

顶空进样法测定聚氨酯-g-十八烷基聚氧乙烯中的溶剂残留

胡巧云, 范瑜珊

(福建生物工程职业技术学院, 福建 福州 350002)

摘要:目的:建立顶空进样气相色谱法测定聚氨酯-g-十八烷基聚氧乙烯中的残留溶剂四氢呋喃(THF)、二氯甲烷及N,N-二甲基甲酰胺(DMF)。方法:使用中等极性的毛细管柱(HP-5)进行各组分分离,采用外标法顶空进样测定效果良好。结果:THF、二氯甲烷及DMF三种线性关系良好,其线性相关系数 r 分别为0.9997、0.9996、0.9990,精密度RSD分别为0.06%、0.09%、0.03%;平均回收率THF在98%~101%,二氯甲烷在96%~99%,DMF在96%~99%。结论:该法重现性好,定量准确,便于操作。

关键词:聚氨酯-g-十八烷基聚氧乙烯;顶空进样法;溶剂残留

中图分类号:O657.71 文献标识码:A 文章编号:1009-8143(2011)06-0035-04

Determination of the Residual Solvents in Polyurethane Graft Stearyl Poly(ethylene oxide) by Headspace GC

Hu Qiao-yun, Fan yu-shan

(Fujian Engineering Biotechnology College, Fuzhou, Fujian 350002, China)

Abstract: **Purpose:** Set up a gas chromatogram method to determine tremendously high frequency (THF), methylene dichloride and N,N-Dimethylformamide (DMF) ether that remained in Polyurethane Graft Stearyl Poly (ethylene oxide). **Method:** use external reference method and headspace auto-sample injection through HP-5 chromatographic column and get a good effect. **Result:** THF, methylene dichloride and DMF had a good linear relationship, linear correlation coefficient r of THF, Methylene dichloride, DMF was 0.9997, 0.9996, 0.9990 respectively. The RSDs of precision: THF 0.06%, Methylene dichloride 0.09%, DMF 0.03%. **Conclusion:** This method had a good reproducibility, accurate quantification and easy operation.

Keywords: polyurethane graft stearyl poly(ethylene oxide); headspace gas chromatogram; residual solvents.

医用聚氨酯材料因其优良的生物特性及力学性能在医用生物材料中有着极其重要的角色,是应用最广的血液接触材料^[1-2]。但近些年的发展,由于原油价格的上涨,市场竞争压力的增加,很多聚氨酯企业都开始试图转型,从事生产新型聚氨酯产品。聚氨酯-g-十八烷基聚氧乙烯是经传统的医用聚氨酯材料接枝十八烷基聚氧乙烯改性而来。因本产品合成过程中使用到了四氢呋喃(THF)、二氯甲烷及N,N-二甲基甲酰胺(DMF)三种有机溶剂^[3],本文主要是研究其改性后材料中的溶剂残留,以期产品的继续开发提供可控的质量目标。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

安捷伦 7694E 顶空自动进样器。

聚氨酯-g-十八烷基聚氧乙烯(自制精制品),四氢呋喃(AR,国药集团化学试剂有限公司)、二氯甲烷(AR,国药集团化学试剂有限公司)、N,N-二甲基甲酰胺适量(AR,国药集团化学试剂有限公司)、超纯水、乙醇(AR,国药集团化学试剂有限公司)。

1.2 溶液配制

收稿日期:2011-5-31

作者简介:胡巧云(1974—),女,实验师,从事化学和食品工程的实验教学工作。Email:landada2001@yahoo.com.cn

供试品溶液配制 精密称取原料 10 g 加入乙醇溶解,摇匀,定容 10mL 量瓶中,制得 1g/mL 的供试品溶液。

标准溶液的配制 精密称取四氢呋喃(THF)、二氯甲烷、N,N-二甲基甲酰胺适量(DMF),加入无水乙醇制成每 1mL 无水乙醇中含有 THF14.4mg,含有二氯甲烷 12mg 以及含有 DMF17.66mg 的混合溶剂作为对照品贮备液。精密量取对照贮备液 5mL 置于 100mL 量瓶中,加乙醇稀释至刻度,摇匀,作为对照品溶液。

1.3 测定方法

色谱柱 HP-5(30m × 0.25mm, 0.25 μm);氢火焰检测器(FID 检测器)进样口温度 170℃,检测器温度 280℃,柱温:起始为 30℃,维持 4min,再以 20℃/min 升至 200℃并维持 5min;载气:氮气,流速 1mL/min,流量 2mL/min;

