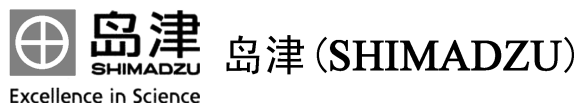


田菲菲, 谢兰桂, 高洁, 等. 热裂解-气相色谱质谱法鉴别药用胶塞胶种[J]. 环境化学, 2019, 38(6): 1427-1429.

TIAN Feifei, XIE Langui, GAO Jie, et al. Identification of medical rubber plug by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry [J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(6): 1427-1429.



热裂解-气相色谱质谱法鉴别药用胶塞胶种

田菲菲^{1#} 谢兰桂^{2#} 高洁¹ 汤博崇¹ 范军¹ 赵霞^{2*} 孙会敏^{2*}

(1. 岛津企业管理(中国)有限公司, 北京, 100020; 2. 中国食品药品检定研究院, 北京, 100050)

摘要 使用热裂解-气相色谱质谱联用仪(PY-3030D+GCMS-QP2020)结合 F-Search 谱库对药用胶塞胶种进行了鉴别. 结果表明, 氯化丁基胶塞和溴化丁基胶塞在双步裂解模式(热脱附和热裂解)下得到的总离子流或选择离子流色谱图中均有特征色谱峰, 可进行定性鉴别. 该鉴别方法无需预处理样品, 结果准确、可靠.

关键词 热裂解-气相色谱质谱联用仪, 药用胶塞, 鉴别.

Identification of medical rubber plug by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry

TIAN Feifei^{1#} XIE Langui^{2#} GAO Jie¹ TANG Bochong¹ FAN Jun¹ ZHAO Xia^{2*} SUN Huimin^{2*}

(1. Shimadzu Global COE for Application & Technical Development, Beijing, 100020, China;

2. National Institutes for Food and Drug Control, Beijing, 100050, China)

Abstract: In this paper, a method for identification of medical rubber plug was established by using Pyrolysis- Gas chromatography-Mass spectrometry combined with F-Search system. The isobutylene-isoprene rubber plugs were analyzed by Double-shot pyrolysis (thermal desorption and pyrolysis), the results showed that Chlorinated isobutylene-isoprene rubber and Brominated isobutylene-isoprene rubber had characteristic peaks in total ion chromatogram or selective ion chromatogram and could be qualitatively identified. The method is accurate and reliable without pretreatment of samples.

Keywords: Py-GC-MS, medical isobutylene-isoprene rubbers, identification.

丁基橡胶(IIR)又称为异丁烯橡胶, 是异丁烯单体与少量异戊二烯共聚而合成的. 丁基橡胶的卤化物即氯化丁基橡胶(CIIR)和溴化丁基橡胶(BIIR), 其活性、与其它聚合物的相容性、自粘性和互粘性均比丁基橡胶好, 这两种卤化丁基橡胶(HIIR)是目前药用瓶塞的常用材料.

原国家药品食品监督管理局明确规定 2006 年 1 月 1 日起大容量注射剂全面停止使用天然橡胶塞, 改用氯化丁基胶塞和溴化丁基胶塞. 卤化丁基胶塞用于直接接触各类药物制剂的包装, 是药品的重要组成部分, 但是对于不同橡胶胶种的鉴别, 比如卤化丁基橡胶中氯化丁基胶塞和溴化丁基胶塞的鉴别, 丁基胶塞与其他橡胶胶种的鉴别等, 现有的鉴别方法专属性差, 不能有效鉴别出不同橡胶种类, 有必要建立专属性强的丁基胶塞的鉴别方法.

本文采用热裂解-气相色谱质谱联用仪(PY-3030D+GCMS-QP2020)结合 F-Search 谱库对药用胶塞胶种进行了鉴别. 该鉴别方法无需预处理样品, 结果准确、可靠.

1 实验部分(Experimental section)

1.1 仪器

GCMS-QP2020 气相色谱-质谱联用仪; PY-3030D 多功能热裂解进样器带 48 位 AS-1020E 自动进样器. F-Search System; 聚合物材料 EGA 分析的 Polymer EGA-MS library; 聚合物材料 PY-GCMS 分析的 Polymer PyGC-MS library 和 Polymer Pyrolyzate-MS library; 挥发性成分 TD-GCMS 分析的 Additive-MS library.

1.2 分析条件

PY-3030D 分析条件:

#田菲菲与谢兰桂对本文具有同等贡献

* 通讯联系人, E-mail: rayradix@126.com; sunhm@126.com

EGA(裂解气分析)裂解炉温度:100℃以20℃·min⁻¹上升至700℃.Double-Shot(双步裂解)热脱附温度:100℃以20℃·min⁻¹上升至300℃(1min);裂解炉温度:600℃(0.2min).

