

岛津 HS-20 系列顶空进样器应用文集



目录

前 言	1
岛津 HS-20 系列顶空进样器特点	2
GCMS 结合 HS-20 顶空进样器测定生活饮用水中挥发性有机物	4
GCMS 结合 HS-20 顶空进样器测定地表水中挥发性有机物	8
GCMS 结合 HS-20 顶空进样器测定药品中溶剂残留	12
GC 结合 HS-20 顶空进样器测定药品中溶剂残留	16
GC 结合 HS-20 Trap 顶空进样器测定药品中微量环氧氯丙烷残留	20
GC 法结合 HS-20 顶空进样器测定药品中甲醇、异丙醇、甲苯残留	23
GCMS 法结合 HS-20 顶空进样分析垃圾焚烧厂内空气成分	26
结 论	29



SHIMADZU
Excellence in Science

前言

随着社会的快速发展，环境、医药、化工等领域中对挥发性组分的关注越来越多。当我们只对样品中挥发性组分感兴趣时，我们想到的前处理方法有顶空进样，吹扫捕集进样，热解析进样等。

HS-20 系列顶空自动进样器是将样品放置于密封加热系统中，经过一定时间恒温，当气液或气固两项达到热力学平衡后，采样并导入到气相色谱仪或气相色谱质谱联用仪中的自动进样装置，可以广泛应用于制药、环境、化工、食品等领域。

HS-20 系列顶空自动进样器可以实现静态顶空模式（Loop mode），捕集顶空模式（Trap mode）。在静态顶空模式下，挥发性组分通过定量环模式实现进样。在捕集顶空模式下，挥发性组分通过定量环加捕集阱的采集模式，使样品中几乎全部的挥发性组分首先被富集，然后捕集阱快速升温后瞬间进样，从而达到比静态顶空模式更高的灵敏度。

HS-20 系列顶空自动进样器配备高精度电子流量控制器 AFC，样品瓶从加热炉底部进入，即使在重叠加热模式下，也可以最大化减少系统的热损失，保证系统的热稳定性，从而可以获得良好的重复性。另采用全惰性的样品传输管路，并最大化缩短样品路径从而获得极低的交叉污染。毛细管色谱柱进样接口与气质联用仪的进样接口相同，可以实现气相色谱与气质联用仪的快速更换，大大降低了消耗品的使用成本。

岛津公司作为世界著名的分析仪器制造商，自 1875 年创业以来，始终秉承创始人岛津源藏的创业宗旨“以科学技术向社会做贡献”，自进入中国 30 多年来，一直关注国内各行业的发展及相关标准法规的颁布与实施，如 GB 5749-2006 《生活饮用水卫生标准》，《中华人民共和国药典》2010 年版等等，积极应对并及时提供全面、快速有效的解决方案。针对近年来环境、医药、化工等领域对挥发性组分的关注，本手册提供了 HS-20 顶空进样器结合气相色谱仪或气相色谱质谱联用仪在这些领域的应用解决方案。

岛津企业管理（中国）有限公司
分析中心

岛津 HS-20 系列顶空进样器特点

2013年1月，岛津推出新型顶空进样器 HS-20，其是将样品放置于密封加热系统中进行一定时间恒温，当气液或气固两相达到热力学平衡后采样并导入到 GC 或 GCMS 中的进样装置。HS-20 系列顶空进样器包括静态顶空模式 (Loop mode) HS-20/HS-20LT 型和捕集顶空模式 (Trap mode) HS-20Trap 型。全新 HS-20 系列顶空进样器卓越性能可以完美应对制药，环境，化工和医疗诊断等领域的检测需求。

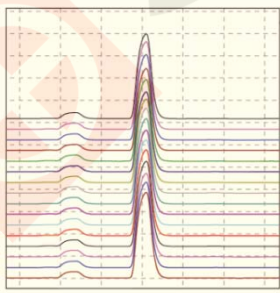


GC-2010 Plus + HS-20

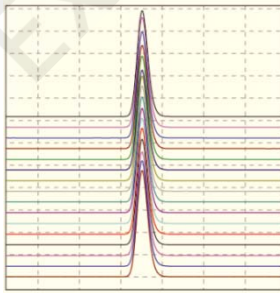
一、卓越的性能

(1) 良好的重复性

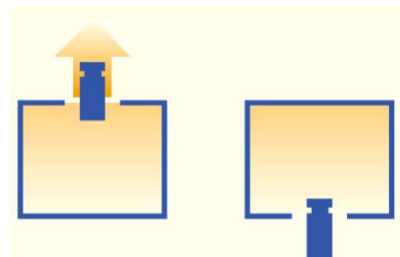
HS-20 系列顶空进样器配备高精度电子流量控制器 AFC，样品瓶从加热炉底部进入，系统可以获得良好的重复性。在重叠加热模式下，最大化减少系统热损失，保证系统的热稳定性。



甲醇 50µg/mL
重复性 1.5% (n=20)



正丁醇 50µg/mL
重复性 1.5% (n=20)



传统型顶空进样器

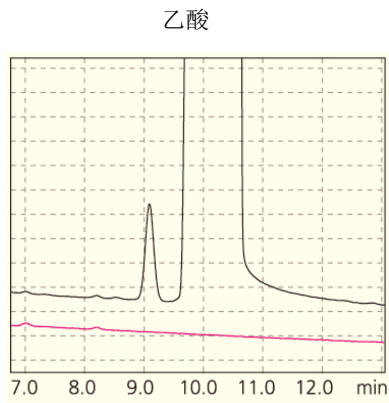
样品瓶移动过程中容易造成加热炉内的热量损失，使加热炉内温度瞬间下降

HS-20 顶空进样器

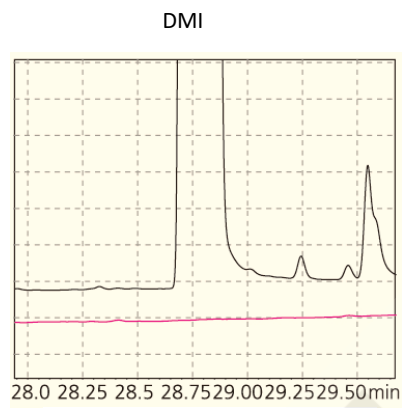
样品瓶从加热炉底部进入，保证了加热炉内温度的温度。(专利技术)

(2) 极低的交叉污染

全惰性的样品传输管路，最大化缩短样品路径而获得极低的交叉污染。



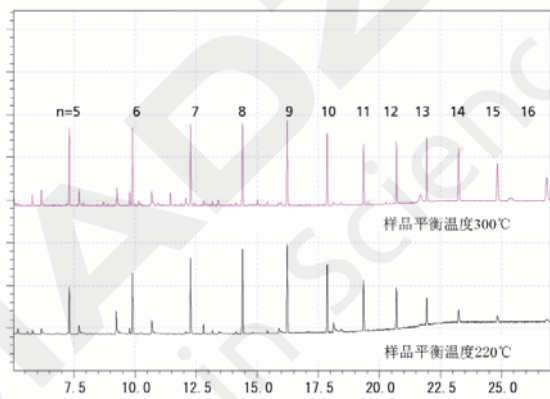
咖啡中残留乙酸的分析
<0.0001%



DMI 溶剂残留的分析
<0.0001%

(3) 兼容高温分析

加热炉温度上限可以达到 300℃，样品传输管线全惰化处理，完全满足高沸点化合物的分析需求。



树脂除气测试中环硅氧烷的检测 300℃

二、友好的界面设计

样品转盘高出桌面约 20cm，随时都可以观察到所有的样品盘，且方便样品瓶放置和取出；10ml 和 20ml 样品瓶无需特殊附件，即可同时分析；从仪器顶部可以快速更换进样针、定量环、捕集阱和其他零部件，有效避免操作误差。



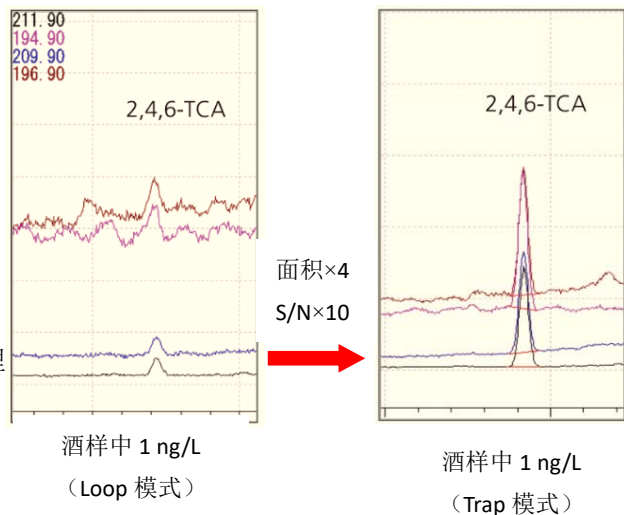
三、灵活的扩展性

(1) 电子制冷捕集阱（捕集阱模式 HS-20Trap）

HS-20Trap 型顶空进样器具有内置电子制冷捕集阱，浓缩萃取顶空气体，实现高灵敏度分析。

(2) 条形码阅读器

选配件条形码阅读器可以使用条形码管理样品，保证分析条件、操作的溯源性。



GCMS 结合 HS-20 顶空进样器测定 生活饮用水中挥发性有机物

摘要: 本文利用岛津公司顶空自动进样器 HS-20, 结合 GCMS-QP2010 Ultra 气质联用仪, 建立了生活饮用水中挥发性有机物的测定方法。在标准曲线浓度范围内各组分线性关系良好, 相关系数 r 大于 0.997; 峰面积重复性良好, RSD 小于 8.55%。该方法可用于生活饮用水中挥发性有机物的快速定性定量测定。

关键词: 顶空自动进样器 气相色谱质谱联用仪 生活饮用水 挥发性有机物

挥发性有机物(VOCs)是指沸点50~260℃、室温下饱和蒸汽压超过133.322 Pa的易挥发性化合物, 其主要成分为烃类、氧烃类、含卤烃类、氮烃及硫烃类、低沸点的多环芳烃类等有机物。挥发性有机物具有渗透、脂溶及挥发性等特性, 故极易经由皮肤接触及呼吸系统而对人体造成危害。

目前, 对生活饮用水中挥发性有机物的控制已越受到人们的关注。根据GB 5749-2006 《生活饮用水卫生标准》中20多种挥发性有机物(VOCs)的限定值为0.4 $\mu\text{g/L}$ ~2mg/L不等。因此为了保障生活饮用水的安全, 需要进行挥发性有机物的检测和控制。

现行VOCs的检测方法主要有直接进样法、顶空-气相色谱质谱联用法、吹扫捕集-气相色谱质谱法等。顶空进样法采用气体进样, 不需要进行有机溶剂萃取等前处理, 且分析速度快。本文建立了一种顶空进样测定生活饮用水中挥发性有机物含量的方法, 该方法操作简单, 灵敏度高, 检出限低, 且适用性强。

