

综述(129~135)

顶空 - 气相色谱法进展*

王昊阳¹, 郭寅龙^{1**}, 张正行², 安登魁²

(1. 中国科学院上海有机化学研究所, 上海 200032;

2. 中国药科大学, 江苏 南京 210009)

摘要:回顾了顶空采样气相色谱分析法在复杂基质中挥发性成分中的应用, 总结并详述了顶空分析的三种重要模式, 介绍了顶空分析的相关原理和整个顶空分析系统的参数优化过程, 综述了顶空 - 气相色谱分析在生物样本中挥发性有机物的测定、药品中有机残留溶剂的检测、聚合材料中挥发性有机物的分析、环境中有害的有机挥发性物质分析、挥发油分析和烟草分析等方面的进展。

关键词:顶空分析; 有机残留溶剂的检测; 挥发油分析; 烟草分析

中图分类号: O657.3

文献标识码: B

文章编号: 1006 - 3757(2003)03 - 0129 - 07

顶空分析(Headspace analysis)的想法源自于分析固体或液体顶部蒸气相中的有机挥发性物质, 这种方法的出现比气相色谱的产生早, 文献报道可以追溯到1939年 Harger 等人^[1]对水相中醇含量的测定, 自气相色谱法产生50年来, 如何进行样品的制备和采用何种有效的进样方法被一致认同为是气相色谱成功分析的关键因素, 气相色谱适用于分析挥发性和半挥发性的化合物, 所以顶空分析不但可以作为独立的一种样品处理技术, 也是一种非常适合与气相色谱进行联用的分析方法, 顶空 - 气相色谱联用的报道最早见于1958年^[2], 顶空分析专一性收集样品中易挥发的成分, 与液 - 液萃取和固相萃取方法相比这样既可以避免在除去溶剂时引起挥发性物质的损失, 又降低了共提取物所引起的噪音, 这使得顶空分析方法相对于溶剂提取方法对样品中微量的有机挥发性物质分析具有更高的灵敏度和更快的分析速度^[3,4], 顶空分析可以直接得到样品所释放出的气体的化学组成, 因此顶空分析法在气味分析方面有独特的意义和价值^[5], 顶空分析方法随着气相色谱分析方法的发展也在不断更新和发展, 尤其是近十年来对环境、食品及药品中挥发性有害物质的关注, 使得顶空分析这一传统的分析方法再度

成为分析化学工作者关注的热点, 顶空分析法在分析过程中无需采用有机溶剂进行提取, 大大减少了对分析人员和环境的危害, 是一种符合“绿色分析化学”要求的分析手段。

1 现代顶空分析方法的分类

现代顶空分析法已经形成了一个相对较为完善的分析体系, 主要可分为三类^[3,4]: 1. 静态顶空分析(Static headspace analysis)^[4]; 2. 动态顶空分析或者叫吹扫捕集(dynamic headspace analysis or purge and trap analysis)^[6]; 3. 顶空 - 固相微萃取(Headspace solid - phase micro - extraction analysis)^[7,8], 有趣的是顶空分析法作为“气体萃取技术”与经典的萃取技术有很大程度上的可比性, 相应于溶剂萃取法的单次萃取法和连续萃取法, 顶空分析也相应应有静态平衡顶空分析法、动态顶空分析法, 相应于固相萃取技术, 顶空分析有顶空 - 固相微萃取分析法, 这些方法迅速的发展和广泛的使用, 扩大了顶空分析法的应用范围。

1.1 静态顶空分析技术

静态顶空分析法是顶空分析法发展中所出现的最早形态^[4], 顶空分析原理的示意图见图1。

* 国家自然科学基金(No. 20175034)和国家烟草专卖局计划文号: 国烟科[2001]504号资助。

作者简介: 王昊阳, 男, 硕士研究生, 研究方向为色谱 - 质谱联用分析。

编委简介: 郭寅龙, 男, 研究员, 《分析测试技术与仪器》副主编, 从事化学计量与波谱学研究。

** 通讯联系人, 收稿日期: 2003-05-12; 收到修改稿日期: 2003-07-03。



图1 静态顶空示意图

Fig. 1 Diagram of static headspace analysis

静态顶空分析法在仪器模式上可以分为三类:顶空气体直接进样模式、平衡加压采样模式和加压定容采样进样模式。

顶空气体直接进样系统配有气密性的气体取样针,一般在气体取样针的外部套有温度控制装置。这种静态顶空分析法模式具有适用性广和易于清洗的特点,适合于香精香料和烟草等挥发性含量较大的样品。加热条件下顶空气的压力太大时,会在注射器拔出顶空瓶的瞬间造成挥发性成分的损失,因此在定量分析上存在一定的不足。为了减少挥发性物质在注射器中的冷凝,应该将注射器加热到合适的温度,并且在每次进样前用气体清洗进样器,以便尽可能地消除系统的记忆效应。工作流程详见图2。

