

高效液相色谱法检测不溶性聚乙烯吡咯烷酮中N-乙烯基吡咯烷酮残留量

郭春海,刘宝圣*,毛培新

(河北出入境检验检疫局,河北石家庄 050051)

摘要:建立了液相色谱法测定不溶性聚乙烯吡咯烷酮(PVPP)中N-乙烯基吡咯烷酮(NVP)残留量的检测方法。样品采用水提取,紫外检测器分析,检测波长为235nm,流动相为乙腈:水(10:90,V/V)。结果表明:NVP在0.025~1.0μg/mL的浓度范围内具有良好的线性,线性相关系数为0.9999,方法的定量限为1.0mg/kg,回收率为96.0%~103.0%,相对标准偏差为1.06%~2.64%,该方法操作简便,分离效果好,回收率和精密度均能达到分析要求。

关键词: PVPP, NVP, 高效液相色谱法

Determination of residues of NVP in PVPP by high performance liquid chromatography

GUO Chun-hai, LIU Bao-sheng*, MAO Pei-xin

(Hebei Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Shijiazhuang 050051, China)

Abstract: Reverse high performance liquid chromatography method was developed for the determination of NVP in PVPP. The Sample were extracted by water and analyzed by using UV detector at 235nm. The liquid phase was acetonitrile/water(10:90). The experimental results showed that the linear range of NVP was 0.025~1.0μg/mL, Correlative coefficient was 0.9999. The limit of quantitation was 1.0mg/kg, the average recoveries were 96.0%~103.0%, the coefficient of variation were 1.06%~2.64%. This method showed simple, good separation effect and high recoveries and precision met the demand of analysis.

Key words: PVPP; NVP; high performance liquid chromatography

中图分类号: TS201.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2015)04-0076-03

doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2015.04.007

聚乙烯吡咯烷酮(PVPP)产品为高分子交联聚合物,具有良好的生理安全性、吸水性、水不溶性、络合性等优良特性,在药品、食品等领域具有广泛的应用^[1-2]。在药品制作过程中利用它的高溶胀和显著水合能力用作药片崩解剂,现已被收载于欧盟药典、美国药典、英国药典和中国药典^[3-5]。聚乙烯吡咯烷酮还具有很强的选择吸附能力,它可以吸附酒类或饮料中由多酚类物质与蛋白质所形成的络合物,从而除去非生物浑浊,达到澄清、稳定的作用,同时又保持酒与饮料原有的口感与风味^[6-8],如今很多国家和地区已经批准不溶性聚乙烯吡咯烷酮作为酒类的吸附剂^[11-15],联合国粮农组织和世界卫生组织下属的食品添加剂联合专家委员会(JECFA)、美国《食品化学品法典》(FCC)^[9]、以及我国国家标准GB 2760-2011都已经把PVPP列为允许使用的食品添加剂^[10]。聚乙烯吡咯烷酮(PVPP)的生产工艺大多是用碱金属氢氧化物做为引发剂,将N-乙烯吡咯烷酮(NVP)

加热,催化交联聚合生成PPVP粗品,再经过水洗、气流干燥、研磨、筛分即得到最终PVPP产品^[16]。作为主要合成原料的N-乙烯吡咯烷酮(NVP)单体,是一种对人体有害的物质。目前欧盟、美国、英国、日本规定聚乙烯吡咯烷酮产品中的N-乙烯吡咯烷酮的残留限量多数规定不能超过10mg/kg,所以控制生产工艺以及NVP单体的残留量,对保证人们的身体健康非常重要。国内文献对食品级聚乙烯吡咯烷酮中N-乙烯吡咯烷酮的检测方法还未见报道,本方法采用纯水对PVPP样品中的NVP单体进行提取,用配有紫外检测器的高效液相色谱仪测定,外标法定量。方法简便,灵敏度和回收率可满足不同国家和地区的使用要求。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

