

ICS 59.100.20  
CCS Q 50

CSTM

# 团体标准

T/CSTM 00195—2021

## [60]/[70]富勒烯中残留溶剂含量测定 气相色谱法

Determination of residual solvent content in [60]/[70] fullerene—Gas chromatography

2021-03-03 发布

2021-06-03 实施

中关村材料试验技术联盟

发布

## 目 次

前言	II
引言	III
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 原理	1
5 试剂和材料	2
6 仪器	2
7 色谱工作条件	2
8 样品制备	3
9 测定	3
10 数据处理	3
11 检出限和检测范围	4
12 不确定度来源分析	4
13 精密度	4
14 测试报告	4
附录 A (资料性) [60]富勒烯中残留溶剂含量测定实例	5
附录 B (资料性) [70]富勒烯中残留溶剂含量测定实例	9
附录 C (规范性) 峰面积计算	13
附录 D (资料性) 主要起草单位和主要起草人	14

## 前 言

本文件参照GB/T 1.1—2020 《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利，本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本文件由中国材料与试验团体标准委员会基础与共性技术领域委员会（CSTM/FC00）提出。

本文件由中国材料与试验团体标准委员会基础与共性技术领域委员会（CSTM/FC00）归口。

全 国 标 准 公 布 使 用

## 引 言

富勒烯（fullerene）是由碳原子组成的类球形团簇分子，是碳的一种同素异形体。富勒烯由于其特殊的电子结构，能够高效地清除活性氧、保护机体抗氧化损伤，在生物医学领域具有重大应用前景，富勒烯的化妆品市场高速增长。富勒烯的制备和纯化需要使用甲苯或二甲苯作为溶剂，溶剂与富勒烯具有较强的分子间相互作用而容易残留在富勒烯中。甲苯或二甲苯属于二类溶剂，其在富勒烯中残留量会显著影响富勒烯的生物安全性，化妆品和生物医药行业对富勒烯中溶剂残留限度具有明确要求，迫切需要制定统一、规范的标准来准确测定富勒烯中残留溶剂含量。气相色谱是测定药物中残留溶剂的通用技术，通过优化筛选气相色谱条件参数和富勒烯中残留溶剂的提取方法，实现了对富勒烯中潜在残留的甲苯、邻二甲苯、间二甲苯或对二甲苯含量的准确测定。本文件提供了利用气相色谱法测定[60]/[70]富勒烯中残留溶剂含量的方法，可满足众多富勒烯研究、生产与应用的迫切需要。

## [60]/[70]富勒烯中残留溶剂含量测定 气相色谱法

### 1 范围

本文件规定了[60]/[70]富勒烯中残留溶剂测定 气相色谱法的术语和定义、原理、试剂和材料、仪器、色谱工作条件、样品制备、测定、数据处理、检出限和检测范围、不确定度来源分析、精密度和测试报告。

本文件适用于[60]/[70]富勒烯中残留的甲苯、邻二甲苯、间二甲苯和对二甲苯溶剂的含量测定，其他富勒烯、富勒烯衍生物及富勒烯复合材料中残留溶剂含量测定可参考本文件执行。

### 2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 4946 气相色谱法 术语

GB/T 30431 实验室气相色谱仪

GB/T 30544.3-2015 纳米科技 术语 第3部分：碳纳米物体

T/CSTM 00009-2019 [60]和[70]富勒烯的纯度测定 高效液相色谱法

### 3 术语和定义

GB/T 4946、GB/T 30544.3-2015和T/CSTM 00009-2019界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

#### 3.1

**富勒烯 fullerene**

由偶数个碳原子组成，有12个五元环，其余为六元环组成的密闭笼状多环。

[来源：GB/T 30544.3-2015，3.1]

#### 3.2

**[60]富勒烯 [60]fullerene**

由60个碳原子组成，有12个五元环，其余为六元环组成的密闭笼状多环。

[来源：T/CSTM 00009-2019，3.1]

#### 3.3

**[70]富勒烯 [70]fullerene**

由70个碳原子组成，有12个五元环，其余为六元环组成的密闭笼状多环。

[来源：T/CSTM 00009-2019，3.2]

## 4 原理

在特定条件下，甲苯、邻二甲苯、间二甲苯和对二甲苯在流动相与固定相中分配系数的差异使其在色谱柱上的保留时间不同，通过氢火焰离子化检测器（flame ionization detector, FID）检测得到各目标物的色谱峰。通过标准加入法计算样品中甲苯、邻二甲苯、间二甲苯和对二甲苯的含量。