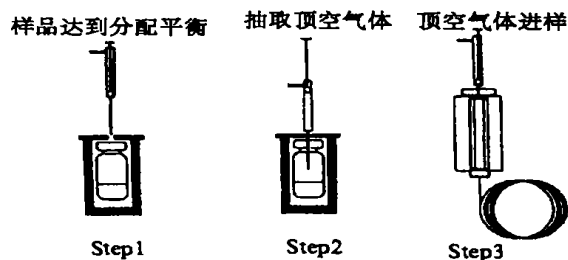


图2 顶空气体直接进样模式示意图

Fig. 2 Diagram of gas syringe system

平衡加压采样模式系统由压力控制阀和气体进样针组成,待样品中的挥发性物质达到分配平衡时对顶空瓶内施加一定的气压将顶空气体直接压入到载气流中。这种采样模式靠时间程序来控制分析过程,所以很难计算出具体的进样量。但平衡加压采样模式的系统死体积小,具有很好的重现性。同样为了减少挥发性物质在管壁和注射器中的冷凝,应该对管壁和注射器加热到适当的温度,而且在每次进样前用气体清洗进样针。工作流程详见图3。

加压定容采样进样模式由气体定量环、压力控制阀和气体传输管路组成,该系统靠对顶空瓶内施加一

定的气压将顶空气压入到六通阀的定量环中。然后用载气将六通阀的定量环中的顶空成分进到色谱柱中。这种方法的优点是重现性很好,很适合进行顶空的定量分析。但由于系统管路较长挥发性物质易在管壁上吸附,因此一般将管路和注射器加热到较高的温度。工作流程详见图4。

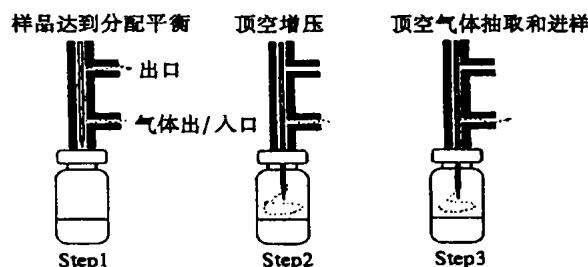


图3 平衡加压采样模式示意图

Fig. 3 Diagram of balanced - pressure system

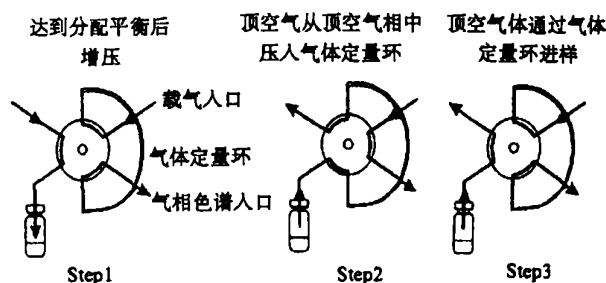


图4 加压定容采样进样模式示意图

Fig. 4 Diagram of balanced - pressure system

静态顶空分析法的主要缺点是有时必须进行大体积的气体进样,这样挥发性物质的色谱峰的初始展宽较大会影响色谱的分离效能。如果样品中待分析组分的含量不是很低时,较少的气体进样量就可以满足分析的需要时,静态法仍是一种非常简便而有效的分析方法^[9,10]。

1.2 动态顶空分析技术

动态顶空分析法起源于采用多孔高聚物对顶空气中的挥发性物质进行捕集和分析。动态顶空法指用连续惰性气体(一般为高纯氮气)不断通过液态的待测样品,将挥发性组分从液态的基质中“吹扫”出来,随后挥发性组分随气流进入捕集器,捕集器中含有吸附剂或者采用低温冷阱的方法进行捕集,最后将

抽提物进行脱附分析^[4,6]。这种分析方法不仅适用于复杂基质中挥发性较高的组分,对较难挥发及浓度较低的组分也同样有效。动态顶空分析可以分为:吸附剂捕集模式和冷阱捕集模式。

