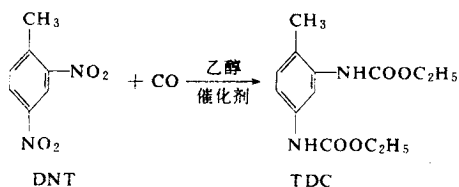


2,4-二硝基甲苯羰基化反应溶液的高效液相色谱测定

唐根源 陈健 吴红京

(中国科学院福建物质结构研究所,福州,350002)

2,4-甲苯二氨基甲酸二乙酯(TDC)是一种重要的化工原料,也是合成2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI)的中间体^[1]。TDC和TDI在世界各国都采用光气法生产^[2],此法有严重的缺点即毒性太大;近年出现了羰基化法^[3]代替光气法的研究。我们也进行了这方面的研究工作,在乙醇体系中有适当催化剂存在时,2,4-二硝基甲苯(DNT)与一氧化碳反应生成TDC:



TDI的气相色谱测定法已有报道^[4],TDC的测定法未见公开报道。我们用高效液相色谱法对反应溶液进行分离并用内标法对TDC定量。

实验部分

(一)仪器和试剂

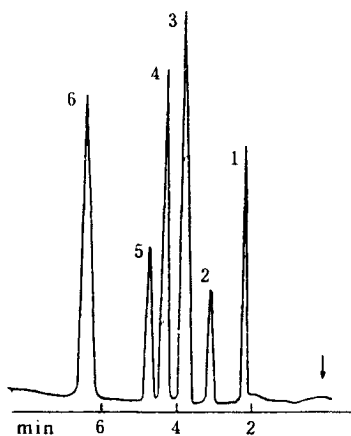


图1 样品与内标色谱图(条件见正文)

1. DNT, 3. 内标, 6. TDC.

高压泵:LC-3型,英国Pye Unicam产;检测器: DZ-1 254nm 紫外检测器,中国科学院上海科仪厂产;CDMC-1C 数据处理机,上海计算所产;对羟基苯甲酸甲酯、己烷、乙醇等溶剂均为分析纯。

(二)色谱分离条件

色谱柱: YWG-CN, 10 μ m, 4.6mm i. d. \times 300mm(自装);流动相:己烷:乙醇=97:3(V/V);检

测波长:254nm;流速:1ml/min;进样方式:用25 μ l 微量注射器取10 μ l 配制的样品溶液不停泵柱头进样。

(三)定性分析

在以上分离条件下,经处理后的反应溶液和内标物(对羟基苯甲酸甲酯)分离谱图示于图1,用时间窗法和样品加标样的叠加法定性。

(四)定量分析

1. 标准样品的制备 因缺乏TDC标准样品,我们把粗制反应产物经四氢呋喃多次重结晶后用无水乙醇重结晶三次,得到白色针状晶体。经红外光谱、元素分析、X光物相分析和液相色谱验证确为单一的TDC,作为定性定量分析的标准样品。

2. 定量校正曲线 把标准样品TDC和内标物(对羟基苯甲酸甲酯)配成一系列不同配比的标准溶液,在色谱数据处理机上绘制不同配比的色谱图,根据面积数据得到定量校正曲线经回归分析,其回归方程为: $Y = 0.0011 + 0.2709X$, 相关系数 $\gamma = 0.9997$ 。

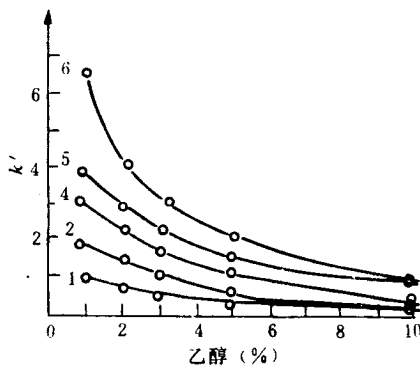


图2 k' 与乙醇含量的关系

图中编号与图1相同

(五)样品测定

反应溶液经过滤分两部分: 1. 取一定量溶液,用乙醇作淋洗液,经 Al_2O_3 层析柱分离(除去 Fe^{+2} 和 Fe^{+3} 的络合物),淋出液定时用高效液相色谱仪监测,至无TDC后再收集约10ml 淋洗液,把收集的淋洗液在水浴(80 $^\circ\text{C}$)上浓缩至一定体积后加入精确称重的色谱内标物(对羟基苯甲酸甲酯),并用乙醇定容。 2. 取一定量沉淀加入精确称重的色谱内标物后用乙醇溶解并定容。