1 实验部分

1.1 仪器

HS-20 顶空自动进样器 (岛津公司)
GCMS-QP2010 Ultra 气相色谱-质谱联用仪

柱温程序: 40℃ (4min) _5℃/min_ 100℃ (10min) _10℃/min_ 220℃ (8min)

进样方式: 分流, 分流比: 20:1

1.2 分析条件

HS-20条件:

顶空瓶平衡温度: 80℃

定量环温度: 110℃, 传输线温度: 120℃

平衡时间: 60min, 进样时间: 1min

GCMS条件:

色谱柱: Rtx-624, 60m \times 0.32mm \times 1.8 μm

载气: 氦气

载气控制方式: 恒线速度, 40.0 cm/sec

接口温度: 230℃

离子源温度: 200℃

离子化方式: EI

采集方式: SIM

1.3 样品前处理

精密称取 10mL 水样, 加入 1g 氯化钠后密封, 待测。

2 结果讨论

2.1 标准谱图

26 种挥发性有机物混标溶液总离子流图如图 1 所示。

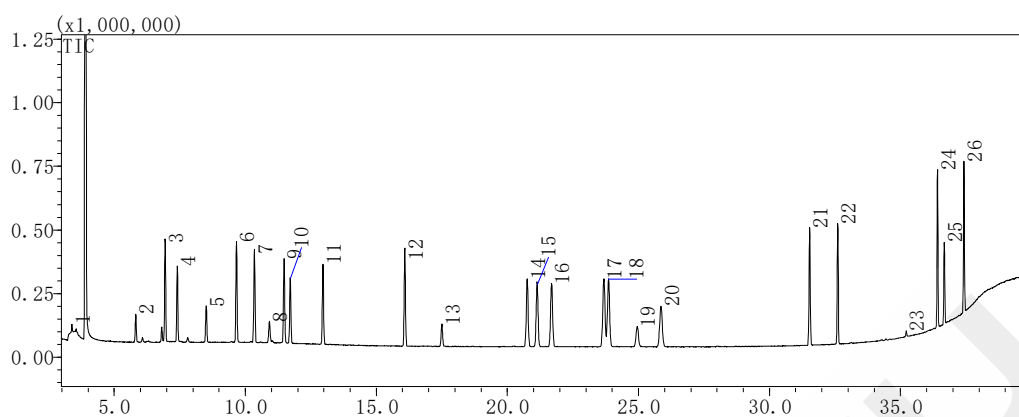


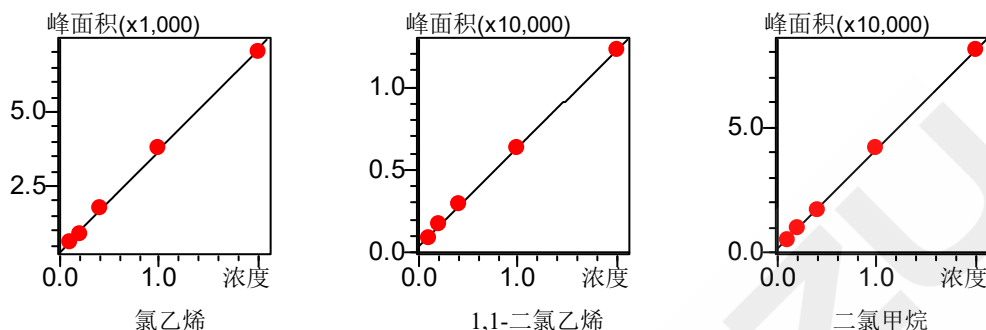
图 1. 溶剂混标总离子流图 (10.0 µg/L)

表 1. 组分信息、保留时间和定量、定性离子

No.	名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子	参考离子
1	氯乙烯	Vinyl chloride	75-01-4	3.380	62	64
2	1,1-二氯乙烯	Vinylidene chloride	75-35-4	5.815	96	61,63
3	二氯甲烷	Methylene dichloride	75-09-2	6.940	84	49,86
4	反-1,2-二氯乙烯	trans-1,2-Dichloroethylene	156-60-5	7.400	96	61,98
5	氯丁二烯	Chloroprene	126-99-8	8.495	88	53,90
6	顺-1,2-二氯乙烯	cis-1,2-Dichloroethene	156-59-2	9.655	96	61,98
7	三氯甲烷	Trichloromethane	67-66-3	10.335	83	47,85
8	四氯化碳	Tetrachloromethane	56-23-5	10.910	117	119,121
9	苯	Benzene	71-43-2	11.470	78	51,77
10	1,2-二氯乙烷	1,2-Dichloroethane	107-06-2	11.705	98	49,62
11	三氯乙烯	Trichloroethylene	79-01-6	12.960	132	95,130
12	甲苯	Toluene	108-88-3	16.085	91	65,92
13	四氯乙烯	Perchloroethylene	127-18-4	17.495	166	131,164
14	氯苯	Chlorobenzene	108-90-7	20.745	112	77,114
15	乙苯	ethylbenzene	100-41-4	21.120	91	65,106
16	邻二甲苯	o-Xylene	95-47-6	21.680	91	105,106
17	对二甲苯	p-Xylene	106-42-3	23.675	91	105,106
18	苯乙烯	Styrene	100-42-5	23.850	104	78,103
19	三溴甲烷	Bromoform	75-25-2	24.940	173	171,175
20	异丙苯	Isopropylbenzene	98-82-8	25.845	105	79,120
21	1,4-二氯苯	1,4-dichlorobenzene	106-46-7	31.530	146	111,148
22	1,2-二氯苯	1,2-dichlorobenzene	95-50-1	32.600	146	111,148
23	硝基苯	Nitrobenzene	98-95-3	35.215	123	51,77
24	1,2,4-三氯苯	1,2,4-Trichlorobenzene	120-82-1	36.415	180	182,145
25	六氯丁二烯	Hexachlorobutadiene	87-68-3	36.670	225	223,227
26	1,2,3-三氯苯	1,2,3-Trichlorobenzene	87-61-6	37.420	180	145,182

2.2 标准曲线

使用纯水配制挥发性有机物混合标准系列，浓度分别为 0.1、0.2、0.4、1.0、2.0 $\mu\text{g/L}$ ，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，制作标准曲线。因篇幅所限，部分溶剂组标准曲线如下所示，各组标准曲线相关系数如表 2 所示。



2.3 检出限及重复性

根据 0.1 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液数据，计算方法检出限（3 倍信噪比计算）。各组检出限见表 2，且面积重复性良好。

表 2. 各组检出限及面积重复性 (n=3)

No.	化合物	相关系数	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	%RSD	No.	化合物	相关系数	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	%RSD
1	氯乙烯	0.9994	0.023	4.49	14	氯苯	0.9998	0.006	4.07
2	1,1-二氯乙烯	0.9997	0.040	4.63	15	乙苯	0.9997	0.032	5.18
3	二氯甲烷	0.9999	0.004	3.54	16	邻二甲苯	0.9998	0.011	5.14
4	反-1,2-二氯乙烯	0.9997	0.014	3.88	17	对二甲苯	0.9998	0.004	4.34
5	氯丁二烯	0.9995	0.029	8.10	18	苯乙烯	0.9993	0.010	4.27
6	顺-1,2-二氯乙烯	0.9999	0.011	5.53	19	三溴甲烷	0.9995	0.020	4.23
7	三氯甲烷	0.9994	0.005	4.57	20	异丙苯	0.9993	0.023	3.85
8	四氯化碳	0.9996	0.046	7.45	21	1,4-二氯苯	0.9993	0.004	3.09
9	苯	0.9998	0.005	5.58	22	1,2-二氯苯	0.9990	0.003	3.39
10	1,2-二氯乙烷	0.9993	0.061	8.55	23	硝基苯	0.9996	0.060	3.33
11	三氯乙烯	0.9996	0.011	6.13	24	1,2,4-三氯苯	0.9983	0.011	2.33
12	甲苯	0.9998	0.002	4.48	25	六氯丁二烯	0.9972	0.222	8.07
13	四氯乙烯	0.9996	0.044	6.52	26	1,2,3-三氯苯	0.9973	0.010	3.49

2.4 回收率

将挥发性有机物混标溶液分别添加到两个样品中（纯净水 1，纯净水 2），按照样品前处理方法制备，样品中加标浓度分别为 0.2 $\mu\text{g/L}$ 。水样空白和加标样品回收率结果见表 3。

表 3. 样品测试结果及加标回收率

No.	化合物名称	纯净水 1			纯净水 2		
		检测结果 ($\mu\text{g/L}$)	回收率%	RSD% (n=3)	检测结果 ($\mu\text{g/L}$)	回收率%	RSD% (n=3)
1	氯乙烯	N.D	100.0	0.58	N.D	98.4	1.19
2	1,1-二氯乙烯	N.D	98.8	2.45	N.D	99.8	1.42
3	二氯甲烷	N.D	98.4	2.73	N.D	99.7	1.33
4	反-1,2-二氯乙烯	N.D	98.4	2.85	N.D	99.0	1.70
5	氯丁二烯	N.D	98.3	2.88	N.D	98.3	2.94
6	顺-1,2-二氯乙烯	N.D	98.1	3.23	N.D	99.5	0.91
7	三氯甲烷	N.D	98.5	2.66	N.D	99.8	1.06
8	四氯化碳	N.D	97.0	5.27	N.D	102.7	4.71
9	苯	N.D	98.4	2.79	N.D	99.4	1.65
10	1,2-二氯乙烷	N.D	98.4	4.30	N.D	100.7	0.81
11	三氯乙烯	N.D	98.3	2.91	N.D	98.8	2.15
12	甲苯	N.D	98.1	3.33	N.D	98.8	2.23
13	四氯乙烯	N.D	98.8	2.15	N.D	98.9	2.02
14	氯苯	N.D	98.3	3.02	N.D	98.1	3.45
15	乙苯	N.D	98.2	3.18	N.D	97.6	4.24
16	邻二甲苯	N.D	98.2	3.06	N.D	98.8	2.94
17	对二甲苯	N.D	97.9	3.59	N.D	98.1	3.24
18	苯乙烯	N.D	98.0	3.49	N.D	98.3	3.21
19	三溴甲烷	N.D	97.4	4.50	N.D	100.1	4.28
20	异丙苯	N.D	97.8	3.80	N.D	97.3	3.91
21	1,4-二氯苯	N.D	98.7	2.30	N.D	98.2	3.88
22	1,2-二氯苯	N.D	98.6	2.39	N.D	97.8	4.43
23	硝基苯	N.D	99.5	2.26	N.D	101.2	5.73
24	1,2,4-三氯苯	N.D	99.1	1.67	N.D	99.9	4.44
25	六氯丁二烯	N.D	94.2	10.77	N.D	98.9	2.93
26	1,2,3-三氯苯	N.D	99.5	0.92	N.D	99.9	7.30