吸附剂捕集模式中常用吸附剂主要有:Porapak Q 系列(苯乙烯和二乙烯基苯类聚体的多孔微球)、各种高聚物多孔微球和 Tenax - TA (2,6 二苯吡喃多孔聚合物),这些有机吸附剂中目前 Tenax - TA 的应用最为广泛,它热稳定性好,加热解析至 350 °C 不至于发生分解,而且对水吸附程度低,所以十分适合对液态基质中的挥发性成分进行分析。但是在具体的实验中需要对捕集所用的聚合物的极性、体积和性能进行一定的筛选,并且对吹扫气的流速和捕集时间等参数进行优化。热解析步骤要使捕集器瞬间升温,使被吸附的组分迅速脱附而进入色谱柱以减小色谱的初始展宽,吸附剂式的动态顶空分析原理的见图 5。

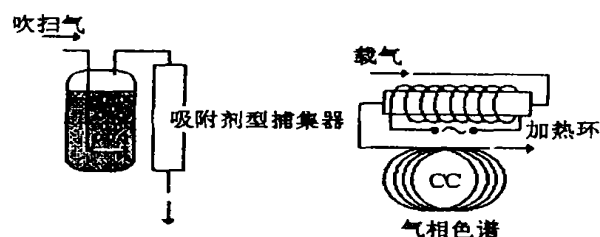


图 5 吸附剂式的动态顶空示意图

Fig. 5 Diagram of absorption trap dynamic headspace

近年来还有一种新的低温凝集技术,是利用液氮等冷剂的低温,将挥发性组分凝集在一段毛细管中,使之成为一个狭窄的组分带,然后经过闪急加热而进入色谱柱,这样对低沸点组分的分离效果能显著提高。目前这一方法在环境的检测和分析中广泛的采用。在冷阱捕集分析中水是对测定最大的影响因素,水在低温时很容易形成冰堵塞捕集器。冷阱式的动态顶空分析原理的见图 6。

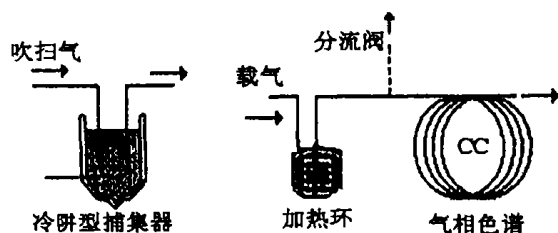


图 6 冷阱式的动态顶空示意图

Fig. 6 Diagram of cryogenic trap dynamic headspace

动态顶空分析是一种将样品基质中所有挥发性

组分都进行完全的“气体提取”的方法,这种方法较静态顶空和顶空-固相微萃取方法有更高的灵敏度。

1.3 顶空-固相微萃取分析技术

固相微萃取 (SPME) 是近十年来新兴的分析技术,1990 年首次被 Pawliszyn 等人提出^[11],其显著优点是将萃取、浓缩和二为一的完成,操作简单,实现了样品的在线浓集与捕集,从而最大程度上的避免了离线溶剂提取和浓缩的烦琐。顶空-固相微萃取方法产生于 1993 年,顶空-固相微萃取的装置由手柄和萃取头(涂有不同固定相或吸附剂的纤维头)组成,通过萃取头的涂层对顶空中的有机挥发性物质的吸附和随后的解吸脱附分析来完成分析的过程^[12]。顶空-固相微萃取分析原理的示意图见图 7。

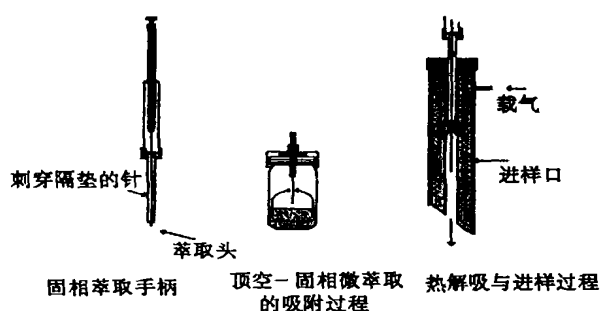


图 7 顶空-固相微萃取原理示意图

Fig. 7 Diagram of headspace - SPME

在进行顶空-固相微萃取实验时,萃取头的极性和厚度的选取至关重要,可根据“相似相溶原理”来选择固相微萃取实验的萃取头。目前商业化的 SPME 纤维涂层主要有两类:一类是非极性涂层,以聚二甲基硅氧烷(PDMS)为代表,适用于分析非极性和弱至中等极性化合物;另一类是极性涂层,种类较多有:聚丙烯酸酯类(PA)、聚乙二醇 2 万(PEG)、Carbowax/DVB 和碳分子筛(Carboxen),适用于极性半挥发性化合物的分析。近几年中还出现了混合涂层,如 PDMS/DVB、Carboxen/PDMS、PEG/树脂萃取头,这些混合涂层萃取头的应用,使得在进行固相微萃取实验时可以选择的范围更广。萃取头可直接在气相色谱进样器的热区中进行热解吸,也可在液相色谱的洗脱池中用溶剂来洗脱。顶空-固相微萃取分析中萃取头具有一定的预浓缩作用,分析的灵敏度高于静态顶空分析,在分析的精密性方面好于动态顶空分析,所以是进近年来最常用的顶空分析方法。

