

GCMS 法测定药用淀粉类辅料中氯丙醇含量

GCMS-474

摘要：本文利用岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪，建立了药用淀粉类辅料中 1- 氯 -2- 丙醇与 2- 氯 -1- 丙醇的检测方法。在 10~1000 ng/mL 浓度范围内，两种物质线性关系良好，相关系数 R 均在 0.999 以上，方法检出限分别为 1.96 ng/mL 和 0.83 ng/mL。取浓度为 10 ng/mL 标准溶液连续进样 7 针，峰面积 RSD% 分别为 2.9% 与 3.0%。用羟丙基淀粉样品进行加标实验，加标浓度分别为 50 ng/g 与 100 ng/g，平均回收率在 93.2%~102.1% 之间。本方法可用于药用淀粉类辅料中 1- 氯 -2- 丙醇与 2- 氯 -1- 丙醇的检测。

关键词：气相色谱质谱联用仪 药用淀粉类辅料 氯丙醇

2022 年 4 月 24 日国家药典委员会在其官网公示了四种药用淀粉类辅料的标准修订草案。这四种辅料分别为羟丙基淀粉、预胶化羟丙基淀粉、磷酸羟丙基二淀粉酯、预胶化磷酸羟丙基二淀粉酯，其中预胶化羟丙基淀粉已收载于 2020 年版《中国药典》四部，其他三种则没有。

这四份公示稿中的检测项目均包含两种氯丙醇类物质，即 1- 氯 -2- 丙醇与 2- 氯 -1- 丙醇，并规定这两种物质的总量不得超过 0.0001%。有文献报道氯丙醇被发现于羟丙基淀粉等变性淀粉中，这是因为生产这

些淀粉类产品时会用到环氧丙烷，而 1- 氯 -2- 丙醇与 2- 氯 -1- 丙醇正是环氧丙烷的降解产物。这两种物质均具有基因毒性，因此需要加以控制。

本文用乙醇作为前处理的提取剂，利用岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪，建立了药用淀粉类辅料中 1- 氯 -2- 丙醇与 2- 氯 -1- 丙醇的检测方法。该方法简便快捷、灵敏度高，完全满足方法的限量要求。可用于药用淀粉类辅料中 1- 氯 -2- 丙醇与 2- 氯 -1- 丙醇的检测。

■ 实验部分

1.1 仪器

GCMS-QP2020 NX 气质联用仪

1.2 分析条件

色谱柱：SH-Stabilwax-MS，30 m×0.25 mm×0.25 μm

柱温程序：60°C (2 min)_25°C /min_220°C (5 min)

