

doi:10.3969/j.issn.1006-4931.2022.11.015

薄层色谱法检测聚维酮 K90 中胂*

吴红洋,詹宇杰,李莎,韩海燕,武静文,范能全[△]

(重庆市食品药品检验检测研究院,重庆 401121)

摘要:目的 建立检测聚维酮 K90 中胂的薄层色谱法。方法 以水杨醛吖嗪为对照品,通过考察不同薄层层析硅胶板、展开系统、点样量,确定检测聚维酮 K90 中胂的最佳薄层色谱条件。结果 采用 RP-2 GF₂₅₄ 薄层层析硅胶板,以甲醇-水(2:1, V/V)为展开系统,点样 10 μ L,置紫外光灯(365 nm)下检视,所得薄层色谱图斑点清晰,比移值适中,分离度好。结论 该方法操作简便,可用于检测聚维酮 K90 中胂。

关键词:薄层色谱法;聚维酮 K90;胂

中图分类号:R917

文献标志码:A

文章编号:1006-4931(2022)11-0060-03

Detection of Hydrazine in Povidone K90 by TLC

WU Hongyang, ZHAN Yujie, LI Sha, HAN Haiyan, WU Jingwen, FAN Nengquan

(Chongqing Institute for Food and Drug Control, Chongqing, China 401121)

Abstract: Objective To establish a thin-layer chromatography (TLC) method for the detection of hydrazine in povidone K90. **Methods** Different TLC silica gel plates, development systems and sample volumes were investigated to optimize TLC conditions for the detection of hydrazine in povidone K90 with salicylaldehyde azine as the reference substance. **Results** The TLC silica gel plate was RP-2 GF₂₅₄, development system was methanol-water (2:1, V/V) and sample volume was 10 μ L. The obtained TLC chromatograms had clear spots, moderate R_f and good separation under the ultraviolet light (365 nm). **Conclusion** The method is simple, which can be used for the detection of hydrazine in povidone K90.

Key words: TLC; povidone K90; hydrazine

聚维酮 K90 是以单体乙烯基吡咯烷酮为原料,通过本体聚合、溶液聚合等方法得到的均聚物,黏合性、增溶性、可压性均良好,广泛应用于食品、药品、化妆品等行业^[1-2]。胂又称联氨,剧毒,具有强致癌性,为聚维酮 K90 在生产过程中加入的对人体有害的偶氮引发剂^[3-4]。美国国家环境保护局等已将其列入优先控制污染物名单^[5]。目前,主要采用薄层色谱法、气相色谱法、高效液相色谱法、分光光度法等方法检测胂^[6-10],但胂无紫外吸收,故采用后 3 种方法需进行衍生化或萃取等前处理。薄层色谱法前处理简单,操作简便,荧光斑点集中^[11-12]。胂与水杨醛反应可生成水杨醛吖嗪,故本研究中以水杨醛吖嗪为对照品,建立了检测聚维酮 K90 中胂的薄层色谱法。现报道如下。

1 仪器与试药

1.1 仪器

Visualizer / DAX252 型薄层色谱成像仪(瑞士 Camag 公司);XPE205 型电子天平(瑞士 Mettler Toledo 公司,精度为 0.01 mg);Multifuge X1R 型高速冷冻离心机(赛默飞世尔科技<中国>有限公司);HHS-21-8 型恒温水浴锅(上海博迅实业有限公司);GF₂₅₄ 薄层层析硅

胶板(以下简称薄层板)、RP-2 GF₂₅₄ 薄层板、RP-18 GF₂₅₄ 薄层板(德国 Merck 公司)。

1.2 试药

水杨醛吖嗪对照品(中国食品药品检定研究院,批号为 190119-201501,纯度为 97.3%);聚维酮 K90(企业 A,批号为 013;企业 B,批号为 021;企业 C,批号为 064);甲醇、乙醇、二氯甲烷、水杨醛、甲苯均为分析纯,水为超纯水。

2 方法与结果

2.1 溶液制备

取水杨醛吖嗪对照品 0.045 0 g,精密称定,置 50 mL 容量瓶中,加甲苯溶解并定容,即得对照品贮备液;精密吸取上述溶液 0.5 mL,置 50 mL 容量瓶中,加甲苯溶解并定容,配制成质量浓度为 9 μ g/mL 的对照品溶液。