## 5 试剂和材料

- 5.1 甲苯：色谱纯。
- 5.2 邻二甲苯：色谱纯。
- 5.3 间二甲苯：色谱纯。
- 5.4 对二甲苯：色谱纯。
- 5.5 1, 2-二氯苯：色谱纯。
- 5.6 氮气：纯度>99.999%。

## 6 仪器

### 6.1 分析天平

实际分度值 0.01 mg。

### 6.2 气相色谱仪

参照 GB/T 30431 规定，配置 FID 和顶空进样器。

### 6.3 色谱柱

推荐毛细管色谱柱，表面修饰聚乙二醇，膜厚 0.25  $\mu\text{m}$ ，柱长 30 m，柱内径 0.25 mm。其他能达到同等分离程度的色谱柱均可使用。

## 7 色谱工作条件

色谱柱温度设定：40 $^{\circ}\text{C}$  保持 2 min；以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升温速率升至 100 $^{\circ}\text{C}$ ，保持 2 min；再以 50 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的升温速率升至 200 $^{\circ}\text{C}$ ，保持 5 min。

其他色谱条件参见表 1。

表 1 色谱条件参数

色谱条件	参数
气化室温度	200 $^{\circ}\text{C}$
FID 温度	250 $^{\circ}\text{C}$
载气	氮气
载气流量	1 mL/min
进样量	1 mL
样品平衡温度（顶空进样器）	100 $^{\circ}\text{C}$
样品平衡时间（顶空进样器）	30 min

## 8 样品制备

### 8.1 标准溶液的制备

称取一定质量的甲苯、邻二甲苯、间二甲苯和对二甲苯于 10 mL 容量瓶中，加入 1, 2-二氯苯溶解并定容，摇匀。再使用 1, 2-二氯苯稀释至溶液中甲苯浓度 ( $\Delta c_i$ ,  $i$ =甲苯) 约为 8.9  $\mu\text{g/mL}$ ，邻二甲苯、间二甲苯和对二甲苯的浓度 ( $\Delta c_i$ ,  $i$ =邻二甲苯、间二甲苯或对二甲苯) 分别约为 21.7  $\mu\text{g/mL}$ 。

### 8.2 样品溶液的制备

配制[60]富勒烯样品溶液：称取 10 mg (精确至 0.01 mg) 的[60]富勒烯样品于 20 mL 顶空瓶中，加入 1 mL 的 1, 2-二氯苯，封口，振摇或漩涡至完全溶解，得到的[60]富勒烯样品溶液浓度 ( $c_{[60]}$ ) 约为 10 mg/mL。[70]富勒烯样品溶液的制备与[60]富勒烯样品溶液相同。

### 8.3 加标样品溶液的制备

配制[60]富勒烯加标样品溶液：称取 10 mg (精确至 0.01 mg) 与 8.2 相同的[60]富勒烯样品于 20 mL 顶空瓶中，加入 1 mL 的 8.1 中的标准溶液，封口，振摇或漩涡至完全溶解，得到的[60]富勒烯加标样品溶液浓度 ( $c_{[60]s}$ ) 约为 10 mg/mL。[70]富勒烯加标样品溶液的制备与[60]富勒烯加标样品溶液相同。

## 9 测定

### 9.1 基线稳定性的确认

按气相色谱操作规程开机预热，按照第 7 章色谱工作条件进行基线检测，根据 GB/T 30431，在不少于 30 min 的检测时间内，基线噪声不超过  $1 \times 10^{-12}\text{A}$  且基线漂移不大于  $1 \times 10^{-11}\text{A}$ ，即通过基线检测。

### 9.2 待测溶剂保留时间的确认

按照第 7 章色谱工作条件，将 8.1 中的标准溶液移取 1 mL 于 20 mL 顶空瓶中，封口，通过顶空进样器注入气相色谱仪进行色谱分析，分别记录待测溶剂的保留时间，重复操作两次，两次保留时间平均值为待测溶剂的保留时间。

### 9.3 样品测量

按照第 7 章色谱工作条件，将第 8 章中样品溶液和加标样品溶液分别进行色谱分析，记录色谱数据。根据 9.2 中标准溶液的保留时间确定样品中残留溶剂对应的色谱峰。[60]富勒烯中残留溶剂的测定实例参见附录 A，[70]富勒烯中残留溶剂的测定实例参见附录 B。

