

Determination of B and Al in Nd-Fe-B alloy by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry.

Pang Xiaohui, Shi Xiaoli (Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing, 100095)

B and Al in Nd-Fe-B alloy were determined simultaneously by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. The effects of matrix and coexistent elements on the determination were studied. The effect of background was corrected by matrix match and the interferences of matrix and principal elements on spectra were eliminated by establishing mathematical model with the software of the instrument. The recovery, precision and accuracy were tested. The recovery was 98%~103% and RSD was < 2%. The results showed that the method was rapid and accurate.

顶空毛细管气相色谱法测定曲克芦丁中环氧乙烷残留量

扈田进¹ 龚爱琴² 周雪萍¹

(1. 江苏联环药业集团, 扬州, 225009; 2. 扬州工业职业技术学院, 扬州, 225127)

摘要 建立了顶空毛细管气相色谱法测定曲克芦丁中环氧乙烷残留量的方法。环氧乙烷浓度在 0.1~3.0 $\mu\text{g/mL}$ 范围内, 线性与精密度良好, 平均回收率为 100.6%, 最低检出限为 0.04 $\mu\text{g/mL}$, 线性方程为 $Y = 10247.99c - 539.76$, 相关系数为 0.999。方法简便, 结果准确。

关键词 顶空气相色谱法 毛细管色谱柱 环氧乙烷 曲克芦丁

1 前言

曲克芦丁为芦丁与环氧乙烷经过羟乙基化后得到的产物^[1]。该产物是以曲克芦丁([3', 4', 7-三(O-(2-羟乙基)-5-羟基黄酮-3)-芸香苷])为主的羟乙基芦丁的混合物^[2], 临床上用于治疗脑血栓、动脉硬化等疾病^[3,4]。

但作为生产曲克芦丁原料之一的环氧乙烷, 沸点为 11℃, 可溶于水、醇、醚和四氯化碳, 是有害于人体毒性较大的有机物质, 可引起溶血、组织坏死、过敏反应, 并有致癌作用^[5]。因此, 测定曲克芦丁中环氧乙烷的残留量极其重要。

本文采用顶空毛细管气相色谱法测定了曲克芦丁中环氧乙烷的残留量。方法的最低检出限为 0.04 $\mu\text{g/mL}$, 平均回收率为 100.6%, 线性方程为 $Y = 10247.99c - 539.76$, 相关系数 $r = 0.999$, 相对标准偏差为 5.7%。实验结果表明, 本方法操作简单、快捷, 可作为曲克芦丁中环氧乙烷残留量的检测方法。

2 实验部分

2.1 主要仪器与试剂

6890N 气相色谱仪(Agilent 公司), 7694E 顶空进样器(Agilent 公司), N2000 工作站(浙江大学)。

环氧乙烷(分析纯)、甲醇(色谱纯), 均购买于国药试剂集团。

曲克芦丁(批号 20051001, 20051201, 20051202), 由江苏联环药业集团提供。

水为双蒸馏水。

2.2 色谱条件

DB-1 毛细管色谱柱(二甲基聚氧硅烷)(30m $\times$ 0.32mm $\times$ 1 μm); 程序升温, 初始温度为 40℃, 保持 5 min 后, 以 40℃/min 的速率升温至 200℃, 保持 5 min; 载气 N_2 , 流速 1.1 mL/min。

7694E 顶空瓶进样器, 进样体积 1mL, 进样口温度为 150℃, 分流比为 1:20; 顶空瓶温度 70℃, 定量环温度 80℃, 传输管线温度 110℃, 瓶加热时间 45min, 瓶压 $9.23 \times 10^4 \text{ Pa}$, 顶空瓶体积 10mL, 加入被测液体 1mL, 加盖密封。