2 顶空分析系统中分析条件的优化

顶空-气相色谱分析系统由顶空气体采集器和气相色谱仪组成。但总的分析结果很大程度上决定于:(1)是否能有效地采得的挥发性组分;(2)如何将顶空气体转移到色谱仪中去;(3)采用何种气相色谱分离模式。为了能够得到良好的重现性和有效的色谱分离,必须对从样品的制备和把顶空气体转移到色谱分析系统的有关参数进行考察^[13, 14]。

2.1 样品的制备

顶空分析中样品制备的主旨是尽量增加挥发性物质在顶空部分的浓度,同时尽量减小基质中其它物质对分析的干扰。顶空分析中经常需要加入基质改性剂。基质改性剂一般为稀释剂(如:水)和盐溶液(或者是缓冲液)^[4]。

2.2 顶空分析中温度和平衡时间的影响

静态顶空分析中升温有利于挥发性物质的挥发,但是也同时使得样品中的副反应增加。样品中挥发性的物质达到分配平衡需要时间,选择合适样品的平衡时间有助于提高分析的重现性。当对样品进行搅拌或样品瓶的振摇时将加速挥发性物质的挥发从而减少样品的平衡时间^[3, 14]。动态顶空分析中温度也是重要的考察对象,温度升高时挥发性组分的挥发性提高,相应的吹扫时间也可以减小,此外还有必要对吹扫时间和吹扫流量进行考察^[6]。

温度对顶空-固相微萃取的影响具有两面性,适当的升温待分析的挥发性成分更多分配在气相当中,此时的分析灵敏度升高,然而在高温下挥发性组分在涂层上的分配系数降低,此时的分析灵敏度反而下降^[7]。

2.3 衍生化顶空分析法

衍生化是另外一种能够提高分析灵敏度的方法,在分析如:二醇、酚、有机酸类,合适的衍生化将提高这些高极性的有机化合物的检测灵敏度和分离效果,常用的衍生化方法如:脂化、甲基化、硅烷化和乙酰化都可以使用^[15]。由于活性羟基的存在使得这些化合物易于被吸附,在色谱分析时易造成峰拖尾和响应值低,进行衍生化十分必要^[16]。虽然衍生化增加了挥发性样品的挥发性,改善了挥发性物质的响应值,但同时也带来了一些问题如:衍生化试剂的一些副产品和衍生化试剂本身对测定所带来的干扰。所以在使用衍生化时应充分考虑衍生化所带来的利弊^[17]。

2.4 顶空气体的采集和传输

顶空分析的气体的采集和传输系统由顶空瓶(包括瓶盖)和气体传输管路组成。首先应当保证整个体系的气密性,严格清洗顶空瓶,使用低流失的硅橡胶垫片(如有聚四氟乙烯涂层),采用惰性材料作为顶空气体传输的管路(包括压力控制阀的管路),适当保持气体传输体系的温度以减小由于传输管路吸附和冷凝对顶空分析的不良影响,而且在分析不同的样品时最好样品间有空白样品来对这时的仪器条件进行考察^[4]。

3 顶空-气相色谱联用分析中气相色谱分析条件的优化

顶空分析的关键问题就是如何尽量提高色谱柱的分离效能和减小由于气体进样量大时所引起的谱带展宽。采用气相毛细管色谱分析方法是获得高分辨率色谱分析结果的保证,顶空气相色谱的进样口的内径也应当尽量的小,在样品中挥发性物质的浓度不是很高的情况下,采用不分流进样模式的分析灵敏度会更高^[4]。在进行顶空采样气相毛细管色谱分析时一般采用低温柱头的方法对顶空采样所得的样品进行预浓集(也叫做:柱头冷聚焦技术),然后再采用程序升温的方法,这样可以获得良好的分离结果并可以进行更大体积的气态样品进样(有时可达 8.0 mL)^[18, 4]。