3 结论

采用岛津公司气相色谱质谱联用仪（GCMS-QP2010 Ultra）结合 HS-20 顶空进样器检测生活饮用水中的挥发性有机物，方法操作简单，在 0.1~2.0 $\mu\text{g/L}$ 标准曲线范围内线性良好，样品加标回收率为 94.2~102.7%。本方法可用于生活饮用水中挥发性有机物的定性定量检测。

GCMS 结合 HS-20 顶空进样器测定 地表水中挥发性有机物

摘要: 本文利用岛津公司顶空自动进样器 HS-20, 结合 GCMS-QP2010 Ultra 气质联用仪, 建立了地表水中挥发性有机物的测定方法。在标准曲线浓度范围内各组分线性关系良好, 相关系数 r 大于 0.997; 峰面积重复性良好, RSD 小于 6.20%。该方法可用于地表水中挥发性有机物的快速定性定量测定。

关键词: 顶空自动进样器 气相色谱质谱联用仪 地表水 挥发性有机物

挥发性有机物(VOCs)是指沸点50~260℃、室温下饱和蒸汽压超过133.322 Pa的易挥发性有机物。挥发性有机物对人体健康的影响主要是刺激眼睛和呼吸道, 使皮肤过敏, 使人产生头痛、咽痛和乏力, 其中还包含了较多致癌物质。

我国地表水环境质量不容乐观, 地表水污染问题主要来源于工业废水和城镇生活污水的排放。GB 3838-2002 《地表水环境质量标准》中对20多种挥发性有机物(VOCs)的限定值为0.6 μ g/L~1.0mg/L不等。因此为了防止水污染, 保护地表水水质, 保障人体健康, 维护良好的生态系统, 需要进行挥发性有机物的检测和控制。

现行VOCs的检测方法主要有直接进样法、顶空-气相色谱质谱联用法、吹扫捕集-气相色谱质谱法等。顶空进样法采用气体进样, 不需要进行有机溶剂萃取等前处理, 且分析速度快。本文建立了一种顶空进样测定地表水中挥发性有机物含量的方法, 该方法操作简单, 灵敏度高, 检出限低, 且适用性强。

1 实验部分

1.1 仪器

HS-20 顶空自动进样器 (岛津公司)

GCMS-QP2010 Ultra 气相色谱-质谱联用仪

1.2 分析条件

HS-20条件:

顶空瓶平衡温度: 80℃

定量环温度: 110℃

传输线温度: 120℃

平衡时间: 60min

进样时间: 1min

GCMS条件:

色谱柱: Rtx-624, 60m \times 0.32mm \times 1.8 μ m

柱温程序: 40℃ (4min) _5℃/min_ 100℃

(10min) _10℃/min_ 220℃ (8min)

进样方式: 分流, 分流比: 20:1

载气: 氦气

载气控制方式: 恒线速度, 40.0 cm/sec

接口温度: 230℃

离子源温度: 200℃

离子化方式: EI

采集方式: SIM

1.3 样品前处理

精密称取 10mL 水样，加入 1g 氯化钠后密封，待测。

2 结果讨论

2.1 标准谱图

26 种挥发性有机物混标溶液总离子流图如图 1 所示。

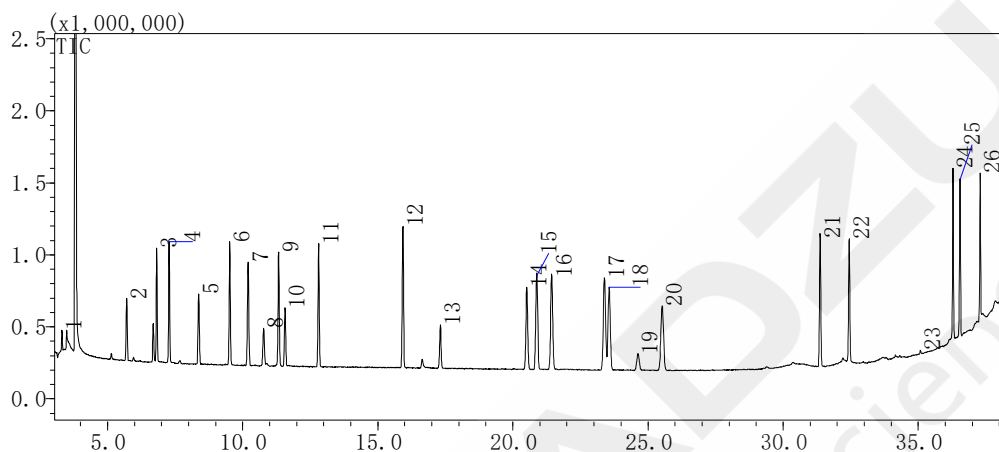


图 1. 标准溶液色谱图 (100 µg/L)

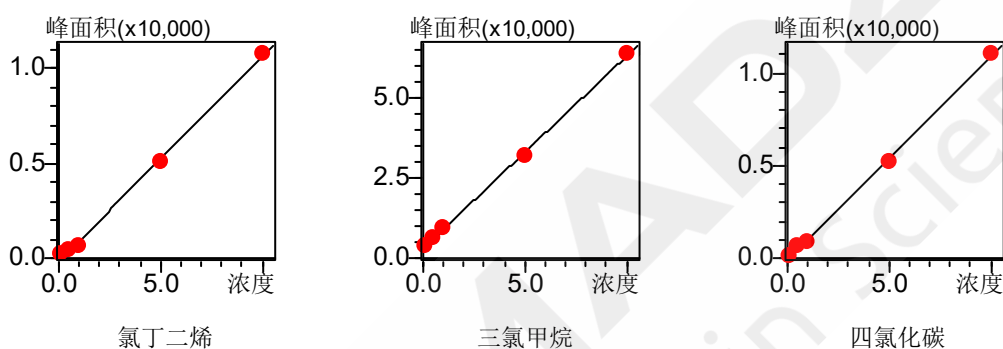
表 1. 组分保留时间、中英文名称和 CAS 号

No.	名称	英文名称	CAS#	保留时间 (min)	定量离子	参考离子
1	氯乙烯	Vinyl chloride	75-01-4	3.308	62	64
2	1,1-二氯乙烯	Vinylidene chloride	75-35-4	5.706	96	61,63
3	二氯甲烷	Methylene dichloride	75-09-2	6.818	84	49,86
4	反-1,2-二氯乙烯	trans-1,2-Dichloroethylene	156-60-5	7.277	96	61,98
5	氯丁二烯	Chloroprene	126-99-8	8.364	88	53,90
6	顺-1,2-二氯乙烯	cis-1,2-Dichloroethene	156-59-2	9.520	96	61,98
7	三氯甲烷	Trichloromethane	67-66-3	10.201	83	47,85
8	四氯化碳	Tetrachloromethane	56-23-5	10.772	117	119,121
9	苯	Benzene	71-43-2	11.327	78	51,77
10	1,2-二氯乙烷	1,2-Dichloroethane	107-06-2	11.564	98	49,62
11	三氯乙烯	Trichloroethylene	79-01-6	12.811	132	95,130
12	甲苯	Toluene	108-88-3	15.929	91	65,92
13	四氯乙烯	Perchloroethylene	127-18-4	17.316	166	131,164
14	氯苯	Chlorobenzene	108-90-7	20.509	112	77,114
15	乙苯	ethylbenzene	100-41-4	20.881	91	65,106
16	邻二甲苯	o-Xylene	95-47-6	21.432	91	105,106
17	对二甲苯	p-Xylene	106-42-3	23.390	91	105,106
18	苯乙烯	Styrene	100-42-5	23.559	104	78,103
19	三溴甲烷	Bromoform	75-25-2	24.632	173	171,175
20	异丙苯	Isopropylbenzene	98-82-8	25.521	105	79,120

21	1,4-二氯苯	1,4-dichlorobenzene	106-46-7	31.370	146	111,148
22	1,2-二氯苯	1,2-dichlorobenzene	95-50-1	32.447	146	111,148
23	硝基苯	Nitrobenzene	98-95-3	35.081	123	51,77
24	1,2,4-三氯苯	1,2,4-Trichlorobenzene	120-82-1	36.285	180	182,145
25	六氯丁二烯	Hexachlorobutadiene	87-68-3	36.546	225	223,227
26	1,2,3-三氯苯	1,2,3-Trichlorobenzene	87-61-6	37.290	180	145,182

2.2 标准曲线

使用纯水配制挥发性有机物混合标准系列，浓度分别为 0.1、0.5、1.0、5.0、10.0 $\mu\text{g/L}$ ，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，制作标准曲线。因篇幅所限，部分溶剂组分标准曲线如下所示，各组分标准曲线相关系数如表 2 所示。



2.3 检出限及重复性

根据 0.1 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液数据，计算方法检出限（3 倍信噪比计算）。各组分检出限见表 2。0.5 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液连续进样 5 针，计算面积 RSD% 以考察仪器重复性，结果如表 2 所示。

表 2. 各组分检出限及面积重复性 (n=5)

No.	化合物	相关系数	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	%RSD	No.	化合物	相关系数	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	%RSD
1	氯乙烯	0.9992	0.02	3.68	14	氯苯	0.9996	0.01	4.55
2	1,1-二氯乙烯	0.9993	0.08	7.75	15	乙苯	0.9994	0.02	1.56
3	二氯甲烷	0.9994	0.03	1.98	16	邻二甲苯	0.9980	0.02	4.50
4	反-1,2-二氯乙烯	0.9998	0.06	4.04	17	对二甲苯	0.9983	0.04	2.78
5	氯丁二烯	0.9991	0.08	3.98	18	苯乙烯	0.9992	0.02	2.99
6	顺-1,2-二氯乙烯	0.9999	0.06	3.98	19	三溴甲烷	0.9992	0.01	4.71
7	三氯甲烷	0.9991	0.03	2.74	20	异丙苯	0.9996	0.02	3.77
8	四氯化碳	0.9992	0.07	4.72	21	1,4-二氯苯	0.9994	0.01	2.41
9	苯	0.9993	0.06	4.99	22	1,2-二氯苯	0.9991	0.02	1.46
10	1,2-二氯乙烷	0.9997	0.01	5.00	23	硝基苯	0.9989	0.02	5.75
11	三氯乙烯	0.9999	0.03	3.49	24	1,2,4-三氯苯	0.9991	0.01	6.20
12	甲苯	0.9994	0.01	4.63	25	六氯丁二烯	0.9979	0.03	4.80
13	四氯乙烯	0.9994	0.02	5.14	26	1,2,3-三氯苯	0.9993	0.01	5.97

