

文章编号:1671-6833(2008)01-0021-03

高效液相色谱法测定叠氮磷酸二苯酯(DPPA)的含量

赵建宏, 李 磊, 武红旗, 王留成, 宋成盈

(郑州大学 化工学院, 河南 郑州 450001)

摘 要:采用高效液相色谱法,紫外检测器(检测波长 254 nm),在 C_{18} (150 mm \times 4.6 mm i.d.) 色谱柱上,以 $V(\text{甲醇}):V(\text{水})=70:30$ 为流动相,对由氯代磷酸二苯酯和叠氮钠为原料,相转移催化法合成的 DPPA 进行定量分析.结果表明,该方法的相对标准偏差为 0.3%,平均回收率 99.60%,线性相关系数为 0.999 9.

关键词:高效液相色谱;叠氮磷酸二苯酯;相转移催化

中图分类号: TQ 947 **文献标识码:** A

0 引言

DPPA 是一种重要的有机磷试剂,该试剂为无色无爆炸的油状液体,溶于有机溶剂,不溶于水,见光和湿气易发生颜色变化和分解.由于它具有较高的反应活性,在有机合成和医药上有广泛的应用^[1-4]. DPPA 的合成方法主要有以丙酮为溶剂的溶剂法^[2-5]和以氯代磷酸二苯酯和叠氮化钠为原料的相转移催化法.其中相转移催化法由于反应时间短,减少了溶剂回收步骤及避免了溶剂中微量水对产品质量的影响,具有成本低,产品质量好等方面的优点,成为近年来研究的热点^[6-8].关于由氯代磷酸二苯酯和叠氮化钠为原料的相转移催化反应体系的分析方法鲜有报道,因此,寻求一种可靠的分析 DPPA 含量的方法,对该合成工艺的贯通具有重要意义.

笔者以相转移催化法合成 DPPA 为背景,选用 C_{18} (150 mm \times 4.6 mm i.d.) 色谱柱,以 $V(\text{甲醇}):V(\text{水})=70:30$ 作为流动相,建立了一种能快速、准确测定 DPPA 含量的方法.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

安捷伦 1200 高效液相色谱仪(美国惠普公司);UV-2401PC 紫外光谱仪(日本 SHIMADZU 公司);AV220 电子天平(日本 SHIMADZU 公司)

DPPA 标准样(分析纯,天津阿法埃莎有限公

司);甲醇(色谱纯,天津四友精细化学品有限公司);乙腈(色谱纯,国药集团化学试剂有限公司);其它试剂均为分析纯,试验用水为去离子二次蒸馏水.

1.2 色谱分析条件

采用 Eclipse XDB- C_{18} (150 mm \times 4.6 mm i.d.) 色谱柱,紫外检测器,检测波长 254 nm,流动相为 $V(\text{甲醇}):V(\text{水})=70:30$,柱温为室温,流速 1.000 mL/min,进样量 20 μL .以峰面积外标标准曲线法定量^[9].

1.3 DPPA 标准溶液及待测品溶液的配制

准确称取 DPPA 0.8 g(精确到 0.1 mg),置于 50 mL 容量瓶中,用甲醇溶解并定容,配成 16 g/L 的 DPPA 标准溶液,用 0.45 μm 的滤膜过滤后备用.

准确称取待测 DPPA 样品 0.5~1.0 g(精确到 0.1 mg),置于 50 mL 容量瓶中,用甲醇溶解并定容,用 0.45 μm 的滤膜过滤后进样分析.

2 结果与讨论

2.1 检测波长的选择

分别选取一定浓度的氯代磷酸二苯酯和叠氮磷酸二苯酯标准液,在紫外光谱仪上进行扫描,以甲醇做参比,扫描范围 190~400 nm,结果显示其最大吸收波长均在 254 nm.因此选用 254 nm 为最佳检测波长.

2.2 色谱分离条件的优化

收稿日期:2007-10-24;修订日期:2007-12-27

作者简介:赵建宏(1963-),男,河北巨鹿县人,郑州大学教授,博士,主要从事新领域精细有机合成及有机电合成方面研究,E-mail:zhaojh@zzu.edu.cn.

