

顶空进样毛细管气相色谱法测定蚕蛹提取物中汽油的残留量

陈碧莲,金樟照,祝明(浙江省药品检验所,杭州 310004)

摘要:目的 建立测定蚕蛹提取物中汽油残留量的方法。方法 采用顶空进样毛细管气相色谱法测定,色谱柱为 HP-1 毛细管柱;程序升温,初始 40 ℃,保持 10 min,每分钟 10 ℃升至 150 ℃,保持 8 min。结果 在确定的色谱条件下各组分能基线分离,线性关系良好;加样回收率为 102.6%。最低检测限为 26.3 ng·mL⁻¹。结论 该方法灵敏度和准确度均达到有机溶剂残留量检测的要求,可用于蚕蛹提取物中汽油残留量的测定。

关键词:蚕蛹提取物;汽油残留量;顶空进样毛细管气相色谱法

中图分类号:R917.101 文献标识码:B 文章编号:1007-7693(2008)01-0057-02

Determination of Residual Lead Free Gasoline in Silkworm Chrysalis Extracts by Headspace Capillary Gas Chromatography

CHEN Bi-lian, JIN Zhang-zhao, ZHU Ming (*Zhejiang Institute for Drug Control, Hangzhou 310004, China*)

ABSTRACT: OBJECTIVE To establish a method for the determination of residual lead free gasoline in silkworm chrysalis extracts. **METHODS** Headspace capillary gas chromatography was adopted using a HP-1 capillary column. The initial column temperature was 40 ℃ maintained for 10 min and then raised (10 ℃·min⁻¹) to 150 ℃ for 8 min. **RESULTS** Under the selected chromatographic condition, all compositions were separated well, and a good linearity was obtained. The average recoveries were 102.6%; the minimum detection limit (MDL) was 26.3 ppm. **CONCLUSION** The present method is sensitive and accurate. It can be used for the determination of residual organic solvents.

KEY WORDS: silkworm chrysalis extracts; residual lead free gasoline; headspace capillary gas chromatography

蚕蛹提取物作为一种营养补充剂的原料,在提取过程中使用了无铅汽油,据文献报道^[1]无铅汽油主要成分为烷烃类化合物及部分芳香族化合物,为保证药品使用的安全性,对本品中可能残留的汽油进行检测。

1 仪器与试剂

HP6890 气相色谱仪, HP7694 顶空进样器, Chemstation 工作站;二甲基甲酰胺(DMF)为色谱纯;97#无铅汽油为市售。

2 色谱条件

色谱柱:以 100% 二甲基聚硅氧烷为固定相的弹性石英毛细管色谱柱(30 m × 0.32 mm × 1.0 μm)。进样口温度:200 ℃;检测器温度:250 ℃;分流进样,分流比:0.2:1。程序升温:初始 40 ℃,保持 10 min,每分钟 10 ℃升至 150 ℃,保持 8 min。顶空进样器参数:瓶加热温度:85 ℃,瓶加热时间:45 min,样品管温度:95 ℃,导管温度:105 ℃,加压时间:0.2 min,样品管充满时间:0.2 min,样品管平衡时间:0.1 min,进样时间:1 min。

3 方法与结果

3.1 对照品溶液的制备

精密称取汽油对照品约 50 mg,置于 50 mL 量瓶中,加二甲基甲酰胺至刻度,摇匀,精密量取 2 mL,置于 100 mL 量瓶

中,加 70% 二甲基甲酰胺至刻度,摇匀,即得(每 1 mL 含汽油 20 μg)。精密量取上述溶液 5 mL,置顶空瓶中,加盖,加热后顶空进样,按色谱条件测定。

3.2 线性试验

精密吸取对照品溶液用 70% DMF 溶液稀释成不同浓度的溶液,量取上述溶液 5.0 mL,分别置顶空瓶中,加盖,加热后顶空进样,按上述条件测定峰面积,因汽油为混合物,故以峰面积总和进行计算,以峰面积总和为纵坐标(Y),以浓度为横坐标(X)作回归方程,得直线方程,结果见表 1。

表 1 对照品浓度与峰面积表

Table 1 Calibration data of the examined solvents

浓度 / μg·mL ⁻¹	峰面积	直线方程
5.156	43.986	$y = 10.049x - 10.310$ $R^2 = 0.9976$
10.312	94.481	
15.468	138.02	
20.625	197.71	
25.780	251.43	