2.4 回收率

将挥发性有机物混标溶液分别添加到地表水样品中，按照样品前处理方法制备，样品中加标浓度分别为 1.0 $\mu\text{g/L}$ 。水样空白和加标样品回收率结果见表 3。

表 3. 样品测试结果及加标回收率

No.	化合物名称	地表水		
		检测结果 ($\mu\text{g/L}$)	回收率%	RSD% (n=3)
1	氯乙烯	N.D.	95.15	5.16
2	1,1-二氯乙烯	N.D.	94.49	4.89
3	二氯甲烷	N.D.	85.46	3.04
4	反-1,2-二氯乙烯	N.D.	99.48	6.87
5	氯丁二烯	N.D.	84.44	5.96
6	顺-1,2-二氯乙烯	N.D.	92.36	2.43
7	三氯甲烷	34.66	97.63	2.95
8	四氯化碳	N.D.	97.88	1.50
9	苯	N.D.	94.21	2.30
10	1,2-二氯乙烷	N.D.	91.41	3.44
11	三氯乙烯	N.D.	92.93	1.31
12	甲苯	N.D.	103.90	0.93
13	四氯乙烯	N.D.	103.15	6.38
14	氯苯	N.D.	109.03	1.23
15	乙苯	N.D.	95.11	1.27
16	邻二甲苯	N.D.	102.37	2.41
17	对二甲苯	N.D.	92.95	1.02
18	苯乙烯	N.D.	99.06	6.46
19	三溴甲烷	5.35	88.74	5.73
20	异丙苯	N.D.	97.91	6.49
21	1,4-二氯苯	N.D.	104.32	4.98
22	1,2-二氯苯	N.D.	108.99	2.39
23	硝基苯	N.D.	69.57	6.64
24	1,2,4-三氯苯	N.D.	104.47	5.91
25	六氯丁二烯	N.D.	75.59	5.58
26	1,2,3-三氯苯	N.D.	101.35	3.43

3 结论

采用岛津公司 HS-20 结合气相色谱质谱联用仪 (GCMS-QP2010 Ultra) 分析地表水中的挥发性有机物，方法操作简单，在 0.1~10.0 $\mu\text{g/L}$ 标准曲线范围内线性良好，样品加标回收率为 75.59~109.03%。本方法可以用于地表水中挥发性有机物的定性定量检测。

GCMS 结合 HS-20 顶空进样器测定 药品中溶剂残留

摘要： 本文利用岛津公司顶空自动进样器 HS-20，结合 GCMS-QP2010 Ultra 气质联用仪，建立了药品中 19 种溶剂残留测定方法。在标准曲线浓度范围内各组分线性关系良好，相关系数 r 大于 0.997；峰面积重复性良好，RSD 小于 8.32%。该方法可用于药品中溶剂残留的快速定性定量测定。

关键词： 顶空自动进样器 气相色谱质谱联用仪 药品 溶剂残留

药品中溶剂残留是指在原料药或者辅料的生产中，以及在制剂制备过程中使用或者生产的，但在工艺过程中未能完全去除的有机溶剂。

目前，对溶剂残留的控制已越受到人们的关注。根据2010年版国家药典，药品中常见的残留溶剂分为三类，第一类为应该避免使用的溶剂，共5种，除1,1,1-三氯乙烷限定值为0.15%，其余4种限定值为2~8 $\mu\text{g/g}$ ，第二类为应该限制使用的溶剂，共27种，其限定值为50 $\mu\text{g/g}$ ~0.388%。第三类为药品GMP或其他质量要求限制使用的溶剂。其中第一类和第二类对人体的危害性最大。因此为了保障药物的用药安全，控制产品质量，需要进行有机溶剂残留量的检测和控制。

2010年版中国药典中提供的测定方法为顶空进样和溶液直接进样。本文建立了一种顶空进样测定药品中溶剂残留含量的应用方法，该方法操作简单，灵敏度高，检出限低，且适用性强。

1 实验部分

1.1 仪器

HS-20 顶空自动进样器（岛津公司）

40 $^{\circ}\text{C}$ （6min）_5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _200 $^{\circ}\text{C}$ （2min）

GCMS-QP2010 Ultra 气相色谱-质谱联用仪

进样方式：分流，分流比：10:1

1.2 分析条件

载气：氦气

HS-20条件：

载气控制方式：恒线速度，35.0 cm/sec

顶空瓶平衡温度：80 $^{\circ}\text{C}$

接口温度：230 $^{\circ}\text{C}$

定量环温度：110 $^{\circ}\text{C}$ ，传输线温度：120 $^{\circ}\text{C}$

离子源温度：200 $^{\circ}\text{C}$

平衡时间：30min，进样时间：1min

离子化方式：EI

GCMS条件：

采集方式：SCAN

色谱柱：Rtx-624，60m \times 0.32mm \times 1.8 μm

质量数范围：29~300

柱温程序：

1.3 样品前处理

精密称取 1g 左右样品，用 10mL 水充分溶解，加入 1g 氯化钠后密封，待测。

2 结果讨论

2.1 标准谱图

19 种溶剂残留混标总离子流图如图 1 所示。

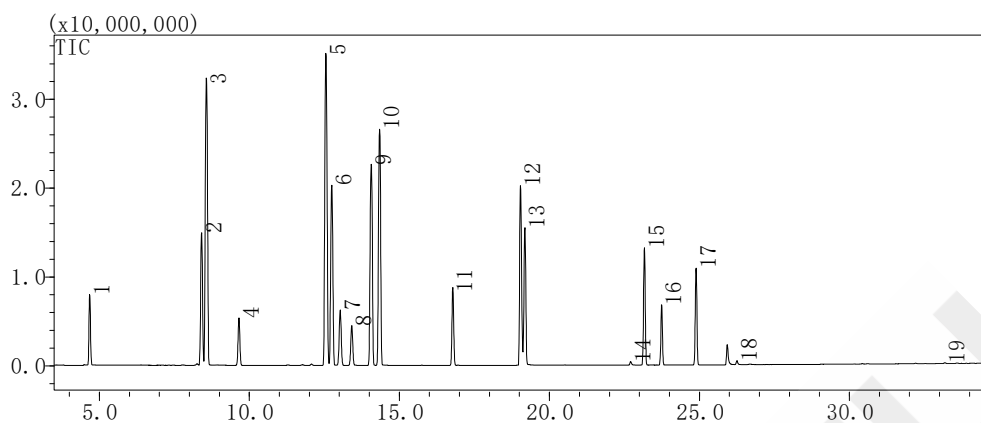


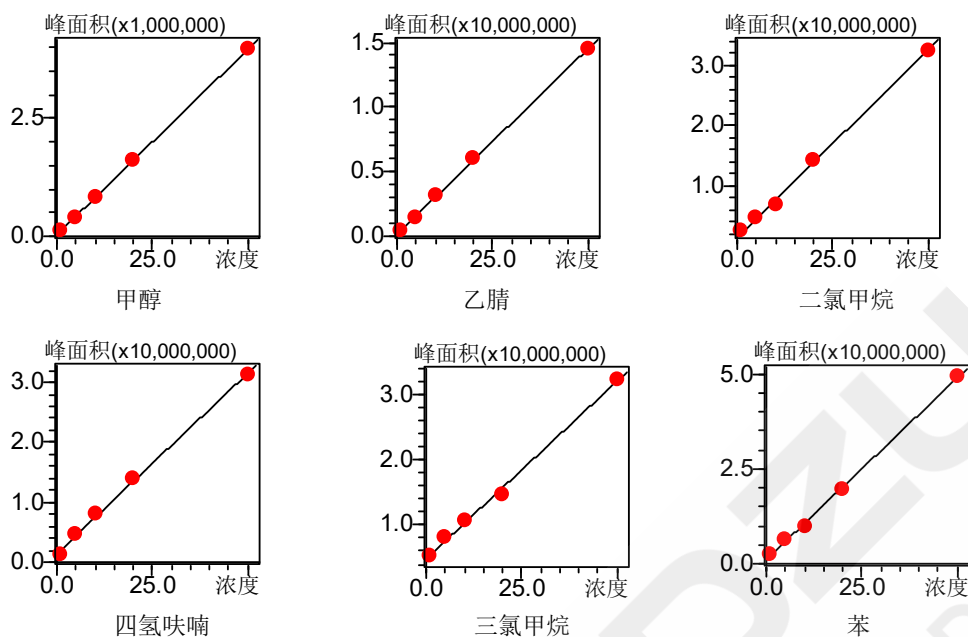
图 1. 溶剂混标总离子流图

表 1. 组分保留时间、中英文名称和 CAS 号

No.	保留时间 (min)	化合物名称	英文名称	CAS 号
1	4.675	甲醇	Metaanol	67-56-1
2	8.405	乙腈	Acetonitrile	75-05-8
3	8.560	二氯甲烷	Dichloromethane	75-09-2
4	9.655	正己烷	Hexane	110-54-3
5	12.545	四氢呋喃	Tetrahydrofuran	109-99-9
6	12.745	三氯甲烷	Chloroform	67-66-3
7	13.025	环己烷	Cyclohexane	110-82-7
8	13.410	四氯化碳	Tetrachloromethane	56-23-5
9	14.060	苯	Benzene	71-43-2
10	14.340	1,2-二氯乙烷	1,2-Dichloroethane	107-06-2
11	16.770	二氧六环	1,4-Dioxane	123-91-1
12	19.040	吡啶	Pyridine	110-86-1
13	19.180	甲苯	Toluene	108-88-3
14	22.710	N,N-二甲基甲酰胺	N,N-Dimethylformamide	68-12-2
15	23.165	氯苯	Chlorobenzene	108-90-7
16	23.740	对二甲苯	p-Xylene	106-42-3
17	24.890	间二甲苯	o-Xylene	108-38-3
18	26.255	N,N-二甲基乙酰胺	N,N-Dimethylacetamide	127-19-5
19	33.175	N-甲基吡咯烷酮	N-Methylpyrrolidone	872-50-4

2.2 标准曲线

使用纯水配制溶剂残留混合标准系列, 从 $1\mu\text{g/mL}$ 溶液中分别吸取 0.1、0.5、1、2 和 5 mL, 用纯水定容到 10mL, 转移到 20mL 顶空瓶中, 加入 1g 氯化钠, 得到浓度分别为 0.1、0.5、1.0、2.0、 $5.0\mu\text{g}$ 的混标系列溶液, 以浓度为横坐标, 峰面积为纵坐标, 制作标准曲线。因篇幅所限, 部分溶剂组分标准曲线如下所示, 各组分标准曲线相关系数如表 2 所示。



2.3 检出限及重复性

根据 0.1 μ g 标准溶液数据，计算方法检出限（3 倍噪声计算）。各组分检出限见表 2，且面积重复性良好。

表 2. 各组分检出限及面积重复性 (n=5)