顶空条件:平衡温度 150℃,平衡时间 25min,顶空瓶中装样量 1mL。

2 结果与讨论

2.1 方法的系统适用性试验

在上述色谱条件下,待仪器稳定后,用自动进样器进样,在 15mL 顶空瓶中,取 2mL 待测聚氨酯-g-十八烷基聚氧乙烯,待两针之间的平行误差小于 1% 时,按混合标样、供试品的顺序进样。所得图谱见图 1 和图 2。由图可见,空白溶剂、四氢呋喃、二氯甲烷与 N,N-二甲基甲酰胺适量各色谱峰之间分离符合要求,峰形良好,扣除本底后出峰次序依次为二氯甲烷($t_R=1.77$ min)、四氢呋喃($t_R=3.68$ min)、N,N-二甲基甲酰胺适量($t_R=9.15$ min)。

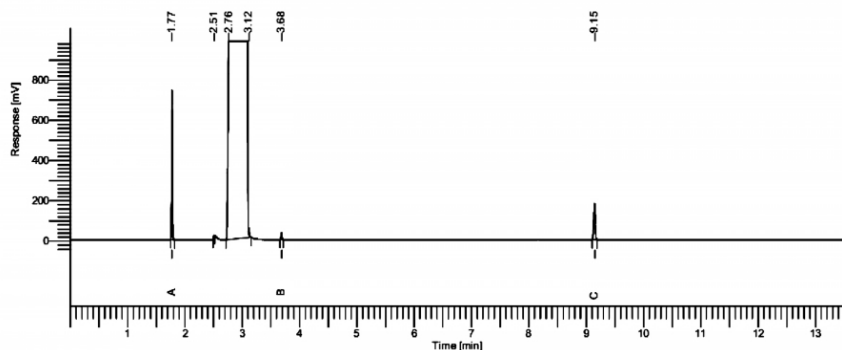


图1 对照品的典型图谱(A-二氯甲烷 B-THF C-DMF)

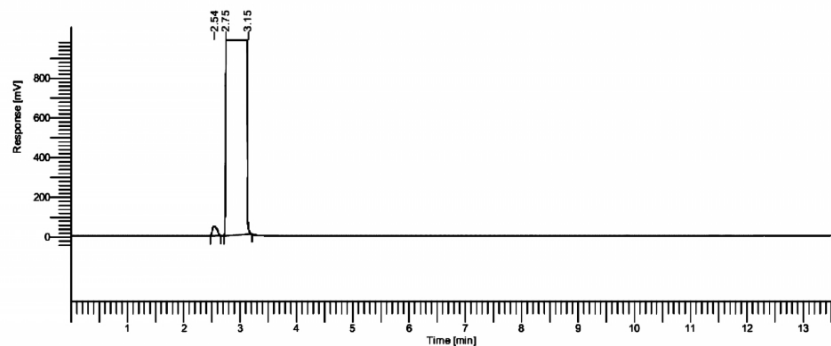


图2 聚氨酯-g-十八烷基聚氧乙烯的典型图谱

2.2 最低检测限

精确配制系列标准浓度的溶液,逐步稀释,在上述色谱条件下进样,记录色谱图,测定主峰的响应值与基线噪音的比值约为 3:1 时,THF、二氯甲烷、DMF 的最低检测浓度分别为 4.5 μg/mL、

202.4 μg/mL、66.0 μg/mL。

2.3 线性关系考察

精密吸取上述对照贮备液各 0.1、0.5、0.8、1、2mL 于 10mL 量瓶,加乙醇稀释至刻度,摇匀。在上述色谱条件下分别进样,记录色谱图,以色谱峰面

积对浓度进行线性回归,得到各待测溶剂的线性回归方程,见下表1。

2.4 回收率

在已知含量的聚氨酯-g-十八烷基聚氧乙烯中,添加一定量的三种物质的标准品,在上述色谱

条件下进行多次测定,测定结果见表2。

2.5 精密度实验

取线性关系的对照溶液,在上述色谱条件下,重复进样6次,所得各溶剂峰面积的相对标准偏差结果见表3。

表1 各待测溶剂线性回归方程(n=6)

溶剂	线性范围($\mu\text{g/mL}$)	回归方程
THF	144~2880	$y=0.0058x+50.034$ ($r=0.9997$)
二氯甲烷	120~2400	$y=0.0020x+23.248$ ($r=0.9996$)
DMF	176~3520	$y=0.0526x+39.617$ ($r=0.9990$)