结果表明,浓度在 5.156 ~ 25.78 μg·mL⁻¹ 内,峰面积与浓度呈良好的线性关系。

3.3 空白溶液测试

量取 70% DMF 溶液 5.0 mL,顶空进样,结果表明空白

对测定无干扰。

3.4 对照品溶液进样精密度

精密吸取对照品溶液 ($25.78 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$) 5份,进行顶空分析,按上述条件测定峰面积,结果峰面积分别为 261.32, 263.90, 255.61, 253.74, 254.56, 相对标准偏差 (RSD) 为 1.7% ($n=5$),符合中国药典 2005版二部中有机溶剂残留量测定方法^[2]中顶空分析的要求 (RSD < 10%)。

3.5 加样回收率

精密称取本品约 0.05 g,精密加入对照品溶液 ($25.78 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$) 5 mL,压盖,置顶空进样器中 85 °C 加热 45 min,顶空进样,根据峰面积计算回收率,结果平均回收率为 102.6% (RSD = 2.5%)。见表 2。

表 2 回收率试验结果

Tab 2 Results of recovery tests ($n=6$)

测得量 /mg	原有量 /mg	加入量 /mg	回收率 /%	平均值 /%	RSD /%
0.129 8	0	0.128 9	100.7	102.6	2.5
0.135 4	0	0.128 9	105.0		
0.132 5	0	0.128 9	102.8		
0.131 5	0	0.128 9	102.0		
0.136 7	0	0.128 9	106.1		
0.127 9	0	0.128 9	99.2		

3.6 最低检出量

精密称取样品约 0.1 g,精密加入系列对照品溶液 5 mL 依法测定,顶空进样,直到峰高约为基线噪声的 3~5 倍,经计算得最低检出浓度为 $26.3 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

3.7 三批样品的测定

取样品约 0.1 g,精密称定,置顶空瓶中,加 70% DMF 溶液 5.0 mL,置顶空进样器中 85 °C 加热 45 min,顶空进样,结果均未检出与对照品相对应的色谱,由于供试品色谱中出现了与对照品保留时间不同的四个主要色谱峰,为确证其结构,采用 GC/MS 法对其结构进行了鉴定,结果四种成分为醛类成分,而非汽油中烷烃类化合物及部分芳香族化合物成分,结果见图 1。

4 讨论

4.1 如直接进样,蚕蛹提取物中其他成分影响残留溶剂的

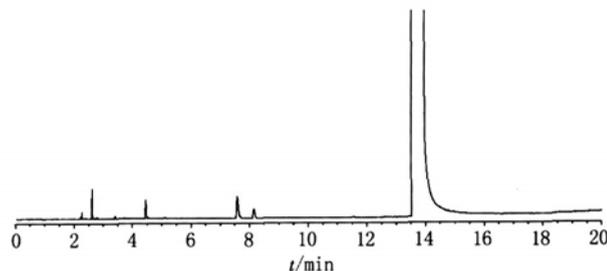


图 1 样品的色谱图

Fig 1 Chromatogram of the silkworm chrysalis extracts

测定,且污染进样口和柱子;采用顶空进样法则能避免样品对测定的干扰。

4.2 由于汽油成分复杂,曾比较了 HP-1, HP-5, HP-50+, DB-624 等弹性石英毛细管色谱柱,结果以 HP-1 弹性石英毛细管色谱柱分离最理想。

4.3 由于汽油极性较小,供试品极性相对较大,采用 DMF 作为溶剂时,对照品溶解度较好,而供试品较难溶解,为保证对照品液与供试品溶液具有相同的介质,比较了不同比例的 DMF 水溶液,结果采用 70% DMF 对对照品及样品均有较好的溶解度,故选择 70% DMF 胺作为溶剂,经方法学试验结果较理想。

4.4 因无铅汽油为多种成分的混合物,经 GC-MS 联用法对汽油进行了分析,其中主要成分为甲苯 (16.45%), 2-甲基戊烷 (6.82%), 2-甲基丁烷 (6.60%), 戊烷 (4.49%), 正己烷 (3.21%), 环己烷 (2.32%) 等,由于汽油中含有上百种化学成分,采用单一对照品进行分析,在现阶段存在着一定的难度,而采用汽油作为对照存在着可能被漏检的风险,所以在进行样品测定时,对于异常色谱峰尚需采用 GC-MS 方法对其结构进行分析,判断是否属于烷烃、烯烃、苯系物后再进行计算。

REFERENCES

- [1] ZHANG G H, CHEN G X, FENG J Y. Determination of chemical components in Gasoline 93# by GC-MS [J]. J Instrum Anal (分析测试学报), 2003, 22(5): 56-58.
- [2] Ch. P (2005) Vol II (中国药典 2005 年版. 二部) [S]. 2005: Appendix 54.