进样口温度：200°C

流速控制方式：恒线速度方式

进样量：1 μL

离子化方式：EI

离子源温度：230°C

线速度：36.5 cm/s

进样方式：不分流进样

接口温度：260°C

检测器电压：调谐电压 +0.3 kV

采集模式：SIM，离子信息见表 1

1.3 样品前处理

称取样品 2 g，加入 10 mL 无水乙醇，超声 30 min，用无水乙醇补足减失重量，摇匀，过滤，取滤液，作为供试品溶液。

■ 结果与讨论

2.1 1-氯-2-丙醇与 2-氯-1-丙醇质量色谱图

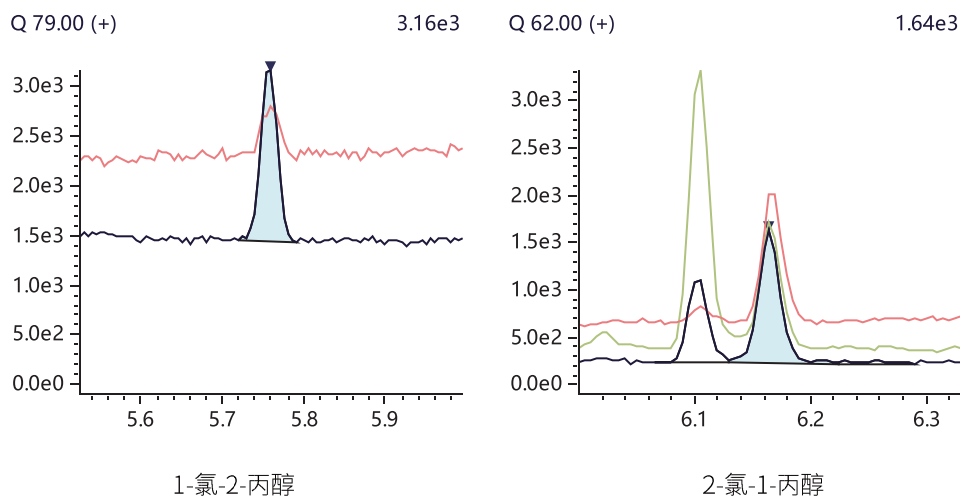


图 1 1-氯-2-丙醇与 2-氯-1-丙醇标准溶液质量色谱图 (10 ng/mL)

表 1 组分信息

No.	化合物名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	1-氯-2-丙醇	1-Chloro-2-propanol	127-00-4	5.764	79	81
2	2-氯-1-丙醇	2-chloro-1-propanol	78-89-7	6.170	62	63、64、65

2.2 标准曲线和检出限

分别配制 10、20、50、100、200、500、1000 ng/mL 的标准溶液，进样 1 μ L，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标做标准曲线，标准曲线如图 3 所示。根据 10 ng/mL 标样数据，以 3 倍信噪比计算仪器检出限，两种物质的标准曲线及检出限如表 2 所示。

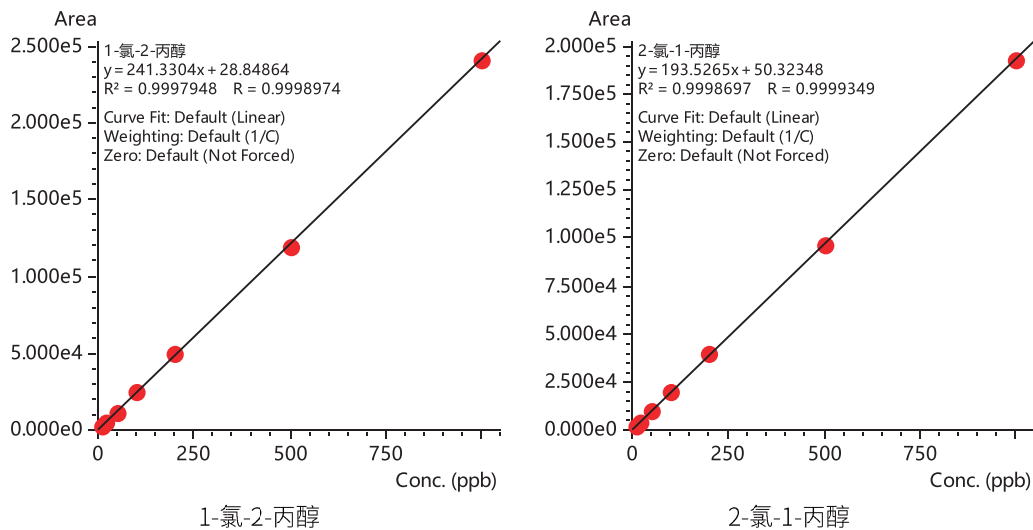


图 2 1-氯-2-丙醇与 2-氯-1-丙醇标准曲线

表 2 曲线信息及仪器检出限

No.	化合物名称	相关系数 (R)	检出限 (ng/mL)
1	1- 氯 -2- 丙醇	0.9998	1.96
2	2- 氯 -1- 丙醇	0.9999	0.83

2.3 重复性实验

取浓度为 10 ng/mL 标准溶液，连续进样 7 次，考察仪器的重复性，测定结果见表 3。

表 3 重复性结果

No.	化合物名称	面积 1	面积 2	面积 3	面积 4	面积 5	面积 6	面积 7	RSD (%)
1	1- 氯 -2- 丙醇	2608	2420	2483	2455	2557	2434	2433	2.9
2	2- 氯 -1- 丙醇	2088	2125	2058	2014	2186	2039	2018	3.0