No.	化合物	相关系数	检出限 (ng/g)	%RSD	No.	化合物	相关系数	检出限 (ng/g)	%RSD
1	甲醇	0.9999	0.7	3.4	11	二氧六环	0.9999	1.0	4.39
2	乙腈	0.9998	0.4	4.65	12	吡啶	0.9993	0.6	7.31
3	二氯甲烷	0.9994	0.2	4.13	13	甲苯	0.9968	0.2	5.55
4	正己烷	0.9973	0.5	8.00	14	N,N-二甲基 甲酰胺	0.9982	3.0	3.60
5	四氢呋喃	0.9986	0.6	4.20	15	氯苯	0.9976	0.3	7.11
6	三氯甲烷	0.9985	0.3	4.55	16	对二甲苯	0.9975	0.7	8.32
7	环己烷	0.9992	0.5	1.03	17	间二甲苯	0.9970	0.3	7.52
8	四氯化碳	0.9996	1.0	5.42	18	N,N-二甲基 乙酰胺	0.9982	3.0	1.51
9	苯	0.9994	0.3	4.52	19	N-甲基吡咯 烷酮	0.9999	5.0	1.78
10	1,2-二氯乙烷	0.9997	0.5	3.60					

2.4 回收率

将溶剂残留混标溶液分别添加到三个样品中（市售药品 1，药品 2，药品 3），按照样品前处理方法制备，样品中加标浓度分别为 0.5 μg 。回收率结果见表 3。

表 3. 样品测试结果及加标回收率

No.	化合物名称	药品 1		药品 2		药品 3	
		检测结果 ($\mu\text{g/g}$)	回收率%	检测结果 ($\mu\text{g/g}$)	回收率%	检测结果 ($\mu\text{g/g}$)	回收率%
1	甲醇	N.D	93.76	N.D	95.08	N.D	99.89
2	乙腈	N.D	81.88	N.D	89.32	N.D	77.36
3	二氯甲烷	N.D	93.70	N.D	86.49	N.D	87.81
4	正己烷	N.D	92.90	N.D	83.76	N.D	82.46
5	四氢呋喃	N.D	96.40	N.D	92.46	N.D	99.94
6	三氯甲烷	N.D	95.79	N.D	87.03	N.D	85.14
7	环己烷	N.D	90.27	N.D	98.73	N.D	87.70
8	四氯化碳	N.D	83.17	N.D	91.31	N.D	91.51
9	苯	N.D	83.15	N.D	87.62	N.D	81.29
10	1,2-二氯乙烷	N.D	89.02	N.D	87.39	N.D	85.67
11	二氧六环	N.D	68.36	N.D	94.23	N.D	87.35
12	吡啶	2.19	92.51	N.D	104.97	N.D	83.65
13	甲苯	N.D	93.15	N.D	87.24	N.D	84.07
14	N,N-二甲基甲酰胺	N.D	97.75	N.D	92.73	N.D	91.14
15	氯苯	N.D	100.97	N.D	86.03	N.D	85.34
16	对二甲苯	N.D	89.96	N.D	86.82	N.D	88.88
17	间二甲苯	N.D	86.88	N.D	85.96	N.D	84.11
18	N,N-二甲基乙酰胺	N.D	85.16	N.D	82.49	N.D	88.58
19	N-甲基吡咯烷酮	N.D	87.89	N.D	73.04	N.D	81.88

3 结论

采用岛津公司 HS-20 结合气相色谱质谱联用仪 (GCMS-QP2010 Ultra) 分析药品中的溶剂残留，方法操作简单，在 0.1~5 μg 标准曲线范围内线性良好，样品加标回收率为 75~102%。本方法可以用于药品中的溶剂残留定性定量检测。

GC 结合 HS-20 顶空进样器测定药品中溶剂残留

摘要: 本文利用岛津公司顶空自动进样器 HS-20, 结合 GC-2010 Plus 气相色谱仪, 建立了药品中 18 种溶剂残留测定方法。在标准曲线浓度范围内各组分线性关系良好, 相关系数 r 为 0.9965~0.9999; 峰面积重复性良好, RSD 小于 8.26%。该方法可用于药品中溶剂残留的快速定性定量测定。

关键词: 顶空自动进样器 气相色谱仪 药品 第一类溶剂残留 第二类溶剂残留

药品中溶剂残留分析是当今药物分析的热点之一, 已经成为药品质量控制的重要环节。药品中溶剂残留是指在原料药或者辅料的生产中, 以及在制剂制备过程中使用或者生产的, 但在工艺过程中未能完全去除的有机溶剂。

根据2010年版国家药典, 药品中常见的残留溶剂分为三类, 第一类为应该避免使用的溶剂, 共5种, 除1,1,1-三氯乙烷限定值为0.15%, 其余4种限定值为2~8 $\mu\text{g/g}$, 第二类为应该限制使用的溶剂, 共27种, 其限定值为50 $\mu\text{g/g}$ ~0.388%。第三类为药品GMP或其他质量要求限制使用的溶剂。其中第一类和第二类对人体的危害性最大。其毒性和致癌性已经日益引起各方面关注。

2010年版中国药典中提供的测定方法为顶空进样和溶液直接进样。顶空进样法采用气体进样, 不需要使用有机溶剂进行提取, 且分析速度快。本文建立了一种顶空进样测定药品中溶剂残留含量的应用方法, 该方法操作简单, 灵敏度高, 检出限低, 且适用性强。

1 实验部分

1.1 仪器

HS-20 顶空自动进样器 (岛津公司)

GC-2010 Plus 气相色谱仪

1.2 分析条件

HS-20条件:

顶空瓶平衡温度: 80 $^{\circ}\text{C}$

定量环温度: 110 $^{\circ}\text{C}$

传输线温度: 120 $^{\circ}\text{C}$

平衡时间: 30min

进样时间: 1min

GC条件:

色谱柱: Rtx-624, 60m \times 0.32mm \times 1.8 μm

柱温程序: 40 $^{\circ}\text{C}$ (6min)_5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _200 $^{\circ}\text{C}$ (2min)

进样方式: 分流, 分流比: 10:1

载气: 氦气

载气控制方式: 恒线速度, 35.0 cm/sec

FID 检测器温度: 250 $^{\circ}\text{C}$

1.3 样品前处理

精密称取 1g 左右样品, 用 10mL 水充分溶解, 加入 1g 氯化钠后密封, 待测。

2 结果讨论

2.1 标准谱图

18 种溶剂色谱图如图 1 所示。

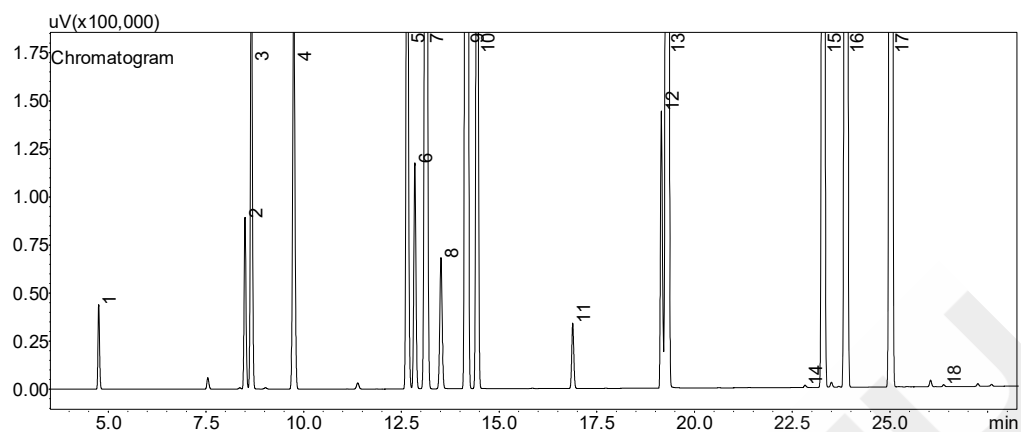


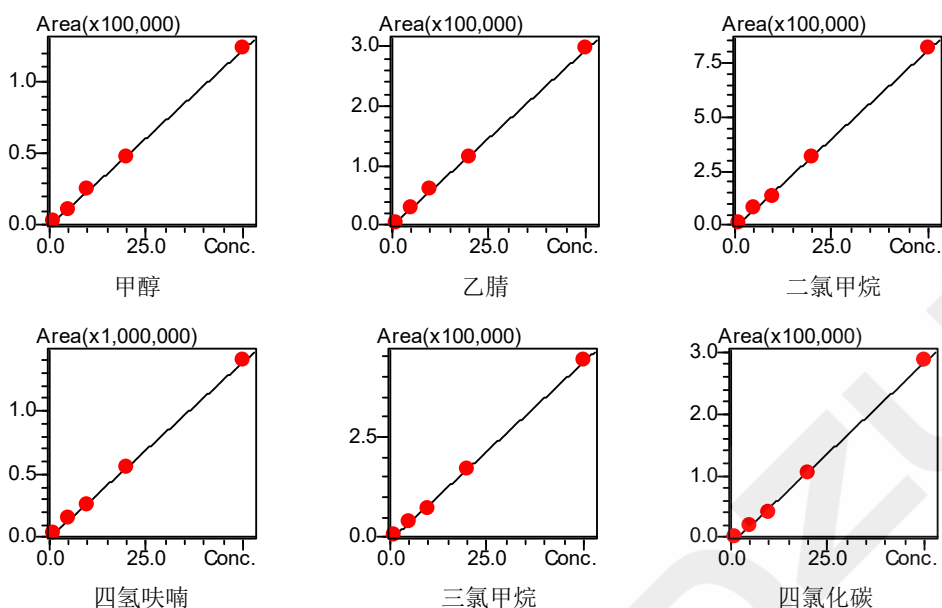
图 1. 标准溶液色谱图

表 1. 组分保留时间、中英文名称和 CAS 号

No.	保留时间 (min)	化合物名称	英文名称	CAS 号
1	4.758	甲醇	Metaanol	67-56-1
2	8.501	乙腈	Acetonitrile	75-05-8
3	8.663	二氯甲烷	Dichloromethane	75-09-2
4	9.748	正己烷	Hexane	110-54-3
5	12.649	四氢呋喃	Tetrahydrofuran	109-99-9
6	12.844	三氯甲烷	Chloroform	67-66-3
7	13.129	环己烷	Cyclohexane	110-82-7
8	13.513	四氯化碳	Tetrachloromethane	56-23-5
9	14.170	苯	Benzene	71-43-2
10	14.440	1,2-二氯乙烷	1,2-Dichloroethane	107-06-2
11	16.883	二氧六环	1,4-Dioxane	123-91-1
12	19.151	吡啶	Pyridine	110-86-1
13	19.306	甲苯	Toluene	108-88-3
14	22.825	N,N-二甲基甲酰胺	N,N-Dimethylformamide	68-12-2
15	23.295	氯苯	Chlorobenzene	108-90-7
16	23.879	对二甲苯	p-Xylene	106-42-3
17	25.030	间二甲苯	o-Xylene	108-38-3
18	26.371	N,N-二甲基乙酰胺	N,N-Dimethylacetamide	127-19-5

