

反相高效液相色谱法快速分析咖啡因合成过程中的两个中间体

郑翔龙, 胡熙恩

(清华大学核能技术研究院, 北京 100084)

关键词: 反相高效液相色谱 (RP-HPLC); 1,3-二甲基-5-亚硝基-6-氨基脲嘧啶 (6-amino-5-nitroso-1,3-dimethyluracil, ANDMU); 1,3-二甲基-5,6-二氨基脲嘧啶 (5,6-diamino-1,3-dimethyluracil, DADMU)

中图分类号: O658 文献标识码: B 文章编号: 1000-8713 (2006) 02-0205-01 栏目类别: 技术与应用

1,3-二甲基-5-亚硝基-6-氨基脲嘧啶 (ANDMU) 是咖啡因合成中的一个非常重要的中间体, 其加氢还原生成 1,3-二甲基-5,6-二氨基脲嘧啶 (DADMU) 的反应是咖啡因合成过程中的关键一环^[1,2]。本文采用反相高效液相色谱 (HPLC) 对 ANDMU 及 DADMU 进行分析, 操作简便快速, 结果准确, 重现性好, 适合于实验室研究和工业检测的要求。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Shimadzu LC-10ATvp 型高效液相色谱仪; Shimadzu SPD-10Avp 型紫外及可见光检测器; Lambda 800 型紫外-可见光谱仪 (Perkin Elmer Instruments)。

ANDMU (美国 Sigma 公司, 纯度 100%); DADMU (Fluka 公司, 纯度 $\geq 97\%$); 乙腈为一级色谱纯 (Scharlan chemie S. A. 公司), 其他试剂均为分析纯, 所用水为蒸馏水。

1.2 色谱条件

Shimadzu Shim-pack VP-ODS-C₁₈ 色谱柱 (150 mm $\times$ 4.6 mm i. d., 5 μ m); 流动相为含 0.02 mol/L KH₂PO₄ 的 4% (体积分数) 乙腈水溶液 (pH 3~4); 流速 1 mL/min; 检测波长 226 nm; 进样量 5 μ L; 灵敏度 0.005 AUFS。

1.3 测定方法

ANDMU 电化学加氢是在 pH 3.4 的水溶液体系中进行的, 为检测方便, 本文采用同样的 pH 值和同样的溶液体系进行检测。准确称取 ANDMU 和 DADMU 标准样品, 加蒸馏水溶解, 用磷酸盐缓冲液配制 pH 3.4 的溶液进样测定。

2 结果与讨论

2.1 检测波长的确定

配制 pH 3.4 的 ANDMU 和 DADMU 水溶液, 以同样 pH 值的空白水溶液作参比, 测定其紫外吸收光谱。结果表明 ANDMU 的主要吸收峰在 226 和 316 nm 两处, DADMU 的主要吸收峰在 264 nm 处 (见图 1)。因 ANDMU 和 DADMU 在 200~270 nm 处均有一定强度的紫外吸收, 出于快速检测的需要, 采用单波长 226 nm 同时检测 ANDMU 和 DADMU。

2.2 线性范围、检出限和精密度

配制不同浓度的 ANDMU 标样和 DADMU 标样, 在前述色谱条件下进行检测。分别以峰面积 (A) 对标样浓度 (C, mmol/L) 进行回归分析, 结果表明, ANDMU 在浓度为 50 μ mol/L 到 1 mmol/L 时与其峰面积的线性关系良好; DAD-

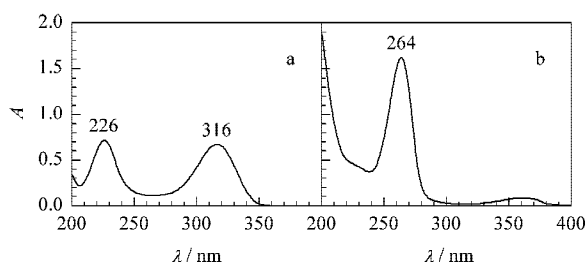


图 1 (a) ANDMU 和 (b) DADMU 的紫外光谱图

MU 在浓度为 30 μ mol/L 到 1 mmol/L 时与其峰面积的线性关系良好。实验还测得 ANDMU 的检出限为 0.8 mg/L, DADMU 为 1.1 mg/L。分别配制 70 mg/L 的 ANDMU 标准溶液和 142 mg/L 的 DADMU 标准溶液, 经 6 次平行测定, 测得 ANDMU 和 DADMU 的含量相对标准偏差为 1.98% 和 1.05%, 表明精密度良好。

2.3 ANDMU 和 DADMU 的定性及定量分析

对 0.96 mmol/L ANDMU 磷酸盐缓冲溶液 (pH 3.4) 做恒阴极电位电解, 电解过程中每隔一段时间取一次样进行 HPLC 分析, 结果见图 2, 其中保留时间约 3.8 min 的峰对应 DADMU, 8.04 min 的峰对应 ANDMU。可以看出, 随着电解反应进行 (图 2-a~d), ANDMU 浓度逐渐降低, DADMU 浓度逐渐升高, 且 HPLC 检出的副产物不会干扰 ANDMU 和 DADMU 的定量分析。

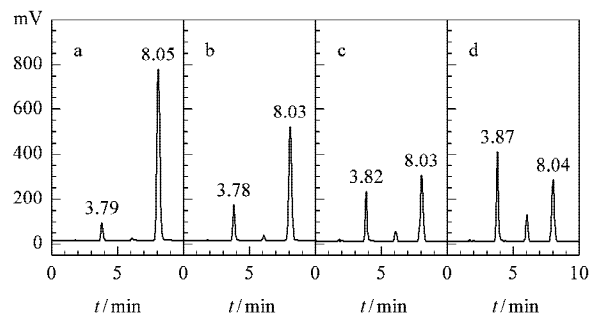


图 2 ANDMU 电化学加氢过程中的色谱图 (取样先后顺序为 a~d)

参考文献:

- [1] 胡熙恩. 清华大学学报 (自然科学版), 2002, 42 (5): 638
- [2] 张跃. 精细化工中间体生产流程图解. 北京: 化学工业出版社, 1999. 912

收稿日期: 2004-12-22

第一作者: 郑翔龙, 男, 博士.

通讯联系人: 胡熙恩, 男, 教授, 博士生导师, Tel: (010) 89796083, E-mail: huxien@mails.tsinghua.edu.cn.

基金项目: 清华大学基础研究基金 (批准号 2000-985 科-04-09).