2.4 实际样品检测

按照 1.3 样品前处理过程对羟丙基淀粉与磷酸羟丙基二淀粉酯两种药用淀粉类辅料样品进行了测试，羟丙基淀粉样品中未检出两种目标组分，磷酸羟丙基二淀粉酯样品测定谱图见图 3，检测结果见表 4。

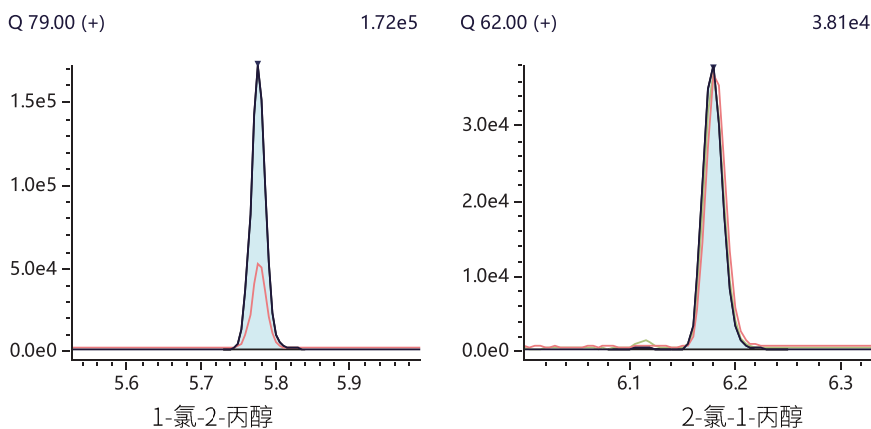


图 3 磷酸羟丙基二淀粉酯质量色谱图

表 3 样品测试结果

No.	化合物名称	样品测试结果 (ng/g)	
		羟丙基淀粉	磷酸羟丙基二淀粉酯
1	1- 氯 -2- 丙醇	N.D.	4848.38
2	2- 氯 -1- 丙醇	N.D.	1314.46

注：N.D. 表示未检出

2.5 回收率测试

对羟丙基淀粉进行两个浓度水平的加标实验，每个加标水平重复 3 次，回收率结果如表 4 所示。

表 4 羟丙基淀粉样品加标实验结果

No.	化合物名称	加标 (50 ng/g)		加标 (100 ng/g)	
		平均测试值 (ng/g)	平均回收率 (%)	平均测试值 (ng/g)	平均回收率 (%)
1	1- 氯 -2- 丙醇	49.34	98.7	93.18	93.2
2	2- 氯 -1- 丙醇	51.04	102.1	98.82	98.8

注：N.D. 表示未检出

■ 结论

本文利用岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪，建立了药用淀粉类辅料中 1- 氯 -2- 丙醇与 2- 氯 -1- 丙醇的检测方法。该方法用乙醇作为前处理的提取剂，在 10~1000 ng/mL 浓度范围内，两种物质线性关系良好，相关系数 R 均在 0.999 以上。1- 氯 -2- 丙醇检出限为 1.96 ng/mL，2- 氯 -1- 丙醇检出限为 0.83 ng/mL。取浓度为 10 ng/mL 标准溶液连续进样 7 针，两组分峰面积 RSD% 分别为 2.9% 与 3.0%。检测了羟丙基淀粉与磷酸羟丙基二淀粉酯两种药用淀粉类辅料，前者未检出两种目标组分，后者两种组分均有检出。用羟丙基淀粉样品进行加标实验，加标浓度分别为 50 ng/g 与 100 ng/g，平均回收率在 93.2%~102.1% 之间。本方法可用于药用淀粉类辅料中 1- 氯 -2- 丙醇与 2- 氯 -1- 丙醇的检测。

岛津应用云