取聚维酮 K90 2.5 g,精密称定,置 50 mL 离心管中,加超纯水 25 mL,搅拌使溶解。加 5% 水杨醛甲醇溶液 0.5 mL,摇匀,置 60 $^{\circ}$ C 水浴中加热 15 min,放冷至室温。精密吸取甲苯 2.0 mL 置离心管中,密塞,剧烈振摇,离心(转速为 4 000 r/min)10 min,取甲苯层上清液,即得供试品溶液。

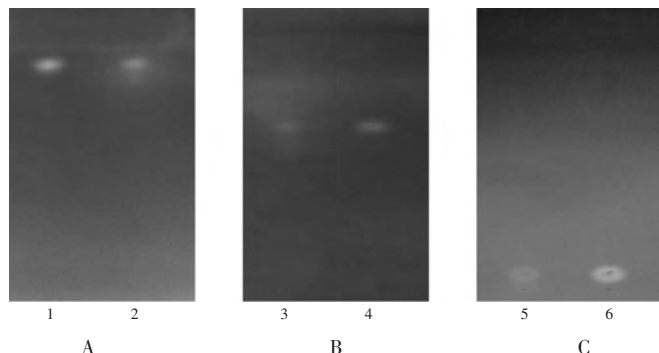
*基金项目:国家药典委员会药品标准制修订研究课题[2020Y049]。

第一作者:吴红洋,女,硕士,工程师,研究方向为药包材相容性,(电子信箱)why751224021@163.com。

[△]通信作者:范能全,男,硕士,正高级工程师,研究方向为药包材相容性与新药药理学,(电子信箱)fannqcq@163.com。

2.2 色谱条件优化

薄层板:以甲醇-水(4:1, V/V)为展开系统,精密吸取2.1项下对照品溶液与供试品溶液各10 μ L,分别点于GF₂₅₄薄层板、RP-2 GF₂₅₄薄层板、RP-18 GF₂₅₄薄层板,预饱和30 min,展开至溶剂前沿到达薄层板3/4处,取出,晾干,置紫外光灯(365 nm)下检视。结果RP-2 GF₂₅₄薄层板和RP-18 GF₂₅₄薄层板的比移值适中,分离效果较好。色谱图见图1。



1,4,5. 对照品溶液 2,3,6. 供试品溶液(批号为021)

A. GF₂₅₄薄层板 B. RP-2 GF₂₅₄薄层板 C. RP-18 GF₂₅₄薄层板

图1 不同薄层板薄层色谱图(365 nm)

1,4,5. Reference solution 2,3,6. Test solution (batch No.: 021)

A. GF₂₅₄ TLC plate B. RP-2 GF₂₅₄ TLC plate C. RP-18 GF₂₅₄ TLC plate

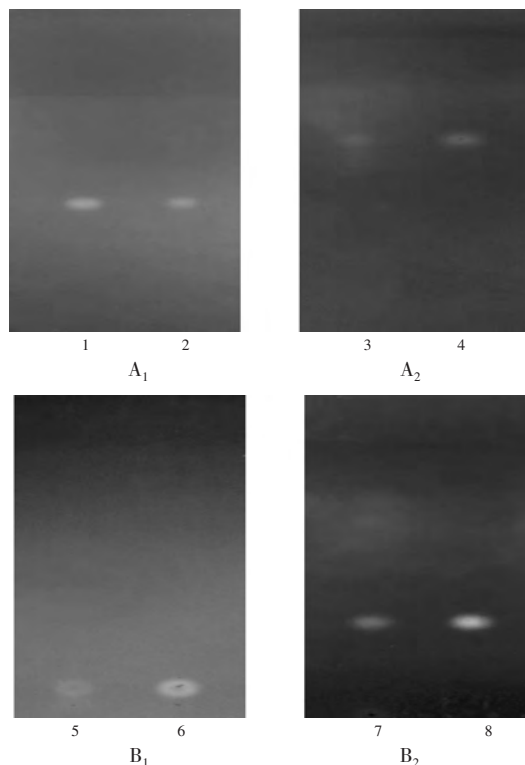
Fig. 1 TLC chromatograms with different TLC plates (365 nm)