### 9.4 空白试验

除不称取试样外，采用完全相同的分析步骤、试剂、用量，进行平行操作。

## 10 数据处理

### 10.1 峰面积计算

参照 GB/T 4946 规定，峰面积为峰与峰底之间的面积，具体计算方法参见附录 C。

### 10.2 富勒烯溶剂残留计算

[60]富勒烯中残留溶剂量按数学表达式(1)计算。

$$W_i = \frac{\Delta c_i \times A_i}{c_{[60]} \times A_{is} - c_{[60]s} \times A_i} \times 100\% \dots \dots \dots (1)$$

式中:

$W_i$ : [60]富勒烯中残留溶剂组分*i*的质量分数,*i*分别代表甲苯、邻二甲苯、间二甲苯和对二甲苯,%;

$\Delta c_i$ —标准溶液中添加的组分*i*的浓度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

$A_i$ —[60]富勒烯样品溶液中组分*i*的峰面积,单位为微伏秒( $\mu V \cdot s$ );

$c_{[60]}$ —[60]富勒烯样品溶液中[60]富勒烯的浓度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

$A_{is}$ —[60]富勒烯加标样品溶液中组分*i*的峰面积,单位为微伏秒( $\mu V \cdot s$ );

$c_{[60]s}$ —[60]富勒烯加标样品溶液中[60]富勒烯的浓度,单位为毫克每毫升(mg/mL)。

计算结果应扣除空白值,测定结果用平行测定的算数平均值表示。

[70]富勒烯中残留溶剂量计算与[60]富勒烯相同。

## 11 检出限和检测范围

甲苯的检出限为30 mg/kg,检测范围为93 mg/kg至9250 mg/kg。邻二甲苯、间二甲苯和对二甲苯的检出限为66 mg/kg,检测范围为218 mg/kg至21000 mg/kg。

## 12 不确定度来源分析

本方法的不确定度来源不包含取样均匀性,其他主要来源包括但不限于:甲苯、邻二甲苯、间二甲苯和对二甲苯纯度引入的不确定度;标准溶液制备称量引入的不确定度;标准溶液制备体积引入的不确定度;样品溶液制备称量引入的不确定度;样品溶液制备体积引入的不确定度;加标样品溶液制备称量引入的不确定度;加标样品溶液制备体积引入的不确定度;甲苯、邻二甲苯、间二甲苯和对二甲苯的峰面积引入的不确定度;重复性引入的不确定度。

## 13 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对值不得超过算数平均值的10%。

## 14 测试报告

测试报告应包括但不限于下列内容:

- a) 测试仪器的规格及型号;
- b) 样品名称、批号、采样地点、采样日期及时间等;
- c) 本文件代号;
- d) 分析结果;
- e) 测定中观察到的任何异常现象和任何的细节及其说明;
- f) 分析人员姓名及分析日期。

## 附录 A

(资料性)

### [60]富勒烯中残留溶剂含量测定实例

#### A.1 试验样品

[60]富勒烯待测样品。

#### A.2 样品制备

##### A.2.1 标准溶液制备

准确称取8.74 mg的甲苯、21.57 mg的邻二甲苯、21.29 mg的间二甲苯、23.18 mg的对二甲苯于10 mL容量瓶中，加入1, 2-二氯苯溶解并定容，摇匀。移取1 mL的溶液于100 mL容量瓶中，使用1, 2-二氯苯定容，摇匀，作为标准溶液。

##### A.2.2 样品溶液制备

准确称取10.00 mg、10.19 mg的[60]富勒烯样品分别置于20 mL顶空瓶中，分别加入1 mL的1, 2-二氯苯，封口，振摇或漩涡至完全溶解。

##### A.2.3 加标样品溶液制备

准确称取10.01 mg、9.99 mg的[60]富勒烯样品分别置于20 mL顶空瓶中，分别加入1 mL的A.2.1中的标准溶液，封口，振摇或漩涡至完全溶解。

#### A.3 测定

##### A.3.1 基线稳定性的确认

按气相色谱操作规程开机预热，按照第7章色谱工作条件进行基线检测，通过基线检测。

##### A.3.2 残留溶剂保留时间的确认

按照第7章色谱工作条件，将A.2.1中的标准溶液移取1 mL于20 mL顶空瓶中，封口，通过顶空进样器注入气相色谱仪进行色谱分析，记录保留时间，重复操作两次，两次保留时间平均值为待测残留溶剂的保留时间。