2.2 标准曲线

使用纯水配制溶剂残留混合标准系列，从 $1\mu\text{g/mL}$ 溶液中分别吸取 0.1、0.5、1、2 和 5 mL，用纯水定容到 10mL，转移到 20mL 顶空瓶中，加入 1g 氯化钠，得到浓度分别为 0.1、0.5、1.0、2.0、 $5.0\mu\text{g}$ 的混标系列溶液，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，制作标准曲线。因篇幅所限，部分溶剂组分标准曲线如下所示，各组标准曲线相关系数如表 2 所示。



2.3 检出限及重复性

根据 0.1 μ g 标准溶液数据，计算方法检出限（3 倍噪声计算）。各组分检出限见表 2，且面积重复性良好。

表 2. 各组分检出限及面积重复性 (n=5)

No.	化合物	相关系数	检出限 (μ g/g)	%RSD	No.	化合物	相关系数	检出限 (μ g/g)	%RSD
1	甲醇	0.9998	0.131	2.69	10	1,2-二氯乙烷	0.9993	0.008	4.72
2	乙腈	0.9999	0.060	3.15	11	二氧六环	0.9998	0.165	6.22
3	二氯甲烷	0.9994	0.020	5.06	12	吡啶	0.9997	0.043	2.03
4	正己烷	0.9965	0.040	1.53	13	甲苯	0.9995	0.001	1.51
5	四氢呋喃	0.9997	0.012	3.85	14	N,N-二甲基甲酰胺	0.9994	6.194	4.46
6	三氯甲烷	0.9996	0.044	6.92	15	氯苯	0.9991	0.002	6.94
7	环己烷	0.9979	0.012	4.22	16	对二甲苯	0.9986	0.001	4.36
8	四氯化碳	0.9992	0.101	1.41	17	间二甲苯	0.9984	0.001	3.60
9	苯	0.9996	0.002	3.57	18	N,N-二甲基乙酰胺	0.9979	7.274	8.26

2.4 回收率

将溶剂残留混标溶液分别添加到两个样品中（市售小儿氨酚烷胺颗粒，感冒灵颗粒），按照样品前处理方法制备，样品中加标浓度分别为 0.5 μg 。回收率结果见表 3。

表 3. 样品测试结果及加标回收率

No.	化合物名称	小儿氨酚烷胺颗粒			感冒灵颗粒		
		检测结果 ($\mu\text{g/g}$)	回收率%	RSD% (n=3)	检测结果 ($\mu\text{g/g}$)	回收率%	RSD% (n=3)
1	甲醇	N.D	99.86	1.48	N.D	98.11	2.04
2	乙腈	N.D	100.44	1.79	N.D	98.36	1.78
3	二氯甲烷	N.D	100.02	0.47	N.D	100.04	1.18
4	正己烷	N.D	87.89	9.47	N.D	92.89	3.17
5	四氢呋喃	N.D	101.33	1.47	N.D	98.86	1.53
6	三氯甲烷	N.D	99.37	0.79	N.D	99.81	0.91
7	环己烷	N.D	96.26	3.23	N.D	98.24	2.23
8	四氯化碳	N.D	97.42	2.25	N.D	99.22	0.80
9	苯	N.D	98.74	1.21	N.D	99.54	0.75
10	1,2-二氯乙烷	N.D	100.74	0.75	N.D	100.11	1.36
11	二氧六环	N.D	100.96	1.65	N.D	99.01	1.20
12	吡啶	2.49	113.3	5.75	N.D	98.48	3.90
13	甲苯	N.D	98.37	1.49	N.D	99.457	0.79
14	N,N-二甲基甲酰胺	N.D	117.46	8.32	N.D	109.84	3.77
15	氯苯	N.D	98.94	1.10	N.D	99.61	1.04
16	对二甲苯	N.D	96.96	2.78	N.D	99.04	0.96
17	间二甲苯	N.D	97.55	2.40	N.D	99.20	0.83
18	N,N-二甲基乙酰胺	N.D	94.12	5.11	N.D	101.93	4.12

3 结论

采用岛津公司 HS-20 结合气相色谱仪 (GC-2010 Plus) 分析药品中的溶剂残留，方法操作简单，在 0.1~5 μg 标准曲线范围内线性良好，样品加标回收率为 87.89 ~117.46%。本方法可以用于药品中的溶剂残留定性定量检测。

GC 结合 HS-20 Trap 顶空进样器测定药品中 微量环氧氯丙烷残留

摘要: 本文利用岛津公司 GC-2010 Plus 气相色谱仪结合 HS-20 Trap 型顶空自动进样器的捕集进样模式,建立了药品中微量环氧氯丙烷残留的测定方法。在标准曲线浓度范围内组分线性关系良好,相关系数 r 为 0.9999;峰面积重复性良好,RSD 为 1.30%。该方法可用于药品中环氧氯丙烷残留的快速定性定量测定。

关键词: 顶空自动进样器 气相色谱仪 药品 环氧氯丙烷

环氧氯丙烷 (ECH) 别名表氯醇,是一种易挥发的无色油状液体,有类似氯仿气味,主要用于生产环氧树脂等精细化工产品,也可用于药物合成中间溶剂、纸张湿强剂、电镀光亮剂等。其摄取、吸入及皮肤吸收均有毒,且刺激性强烈,动物实验证明有潜在致癌作用。

目前,对药品中溶剂残留的控制已受到越来越多的重视。根据某药业有限公司内部指标,其用顶空法的限量值为 $5\mu\text{g/mL}$ 。

2010版药典中提供的药品中溶剂残留的检测方法为顶空进样和溶液直接进样。本文建立了一种利用捕集顶空进样模式测定药品中微量溶剂残留含量的方法。岛津公司新推出的 HS-20 Trap 型顶空进样器具有两种不同的进样模式,即静态顶空模式 (Loop mode) 和捕集顶空模式 (Trap mode)。捕集顶空模式是利用电子制冷的捕集阱,将经平衡后顶空瓶上部全部挥发性组分进行多次富集浓缩,然后捕集阱快速升温后实现瞬间进样,从而得到比静态顶空模式更高的灵敏度,实现更低含量组分测定。本方法操作简单,灵敏度更高,适合于药品中极微量溶剂残留的检测。

1 实验部分

1.1 仪器

HS-20 Trap 顶空自动进样器 (岛津公司)

GC-2010 Plus 气相色谱仪

1.2 分析条件

HS-20 条件 (Loop 模式):

顶空瓶平衡温度: 105°C

定量环温度: 115°C , 传输线温度: 120°C

平衡时间: 30min, 进样时间: 1min

色谱条件:

色谱柱: Rtx-624, $60\text{m}\times 0.32\text{mm}\times 1.8\mu\text{m}$

柱温程序:

$40^{\circ}\text{C}(10\text{min})_15^{\circ}\text{C}/\text{min}_200^{\circ}\text{C}(2\text{min})$

载气控制方式: 恒线速度 (35.0 cm/sec)

进样方式: 分流进样, 分流比 5:1

FID 温度: 250°C

HS-20 条件 (Trap 模式):

顶空瓶平衡温度: 105°C

定量环温度: 115°C , 传输线温度: 120°C

平衡时间: 30min, 进样时间: 1min

Trap 次数: 2 次

色谱条件:

色谱柱: Rtx-624, $60\text{m}\times 0.32\text{mm}\times 1.8\mu\text{m}$

柱温程序:

$40^{\circ}\text{C}(10\text{min})_10^{\circ}\text{C}/\text{min}_200^{\circ}\text{C}(10\text{min})$

载气控制方式：恒线速度（35.0 cm/sec） FID 温度：250℃

进样方式：分流进样，分流比 10:1

1.3 样品前处理

精密称取 0.2g 药品样品，加入 5mL DMSO 后密封，待测。

2 结果讨论

2.1 标准谱图

环氧氯丙烷标准谱图（Loop mode）如图 1 所示。

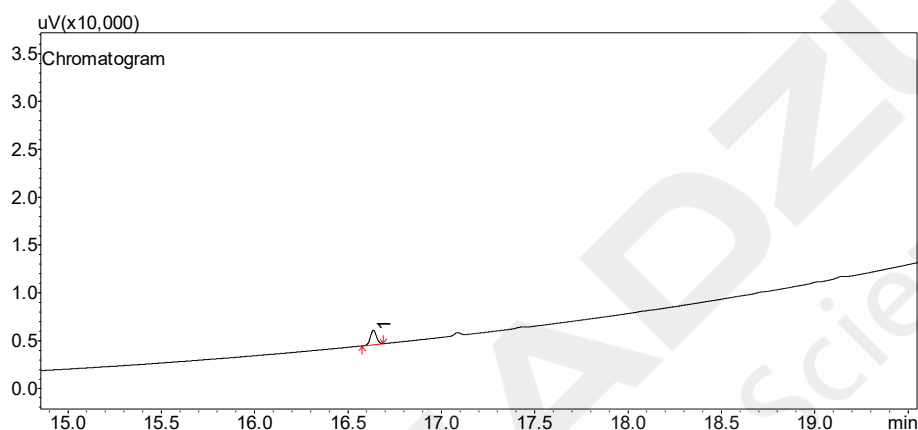


图 1. 环氧氯丙烷标准溶液色谱图（0.2μg/mL）

表 1. 环氧氯丙烷组分保留时间

No.	保留时间 (min)	化合物	英文名称	CAS#	峰面积
1	16.636	环氧氯丙烷	ECH	106-89-8	3385

环氧氯丙烷标准谱图（Trap mode）如图 2 所示。

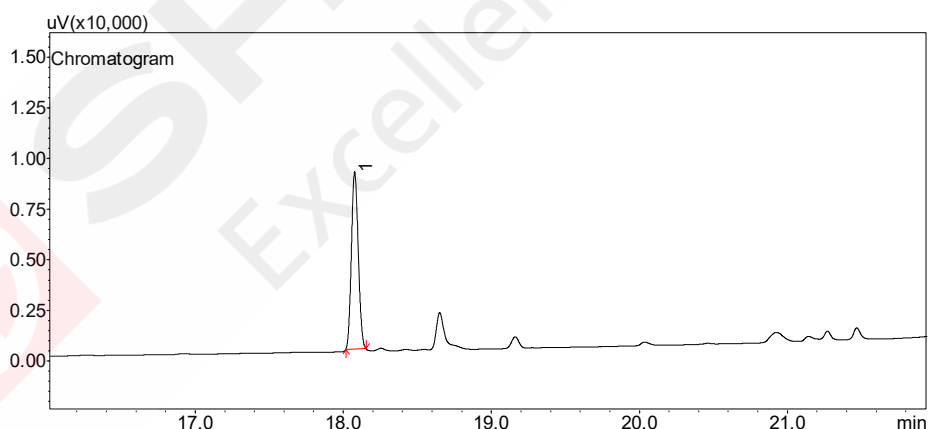


图 2. 环氧氯丙烷标准溶液色谱图（0.2μg/mL）

表 2. 环氧氯丙烷组分保留时间

No.	保留时间 (min)	化合物	英文名称	CAS#	峰面积
1	18.077	环氧氯丙烷	ECH	106-89-8	28163

2.2 标准曲线（Trap mode）

使用 DMSO 配制环氧氯丙烷标准系列，浓度分别为 0.2、1.0、2.0、10.0、20.0μg/mL，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，制作标准曲线，如下图 3 所示。

