

试述用气相色谱法测定聚酰胺树脂中己内酰胺残留量的方法

董启钧 张本洋

(黑龙江江世药业有限公司 黑龙江 哈尔滨 150069)

摘 要:介绍了用气相色谱法测定聚酰胺树脂中己内酰胺残留量的方法与过程。

关键词:气相色谱;聚酰胺树脂;己内酰胺;残留量

聚酰胺是由ε-己内酰胺聚合而成的一类高分子物质,由于ε-己内酰胺的开环聚合是一个复杂的可逆过程,反应平衡后的产物含有一定量的单体和低分子环状齐聚物。注射用辛苄冻干粉针的制备工艺中使用了聚酰胺树脂,由于聚酰胺中的己内酰胺对人体的眼睛和中枢神经有刺激作用,特别是对脑干,可引起实质性脏器的损害,所以须对己内酰胺的残留量进行控制。采用气相色谱法测定聚酰胺树脂中残留ε-己内酰胺单体的含量,以此作为聚酰胺处理效果的评价指标之一。

1 仪器与试剂

日本岛津-14B 气相色谱仪,氢火焰离子化检测器;柱 SE-54 OV-1701 FFAP 大口径石英毛细管柱(30m×0.53mm, 1μm, 自制),高纯氮气(99.99%)、氢气(99.99%)、丙酮、乙醇、水杨酸甲酯、邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯均为分析纯;ε-己内酰胺(美国 ACROS, 含量>99% CAS: 105-60-2) 聚酰胺树脂(30-60 目) 中国医药(集团)上海化学试剂公司(批号 F20010702) 浙江省台州市路桥甲申生化塑料厂(批号 20030901)。

2 方法与结果

2.1 色谱条件 色谱柱为 FFAP 大口径石英毛细管柱(30m×0.53mm, 1μm),载气为氮气,柱前压 20kPa,柱温 175℃,进样口温度 220℃,检测器温

度 280℃,氢气流速 40ml·min⁻¹,空气流速 400ml·min⁻¹,进样量 1μl。

2.2 内标物溶液的制备 精密称取邻苯二甲酸二甲酯适量,用丙酮制成每毫升含 50μg 的溶液,即得。

2.3 对照品溶液的制备:精密称取ε-己内酰胺适量,加内标溶液制成每毫升含ε-己内酰胺 46.80μg 的对照品溶液。

2.4 供试品溶液的制备。(1)聚酰胺树脂称取 5g 聚酰胺树脂,置索氏提取器中,加丙酮适量,加热回流 4h,丙酮提取液于 40℃减压液蒸干,残渣精密加内标液 2ml 使溶解,即得。(2)聚酰胺乙醇洗液精密吸取聚酰胺乙醇洗液 50ml,于 50℃减压液蒸干,残渣精密加内标液 2ml 使溶解,即得。

2.5 系统适用性实验:分别取对照品溶液、聚酰胺树脂供试品溶液 1μl 注入气相色谱仪,测定,记录色谱图,在本条件下供试品中己内酰胺峰和内标物峰不被杂质峰干扰,且与杂质峰的分离度大于 1.5,理论板数以己内酰胺峰计算为 18000。

2.6 最低检出限和定量限 将己内酰胺对照品溶液逐步稀释,测得最小检出限为 1μg·ml⁻¹(S/N=3),按取样 5g 聚酰胺和供试品溶液定容至 2ml 计算,聚酰胺中为 0.4μg·g⁻¹,洗脱液按 50ml 取样,最小检出限为 0.04μg·ml⁻¹(S/N=10)。实验结果表

明,线性关系考察中最低浓度点(5.85μg·ml⁻¹)为定量限。

2.7 重复性实验 称取未处理的聚酰胺树脂 9 份,分别按供试品溶液制备方法制备供试液,照上述色谱条件分别进样,结果己内酰胺峰面积与内标峰面积比值的 RSD 为 2.9%。

3 讨论

实验分别考察了水杨酸甲酯、邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯等化合物作为内标物,结果以邻苯二甲酸二甲酯作为内标物在出峰时间、与杂质的分离情况均较为合适。

实验中发现填充柱色谱峰拖尾,峰形不好,易出现分解或低聚,或出峰时间长,影响定量的准确性。该实验分别采用内涂 SE-54 OV-1701, FFAP3 种不同极性的大口径石英毛细管柱(自制)对己内酰胺进行分离,结果 FFAP 大口径石英毛细管柱分离效果好,峰形尖锐且对称,线性范围宽,并且在进样量很小的情况下,对柱的检出限仍明显优于填充柱。

参考文献

- [1] 杨先炯,王爱民,兰燕宇等.气相色谱法测定聚酰胺树脂中己内酰胺残留量[J].
- [2] 黎明.气相色谱法测定车间空气中己内酰胺[J].中华劳动卫生职业病杂志,1996,14(2):118.