4 顶空分析的应用示例

4.1 生物样本中挥发性有机物的测定

生物样本中的挥发性物质分析的典型代表是血醇浓度的测定,一般采用静态顶空或顶空固相微萃取进行测定。Russo^[20]运用质谱作为顶空气相色谱的检测器,采用选择性离子监测的方法,分析了人体组织中苯的浓度。该方法具有高的分析灵敏度和好的重现性。最低检测限可以达到 10 ng/g。Schurberth^[21]建立了分析酒后驾车人员血液中乙醇浓度的测定方法,并且确定血液中乙醇的浓度为 10 mmol/L 时,作为饮酒的限量标准。Penton^[22]对静态顶空和顶空固相微萃取测定血液中乙醇的方法进行了比较,发现两种方法所能测定的血液中乙醇的范围相似。Dills^[23]等运用静态顶空法系统测定了 1,1,1-三氯乙烷、甲苯、二甲苯、乙基苯等在血液中的含量,内标法测得的浓度范围在 0.01~1 mg/mL 之间,检测限可以达到 mmole/L 水平,并且分析了生物样本中的

挥发性有机物的顶空分析方法该如何优化.

4.2 药品中有机溶剂残留的测定

药品中有机残留溶剂的潜性的毒性,已经逐渐为人们所认识到^[24].药品中有机挥发性杂质(Organic Volatile Impurities,OVI)在最新的美国药典24版中规定了五种有机挥发性杂质(苯、氯仿、二氯乙烷、二氯甲烷和三氯乙烯)的限量,其中方法四就是采用静态顶空分析方法进行测定的^[25].此外USP24版中还增加了对包衣片中二氯甲烷的静态顶空分析的限量检测^[26].这表明顶空分析方法已经成为一种为法规所认可的一种重要的分析手段.

由于静态顶空分析避免了将药品溶解后直接进样引起的对色谱柱的伤害,现在运用全自动静态顶空-气相色谱法测定药品中残留溶剂,成为药用有机溶剂残留测定的主要方法之一^[27].B'Hymer^[24]运用静态顶空-气相色谱法(火焰离子化检测器)测定了药品中残留的甲醇、乙醇、丙酮、二氯甲烷、异丙醇、丁醇和甲苯、二甲苯、乙基苯的量,结果表明该方法有很好的回收率.Mcclure^[28]发展了运用自动顶空-色谱-质谱联用技术测定药品中有机残留溶剂的方法.Klaffenbach^[29]等人运用全自动静态顶空-气相色谱法测定了透皮吸收促进剂中残留含量很低的残留有机溶剂.Mulligan^[14]在谈到药品中有机残留溶剂的顶空分析系统的优化时强调用质谱为检测器时采用选择性离子监测的方法将大大提高分析灵敏度.Witschi^[30]更为详细地讨论了欧美以及日本对药品中有机残留溶剂的限量在法规方面的规定以及各自不同的测定方法,以及药品的溶解性和晶型等因素对测定的影响.

4.3 有机聚合材料中挥发性有机物的分析

对于树脂(聚乙烯、聚苯乙烯等)和塑料等有机聚合材料中聚合单体和残留的有机溶剂的分析,目前主要采取顶空分析法.有机聚合材料对有机溶剂的吸附力强,用固体直接加热来进行分析很难达到顶空和固相间的平衡,而且这样的平衡难以重现,运用静态顶空一般加入稀释剂和基质改性剂或采用动态顶空的方法来测定^[31,32,33].吴克勤^[34]利用静态顶空方法对聚苯乙烯(PS)、AS和ABS树脂中单体和挥发性进行了测定,实验中加入水做稀释剂来,运用DMF为内标物进行动态顶空分析.杜黎明等^[35]运用顶空-大口径毛细管气相色谱法测定了塑料食品包装袋中残留的甲苯、乙酸乙酯、丁酮和异丙醇.叶芬^[36]等顶空-气相色谱法测定了塑料食品包装袋中残留的

甲苯.Testoni^[31]分别对用静态顶空法和动态顶空的方法测定酚醛树脂中的挥发性有机残留溶剂进行了对比,结果表明运用动态顶空法有更好的灵敏度.