##### A.3.3 样品测量

按照第7章色谱工作条件，将A.2.2和A.2.3中溶液进行色谱分析，记录色谱数据。

##### A.3.4 空白试验

除不称取试样外，采用完全相同的分析步骤、试剂、用量，进行平行操作。

#### A.4 数据处理

##### A.4.1 残留溶剂保留时间的确定

A.4.1.1 A.2.1 中标准溶液的气相色谱图参见图 A.1。

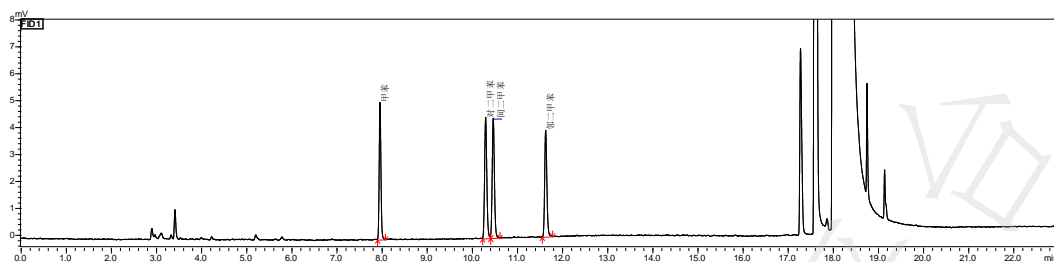


图 A.1 标准溶液的气相色谱图

A.4.1.2 待测残留溶剂的色谱峰保留时间参见表 A.1。两次保留时间平均值为各待测残留溶剂的保留时间，即甲苯的保留时间为 7.96 min，对二甲苯的保留时间为 10.30 min，间二甲苯的保留时间为 10.46 min，邻二甲苯的保留时间为 11.63 min。

表 A.1 待测残留溶剂的保留时间

峰序	组分名称	平行测定 1	平行测定 2	平均保留时间 (min)
		保留时间 (min)	保留时间 (min)	
1	甲苯	7.957	7.955	7.956
2	对二甲苯	10.297	10.295	10.296
3	间二甲苯	10.465	10.464	10.464
4	邻二甲苯	11.628	11.626	11.627