实验中选用 C_{18} (150 mm \times 4.6 mm i. d) 柱, 对流动相的组成和比例进行了优化. 试验了乙腈-水, 磷酸二氢钾-磷酸-甲醇, 甲醇-水流动相体系, 结果发现当用磷酸二氢钾-磷酸-甲醇流动相时峰展太宽, 各物质的峰不能完全分开. 而用乙腈-水作流动相时, 尽管分离效果较好, 但存在明显的拖尾现象. 因甲醇对样品的溶解性好, 样品在柱内的残留量少, 柱压稳定, 故采用甲醇-水体系.

实验发现, 流动相中甲醇的体积分数也很重要. 当甲醇的体积分数过低时, 样品中各组分能完

全分离, 但保留时间延长, 峰有不同程度的扩散; 当甲醇的体积分数过高时, 保留时间缩短, 但 DPPA 与其他峰有重叠, 给分析结果带来误差. 通过对不同比例的流动相进行试验, 结果表明, 在给定的色谱柱上, 以 $V(\text{甲醇}):V(\text{水})=70:30$ 为流动相, 流速为 1.000 mL/min 时, 可以得到较好的分离, 为最佳色谱分离条件.

标准样和合成样品的色谱图如图 1 所示, 其中 DPPA 的保留时间为 5.59 min, 原料氯代磷酸二苯酯的保留时间为 3.72 min.

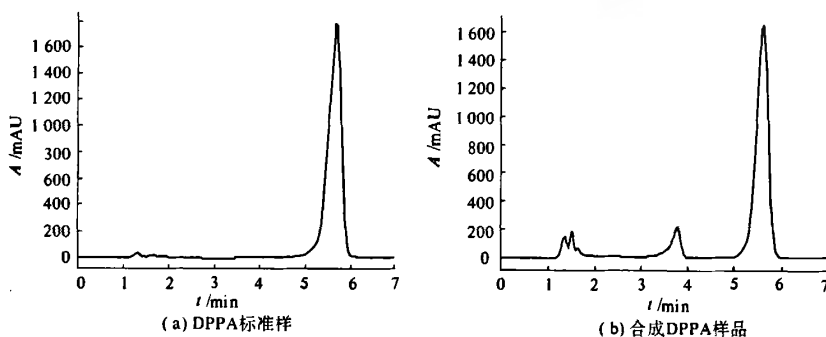


图 1 DPPA 标准样和合成 DPPA 样品色谱图

Fig. 1 The chromatograms of DPPA standard sample and synthetic DPPA sample

2.3 标准曲线

采用逐步稀释法配制一系列不同浓度的 DPPA 标准样, 所有溶液经 0.45 μm 滤膜过滤后, 在上述选定的条件下进行分析. 结果表明, 在实验的质量浓度范围内 (0.1 ~ 16 g/L), DPPA 的峰面积 A 与其浓度 Y 呈现良好的线性关系. 其线性回归方程为: $Y = 4.5308 \times 10^{-4} A - 0.0657$, 相关系数 $r = 0.9999$, 可以用外标法分析合成产品中 DPPA 的含量.

2.4 精密度和重复性实验

称取一定质量的 DPPA 标准样, 用甲醇溶解定容至 50 mL, 在上述给定的色谱条件下进样, 重复进样 6 次, 记录保留时间和峰面积的积分值, 结果表明, 峰面积的相对标准偏差 (RSD) 为 0.3%, 保留时间的相对标准偏差为 1.25%, 表明该方法具有良好的精确性和重现性.

2.5 回收率实验

取已知含量的合成样品 6 个, 分别加入一定量的 DPPA 标准样, 测定加入量, 计算回收率和相对标准偏差, 结果如表 1 所示, 回收率在 98.05% ~ 100.80% 之间, 平均回收率为 99.60%, 相对标准偏差在 0.13% ~ 0.84% 之间, 表明该分析方法准确度良好.

表 1 回收率试验 ($n=6$)

Tab. 1 Recovery test ($n=6$)

试样	加入量/g	实测值/g	回收率/%	RSD/%
1	0.082 1	0.080 5	98.05	0.46
2	0.124 5	0.125 5	100.80	0.68
3	0.186 4	0.184 2	98.82	0.21
4	0.257 3	0.257 0	99.88	0.84
5	0.300 2	0.297 7	99.17	0.13
6	0.348 6	0.349 8	100.34	0.28

3 结论

在 C_{18} 柱, 紫外检测器上, 以 $V(\text{甲醇}):V(\text{水})=70:30$ 为流动相时, DPPA 有较好的出峰分离效果. 该方法的相对标准偏差为 0.3%, 平均回收率为 99.60%, 标准曲线线性相关系数为 0.9999, 表明可以用高效液相色谱法准确测定合成的 DPPA 的含量.