经以上处理后的样品用前分别经0.45μ 滤膜过滤,分别取10μl 滤液采用柱头进样法进行分析。各进样7次,相对标准偏差都<0.40%;回收率为99—101%。

讨 论

样品难溶于己烷,而溶于乙醇,在流动相中的乙醇起到增强洗脱力和溶解样品的双重作用。在本实验中,控制流动相中乙醇的量是关键因素,从图2看出,TDC与第5峰的容量因子之差 $k'_{TDC} - k'_5$ 与乙醇含量变化十分明显,当乙醇含量增加到10%时, $k'_{TDC} - k'_5 \cong 0$,因而可选择适当的流动相配比以使分离最佳化。在我们实验中,乙醇为3%较合适,在这个配比下,TDC和内标物与其他峰都能很好地分离。

参考文献

- [1] W. B. Hardy et al., Tetrahedron Letters., 961 (1967).
- [2] 上海市石油化学研究所技术情报研究室,石油化学通讯,(2),1(1979).
- [3] Yoshihisa Watamabe et al., Bull. Chem. Soc. Jpn., 57,3011(1984).
- [4] P. Mcfadyen, J. Chromatogr., 123(2),468(1976).

(收稿日期:1991年9月10日,修回日期:11月10日)

Analysis of the Carbonylation Reaction Solution of 2, 4-Dinitrotoluene by High Performance Liquid Chromatography (HPLC) Tang Genyuan, Chen Jian and Wu Hongjing, Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Academia Sinica, Fuzhou, 350002

The HPLC analysis of the carbonylation reaction solution of 2, 4-dinitrotoluene by using a column of YWG-CN, 10μ with hexane:ethylalcohol=97:3 as mobile phase and UV detection at 254nm is described. The quantitation was performed by internal standard calibration.

●来稿摘登●

反相高效液相色谱法测定注射液中先锋霉素 B 和维生素 C 的含量

孙淑艳

潘明臣

(大连市卫生防疫站,116021) (大连医学院附属一院,116011)

作者曾对先锋霉素 B(CEZ)在不同输液中的含量变化作了探讨^[1],本文将进一步讨论在0.9%氯化

钠注射液(0.9%NS)中 CEZ 与维生素 C(Vit. C) 配伍时的含量变化。

一、测试条件 岛津 LC-3A HPLC,流动相为 MeOH:0.01mol/L KH₂PO₄ = 35:65, V/V。紫外 265nm 检测。CEZ、Vit. C 分别用 0.9%NS 制成不同浓度后进样测定。空白实验未见杂质峰。其它色谱及操作条件同文献[1]。CEZ、Vit. C 分离结果见图1。

二、线性及精密度 CEZ 浓度为 20—120μg 时, $Y = 0.0902X - 0.0041, r = 0.9986$ 。Vit. C 浓度为 20~100μg 时, $Y = 1.7840X - 0.1428, r = 0.9990$ 。Vit. C 和 CEZ 为 1.0—2.0g/500ml 时(n=10), \bar{X} 为 0.99—1.94, CV 为 0.70—4.8%。Vit. C 和 CEZ 为 1.0—6.0g/500ml 时(n=10), \bar{X} 为 0.96—5.97, CV 为 4.1—2.5%。

三、稳定性探讨 将 CEZ、Vit. C 用 0.9%NS 制成不同浓度,观察其在不同温度下的含量变化,结果见表1。

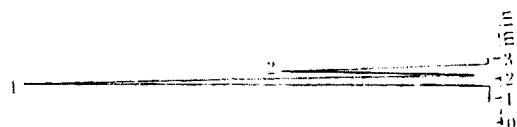


图1 色谱图

1. CEZ, 2. Vit. C.

表1 不同实验条件下 CEZ、Vit. C 的含量变化 (n=2)

组别	名称	温度 (°C)	实验时间(小时)			
			1	2	3	4
0.4%	CEZ	4	100.0	100.0	100.0	100.0
	Vit. C		100.0	98.20	97.40	96.54
	CEZ	22	100.0	100.0	99.40	99.20
	Vit. C		100.0	97.40	96.30	93.10
0.2%	CEZ	37	100.0	90.40	98.94	98.10
	Vit. C		99.40	96.21	95.34	100.0
	CEZ	4	100.0	100.0	100.0	100.0
	Vit. C		100.0	99.60	99.54	98.20
1.2%	CEZ	22	100.0	100.0	100.0	100.0
	Vit. C		100.0	99.80	99.42	98.65
	CEZ	37	100.0	99.70	99.12	98.49
	Vit. C		98.35	98.14	97.31	96.45

* 以0小时的含量作为100%。

四、小结 稳定性考查表明,CEZ、Vit. C 在 0.9%NS 中的含量,随实验时间的增加、温度的升高而有所降低,但光对其几乎无影响。

致谢 本工作得到大连市卫生防疫站主管检验师祁广建同志的帮助,表示感谢。

参考文献

- [1] 潘明臣,色谱,10(1),50(1992).

(收稿日期:1992年12月10日,修回日期:1993年1月14日)