火焰离子化检测器(FID), 温度 250℃, 氢气流速 40mL/min, 空气流速 400mL/min, 尾吹 30mL/min。

作者简介: 扈田进, 男, 1970 年出生, 江苏药学会药物化学专业委员会委员, 从事药物研发与质量控制工作。E-mail: htj8858@163.com

2.3 溶液配制

环氧乙烷储备液的配制：在低温 4~8℃ 条件下，精密称取约 2.5g 环氧乙烷液体，放入置有适量甲醇的 50mL 容量瓶中，用甲醇稀释至刻度，配制成 50.0mg/mL 储备溶液。

环氧乙烷工作液的配制：分别准确吸取环氧乙烷储备液 10.0μL 和 100.0μL 注入 50mL 容量瓶中，用水稀释到刻度，配成 10.0μg/mL 和 100.0μg/mL 的工作溶液。

3 结果与讨论

3.1 系统专属性实验

在上述色谱操作条件下，对 10.0μg/mL 的环氧乙烷溶液进行测定，确定环氧乙烷峰的位置，结果如图 1 所示。2.845min 出现的是溶剂甲醇的色谱峰，环氧乙烷峰的保留时间为 5.857min。

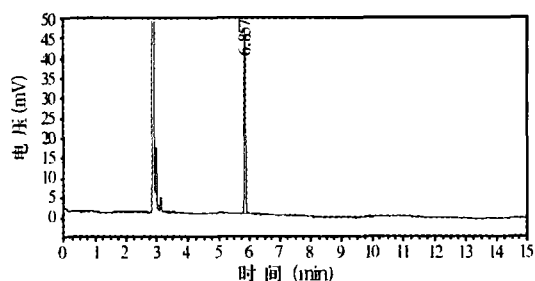


图 1 环氧乙烷气相色谱图

3.2 最低检出限

精密吸取 10.0μg/mL 环氧乙烷溶液 200.0μL、100.0μL、50.0μL 注入 25mL 容量瓶，用水稀释至刻度，配成含环氧乙烷 0.08μg/mL、0.04μg/mL 和 0.02μg/mL 的检测溶液，在信噪比大于 3 的条件下测定，最低检出限为 0.04μg/mL。

3.3 线性关系考察

分别精密吸取 100.0μg/mL 环氧乙烷工作液

0.5、1.0、2.0、5.0、10.0、15.0mL 注入 6 个 25mL 的容量瓶中，用水稀释到刻度，配成浓度为 2.0、4.0、8.0、20.0、40.0、60.0μg/mL 的 6 个(1~6 号)标准溶液。

精密称取样品(批号 20051001) 1.00g 放入 10mL 顶空瓶中，平行称样 8 份。其中 2 份加 1mL 水密封，其余 6 份分别加入 950μL 水和 50μL 的 1~6 号标准溶液(顶空瓶中加入的环氧乙烷的浓度分别为 0.1、0.2、0.4、1.0、2.0、3.0μg/mL)，加盖密封。

另取 1.0mL 水加入 10mL 顶空瓶中，加盖密封。

先测定水空白和 2 个样品空白，然后再测定 6 个标准溶液。在水空白中未发现有峰出现，2 个样品空白中，环氧乙烷平均峰面积(Y) 为 1865，将 6 个标准中出现的环氧乙烷峰面积均减去 1865，与相对应浓度作线性回归，结果发现，环氧乙烷在浓度在 0.1~3.0μg/mL 之间峰面积与浓度线性关系良好，线性方程为 $Y = 10247.99c - 539.76$ ，相关系数为 0.999。

3.4 精密度测定

精密称取供试品(批号 20051001)若干份，每份 1.00g，置入 10mL 顶空瓶中，根据欧洲药典第五版^[6]进行色谱操作，测定环氧乙烷的峰面积，计算精密度误差。标准溶液(1.0μg/mL)进样 3 次，供试品进样 2 次，按外标法计算供试品中环氧乙烷的含量(μg/mL)。计算公式为：

$$c_{\text{样品}} = \frac{Y_{\text{样品}}}{Y_{\text{标准}} - Y_{\text{样品}}} \times c_{\text{标准}}$$