4.4 环境分析

静态顶空分析法费用低、快速、自动化程度高,并且可以最大程度上的避免溶剂提取所带来的分析本底,在环境问题日益严重的今天已经成为一种非常重要的分析手段.目前的顶空分析在环境分析中的应用,主要集中于对水和土壤样品中潜在的毒性有机挥发性物质的检测.美国EPA(Environmental Protection Agency)目前所用的环境分析方法主要是动态顶空的方法,但是欧洲所用的方法并不统一,但是以静态顶空分析为主.水样品加入基质改性剂后用以静态顶空分析就可以得到令人满意的结果,而且静态顶空分析的精密度较动态顶空的方法好^[37].Gramiccioni^[38]分析了水性基质中痕量乙醛的含量,这种方法的线性范围从25 ng/mL到300 ng/mL,结果表明该方法是一种快速灵敏的环境检测方法.

土壤样品的性质差异大,一般说来直接顶空分析(静态顶空分析)的回收率较高,但富含有机质的土壤样品由于吸附能力强,对于静态和动态顶空两种方法都存在困难,相对来说动态顶空的方法好一些.Maggio^[39]运用多头顶空进样(multiple headspace extraction)毛细管气相色谱分析方法,研究了如何准确地测定土壤样品中有机挥发性物质的量.该方法结合数学利用外推求得土壤样品中有机挥发性物质的总量的方法,取得了满意的分析结果.文中还提到在分析土壤样品时加水能够提高分析的灵敏度和重现性.Fang等人^[40]利用顶空-SPME-GC/MS联用检测土壤中的五种有机磷类杀虫剂,比较了使用不同检测器FID、MS(SIM)的分析结果,发现其中两种杀虫剂马拉硫磷和硝苯硫磷酯的FID最低检出限为143 ng/g,MS为28.6 ng/g;而另外三种甲拌磷、二嗪磷和乙拌磷的FID最低检出限为28.6 ng/g,质谱的最低检出限为则为14.3 ng/g.

4.5 挥发油分析

对于含有挥发油的样品,传统的方法是用水蒸气蒸馏和有机溶剂提取方法分析.与传统的分析方法相比顶空-气相色谱法对有挥发油的样品,是一种无需溶剂提取、样品消耗少的快速分析方法.为了方便地对复杂的挥发性成分的定性研究,一般采用质谱检测器和傅立叶变换红外检测器.为了增加定性的可靠性也用气相色谱的保留指数对定性的结果进行

复核。Chialva^[41]认为传统的水蒸气蒸馏和有机溶剂提取方法会损失掉一些最容易挥发的化合物(比如一些低分子量的萜类和小分子量的酯),而这些化合物往往也对样品的气味起重要的作用,因此顶空分析可以为含有挥发油的样品中的气味化学成分分析提供第一手信息。顶空-气相色谱法对有挥发油的样品的分析具有高通量、高分辨率,高灵敏度和快速的特点,在含挥发油的中草药研究和品质控制方面也具有良好的应用前景。

4.6 烟草行业的应用

近年来对烟草的顶空分析方法的报道多集中在运用 SPME 的技术上,但是静态顶空分析也可以为烟草分析提供快速的分析结果近年来也得到了快速的发展。李炎强和洗可法^[42]介绍了通过将烟草中的顶空成分的应用,其中谈到了适合烟草行业的静态顶空分析的分析系统的优化问题。李炎强和洗可法^[43]还介绍将顶空成分与感官评价结合,利用主成分分析算法对不同类型的卷烟如何进行评价。顶空气相色谱联用于烟草中挥发性成分的分析具有预处理简便、样品消耗量小、很适合烟草工业对烟草质量品质控制。

5 小 结

顶空分析作为无需有机溶剂提取的分析方法,其简便、环保和高速、灵敏的特点受到越来越多分析化学家的青睐。近年来自动顶空分析进样装置的发展和内标法的应用使顶空分析的定性分析和定量分析具有良好的重现性,顶空-气相色谱联用分析技术的发展使得该分析方法成为目前复杂基质中有机挥发性物质的一种快速有效方法,该分析方法仍将在挥发性成分的分析中发挥重要的作用。

参考文献:

