事故的分析 and 处理以及日常的食品安全监管与监督等方面. "食品检测" 频道的最大特色是结合以上各领域用户习惯, 将 100 余种食品检测仪器及设备信息进行合理地分类: 如药物残留检测仪器、重金属检测及形态分析仪器、食品微生物及毒素检测仪器、食品接触材料检测仪器、常规理化分析仪器、食品品质和营养成分检测仪器、转基因食品检测仪器、食品安全快速检测仪器及耗材、生产过程 现场质控仪器等. 通过点击各分类下的仪器名称, 用户可直接进入仪器信息网产品专场, 从而快速找到产品信息.

"食品检测" 频道发布几日以来, 已经获得不俗的访问量, 我们期待更多的关注, 也欢迎大家提出改进意见, 帮助我们做得更好.

(仪器信息网 [www.instrument.com.cn](http://www.instrument.com.cn) 供稿)

2010- 7