GC/MS 条件:

EGA(裂解气分析)分析:色谱柱 EGA-Tube(空柱),3 m×0.15 mm;进样口温度 300℃;进样方式:分流进样,分流比 50:1;柱温程序:300℃恒温;恒线速度 126 cm·s⁻¹;离子化方式:EI;离子源温度 250℃;接口温度 300℃;采集方式:Scan;质量数范围:m/z 29—550 amu.

Double-Shot(双步裂解)分析:色谱柱:UA-5SQ,30 m×0.25 mm×0.25μm;进样口温度 300℃;进样方式:分流进样,分流比 50:1;柱温程序:40℃(2min)以20℃·min⁻¹上升至320℃(14min);恒线速度:31.2 cm·s⁻¹;离子化方式:EI;离子源温度:230℃;接口温度:280℃;采集方式:Scan;质量数范围:m/z 29—550 amu.

1.3 样品前处理

精确称取 0.50 mg 的样品,样品分别为氯化丁基胶塞和溴化丁基胶塞.使用热裂解自动进样器,采用 EGA(裂解气分析)和 Double-shot(双步裂解)模式分别进样.

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 丁基胶塞的 EGA 分析

对氯化丁基胶塞和溴化丁基胶塞样品进行 EGA 分析得到 TIC 谱图及温谱图(图 1),对 TIC 谱图中的色谱峰进行 EGA-MS 谱库检索,检索结果见表 1.根据温谱图结果,设定热脱附程序为 100℃以20℃·min⁻¹上升至300℃(1min)和热裂解温度为600℃进行双步裂解分析.

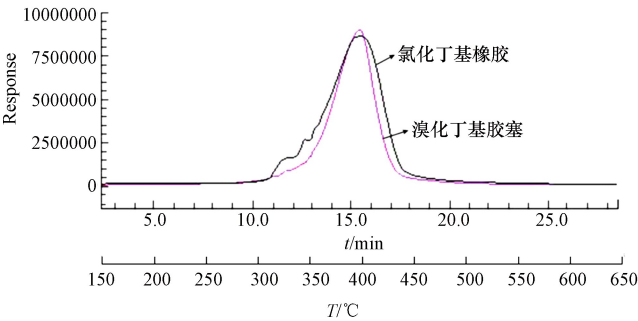


图 1 氯化丁基胶塞和溴化丁基胶塞 EGA 分析的 TIC 图和温谱图

Fig.1 TIC and Temperature chromatogram of Chlorinated isobutylene-isoprene rubber and Brominated isobutylene-isoprene rubber analyzed by EGA

表 1 样品 EGA-MS 谱库检索

Table 1 Search results by EGA-MS

样品	检索结果	检索相似度
氯化丁基胶塞	Isobutylene-isoprene rubber 异丁基橡胶	84
溴化丁基胶塞	Isobutylene-isoprene rubber 异丁基橡胶	84

2.2 丁基橡胶鉴别热裂解谱图及结果

根据温谱图,设定裂解温度 600℃进行热裂解分析,得到氯化丁基胶塞和溴化丁基胶塞的 TIC 图见图 2,这两种卤化丁基胶塞 TIC 图基本一致,通过 PyGC-MS 谱库进行检索,检索结果见表 2.这是由于卤化丁基胶塞在高温条件下容易脱去卤素,裂解产物仅表现为普通丁基胶塞的特征,因此无法区分氯化丁基胶塞和溴化丁基胶塞,但此方法可测得包含从异丁烯单体到异丁烯五聚体的系列相关物质,可用于丁基橡胶类物质的鉴别.

表 2 样品 PyGC-MS 谱库检索结果

Table 2 Search results by PyGC-MS

样品	检索结果	检索相似度
氯化丁基胶塞	Isobutylene-isoprene rubber 异丁基橡胶	88
溴化丁基胶塞	Isobutylene-isoprene rubber 异丁基橡胶	88

2.3 氯化丁基胶塞和溴化丁基胶塞的鉴别

根据温谱图,设定热脱附程序 100℃以20℃·min⁻¹上升至300℃(1min)进行热分析,得到氯化丁基胶塞和溴化丁基胶塞样品的 TIC 图见图 3.据资料查证^[1],氯化丁基橡胶是由丁基橡胶溶液通入氯气而制得,氯化发生在异戊二烯部分.

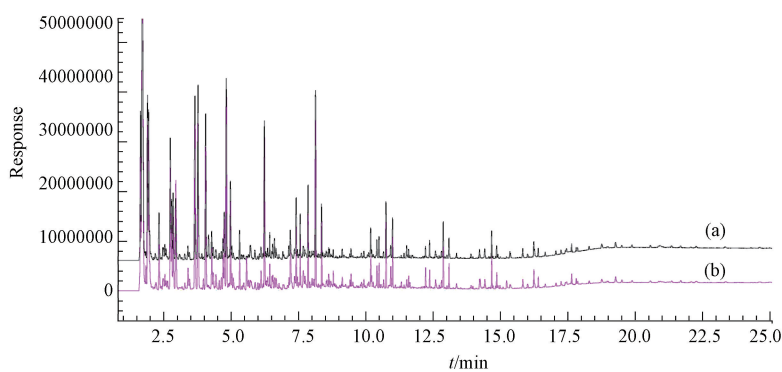


图 2 氯化丁基胶塞(a)和溴化丁基胶塞(b)热裂解分析的 TIC 图
Fig.2 Total ion chromatogram of Chlorinated isobutylene-isoprene rubber (a) and Brominated isobutylene-isoprene rubber (b) analyzed by pyrolysis