乙腈 色谱纯,美国Thermo Fisher Scientific公司;实验用水 超纯水;尼龙针头滤膜 孔径0.22μm,

收稿日期:2014-05-07

作者简介:郭春海(1963-),男,本科,研究员,研究方向:食品安全检测。

*通讯作者:刘宝圣(1978-),男,在职硕士研究生,工程师,研究方向:食品安全检测。

基金项目:国家卫生和计划生育委员会食品安全标准制定基金项目(spaq-2012-32)。

天津艾杰尔科技公司; N-乙基吡咯烷酮标准品 含量 $\geq 99\%$, 博爱新开源制药股份有限公司提供。

LC-20A型高效液相色谱仪 配有紫外检测器, 日本SHIMADZU公司; S-02型多功能调速振荡器 英国Stuart Scientific公司。

1.2 标准溶液的配制

1.2.1 标准储备溶液 称取0.05g (精确到0.0001g) NVP标准品于100mL的容量瓶中, 用流动相溶解并稀释至刻度, 摇匀, 配制成浓度为500 $\mu\text{g/mL}$ 的标准溶液。

1.2.2 标准中间溶液 分别取0.5、1、5mL NVP标准储备溶液于100mL的容量瓶中, 用流动相稀释至刻度, 摇匀, 配制成浓度为2.5、5.0、25 $\mu\text{g/mL}$ 标准溶液。

1.2.3 标准使用溶液 取0.5、1.0、2.0、5.0、10mL浓度为5.0 $\mu\text{g/mL}$ NVP标准中间溶液于100mL的容量瓶中, 用流动相稀释至刻度, 摇匀, 配制成0.025、0.050、0.100、0.250、0.500 $\mu\text{g/mL}$ 的系列标准溶液。

1.3 样品处理

称取1.25g试样 (精确至0.01g) 于锥形瓶中, 准确加入50mL水, 加盖密封, 在多功能振荡器上振荡60min, 静置, 取上清液过孔径为0.22 μm 滤膜后, 供液相色谱分析。

1.4 仪器分析条件

色谱柱: C₁₈柱 (250mm $\times$ 4.6mm, 5 μm); 流动相: 乙腈-水 (10:90); 流速: 1mL/min; 检测波长: 235nm; 进样体积: 20 μL 。

2 结果与讨论

2.1 提取溶剂的选择

考察了选用甲醇和水分别来做提取溶剂, 对色谱峰形的影响。从色谱峰可以看出采用甲醇提取的样品溶液, 色谱分析时, 有溶剂效应, 峰形明显展宽, 保留时间与标准溶液相比, 出现向前漂移。而使用水作提取剂, 峰形良好, 保留时间基本重合。流动相也可以作为提取溶剂, 考虑到乙腈的危害, 以及配制溶液的耗用时间, 所以确定水作为样品的提取溶剂, 而且可以满足NVP的定性和定量检测。不同提取液的液相色谱图见图1。

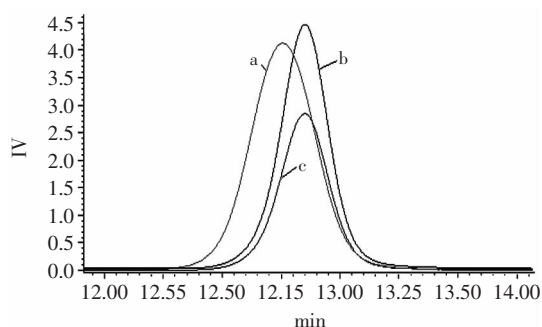


图1 不同提取溶剂对色谱峰形的影响

Fig.1 The effect of different extraction solvents
注: a、b、c分别为甲醇、水、NVP标准溶液的色谱图。

2.2 测定下限

不同国家和地区对PVPP中NVP的残留量都有严格的限定。联合国粮农组织和世界卫生组织下属的食品添加剂联合专家委员会 (JECFA) 规定NVP残留限量不大于1%, 美国《食品化学品法典》(FCC) 规定不大于10mg/kg, 而欧盟药典和中国药典规定不大于10mg/kg。通过实验得出NVP在液相色谱紫外检测器上响应值很高, 把大于10倍噪音的信号作为定量限, NVP的测定低限定为1.0mg/kg, 可以满足国内、国际上对NVP指标的规定。

2.3 线性范围

实验分别对浓度为0.025、0.05、0.10、0.25、0.50、1.0 $\mu\text{g/mL}$ 的标准溶液进样分析。结果表明在0.025~1.0 $\mu\text{g/mL}$ 的浓度范围内NVP线性良好, 线性方程为 $Y=175035X+104.268$, 相关系数为0.9999 (见图2)。