浅谈塔原 1 号红花黄色素的综合提取及分离鉴定

沈丹 孙水涛

(哈尔滨乐泰药业有限公司 黑龙江 哈尔滨 150000)

摘 要:目的提取塔原 1 号红花黄色素并分离鉴定其成分。方法采用溶剂提取、澄清剂除杂和柱层析法分离纯化红花黄色素,利用质谱和核磁共振谱确定分子结构。结果从塔原 1 号提取出的黄色素中分离得到羟基红花黄色素 A。结论羟基红花黄色素 A 含量为 95.09%,产率为 0.33%。

关键词:红花;羟基红花黄色素 A;澄清剂

红花 *Carthamus tinctorius* L. 为菊科一年生草本植物红花的干燥花,俗名草红花、红兰花和红花菜^[1]。在我国已有 2100 多年的栽培和药用历史。新疆地产红花占全国总产量的 80%,是中医传统的活血化瘀药,而塔原 1 号红花 *Carthamus tinctorius* L. 是新疆塔城地区的优质品种,具有降血压、降血脂、抗血栓等作用,在治疗冠心病、高血压病及脑溢血等疾病方面取得一定疗效。红花黄色素中羟基红花黄色素 A (hydroxysafflower yellow A, HSYA) 含量较高、具有药理效应代表性^[2]。本研究首次采用澄清剂除杂,应用聚酰胺树脂和葡聚糖凝胶树脂及高效液相色谱仪纯化、制备红花黄色素,对其进行分离,并用质谱和核磁共振谱进行成分鉴定。旨在为开发新疆红花资源提供科学依据。

1 仪器与试剂

1.1 仪器。惠普 1100 型高效液相色谱仪(美国);岛津 UV-2201 型紫外分光光度计(日本);高速离心机(上海安亭) SYZ-550 型石英亚沸水蒸馏器(江苏金坛);美国热电公司 Zircrom C-18 柱

(5μm250×4.6mm)(天津琛航科技有限公司)。

1.2 试剂。羟基红花黄色素 A (自制,含量 98%)、甲醇为色谱纯,磷酸为分析纯,塔原 1 号红花(新疆塔城)超纯水(自制)。

2 方法与结果

2.1 红花黄色素的提取。取红花适量,加水提取 3 次,合并提取液,加入澄清剂除杂,过滤,滤液冷冻干燥,即得红花黄色素。

2.2 羟基红花黄色素 A 的提取及鉴定。取上述方法提取的红花黄色素 80g,加 300ml 蒸馏水溶解,上聚酰胺柱,水洗脱得红花黄色素成分,再经 Sephadex LH-20 凝胶色谱柱反复分离纯化,冷冻干燥后得橙黄色粉末。对橙黄色粉末进行结构确证。紫外光谱 λ_{max}(logε):224.0nm/400.0nm 红外光谱(KBr)cm⁻¹: 3375.6(OH), 2927.5(CH), 1604.7(C=O), 1440.6, 1509.4 (苯环), 1H-NMR 谱(DMSO-d₆) 3.63 (1H d, 1'-H), 4.22 (1H d, 1''-H), 6.77, 7.42 (各 2H d, 1,2,1,4-H 和 11,1,5-H), 9.77 (1H s, 1,3-OH), 18.70(1H s, 5-OH)。13C-NMR 谱

(DMSO-d₆) 105.92(s, C-6), 99.53(s, C-4);质谱(m/z) 611([M-H]⁻)。1H-NMR 谱和 13C-NMR 谱的测定值见表 1。结果表明,本品与文献[5]报道的羟基红花黄色素 A 一致。

3 讨论

我们首次使用澄清剂除杂,它是以天然多糖等为原料制成的食品添加剂,安全无毒。实验结果表明,该澄清剂使用方便、有效成分损失小、对大分子杂质清除效率高,但对小分子糖类杂质无法清除,使最后的提取物易吸潮。

红花黄色素为混合物,羟基红花黄色素 A 是其主要成分,在实验中我们还得到棕红色斑点的物质(紫外灯下),其结构有待进一步深入研究。

参考文献

- [1] 国家药典委员会.中国药典[S].北京:化学工业出版社,2005:119.
- [2] 李光胜.谈红花的综合利用[J].山西医药工业,1992,11(4):40.