

# 顶空气相色谱法测定医疗器械成品库空气中的环氧乙烷

郑涤新 刘 星 耿媛媛

(江苏省医疗器械检验所,南京,210012)

**摘 要** 建立了医疗器械成品库空气中环氧乙烷浓度的顶空气相色谱测定方法。空气样品用纯水吸收,用HP-5毛细管柱(30m×250 $\mu$ m,0.25 $\mu$ m)分离,氢火焰离子化检测器(FID)检测。在本法的测定条件下,环氧乙烷在0~15.768 $\mu$ g/mL浓度范围内线性良好,相关系数 $r=0.9992$ ,相对标准偏差 $RSD<2.1\%$ ,最低检出限1 $\mu$ g/mL。本方法可满足医疗器械成品库空气中环氧乙烷浓度检测的要求。

**关键词** 医疗器械成品库 环氧乙烷 顶空气相色谱法

## 1 引言

环氧乙烷又名氧化乙烯,常温下为无色气体,易燃易爆。工业上常用于乙二醇及其衍生物的制造。由于其具有极强的穿透性和杀菌能力,广泛应用于医疗卫生器材的灭菌中。环氧乙烷对眼和呼吸道有刺激性,可导致恶心、呕吐、头痛、呼吸困难,严重者可引起肺水肿;另外对神经系统也有损害作用,并有潜在的致癌作用。国家标准规定,材料中环氧乙烷残留量上限为10 $\mu$ g/g,空气中环氧乙烷的时间加权平均容许浓度为2mg/m<sup>3</sup>[1]。

经调查发现,很多医疗器械生产企业的环氧乙烷解析库与成品库相连,某些产品在规定周期内环氧乙烷不能完全解析,从而造成成品库空气中环氧乙烷浓度有可能超过国家标准要求的2mg/m<sup>3</sup>。由于环氧乙烷的吸附力强并且易分解,故国家标准中采用了气相色谱法,直接进样分析。但环氧乙烷易挥发,样品不易长时间保存,分析误差较大,分析结果不可靠。本文改进了采样方法,用水做吸收液,利用多孔洗瓶进行收集,然后用顶空气相色谱法测定,方法简单、准确,取得了良好的效果。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器与试剂

GC 6890 型气相色谱仪(美国安捷伦科技有限公司),带FID检测器;7694E自动顶空进样器(美

国安捷伦科技有限公司);玻璃转子流量计(余姚流量仪表厂);真空泵(浙江温岭市真空泵厂);多孔洗瓶。

吸收液为纯水(三级水)。

环氧乙烷标准品(国药集团化学试剂有限公司),化学纯。

### 2.2 采样方法

分别在A企业和B企业成品库中采样。向多孔洗瓶中加入100mL吸收液,将多孔洗瓶和玻璃转子流量计、真空泵连接。分别以0.25m<sup>3</sup>/h的流速采集空气样品20min,以0.5m<sup>3</sup>/h的流速采集空气样品10min。空气样品采集装置见图1。



图1 环氧乙烷空气采集装置

作者简介:郑涤新,男,1980年10月出生,工程师,江苏省医疗器械检验所药品包装室副主任,多年从事医疗器械和药品包装材料的检验工作。

E-mail: dixin@163.com

采样后,立即取 5mL 采集液于顶空瓶中,加四氟乙烯盖封口以便运输、保存,并应尽快分析<sup>[2]</sup>。

### 2.3 色谱条件

色谱柱 HP-5(30m×250 $\mu$ m,0.25 $\mu$ m);柱温 140 $^{\circ}$ C,保持 8min;进样口温度 200 $^{\circ}$ C;检测器(FID)温度 250 $^{\circ}$ C;不分流进样;载气(高纯氮)25mL/min;氢气 40mL/min;空气 400mL/min;顶空瓶温度 60 $^{\circ}$ C,加热 40min;进样量 1mL<sup>[3]</sup>。

毛细管柱的载气流量一般很小,补充(尾吹)气 25mL/min。

### 2.4 标准储备溶液的配制

取外部干燥的 50mL 容量瓶,加入约 30mL 纯水,加瓶塞,精密称重。用注射器注入约 0.6mL 环氧乙烷,不加瓶塞,轻轻摇匀,盖好瓶塞,称重。前后两次称重之差,即为溶液中所含环氧乙烷重量。加水定容,制成约含环氧乙烷 10mg/mL 的溶液,作为标准储备液。用储备液配制 1~16 $\mu$ g/mL 五个梯度系列的标准溶液,精确量取 5mL,置于 20mL 顶空瓶中,密封,恒温(60 $^{\circ}$ C $\pm$ 1 $^{\circ}$ C)中平衡 40min<sup>[4]</sup>。

### 2.5 标准曲线绘制

按 2.3 色谱条件测定标准系列溶液和空白对照,以峰面积对环氧乙烷的浓度绘制标准曲线,见表 1。

表 1 标准曲线浓度及峰面积

序号	标准曲线浓度 ( $\mu$ g/mL)	峰面积 (pA $\times$ s)
1	0	0
2	2.102	12.4
3	5.256	26.7
4	8.410	39.5
5	10.512	51.5
6	15.768	76.0