- [1] Harger R N, Bridwell E G, Raney B B. [J]. J. Biol Chem., 1939, 128.
- [2] Bovin L, Pirotte P, Berger A. Gas Chromatography (Amsterdam Symposium) in: D. H[M]. Desty (Eiditor)., Butterworth, London, 1958, 310.
- [3] 俞惟乐, 欧庆瑜, 等. 毛细管气相色谱和分离分析新技术[M]. 北京: 科学出版社, 1999, 539.
- [4] Kolb, Bruno. Headspace sampling with capillary columns[J]. J. Chromatogr., A, 1999, 842 (1 + 2) :163 - 205.
- [5] Philip. Marriot, Robert. Shellie, Charles. Cornwell. Gas Chromatographic technologies for analysis of essential oil[J]. J. Chromatogr., A, 2001, 934:1 - 22.
- [6] Vitenberg A G, Ioffe B V. Basic equations in continuous gas extraction and their application to headspace analysis[J]. J. Chromatogr., 1989, 471:55 - 60.
- [7] Mills G A, Walker V. Headspace solid - phase microextraction procedures for gas chromatographic analysis of biological fluids and materials[J]. J. Chromatogr., A, 2000, 902(1) :267 - 287.
- [8] Ulrich S. Solid - phase microextraction in biomedical analysis[J]. J. Chromatogr., A, 2000, 902 (1) :167 - 194.
- [9] Watson J R, Lawrence R C, Lovering E G. A gas chromatographic (GC) headspace method for monitoring vinyl chloride in liquid drug and cosmetic products[J]. Can. J. Pharm. Sci., 1979, 14 (3) :57 - 60.
- [10] Steinhart Hans, Stephan Andreas, Bucking Mark. Advances in flavor research[J]. J. High Resolut. Chromatogr., 2000, 23(7/8) :489 - 496.
- [11] Arthur Catherine L, Pawliszyn Janusz. Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers[J]. Anal Chem., 1990, 62(19) :2 145 - 2 148.
- [12] Zhang Zhouyao, Pawliszyn Janusz. Analysis for organic compounds in environmental samples by headspace solid phase microextraction[J]. J. High Resolut. Chromatogr., 1993, 16 (12) :689 - 692.
- [13] Penton Zelda. Optimization of conditions in static headspace GC [J]. J. High Resolut. Chromatogr., 1992, 15(12) :834 - 836.
- [14] Mulligan Kevin J, McCauley Heather. Factors that influence the determination of residual solvents in pharmaceuticals by automated static headspace sampling coupled to capillary GC - MS[J]. J. Chromatogr. Sci., 1995, 33(1) :49 - 54.
- [15] Neu H J, Ziemer W, Merz W. A novel derivatization procedure for the determination of traces of polar organic compounds in water using static headspace gas chromatography[J]. J. Anal. Chem., 1991, 340(2) :65 - 70.
- [16] Wilkes J G, Conte E D, Kim Y, Holcomb M, Sutherland J B, Miller D W. Sample preparation for the analysis of flavors and off - flavors in foods[J]. J. Chromatogr. A, 2000, 880(1 + 2) :3 - 33.
- [17] Neitzel Peter L, Walther Wolfgang, Nestler Wolfgang. In situ methylation of strongly polar organic acids in natural waters supported by ion - pairing agents for headspace GC - MSD analysis [J]. J. Anal. Chem., 1998, 361(3) :318 - 323.
- [18] Macku Carlos, Kallii Heikki, Takeoka Gary, Flath Robert. Aspects on the use of headspace GC on - column injections in flavor research[J]. J. Chromatogr. Sci., 1988, 26(11) :557 - 60.
- [19] Tania A Sasaki, Charles Wilkins. Gas chromatography with Fourier transform infrared and detection[J]. J. Chromatogr., A, 1999, 842:341 - 349.
- [20] Russo M V, Campanella L. Static headspace analysis by GC - MS (in SIM mode) to determine the benzene in human tissues [J]. Anal. Lett., 2001, 34(6) :883 - 891.
- [21] Schubert Jan. Volatile compounds detected in blood of drunk drivers by headspace/ capillary gas chromatography/ ion trap mass spectrometry[J]. Biol. Mass Spectrom., 1991, 20(11) :699 - 702.