其中 $c_{\text{样品}}$ —— 样品中环氧乙烷浓度，μg/mL

$c_{\text{标准}}$ —— 环氧乙烷标准溶液浓度，μg/mL

$Y_{\text{样品}}$ —— 样品环氧乙烷峰面积

$Y_{\text{标准}}$ —— 标液环氧乙烷峰面积

测定结果见表 1，平均相对标准偏差为 5.7%。

表 1 环氧乙烷测定结果的精密度

测定次数	标准峰面积 (3 次平均值)	RSD (%)	样品峰面积 (2 次平均值)	含量测定值 (μg/mL)	含量平均值 (μg/mL)	平均 RSD (%)
1	10694	1.0	1865	0.211	0.197	5.7
2	11124	5.4	1933	0.210		
3	12354	2.7	1958	0.188		
4	12258	4.7	1983	0.193		
5	12064	5.3	1891	0.186		
6	12124	2.2	1941	0.191		

3.5 加样回收率试验

精密称取供试品(批号 20051001)9 份,每份 1.00g,置入 10mL 顶空瓶中,每 3 份为一组,分为 3 组,分别加水 950 μ L,每组分别加线性考察中的 2, 4, 6 标准溶液各 50 μ L,加盖密封测定。所得环氧乙

烷峰面积均减去供试品中环氧乙烷峰面积 1865,然后将数据代入回归方程,计算回收率,结果见表 2。由表 2 可知,回收率为 96.06%~104.4%,平均回收率为 100.6%。

表 2 回收率测定

测定次数	加入量(μ g/mL)	峰面积	测定量(μ g/mL)	回收率(%)	平均回收率(%)	RSD(%)
1	0.20	3464	0.2087	104.4		
2	0.20	3324	0.1960	98.01		
3	0.20	3430	0.2054	102.7		
4	1.00	11990	1.041	104.1		
5	1.00	12003	1.042	104.2	100.6	3.32
6	1.00	11664	1.009	100.9		
7	3.00	30857	2.882	96.06		
8	3.00	31315	2.926	97.55		
9	3.00	31421	2.937	97.89		

3.6 样品测定

取批号 20051001, 20051201, 20051202 样品各 1.00g 置入 10mL 顶空瓶中,按精密度测定方法操作,分别测定三个批号样品中环氧乙烷残留量,结果见表 3。

表 3 样品中环氧乙烷残留量测定结果

批号	标准峰面积	RSD(%)	样品峰面积	环氧乙烷残留量(μ g/mL)
20051001	12124	2.2	1941	0.191
20051201	11818	1.8	1483	0.143
20051202	13766	1.8	3946	0.40

* RSD 为三次测定平均值。

4 结 论

环氧乙烷常温常压下为无色气体,有较强的化学活性,顶空汽化温度不宜过高,否则易生成乙二醇。采用 DB-1 毛细管柱和顶空进样法能得到较好的灵敏度和分离度。

试验结果证实,采用顶空气相色谱法按以上方

法检测曲克芦丁中残留环氧乙烷,其系统适应性、方法精密度均符合《欧洲药典》第 5 版要求;方法加样回收率、精密度均可满足测试要求。检测 3 个批号样品,环氧乙烷残留量均未超出限量(限量为 1.0 μ g/mL)。由于《欧洲药典》第 5 版要求环氧乙烷限量仅为 1.0 μ g/mL,所有整个实验过程要考虑基质对测定的影响,因此所有验证过程均在基质中进行。

参考文献

- 唐精桥,袁佩瑾,刘炜. 中国医药工业杂志, 1996, 27(7): 291-292
- 于素华,龚爱琴,嵇正平等. 扬州大学学报, 2006, 9(1): 28-30
- 陈新谦,金有豫. 新编药理学. 北京: 人民卫生出版社, 2000: 408
- Adam B S, Pentz R, Siegers C P. Phytomedicine, 2005, 12: 52-61
- 李丹,王贞媛,夏顺宁. 中国医疗器械杂志(监管与测试), 2007, 31(3): 229-231
- European Pharmacopoeia, 5th ed. Ligugé: Aubin, 2004: 118-119