表2 回收率实验结果

组分	添加浓度(mg/mL)	回收率(%)			平均回收率(%)
THF	2.4	99.7	98.3	100.5	99.5
	3	98.1	99.7	98.6	98.8
	3.6	101.3	99.9	100.2	100.5
二氯甲烷	2.4	96.3	97.5	96.6	96.8
	3	97.6	99.3	98.5	98.5
	3.6	99.8	99.8	97.3	99.0
DMF	0.7	96.2	96.5	97.4	96.7
	0.88	97.8	97.3	96.5	97.2
	1.0	96.4	99.6	95.8	97.3

表3 重复性试验结果

次数	1	2	3	4	5	6	平均值	RSD(%)
THF	708700	707989	707893	708713	708745	707864	708317.3	0.06
二氯甲烷	42650	42663	42598	42701	42638	42598	42641.3	0.09
DMF	348096	348120	347861	348054	348049	348103	348047.2	0.03

表4 三批聚氨酯-g-十八烷基聚氧乙烯溶剂残留检查结果

批号	THF	二氯甲烷	DMF
101201	未检出	未检出	未检出
101202	未检出	未检出	未检出
101203	未检出	未检出	未检出

2.6 聚氨酯-g-十八烷基聚氧乙烯测定

取供试品溶液,分别进样,记录色谱图,取三批小试聚氨酯-g-十八烷基聚氧乙烯中各溶剂残留量测定结果见表4。

根据中国药典2010年版二部附录残留溶剂检查法中关于ICH的规定^[4],按外标法以峰面积计算,

含THF、二氯甲烷、DMF分别不得超过0.072%、0.06%、0.088%。而聚氨酯-g-十八烷基聚氧乙烯中残留溶剂未检出,完全符合要求。

2.7 讨论

2.7.1 进样方式的讨论

采用顶空进样法测定残留溶剂,对测定干扰

小,相对直接进样对于仪器的污染小很多,是近年来药品残留溶剂的首选方式。其中的 THF 与二氯甲烷是低沸点的有机物,更是优选顶空,而 DMF 沸点较高,但因其直接进样在柱子中的易残留,且为了便于测试,所以也选顶空进样。

2.7.2 色谱柱的选择

THF、二氯甲烷和 DMF 均为极性溶剂,但沸点差别较大,易于分开,对所选毛细管柱要求不大,用 HP-5 的中等极性柱分离效果明显且无干扰,故使用 HP-5 的柱子。

2.7.3 柱温的选择

因二氯甲烷的沸点为 39.8°C ,所以色谱柱的起始温度选择较低的 30°C ,可以避免预进样产生双峰,升到 200°C 保持 5 min 是为了尽量去除残留在毛细管柱上的 DMF。平衡温度选择为 150°C 是为了保证其中的高沸点 DMF 可以在顶空瓶中完全气化。

2.7.4 溶剂的选择

聚氨酯-g-十八烷基聚氧乙烯和三种有机溶剂均可以溶于乙醇中,通过实验,用乙醇作为溶剂,可以将聚氨酯-g-十八烷基聚氧乙烯完全溶解,且无基质效应,回收率好,所以选择乙醇作为溶剂。

3 结 论

本文使用中等极性的毛细管柱(HP-5)进行各组分分离,采用外标法顶空进样测定效果良好。THF、二氯甲烷及 DMF 三种线性关系良好,其线性相关系数 r 分别为 0.9997、0.9996、0.9990;精密度 RSD 分别为 0.06、0.09、0.03;平均回收率 THF 在 98%~101%;二氯甲烷在 96%~99%,DMF 在 96%~99%。该法重现性好,定量准确,便于操作。

参考文献

- [1] 黄汉生译.医用聚氨酯研究开发动向 [J]. 化工新型材料, 1995 (4): 38-43.
- [2] 孙东豪,吴微宇,李明忠,等.等离子体引发剂在聚氨酯膜表面接枝的研究[J].纺织学报, 2005, 26(3): 4-7.
- [3] 计剑,季任天,邱永兴,等.聚氧乙烯功能基复合修饰聚氨酯的合成及其血液相容性研究() [J]. 高等学校化学学报, 1999, 20(5): 81-96.
- [4] 药典委员会.中华人民共和国药典 2010 版 二部 附录 P [M]. 北京:中国医药科技出版社, 2010.