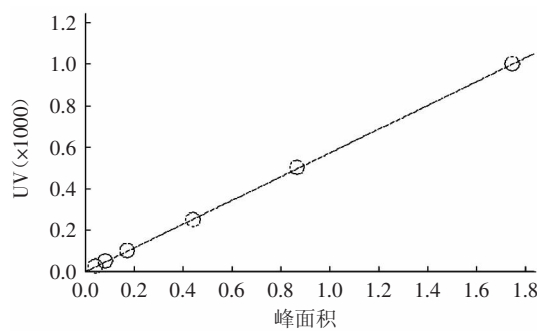


图2 NVP的标准曲线图

Fig.2 The standard curve of NVP

2.4 回收率和精密度

分别取0.5mL浓度为2.5、5.0、25 $\mu\text{g/mL}$ 的标准溶液, 添加到1.25g样品中, 得到1.0、2.0、10.0mg/kg三个添加浓度水平, 每个浓度平行做6次。在三个水平添加回收实验中, 测定结果的RSD值范围为1.06%~2.64%。此方法简便快捷, 峰形良好, 无干扰峰。标准溶液、样品和样品添加色谱图见图3, 回收率和精密度数据见表1。

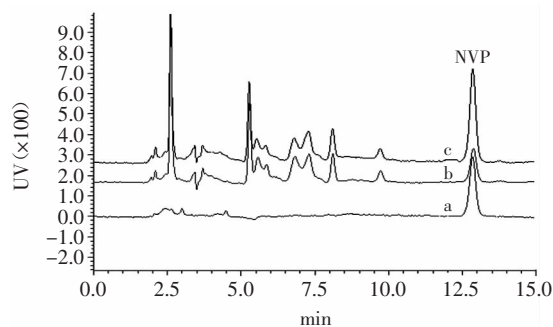


图3 标准溶液、样品及样品添加色谱图的比较

Fig.3 The comparison of standard solution, the added sample and sample chromatograms

注: a、b、c分别为浓度为0.025g/mL标准溶液、样品、添加浓度为1.0mg/kg的色谱图。

2.5 市售样品检测

选择国内几家公司的10批次的PVPP产品, 通过

表1 PVPP样品中NVP添加回收率及精密度的实验数据

Table 1 The experimental data of the concentrations of NVP in the fortified sample and its corresponding recoveries

项目	空白值 (mg/kg)	添加水平 (mg/kg)	测定值(mg/kg)						平均回收率 (%)	RSD (%)
			1	2	3	4	5	6		
NVP	0.56	1.0	0.96	0.96	1.00	0.96	0.92	0.96	96.0	2.64
	0.56	2.0	2.04	2.08	2.08	2.04	2.08	2.04	103.0	1.06
	0.56	10.0	9.52	9.24	9.48	9.48	9.60	9.08	94.0	2.10

表2 PVPP产品中NVP测量数据

Table 2 The measurement data of NVP in PVPP

编号	样品1	样品2	样品3	样品4	样品5	样品6	样品7	样品8	样品9	样品10
结果1(mg/kg)	1.00	1.08	1.52	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
结果2(mg/kg)	1.04	1.08	1.52	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
平均值(mg/kg)	1.02	1.08	1.52	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出

检测分析,样品中NVP的残留量大都低于1.0mg/kg,检测结果见表2。

3 结论

实验考察了NVP的标准曲线、检测低限、精密度、回收率以及市售PVPP产品的NVP残留情况,结果表明,此方法具有操作简便、灵敏度高、线性范围宽等优点,可以应用于PVPP产品的质量控制和监管,同时为加快食品添加剂PVPP产品标准化进程提供了技术参考。