- [22] Penton Z. Blood alcohol determination with automated solid phase microextraction: a comparison with static headspace sampling[J]. J. Can. Soc. Forensic Sci., 1997, 30(1):7-12.
- [23] Dills Russell L, Kent Stuart D, Checkoway Harvey, Kalman David A. Quantification of volatile solvents in blood by static headspace analysis[J]. Talanta, 1991, 38(4):365-74.
- [24] B'Hymer, Clayton. Static headspace gas chromatographic method for the determination of residual solvents in vigabatrin drug substance[J]. J. Chromatogr., 1988, 438(1):103-7.
- [25] USP 24. <467> Organic volatile impurities[J]. Chemical Tests 1877-1878.
- [26] USP 24. Methylene chloride in coated tablets[J]. Chemical Tests 1878.
- [27] Penton Z. Determination of residual solvents in pharmaceutical preparations by static headspace GC[J]. J. High Resolut. Chromatogr., 1992, 15(5):329-31.
- [28] McClure Gregory L. Improved determination of organic volatile impurities in pharmaceutical materials by USP-467 using automated static headspace GC/MS[J]. J. Pharm. Sci. Technol., 1999, 53(3):129-136.
- [29] Klaffenbach Peter, Bruse Clemens, Coors Carsten, Kronenfeld Detlev, Schulz Hans-Georg. Determination of residual solvents in transdermal drug delivery systems by gas-liquid chromatography and headspace sampling[J]. LC-GC, 1997, 15(11):1052-1053.
- [30] Witschi Claudia, Doelker Eric. Residual solvents in pharmaceutical products. Acceptable limits, influences on physicochemical properties, analytical methods, and documented values[J]. Eur. J. Pharm. Biopharm., 1997, 43(3):215-242.
- [31] Testoni F, Frisina G. Qualitative analysis of a commercially available phenol-formaldehyde resin, by static and dynamic headspace analysis using a mass-selective detector[J]. J. Chromatogr., 1990, 509(1):101-106.
- [32] Venema Arnold. The usefulness of the headspace analysis-gas chromatography technique for the investigation of solid samples[J]. J. High Resolut. Chromatogr., 1990, 13(8):537-539.
- [33] Ettre Leslie S. Headspace-gas chromatography: An ideal technique for sampling volatiles present in non-volatile matrices[J]. Advances in Experimental Medicine and Biology, 2001, 488:9-32.
- [34] 吴克勤. 聚苯乙烯(PS)、AS和ABS树脂中残留单体和挥发性组分测定方法[J]. 化学世界, 2002, 43(10):377-379.
- [35] 杜黎明, 许爱琴, 简爱萍. 用大口径毛细管气相色谱法快速测定塑料食品包装袋中的有机残留[J]. 分析测试学报, 1999, 18(3):59-61.
- [36] 叶芬, 罗春荣, 许国旺. 张玉奎气相色谱法测定塑料食品包装袋中甲苯的残留[J]. 色谱, 1997, 15(1):89-90.
- [37] Thomas C Voice, Bruno Kolb. Comparison of European and American Techniques for the Analysis of Volatile Organic Compounds in Environmental Matrices[J]. J. Chromatogr. Sci., 1994, 32(8):306-311.
- [38] Gramiccioni L, Milana M R, Di Marzio S, Lorusso S. GC determination of traces of acetaldehyde in aqueous matrix: a rapid headspace method[J]. Chromatographia, 1986, 21(1):9-11.
- [39] Maggio A, Milana M R, Denaro M, Feliciani R, Gramiccioni L. Multiple headspace extraction-capillary gas chromatography (MHE-CGC) for the quantitative determination of volatiles in contaminated soils[J]. J. High Resolut. Chromatogr., 1991, 14(9):618-620.
- [40] Ng Wei Fang, Teo Mui Jun Karen, Lakso Hans-Ake. Determination of organophosphorus pesticides in soil by headspace solid-phase microextraction[J]. Fresenius' J. Anal. Chem., 1999, 363, (7):673-679.
- [41] Chialva F, Gabri G, Liddle P A P, Ulian F. Qualitative evaluation of aromatic herbs by direct headspace GC analysis. Applications of the method and comparison with the traditional analysis of essential oils[J]. J. High Resolut. Chromatogr., 1982, 5(4):182-188.
- [42] 李炎强, 洗可法. 卷烟顶空挥发性成分的快速分析[J]. 烟草科技, 2000, 149(10):26-27.
- [43] 李炎强, 洗可法. 测试顶空气相成分评价不同类型烟草质量[J]. 烟草科技, 2001, 154(3):27-33.

The Progress of Headspace - Gas Chromatography Analysis

WANG Hao - yang¹, GUO Yin - long¹, ZHANG Zheng - xing², AN Deng - kui²

(1. Shanghai Institute of Organic Chemistry, Shanghai 200032, China;

2. China Pharmaceutical University, Nanjing 210009)

Abstract: Some application of headspace analysis of volatile compounds in complex materials are reviewed. Three main modes of headspace analysis are introduced. The basic principle of three main headspace analysis modes and the optimization of static headspace system conditions are discussed. The research application and progress of various application are reviewed, such as analysis of organic volatile compounds in biological fluids and materials, the determination of volatile impurities in drug pharmaceutical materials and substance, residual solvents and volatile organic compounds in polymer and resin, environmental analysis and research of essential oils.

Key words: headspace analysis; determination of volatile impurities; essential oils analysis; tobacco analysis

Classifying number: O657.3