参考文献:

- [1] 王乃兴. 有机反应-多氯化物的反应及若干理论问题[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 104-164.
- [2] 武引文, 严廷仁, 高志刚, 等. 叠氮磷酸二苯酯合

- 成工艺的改进[J]. 化学试剂, 1992, 14(6): 377, 345.
- [3] 武引文, 梅和珊, 陈子明, 等. 叠氮磷酸二苯酯在有机合成及医药上的应用[J]. 河北医科大学报, 2001, 22(6): 380-382.
- [4] YAMADA S, YOKOYAMA Y, SHIOIRI T. A new synthesis of thiol ester[J]. Org Chem, 1974, 39(14): 3302-3305.
- [5] SHIOIRI T, YAMADA S. Diphenyl phosphorazidate[J]. Organic Syntheses, 1984, 62: 187-188.
- [6] WOLFF O, WALDVOGE S R. Reliable protocol for the large scale synthesis of diphenyl phosphora azidate (DPPA)[J]. Synthesis, 2004, (8): 1303-1305.
- [7] 吴范宏, 辛水波. 催化法制备叠氮磷酸二苯酯: 中国, 03128979.7[P]. 2006-09-20.
- [8] 苏碧泉, 盛丽. 有机合成反应中的相转移催化剂[J]. 化学工程师, 2003, 99(6): 67-68.
- [9] 田丹碧. 仪器分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 142.

Determination of Content of Eiphenyl Phosphorazidate with HPLC

ZHAO Jian - hong, LI Lei, WU Hong - qi, WANG Liu - cheng, SONG Cheng - ying

(School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: A HPLC method was established for the analysis of DPPA, which was synthesized by Diphenyl phosphorochloridate and sodium azide in the presence of a phase transfer catalyst. The experimental conditions were on a C_{18} (150 mm \times 4.6 mm i. d.), $V(\text{methanol}): V(\text{water}) = 70:30$ as the mobile phase, and ultraviolet detector (determination at 254 nm) was used. The result showed that coefficient of variation of precision test, average recovery percentage and linear regression coefficient were 0.3 %, 99.96 % and 0.9999, respectively.

Key words: HPLC; diphenyl phosphorazidaue; phase transfer catalysis

(上接第20页)

- [4] 刘志远, 吕剑虹, 陈来九. 智能 PID 控制器在电厂热工过程控制中的应用前景[J]. 中国电机工程学报, 2002, 22(8): 128-134.
- [5] 彭道刚, 杨平, 王志萍. 火电厂主汽温控制系统的免疫 PID 串级控制[J]. 动力工程, 2005, 25(2): 234-238.
- [6] 章臣樾. 锅炉动态特性及其数学模型[M]. 北京: 中国水利电力出版社, 1990.
- [7] 朱晓东, 范秉琪, 杨祖轩, 等. 基于 ITAE 标准函数的纯滞后系统控制[J]. 郑州大学学报: 工学版, 2006, 27(2): 73-76.

Adaptive PID Control of Main Steam Temperature of Boiler in Power Plant

YAN Shui - bao, ZHENG Li - jun, ZHANG Ying - shuai, WEI Xin - li

(School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Pseudo-linear mathematic model of thermal process object is proposed to conduct relations between parameters of PID controller and thermal process model when operating conditions change, and a new regulation algorithm of parameters of PID controller is established. Gain function can be obtained by theory analysis of thermal process object or by statistic analysis of operating data under stable conditions. Relation between derivative time function and integral time function can be determined according to no oscillation principle in controller. The number of regulation parameters of PID controller is reduced from three to one, which simplifies online regulation algorithm. Aimed at process object of boiler main steam temperature, a new algorithm based on the criterion of dynamic overshoot is used to regulate parameters of PID controller in real time, and this improves control quality of boiler main steam temperature system. The new algorithm is verified by an example.

Key words: automation technology; PID control; boiler; main steam temperature; mathematic model