参考文献

- [1] 饶小勇,刘微,曾文雪,等. 不同交联聚维酮性能比较及其在中药中的应用[J]. 中国实验方剂学杂志,2012,18(8):18-21.
- [2] 周建华,何志明. 浅谈PVPP的特性和应用[J]. 啤酒科技,2008(1):48-49,53.
- [3] 国家药典委员会. 中国药典(二部)[S]. 化学工业出版社,2010.
- [4] 美国药典委员会. 美国药典35版-国家处方集30版(USP 35-NF 30)[S]. 2012.
- [5] 欧洲药典委员会. 欧洲药典(EP 7.4)[Z]. 2011.
- [6] 李崎,李永仙,郑飞云,等. 啤酒多酚物质对啤酒风味稳定性的影响[J]. 食品与生物技术学报,2007,26(2):102-106.
- [7] 易国斌,崔英德,廖列文,等. PVPP吸附绿茶饮料中茶多酚的研究[J]. 食品科学,2001,22(5):14-16.
- [8] 孙庆磊,孔俊豪,陈小强,等. 聚乙烯吡咯烷酮(PVPP)在茶饮料沉淀控制中应用研究进展[J]. 中国茶叶加工,2011(2):29-32.
- [9] Committee on Food Chemicals Codex. Food Chemicals Codex [M]. 8th ed. Washington, D.C. The national Academy Press, 2012.
- [10] 中华人民共和国国家标准. GB 2760-2011, 食品安全国家标准食品添加剂使用标准[S].
- [11] 黎新明,崔英德,廖列文. PVPP对啤酒中多酚类物质和蛋白质的吸附作用比较[J]. 食品科学,2002,23(8):74-76.
- [12] 陆健,林小荣,李未,等. 聚乙烯吡咯烷酮吸附多酚物质性质研究及其在无甲醛酿造啤酒工艺中的应用[J]. 食品科学,2007,28(3):125-130.
- [13] 姚立华,何国庆,陈启和. 利用PVPP提高以马铃薯为辅助的黄酒稳定性的研究[J]. 食品与发酵工业,2008,34(1):69-72.
- [14] 冉强,蔡少彬,彭伟生. PVPP在啤酒生产中的应用[J]. 啤酒科技,2008,(11):48-49.
- [15] 李超,刘东品,常智刚. PVPP吸附啤酒中多酚类物质的分析[J]. 酿酒科技,2009(2):110-111,114.
- [16] 崔英德,易国斌,廖列文. 聚乙烯吡咯烷酮的合成与应用[M]. 科学出版社,2001:174.
- [17] 易国斌,崔英德,廖列文,等. PVPP吸附绿茶饮料中茶多酚的研究[J]. 食品科学,2001,22(5):14-16.
- [18] Sheller W L, Hakk H, Larsen G L. Development of an ultra-high-pressure liquid chromatography-tandem mass spectrometry multi-residue sulfonamide method and its application to water, manure slurry and soils from swine rearing facilities[J]. J Chromatogr A, 2010, 1217: 1273-1282.
- [19] Hummers W S, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide [J]. J Am Chem Soc, 1958, 80: 1339.
- [20] 肖淑华,沈明,朱沛英,等. 水合肼还原氧化石墨烯的研究[J]. 材料开发与应用,2011(1):45-50.
- [21] 张长坤. 磺胺甲恶唑和磺胺二甲嘧啶在大菱鲆体内的药物代谢动力学研究[D]. 上海:上海海洋大学,2009.
- [22] 丁梨慧,邵双良,任一平. 液相色谱-电喷雾串联四极杆质谱法检测牛奶中磺胺类抗生素的残留[C]. 杭州:浙江省科学技术协会,第十一届全国离子色谱学术报告会论文集,2006.
- [23] 祝子铜. UPLC-MS-MS测定水产品中多种兽药残留研究[D]. 浙江:浙江工商大学,2011.

(上接第75页)

533.

- [15] 林珊珊,岳振峰,张毅,等. 微波辅助中空纤维液相微萃取-液相色谱-串联质谱法同时快速测定牛奶中27种抗生素残留[J]. 分析化学,2013,41(10):1511-1517.
- [16] 王重洋,王远鹏,王宁,等. 基质固相分散-超快速液相色谱法测定牛肉中磺胺类兽药[J]. 分析化学,2013,41(4):83-87.
- [17] 王志兵,王月,孟庆娟,等. 硅胶固载离子液体-基质固相分散/高效液相色谱法测定禽肉与肝脏中8种磺胺类药物残留[J]. 分析测试学报,2013,32(9):1044-1049.
- [18] Sheller W L, Hakk H, Larsen G L. Development of an ultra-high-pressure liquid chromatography-tandem mass spectrometry multi-residue sulfonamide method and its application to water, manure slurry and soils from swine rearing