收稿日期: 2008-09-13

Determination of residual ethylene oxide in troxerutin by headspace capillary gas chromatography. Hu Tianjin¹, Gong Aiqin², Zhou Xueping¹ (1. Jiangsu Lianhuan Pharmaceutical Co., Ltd., Yangzhou, 225009; 2. Yangzhou Polytechnic Institute, Yangzhou, 225127)

The ethylene oxide residue in troxerutin was determined by headspace capillary gas chromatography. The linearity and precision were good in the range of 0.1~3.0 $\mu\text{g/mL}$ with the lowest detection limit of 0.04 $\mu\text{g/mL}$ and the average recovery was 100.6%. The linear equation is $y = 10247.99x - 539.76$ ($r = 0.999$). The method is simple and the results are accurate.

在线分析工程技术

自洁式高效膜式过滤器的研究

金义忠 邓发荣

(重庆凌卡分析仪器有限公司, 重庆, 400041)

摘 要 样气处理系统技术是在线气体分析系统的核心和关键技术,膜式过滤器是样气处理系统的基础性样气处理部件之一。本文论述分析了一种具有纳米特性的聚合薄膜的自清洁、高效过滤机理,进而介绍高效自吹洗综合过滤器(专利技术产品),为样气处理的高效“除尘”、“除水”提供一种新的产品和解决方案。

关键词 油水双疏 微/纳双重结构 纳米特性 过滤薄膜 膜式过滤器 样气处理系统技术

1 自然界中的疏水表面

自然界中存在许多无污染、自清洁的动植物表面,以荷叶最为典型和人所共知,其它还有芋头叶、水稻叶,蝴蝶和水鸟羽毛表面等,它们的共同特点就是具有超疏水表面。进一步的显微研究表明,这种超疏水表面具有微米尺度的细胞和纳米尺度腊状晶体的双层微观结构组成^[1],呈现出超疏水特性和自清洁特性,这才有荷叶和荷花的出污泥而不染,水珠在荷叶上的自由滚动。特别是水鸟羽毛,不但超疏水,还有很好的透气性,膜式过滤器的过滤薄膜正需要这样类似的技术特性。

2 微孔过滤技术的基本原理

微孔过滤技术基于微孔过滤薄膜,微孔过滤膜是由孔径在 0.1~10 μm 的特种纤维或高分子聚合物及无机材料构成。

微孔过滤的微滤(MF)可滤除 $\geq 50\text{nm}$ 的颗粒,公认微滤的公称孔径是 0.2 μm 。超滤(UF)可滤除

1~100nm 的颗粒^[2]。技术概念上的“纳米”尺度是指 1~100nm 的尺度范围,由此可认为优于 100nm,即 0.1 μm 的微孔过滤都属于广义的纳米级别的过滤。

微孔过滤膜的微孔过滤截留机理分为机械截留,物理作用或吸附截留,架桥截留和网络型膜的内部截留^[2]。微孔过滤膜过滤干燥的粉尘颗粒大多属于机械截留过滤,过滤截留微细液雾,更像是液体分子群(分子团或分子链)的架桥截留过滤。不过,最好还是用后述纳米特性聚合膜的疏水特性来解释更有说服力。

3 样气“除尘”、“除水”的苛刻要求

在线分析器以在线分析系统形式投放市场和工程应用已成为国内外不可逆转的技术主流,“样气处理系统技术是在线分析系统的核心和关键技术”^[3]是本专业正在发生转变的核心观念之一。样气处理的其中两项极为苛刻和困难的任务就是“除尘”和

作者简介: 金义忠,男,1942 年出生,享受国务院颁发政府特殊津贴,1972 年起从事在线分析仪器研发及工程应用,倡导和实践在线分析工程技术 16 年,现任重庆凌卡分析仪器有限公司技术总监。E-mail: linka-cq@163.com