展开系统:以甲醇-水为展开系统,精密吸取2.1项下对照品溶液与供试品溶液各10 μ L,分别点于RP-2 GF₂₅₄薄层板和RP-18 GF₂₅₄薄层板,展开,取出,晾干,置紫外光灯(365 nm)下检视。当展开系统为甲醇-水(2:1,4:1, V/V)时,RP-2 GF₂₅₄薄层板展开后比移值分别为0.31和0.62,前者比移值适中;当展开系统为甲醇-水(4:1,7:1, V/V)时,RP-18 GF₂₅₄薄层板展开后比移值分别为0.220和0.346,对照品溶液与供试品溶液色谱图斑点的比移值均适中,分离度均较好。综合考虑,展开系统选择甲醇-水(2:1, V/V)。色谱图见图2。

进样量:以甲醇-水(2:1, V/V)为展开系统,吸取2.1项下对照品溶液和供试品溶液各5,10,15 μ L,分别点于同一RP-2 GF₂₅₄薄层板,展开,取出,晾干,置紫外光灯(365 nm)下检视。点样量为5 μ L,荧光斑点不明显;点样量为15 μ L,点样时间较长;点样量为10 μ L,点样时间适中,荧光斑点集中、清晰,故点样量选择10 μ L。色谱图见图3。

2.3 验证试验

精密吸取2.1项下对照品溶液和供试品溶液各10 μ L,分别点于同一RP-2 GF₂₅₄薄层板上,以甲醇-水(2:1, V/V)为展开系统,展开,取出,晾干,置紫外光灯



1,4,6,8. 对照品溶液 2,3,5,7. 供试品溶液(批号为021)

A₁,A₂. RP-2 GF₂₅₄薄层板[甲醇-水(2:1,4:1, V/V)]

B₁,B₂. RP-18 GF₂₅₄薄层板[甲醇-水(4:1,7:1, V/V)]

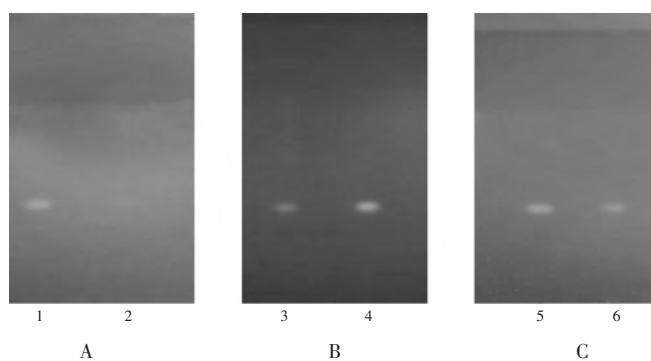
图2 不同展开系统色谱图(365 nm)

1,4,6,8. Reference solution 2,3,5,7. Test solution (batch No.: 021)

A₁,A₂. RP-2 GF₂₅₄ TLC plate [methanol-water (2:1,4:1, V/V)]

B₁,B₂. RP-18 GF₂₅₄ TLC plate [methanol-water (4:1,7:1, V/V)]

Fig. 2 TLC chromatograms with different development systems (365 nm)



1,4,5. 对照品溶液 2,3,6. 供试品溶液(批号为021)

A. 5 μ L B. 10 μ L C. 15 μ L

图3 不同点样量薄层色谱图(365 nm)

1,4,5. Reference solution 2,3,6. Test solution (batch No.: 021)

A. 5 μ L B. 10 μ L C. 15 μ L

Fig. 3 TLC chromatograms with different sample volumes (365 nm)

(365 nm)下检视。在对照品溶液色谱相应位置处,2批(批号分别为013和064)供试品溶液未出现荧光斑点,1批(批号为021)供试品溶液的荧光斑点弱于对照品溶液。

色谱图见图4。



1,3,4. 供试品溶液(批号分别为013,021,064) 2. 对照品溶液

图4 验证试验薄层色谱图(365 nm)

1,3,4. Test solution (batch No.: 013,021,064) 2. Reference solution

Fig.4 TLC chromatograms of the verification test (365 nm)

3 讨论

3.1 供试品溶液制备方法选择

由于聚维酮K90黏度较大,加水不能直接溶解,故前处理主要考察振摇、搅拌、超声3种溶解方法。结果聚维酮K90与水接触后迅速包裹成团状,振摇和超声均无法使之迅速溶解,搅拌能最大程度地破坏分子间的作用力,使样品在短时间内充分溶解。