在热脱附下,氯化丁基胶塞测得了 3 个可挥发性物质 $C_{13}H_{23}Cl$,其质量数为 214,其质谱图都具有典型的一氯化化合物特征峰 $M:(M+2)=3:1$ (即 $214:216=3:1$),其碎片离子 $102:104=3:1$.氯化丁基胶塞的提取离子色谱图见图 4.溴化丁基橡胶是含有活性溴的异丁烯-异戊二烯共聚物弹性体.在热脱附下,溴化丁基胶塞测得了 2 个可挥发性物质 $C_{13}H_{23}Br$,其质量数为 258,其质谱图都具有典型的一溴代化合物特征峰 $M:(M+2)=1:1$ (即 $258:260=1:1$),其碎片离子 $146:148=1:1$.溴化丁基胶塞的提取离子色谱图见图 4.通过此方法,可实现氯化丁基胶塞和溴化丁基胶塞的鉴别.

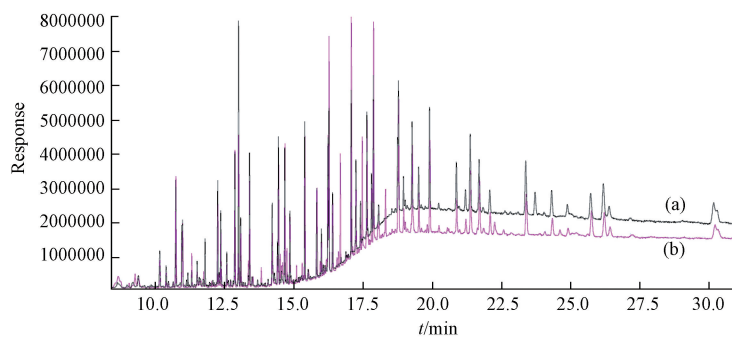


图 3 氯化丁基胶塞(a)和溴化丁基胶塞(b)热脱附分析的 TIC 图
Fig.3 Total ion chromatogram of Chlorinated isobutylene-isoprene rubber (a) and Brominated isobutylene-isoprene rubber (b) analyzed by thermal desorption

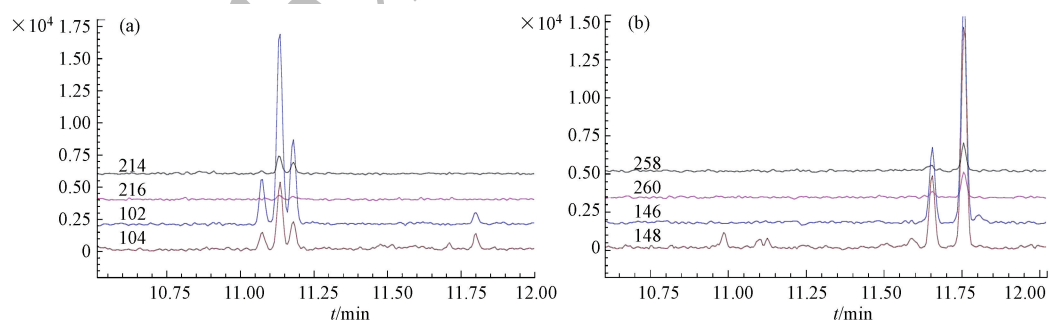


图 4 氯化丁基胶塞(a)和溴化丁基胶塞(b)提取离子色谱图
Fig.4 Selective ion chromatogram of Chlorinated isobutylene-isoprene rubber (a) and Brominated isobutylene-isoprene rubber(b)

3 结论 (Conclusion)

药用胶塞的橡胶成分经硫化交联后形成网状结构,常规的样品预处理手段无法对其进行有效分离.本文采用双步裂解模式对卤化丁基胶塞进行处理:在热脱附模式中,得到可挥发性的生产工艺残留溶剂、抗氧化剂和反应中间体等物质;在热裂解模式中,完全破坏橡胶结构,得到各种橡胶的单体和低聚物.通过热裂解-气相色谱质谱仪 (PY-3030D+GCMS-QP2020) 结合 F-Search 谱库,可对药用胶塞胶种进行准确鉴别.该方法简便,结果准确、可靠.

参考文献 (References)

[1] 陆维怡, 蔡荣, 徐俊. 热裂解气相色谱/质谱联用鉴定药用胶塞胶种[J]. 橡胶工业, 2010, 57(12): 750-752.