### 2.6 样品测定

在企业成品库中选取 5 个采样点,用气体采集装置进行空气样品采集。将采回的吸收液放入 7694E 自动顶空进样器,进行色谱检测。

按下式计算样品中环氧乙烷的浓度:

$$X = \frac{C \times v}{V_0}$$

式中  $X$  ——空气中环氧乙烷的浓度,mg/m<sup>3</sup>

$C$  ——吸收液中环氧乙烷含量, $\mu$ g/mL

$v$  ——多孔洗瓶中吸收液的体积,mL

$V_0$  ——换算成标准状况下的采样体积,L。

## 3 结果与讨论

### 3.1 线性范围及检出限

对 0~15.768 $\mu$ g/mL 六个梯度的标准溶液进行色谱测定,以峰面积积分为纵坐标,对照品浓度为横坐标,确定线性范围和检出限。实验结果表明,环氧乙烷在 0~15.768 $\mu$ g/mL 浓度范围内线性良好。回归方程为  $Y = 4.7478 \times X + 1.0774$ ,  $r = 0.9992$ 。最低检出限为 1 $\mu$ g/mL(按空气采样体积 167L 计)。

### 3.2 精密度试验

精密移取环氧乙烷对照品溶液(20 $\mu$ g/mL) 3mL,分别置于 5 个 20mL 顶空瓶中,精密加水 2mL,加聚四氟乙烯盖封口。测定结果见表 2。相对标准偏差(RSD)为 2.1%。

表 2 精密度实验结果

序号	峰面积 (pA $\times$ s)	RSD (%)
1	57.2	
2	59.6	
3	58.3	2.1
4	56.6	
5	58.9	

### 3.3 加样回收试验

精密吸取环氧乙烷对照品溶液(10 $\mu$ g/mL) 1mL,2mL,3 mL,4 mL,5 mL,分别置于 5 个 20mL 顶空瓶中,精密加水至 5mL,用聚四氟乙烯盖封口。测定结果见表 3,回收率为 98.50%~104.52%。

表 3 回收率实验结果

序号	加入量 ( $\mu$ g)	测出量 ( $\mu$ g)	回收率 (%)
1	10	9.85	98.50
2	20	20.63	103.15
3	40	41.81	104.52

### 3.4 采样方法实验

为考察不同温度对采样效率的影响,在 32 $^{\circ}$ C 温度下进行平行采样,一管置于室温下,一管置于冰浴

中,在同一采样点进行平行采样,分别测定。经统计分析,  $P > 0.05$ , 两种采样方法测定结果的差异性无统计学意义,见表4。

表4 两种采样方法环氧乙烷测定结果比较

( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )

采样条件	A厂成品库					B厂成品库				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
室温	2.32	2.57	2.34	2.28	2.53	3.21	3.95	4.87	6.84	2.37
冰浴	2.35	2.55	2.36	2.30	2.55	3.23	3.93	4.85	6.88	2.39

### 3.5 采样时间

按 GBZ/T 160.58-2004《工作场所空气中环氧乙烷化合物的测定方法》,环氧乙烷的最高允许浓度为  $2\text{mg}/\text{m}^3$ 。用  $100\text{mL}$  吸收液的多孔洗瓶,以  $0.25\text{m}^3/\text{h}$  流速采集空气样品  $20\text{min}$ (采样体积  $83.3\text{L}$ ),吸收液中环氧乙烷浓度相当于  $2.14\mu\text{g}/\text{mL}$ 。在同一采样点,以  $100\text{mL}$  吸收液的多孔洗瓶,以  $0.5\text{m}^3/\text{h}$  流速采集空气样品  $10\text{min}$ (采样体积  $83.3\text{L}$ ),吸收液中环氧乙烷浓度相当于  $2.54\mu\text{g}/\text{mL}$ 。两种采集液的浓度均在方法的线性范围内,大大缩短了采样时间<sup>[5]</sup>。

## 4 结论

以吸收液采集空气中环氧乙烷,顶空气相色谱法测定,方法简单,重现性好,灵敏度高,本方法符合《工作场所空气中环氧乙烷化合物的测定方法》的限量要

求,可以用于医疗器械成品库空气中环氧乙烷的测定。

### 参考文献

- [1] 中华人民共和国标准 GBZ/T 160.58-2004: 工作场所空气中环氧乙烷化合物的测定方法. 北京: 中国标准出版社, 2004.
- [2] 徐恬. 福建分析测试, 2010, (1): 88-92.
- [3] 刘文卫. 职业与健康, 2006, (16): 1289.
- [4] 中华人民共和国标准 GB/T 14233.1-2008: 医用输液、输血、注射器具检验方法, 第1部分: 化学分析方法. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [5] 黄淑莲, 阮小林, 张子群, 谢玉璇, 张爱华. 分析化学, 2009, (5): 711-713.

收稿日期: 2010-07-19

**Determination of ethylene oxide in air of medical equipment finished goods warehouse by headspace gas chromatography.** Zheng Dixin, Liu Xin, Geng Yuanyuan (Jiangsu Province Institute of Medical Equipment Testing, Nanjing, 210012)

A method of headspace gas chromatography was established for determining the residual ethylene oxide in the air of the medical equipment finished goods warehouse. The air samples were absorbed in pure water, and separated on an HP-5 fused silica capillary column ( $30\text{m} \times 250\mu\text{m}$ ,  $0.25\mu\text{m}$ ) with FID for detection. The method showed good linearity in the range of  $0 \sim 15.768 \mu\text{g}/\text{mL}$  with  $\text{RSD} < 2.1\%$ . The detection limit was  $1\mu\text{g}/\text{mL}$ . The method can meet the requirement for the determination of ethylene oxide in the air of medical equipment finished goods warehouse.