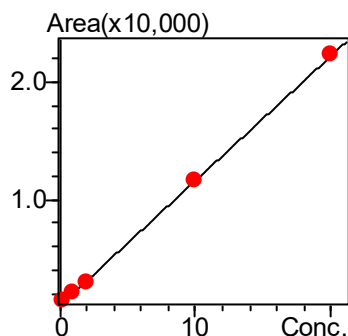


图 3. 标准曲线

表 3. 组分相关系数及检出限

No.	名称	相关系数	检出限 ($\mu\text{g/mL}$)
1	环氧氯丙烷	0.9999	0.097

2.3 重复性测试 (Trap mode)

0.2 $\mu\text{g/L}$ 环氧氯丙烷标准溶液连续进样 5 针, 计算峰面积 RSD%以考察仪器重复性, 结果如表 4 所示。

表 4. 各组分检出限及面积重复性 (n=5)

No.	峰面积 1	峰面积 2	峰面积 3	峰面积 4	峰面积 5	RSD%
1	28163	28082	27580	28127	28612	1.30

2.4 样品测试结果

将环氧氯丙烷标准溶液添加到药品样品中, 按照样品前处理方法制备, 样品中加标浓度为 10 $\mu\text{g/mL}$ 。样品加标回收率结果见表 5。

表 5. 样品测试结果及加标回收率

No.	化合物名称	药品		
		检测结果 ($\mu\text{g/g}$)	回收率%	RSD% (n=3)
1	环氧氯丙烷	1.3	99.57	1.87

3 结论

采用岛津公司气相色谱仪 (GC-2010 Plus) 结合 HS-20 Trap 顶空进样器分析药品中微量环氧氯丙烷, 比较顶空进样器的两种进样模式下的灵敏度, 采用捕集模式 (Trap mode) 进样具有比静态顶空模式 (Loop mode) 更高的灵敏度。方法操作简单, 在 0.2~20.0 $\mu\text{g/mL}$ 标准曲线范围内线性良好, 样品加标回收率为 99.57%。本方法可以用于药品中微量环氧氯丙烷的定性定量检测。

GC 法结合 HS-20 顶空进样器测定药品中 甲醇、异丙醇、甲苯残留

摘要：本文利用岛津公司顶空自动进样器 HS-20，结合 GC-2010 Plus 气相色谱仪，建立了药品中甲醇、异丙醇、甲苯残留的测定方法。在标准曲线浓度范围内各组分线性关系良好，相关系数 r 大于 0.998，峰面积重复性良好，RSD 小于 2%，样品加标回收率为 98.2~114.2%。该方法可用于药品中甲醇、异丙醇、甲苯残留的快速定性定量测定。

关键词：顶空自动进样器 气相色谱仪 药品 溶剂残留

甲醇、异丙醇、甲苯是药物生产中常用到的有机溶剂，如果在原料药或者辅料的生产中，以及在制剂制备过程中未能完全去除，其毒性和致癌性会对人体健康造成损伤。因此为了保障药物的用药安全，控制产品质量，需要对药品中甲醇、异丙醇、甲苯的残留量进行检测和控制。

根据2010版国家药典，药品中常见的残留溶剂分为三类，第一类为应该避免使用的溶剂，第二类为限制使用的溶剂，第三类为药品GMP或其他质量要求限制使用的溶剂。甲醇、异丙醇、甲苯属于第二类溶剂，为限制使用的溶剂，甲醇限量值为0.3%，异丙醇限量值为0.5%，甲苯限量值为0.089%。

2010版中国药典中提供的测定方法为顶空进样和溶液直接进样。顶空进样法采用气体进样，不需要使用有机溶剂进行提取，且分析速度快。本文建立了一种顶空进样测定药品中甲醇、异丙醇、甲苯残留含量的应用方法，该方法作简单，灵敏度高，且适用性强。

1 实验部分

1.1 仪器

HS-20 顶空自动进样器（岛津公司）

GC-2010 Plus 气相色谱仪

1.2 分析条件

HS-20条件：

顶空瓶平衡温度：85℃

定量环温度：115℃

传输线温度：125℃

平衡时间：60min

进样时间：1min

GC条件：

色谱柱：Rtx-624，60m×0.32mm×1.8μm

柱温程序：40℃（5min）_10℃/min_210℃（2min）

进样方式：分流进样（分流比：20:1）

载气：氦气

载气控制方式：恒线速度，35.0 cm/sec

FID 检测器温度：250℃

1.3 样品前处理

精密称取 200mg 样品于顶空瓶中，加入 2mL 水，加盖密封，待测。

2 结果讨论

2.1 标准溶液谱图

标准溶液色谱图如图 1 所示。

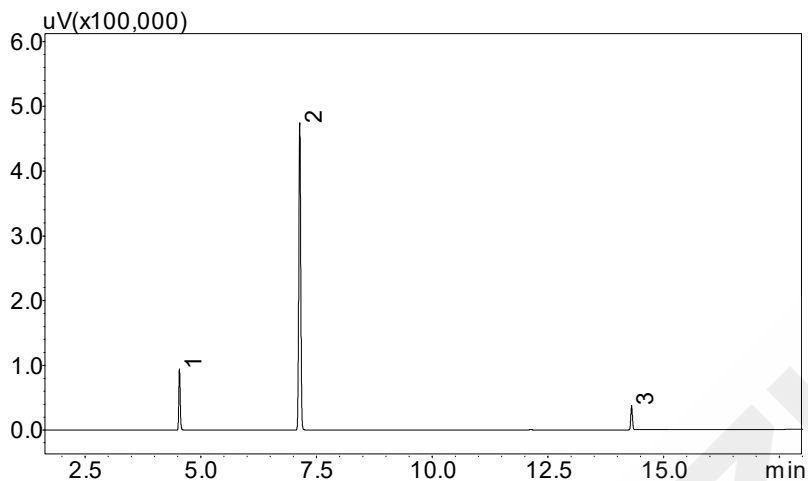


图 1.标准溶液色谱图

表 1.组分保留时间、中英文名称和 CAS 号

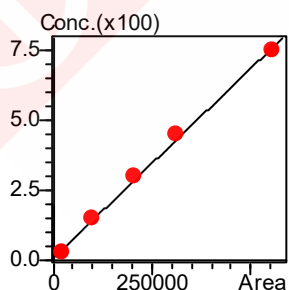
No.	保留时间	化合物名称	英文名称	CAS 号
1	4.535	甲醇	Metaanol	67-56-1
2	7.137	异丙醇	Isopropanol	67-63-0
3	14.307	甲苯	Toluene	108-88-3

2.2 标准曲线

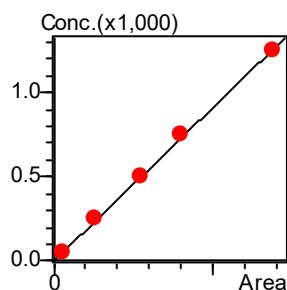
使用纯水配制甲醇、异丙醇、甲苯混合标准系列，混合标准溶液中各组分浓度如表 2 所示。以峰面积为横坐标，浓度为纵坐标，制作标准曲线，各组分标准曲线如图 2 所示，线性相关系数如表 3 所示。

表 2.混合标准系列各组分浓度

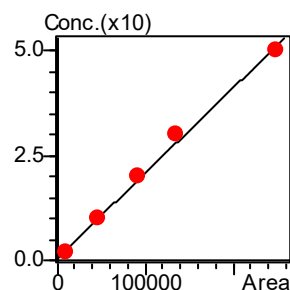
浓度系列	甲醇(mg/L)	异丙醇(mg/L)	甲苯(mg/L)
1	30	50	2
2	150	250	10
3	300	500	20
4	450	750	30
5	750	1250	50



甲醇



异丙醇



甲苯

图 2.各组分标准曲线

2.3 检出限及重复性

根据混合标准溶液 1，以 3 倍信噪比计算检出限，各组分检出限见表 3。混合标准溶液 3 重复进样 6 针，面积重复性良好，RSD 小于 2%。

表 3. 各组分线性相关系数、检出限及面积重复性 (n=6)

No.	化合物	相关系数	检出限 (mg/kg)	RSD(%)
1	甲醇	0.9991	0.96	1.79
2	异丙醇	0.9997	0.30	1.58
3	甲苯	0.9998	0.15	1.84

2.4 回收率

将甲醇、异丙醇、甲苯混和标准溶液添加到药品中，按照样品前处理方法制备，加标 1 中样品加标浓度为：甲醇：1.5mg/g，异丙醇：2.5mg/g，甲苯：0.1mg/g，加标 2 中样品加标浓度为：甲醇：3mg/g，异丙醇：5mg/g，甲苯：0.2mg/g。平行制样 3 份，回收率结果见表 4。

表 4. 样品加标回收率

No.	化合物名称	加标 1		加标 2	
		回收率%	RSD% (n=3)	回收率%	RSD% (n=3)
1	甲醇	101.7	3.51	107.0	4.78
2	异丙醇	98.2	3.30	101.4	3.33
3	甲苯	114.2	2.76	112.1	1.37

3 结论

采用岛津公司 HS-20 结合气相色谱仪 (GC-2010 Plus) 分析药品中的甲醇、异丙醇、甲苯残留，方法操作简单，在标准曲线范围内线性良好，样品加标回收率为 98.2~114.2%。本方法可以用于药品中的甲醇、异丙醇、甲苯残留定性定量检测。

GCMS 法结合 HS-20 顶空进样分析 垃圾焚烧厂内空气成分

摘要：垃圾焚烧过程的不稳定会导致大量有害物质的生成，本文利用有机膜吸附垃圾焚烧场内空气中的有机物，采用顶空-气相色谱质谱联用法对空气中的有机物进行定性分析。结果显示，在垃圾焚烧厂内空气中检出多种多环芳烃类物质，如将此类物质直接排入大气内，会对人体健康产生一定的损伤。因此，应对垃圾焚烧后产生的废气在排入大气前进行必要的净化措施。