3.2 硅胶薄层板选择

由于水杨醛吡嗪在紫外光灯(365 nm)下可观察到荧光斑点,故本研究中选择带有荧光剂的GF₂₅₄薄层板、RP-2 GF₂₅₄薄层板、RP-18 GF₂₅₄薄层板。结果GF₂₅₄薄层板色谱图中荧光斑点的比移值超过0.8,且荧光斑点接近溶剂前沿位置;RP-2 GF₂₅₄薄层板和RP-18 GF₂₅₄薄层板色谱图中荧光斑点的比移值为0.2~0.8,符合2020年版《中国药典(四部)》通则0502中对比移值的要求。

3.3 展开系统选择

展开系统的极性越大,对化合物的洗脱能力就越大,薄层板上主要荧光斑点离基线越远,比移值就越大^[13-14]。本研究中以甲醇-水为展开系统,通过改变二者的比例,考察展开系统对薄层色谱的影响。结果不同薄层板的比移值各不同,分离效果也不同。当甲醇-水比例逐渐增大时,RP-2 GF₂₅₄薄层板和RP-18 GF₂₅₄薄层板展开后的比移值均逐渐增大。调节甲醇-水的比例在适当范围内,RP-2 GF₂₅₄薄层板和RP-18 GF₂₅₄薄层板展开后的比移值均可达到0.3,符合2020年版《中国药典(四部)》要求,对照品溶液与供试品溶液色谱图中荧光斑点的比移值适中,分离度均较好,提示RP-2 GF₂₅₄薄层板和RP-18 GF₂₅₄薄层板均可用于聚维酮K90中肼的检测。为减少有机溶剂对身体的伤害,本研究中最

终以甲醇-水(2:1,V/V)为展开系统,薄层板采用RP-2 GF₂₅₄。

3.4 点样量选择

点样量过少,荧光斑点不明显,尤其含量较少的供试品溶液的薄层色谱结果偏差较大;点样量过多,点样时间较长,且多次点样时点样中心不易重合,造成斑点异常,色谱图质量不好。

参考文献

- [1] 王晓燕,刘 韵,潘卫三. 国内外交联聚维酮在直压工艺中的一致性研究[J]. 中南药学,2019,17(4):536-541.
- [2] 姜文雅,刘 怡. 共聚维酮在药物制剂中应用的研究进展[J]. 中国医药工业杂志,2015,46(8):898-903.
- [3] 谭冬梅,张育胜,段仙娥. 紫外可见分光光度法检测聚维酮K30中的肼[J]. 浙江化工,2011,42(9):19-22.
- [4] YAN H, HUO F, YUE Y, et al. A practical pH-compatible fluorescent sensor for hydrazine in soil, water and living cells[J]. Analyst, 2020, 145(22):7380-7387.
- [5] U. S. Environmental Protection Agency. Priority Chemicals[EB/OL]. [2021-06-20]. <https://archive.epa.gov/epawaste/hazard/wastemin/web/html/priority.html>.
- [6] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典(四部)[M]. 北京:中国医药科技出版社,2020:59-60,831-822.
- [7] SUN MJ, BAI L, LIU DQ. A generic approach for the determination of trace hydrazine in drug substances using in situ derivatization-headspace GC-MS[J]. J Pharm Biomed Anal, 2009, 49(2):529-533.
- [8] 郭春涛,杜宇峰,胡凌霄,等. 填充吸附微萃取-高效液相色谱法检测水中3种肼类[J]. 中国环境监测,2020,36(6):113-118.
- [9] ARULRAJ AD, VIJAYAN M, VASANTHA VS. Spectrophotometric determination of pico-molar level of hydrazine by using Alizarin red in water and urine samples[J]. Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc, 2015, 148:355-361.
- [10] 王 真,姜振邦,李仁勇. 离子色谱法测定空气中的氨、肼和乙醇胺[J]. 色谱,2016,34(10):972-975.
- [11] 谢 明,范卓文. 在中药药物分析中薄层色谱新技术的运用[J]. 中国科技博览,2015(1):238.
- [12] 向金莲,王 伟,任飞宇. 薄层色谱技术在中药检验中的应用[J]. 中国医药指南,2018,16(11):237-238.
- [13] 赵 颖,李海欧,张旭东,等. 清火抗毒丸的薄层色谱鉴别研究[J]. 北方药学,2020,17(1):1-2.
- [14] 黄双庆,何秋霞,卿太辉. 薄层色谱法在保健食品检验应用中的常见问题及解决方法[J]. 食品安全质量检测学报,2020,11(23):8609-8614.

(收稿日期:2021-09-22;修回日期:2021-12-13)