

顶空气相色谱法测定医疗器械中环氧乙烷的残留量

刘向辉,汤晓阳,刘东,王华栋

(河南省医疗器械检验所,河南 郑州 450003)

摘 要:采用键合/交联聚乙二醇作为固定相的色谱柱,采用水作萃取液,利用气相色谱法分析医疗器械中环氧乙烷残留量,实验结果表明:环氧乙烷浓度为0~5.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 时,线性关系良好($R=0.9996$),检出限低、相对标准偏差小、回收率高.该方法可靠有效.

关键词:环氧乙烷;气相色谱法;医疗器械;残留量

中图分类号:0657.7+1 **文献标识码:**A

环氧乙烷是广谱、高效气体消毒剂,广泛用于忌湿忌热的医学高分子材料和医疗器械等的消毒灭菌^[1].但环氧乙烷有毒,灭菌后残留在物品上的环氧乙烷对人体有很大的危害^[2],因此测定医疗器械中环氧乙烷的残留十分必要.目前国家的标准方法采用填充柱气相色谱法,其柱效较低、检出限较高,但进水样后,柱性能不易恢复.其它检测方法^[3-5]中样品多采用有毒的有机溶剂如丙酮或甲醇萃取,效果也不理想.本文采用顶空气相色谱法,对环氧乙烷的含量进行了检测,结果令人满意.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器:气相色谱仪 varian GC3 800(美国瓦里安公司),附 FID 检测器,Galaxie 工作站软件;Combi PAL 自动进样器,有精密的顶空瓶加热器(精度 $\pm 0.1\text{ }^\circ\text{C}$),能进行自动顶空进样.

试剂:环氧乙烷标准品,分析纯,含量 $\geq 99\%$.

1.2 环氧乙烷标准储备液的配制

取一干燥的容量瓶,加少许纯水,带塞称量,在通风橱内取液态环氧乙烷加入容量瓶中迅速盖塞混匀后,再称量,最后加纯水至刻度,浓度为 $10.3\text{ mg}/\text{mL}$,贮于冰箱中备用.

1.3 环氧乙烷标准使用液的配制

依据标准储备液的浓度,求出欲加纯水体积,逐级稀释,使环氧乙烷浓度为 $5.00\text{ }\mu\text{g}/\text{mL}$.

1.4 色谱条件

色谱柱:CP-Wax52CB, $30\text{ m} \times 0.53\text{ mm} \times 1.00\text{ }\mu\text{m}$;柱流量:恒流 $7.0\text{ mL}/\text{min}(\text{N}_2)$;气化室温度: $150\text{ }^\circ\text{C}$;检测室温度: $200\text{ }^\circ\text{C}$, H_2 : $30\text{ mL}/\text{min}$, Air: $300\text{ mL}/\text{min}$, make up (N_2): $30\text{ mL}/\text{min}$;柱温: $30\text{ }^\circ\text{C}$ 保持 4.30 min ,然后以 $50.0\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升高至 $160\text{ }^\circ\text{C}$,保持 4 min ;顶空气体自动进样 $1000\text{ }\mu\text{L}$.

1.5 标准工作曲线的绘制

取7个 20 mL 规格的顶空瓶,分别加入环氧乙烷标准溶液 $0.25, 0.50, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00\text{ mL}$,然后加纯水至 5.00 mL ,加盖拧紧,配成 $0.25, 0.50, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00\text{ }\mu\text{g}/\text{mL}$ 环氧乙烷系列,顶空瓶加热器温度设为 $60.0\text{ }^\circ\text{C}$,加热 40 min ,自动进样器取上部气体 $1000\text{ }\mu\text{L}$ 注入气相色谱仪分析测定,以峰面积为纵坐标,以浓度为横坐标,绘制标准工作曲线.

1.6 样品的处理及测定

将样品截为 5 mm 长碎块,取 $0.25\text{ } \sim 1.00\text{ g}$ 样品放入顶空瓶中,加纯水 5.00 mL ,加盖拧紧,在 $37\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下水浴 1 h 后,顶空瓶加热器温度设为 $60.0\text{ }^\circ\text{C}$,加热 40 min ,自动进样器取上部气体 $1000\text{ }\mu\text{L}$ 注入气相色谱仪分析测定,由工作曲线先求出相应的浓度,再计算出含量.公式为: $X = 5c/m$ 式中: X 为样品中环氧乙烷的含量 ($\mu\text{g}/\text{g}$), c 为标准曲线上求出的样品试液的相应浓度 ($\mu\text{g}/\text{mL}$), m 为所取试样的质量.

2 结果与讨论

2.1 柱温的选择

环氧乙烷的沸点为 $10.7\text{ }^\circ\text{C}$,化学性质比较活泼,因此较低的柱温有助于环氧乙烷的分离.另外色谱中残留的水会很快使柱效降低,所以当环氧乙烷色谱峰出现后,要对色谱柱要进行高温吹扫.该试验采用程序升温,优化的柱温条件为:首先

30 ℃保持4.30 min,使低沸点易挥发的环氧乙烷首先分离出来,然后程序升温以50.0 ℃/min升至160 ℃,保持4 min,吹出水分及其他杂质,恢复柱效。

2.2 载气流速的选择

由于水与环氧乙烷的保留时间比较接近,为了达到最佳的分离效果,分别选用不同的载气流速9.0、8.0、7.0、6.0、5.0 mL/min进行试验,在9.0、8.0 mL/min载气流速下水峰与环氧乙烷峰分离不好,而5.0、6.0 mL/min载气流速,虽然有利于二者的分离,但是载气流速过低又使测定时间延长、峰形变宽,所以选择7.0 mL/min载气流速进行测定。

2.3 线性范围和检出限

环氧乙烷浓度为0~5.00 μg/mL线性关系良好,回归方程为 $Y = 921.6X + 13.56$, $R = 0.9996$ 。检出限按3倍基线噪音计算,为0.04 μg/mL。

2.4 精密度的测定

分别取三个浓度的的环氧乙烷标样,按上述方法测定6次,结果见表1。

表1 环氧乙烷精密度试验结果

编号	测定值/(μg/mL)					平均值/(μg/mL)		RSD/%
1	0.39	0.41	0.40	0.41	0.38	0.40	0.40	2.93
2	2.38	2.36	2.43	2.41	2.37	2.38	2.39	1.11
3	4.29	4.33	4.24	4.25	4.21	4.35	4.28	1.28

由表1可以看出:3个标样的环氧乙烷的平均浓度分别为0.40、2.38、4.28 μg/mL,其RSD值分别为2.93%、1.11%、1.28%,可见本方法的精密度良好。

2.5 回收率的测定

在同一份输液器样品中,分别加入低、中、高三浓度的环氧乙烷标准溶液进行测定,测定结果如表2所示。

由表2可以看出:环氧乙烷的回收率在98.5%~102%之间,说明本方法的准确度较高结果另人信服。

2.6 方法的应用

采用本方法对150份一次性医疗用品(包括注射器、输液器、医用无纺布类、医用塑料导管类等)中环氧乙烷的残留量进行了检测,根据消毒及放置时间的不同,少数样品中检出有环氧乙烷残留。

3 结论

本测定法采用顶空气相色谱法对环氧乙烷的含量进行了分析,被测组分和杂质能达到有效分离,灵敏度高、精密度和准确度较好,能用于一次性使用医疗用品中环氧乙烷残留量的测定。

表2 环氧乙烷回收率试验结果

编号	加入值/(μg/mL)	实测值/(μg/mL)	回收率/%
1	0.50	0.51	102
2	2.00	1.97	98.5
3	4.00	3.96	99.0