关键词：GCMS HS-20 垃圾焚烧厂 空气成分 定性分析

随着城市化进程的加快，城市垃圾成为一严重问题。用填埋的办法处理垃圾，要占用大量土地，同时由于许多垃圾不容易分解，会造成对环境的长久污染。焚烧法处理城市生活垃圾具有无害化彻底、减容减重明显、便于实现资源化等特点，近年来在我国应用广泛。但在垃圾焚烧过程中会产生二噁英类有机污染物，对人和动物有剧毒，是当今已知毒性最强的有机化合物。

我国的城市垃圾目前普遍采用混合收集方式，垃圾中含有大量的塑料、橡胶等燃烧后易生产二噁英类有机污染物的物质。而且由于垃圾组分复杂，其热值变化范围较大，使垃圾在炉内燃烧状况不稳，如不对垃圾焚烧排出的废气进行质量监控，会造成大量的有毒有害物质直接排入大气，对人体健康产生一定损伤。

本文利用有机膜吸附垃圾焚烧厂内空气中的有机物，采用顶空-GCMS技术对吸附的有机物进行定性分析，为治理垃圾焚烧厂内空气质量提供一定的参考。

1 实验部分

1.1 仪器

GCMS-QP2010 Ultra+HS-20 顶空进样器

1.2 分析条件

1.2.1 仪器条件

HS-20 条件：

顶空瓶平衡温度：90℃

定量环温度：100℃

传输线温度：110℃

平衡时间：30min

进样时间：0.5min

进样体积：1mL

1.3 样品前处理

采用有机膜吸附垃圾焚烧电厂内的空气，采样结束后立即对其进行分析，将滤膜样品剪碎后放于20mL顶空瓶中，上GCMS分析。

GCMS 条件：

色谱柱：DB-624，60m×0.25mm×1.4μm

柱温程序：

60℃(5min)_10℃/min_230℃(15min)

载气控制方式：恒线速度，35 cm/sec

进样方式：分流进样

分流比：5:1

离子源温度：200℃

接口温度：230℃

质量范围：29~300amu

2 结果讨论

2.1 空白滤膜色谱图

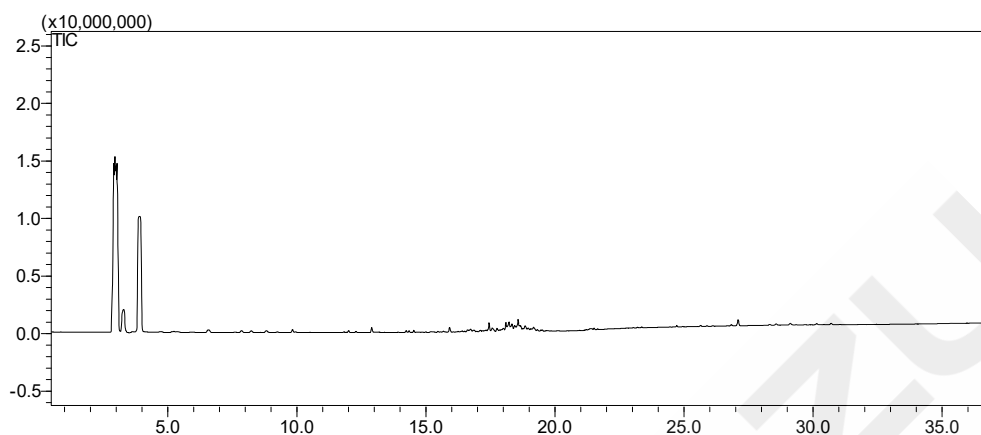


图 1. 空白滤膜 TIC 图

2.2 空气样品测试结果

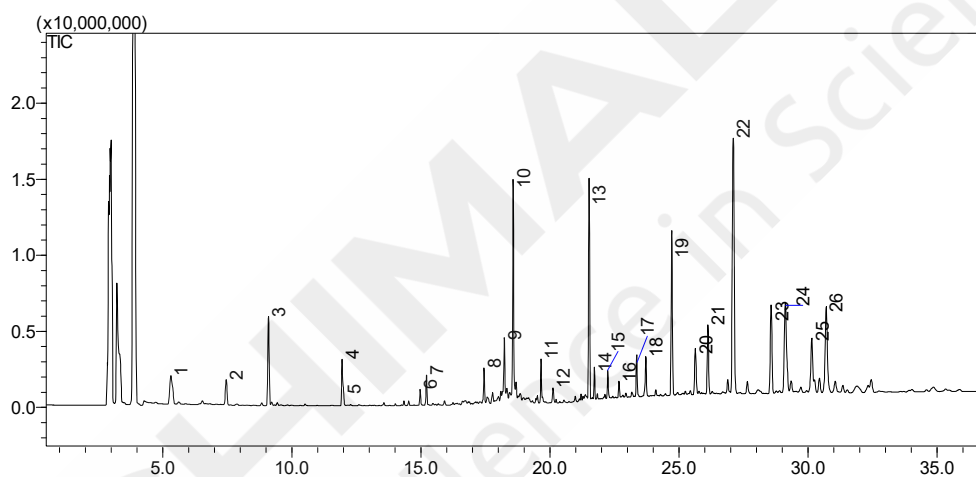


图 2. 样品 TIC 图

表 1. 空气样品中 26 种化合物的定性结果

No.	保留时间 (min)	化合物名称	英文名称	相似度
1	5.317	甲缩醛	Formal	93
2	7.458	未知	Unknown	82
3	9.100	苯	benzene	95
4	11.950	吡啶	Pyridine	97
5	12.017	-	Spiro[2,4]hepta-4,6-diene	89
6	14.975	苯乙炔	Phenylethyne	98
7	15.217	苯乙烯	Styrene	97
8	17.450	苯甲醛	Benzaldehyde	99
9	18.242	苯甲腈	Benzonitrile	97
10	18.583	苯酚	Phenol	98
11	19.658	邻甲酚	o-Phenol	97
12	20.125	对甲酚	p-Phenol	97

13	21.508	萘	Naphthalene	98
14	21.733	-	Cyclopenta[c]thiopyran	92
15	22.242	六次甲基四胺	Methenamine	95
16	22.683	异喹啉	Isoquinoline	98
17	23.375	α -甲基萘	alpha-Naphthalene	96
18	23.717	β -甲基萘	beta-Naphthalene	97
19	24.708	联苯	Biphenyl	96
20	25.650	未知	Unknown	89
21	26.125	2-乙烯基萘	2-ethenyl-Naphthalene	96
22	27.100	茚	Acenaphthylene	95
23	28.592	二苯并呋喃	Dibenzofuran	95
24	29.133	1-萘甲腈	1-Naphthalenecarbonitrile	95
25	30.158	2-萘甲腈	2-Naphthalenecarbonitrile	96
26	30.692	芴	Fluorene	95

3 结论

采用 HS-20 顶空自动进样器结合 GCMS-QP2010 Ultra 分析垃圾焚烧场内空气成分，结果表明在垃圾焚烧场内的空气中检出多种多环芳烃类有机物，如将此类垃圾焚烧废气直接排入大气，会对人体健康及环境产生一定的危害，因此，应在垃圾焚烧产生的废气排入大气前，采用必要的净化手段，以减少有机污染物的危害。

结 论

本手册提供了使用 HS-20 系列自动顶空进样器在环境、医药、化工等领域的应用解决方案。该系列自动顶空进样器具有良好的重复性，极低的交叉污染性，友好的界面设计，灵活的扩展性等特点，其卓越的性能决定了 HS-20 系列自动进样器终将成为您分析挥发性有机物的首选。



SHIMADZU
Excellence in Science



本公司三条工厂获得 ISO 认证

JQA-0376

⊕ 岛津企业管理 (中国) 有限公司 / 岛津 (香港) 有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

北京

北京市朝阳区朝外大街 16 号中国人寿大厦 14F
 邮政编码: 100020
 电话: (010) 8525-2310/2312
 传真: (010) 8525-2326/2329

上海

上海市淮海西路 570 号红坊 E 楼
 邮政编码: 200052
 电话: (021) 2201-3888
 传真: (021) 2201-3555

沈阳

沈阳市和平区南京北街 161 号嘉润·东方香榭里大厦 C 座 14 层
 邮政编码: 110001
 电话: (024) 2383-6735
 传真: (024) 2383-6378

四川

成都市锦江区创意产业商务区三色路 38 号博瑞创意成都 B 座 12 层
 邮政编码: 610015
 电话: (028) 8619-8421/8422
 传真: (028) 8619-8420

武汉

武汉市汉口建设大道 568 号新世界国贸大厦 1 座 41 层 4116 室
 邮政编码: 430022
 电话: (027) 8555-7910
 传真: (027) 8555-7920

广州

广州市流花路 109 号之 9 达宝广场 7 楼
 邮政编码: 510010
 电话: (020) 8710-8603
 传真: (020) 8710-8698

西安

西安市南二环西段 88 号老三届世纪星大厦 24 层 G 座
 邮政编码: 710065
 电话: (029) 8838-6016
 传真: (029) 8838-6497

乌鲁木齐

乌鲁木齐市中山路 339 号中泉广场 14 层 H 座
 邮政编码: 830000
 电话: (0991) 230-6271/6272
 传真: (0991) 230-6273

昆明

昆明市青年路 432 号天恒大酒店 908 室
 邮政编码: 650021
 电话: (0871) 315-2987
 传真: (0871) 315-2991

南京

南京市中山南路 49 号商茂世纪广场 23 层 A1 座
 邮政编码: 210005
 电话: (025) 8689-0278
 传真: (025) 8689-0237

重庆

重庆市渝中区青年路 38 号重庆国贸中心 1702 室
 邮政编码: 400010
 电话: (023) 6380-6057/6058
 传真: (023) 6380-6551

深圳

深圳市福田区福华一路 98 号卓越大厦 15 楼 1 号
 邮政编码: 518040
 电话: (0755) 8340-2852
 传真: (0755) 8389-3100

河南

郑州市郑东新区金水东路 21 号永和国际广场 A 区 14 层 1405、1406 室
 邮政编码: 450046
 电话: (0371) 8663-2981/2983
 传真: (0371) 8663-2982

香港

Suite 1028, Ocean Centre, Harbour City,
 Tsim Sha tsui, Kowloon, Hong-Kong
 电话: (00852) 2375-4979
 传真: (00852) 2199-7438

用户服务热线电话: 800-8100439
 400-6500439

本产品样本所宣传的内容, 以本版本为准
 样本中的试验数据除注明外为本公司的试验数据

日本总公司工厂已通过 ISO 质量·环境管理体系的认证

注: 此样本所有信息仅供参考, 如有变动恕不另行通知