#### A.4.2. 空白试验测定结果

空白试验的气相色谱图参见图 A.2。待测溶剂均未检出。

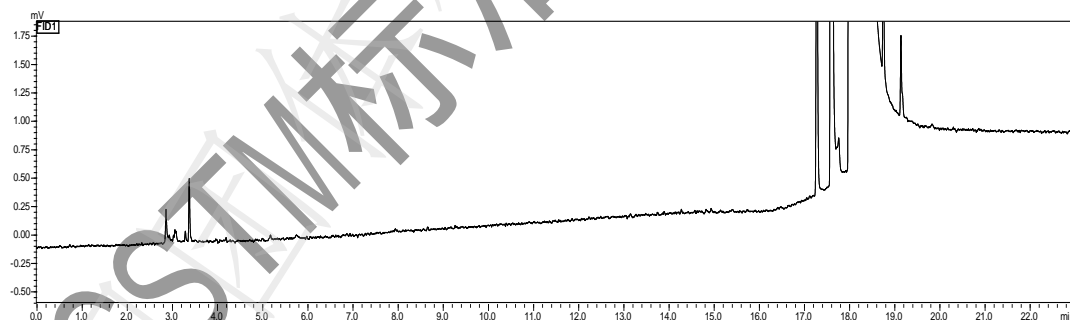


图 A.2 空白试验的气相色谱图

#### A.4.3. [60]富勒烯残留溶剂的测定

A.4.3.1 A.2.2 中[60]富勒烯样品溶液的气相色谱图参见图 A.3。

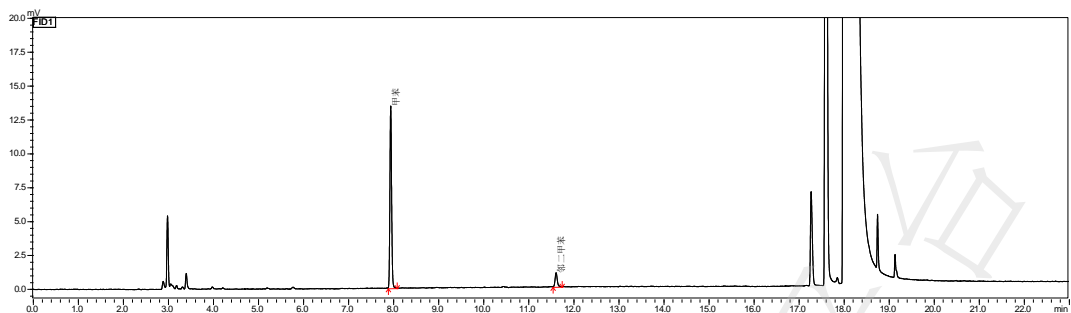


图 A.3 [60]富勒烯样品溶液的气相色谱图

A.4.3.2 [60]富勒烯样品溶液的气相色谱检测结果参见表 A.2。根据色谱峰保留时间确认各色谱峰所代表的残留溶剂。

表 A.2 [60]富勒烯样品溶液的气相色谱检测数据

溶剂残留	平行测定 1		平行测定 2	
	保留时间 (min)	峰面积	保留时间 (min)	峰面积
甲苯	7.96	33381	7.961	34036
邻二甲苯	11.632	3088	11.633	3197

A.4.3.3 A.2.3 中[60]富勒烯加标样品溶液的气相色谱图参见图 A.4。

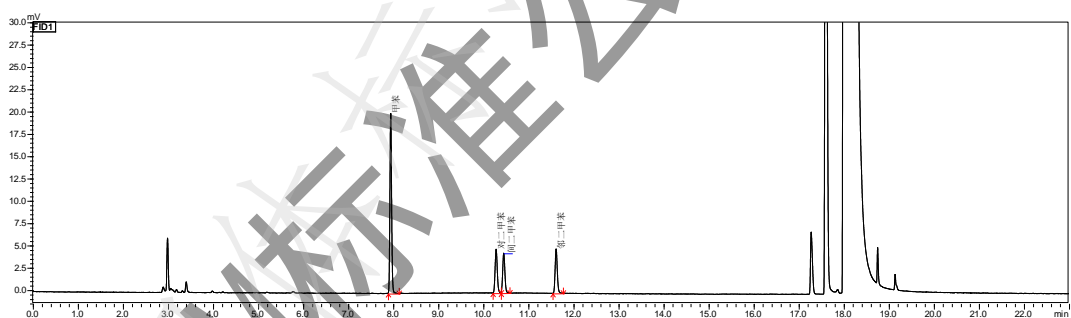


图 A.4 [60]富勒烯加标样品溶液的气相色谱图

A.4.3.4 [60]富勒烯加标样品溶液的气相色谱检测结果参见表 A.3。根据色谱峰保留时间确认各色谱峰所代表的残留溶剂。

表 A.3 [60]富勒烯加标样品溶液的气相色谱检测数据

溶剂残留	平行测定 1		平行测定 2	
	保留时间 (min)	峰面积	保留时间 (min)	峰面积
甲苯	7.961	48081	7.959	47397
对二甲苯	10.301	16807	10.3	16150
间二甲苯	10.471	15306	10.468	14848
邻二甲苯	11.633	16564	11.631	16008

A.4.3.5 根据第 10 章对测试数据进行处理,使用表 A.2 和表 A.3 中的峰面积计算得到[60]富勒烯样品

中甲苯残留量为0.204%，邻二甲苯残留量为0.051%，间二甲苯和对二甲苯未检出，检测结果参见表A.4。

表 A.4 [60]富勒烯样品检测结果

溶剂残留	含量 (%)		平均含量 (%)
	平行测定 1	平行测定 2	
甲苯	0.199	0.208	0.204
对二甲苯	/	/	/
间二甲苯	/	/	/
邻二甲苯	0.049	0.053	0.051

## 附录 B

(资料性)

### [70]富勒烯中残留溶剂含量测定实例

#### B.1 试验样品

[70]富勒烯待测样品。

#### B.2 样品制备

##### B.2.1 标准溶液制备

准确称取8.74 mg的甲苯、21.57 mg的邻二甲苯、21.29 mg的间二甲苯、23.18 mg的对二甲苯于10 mL容量瓶中，加入1, 2-二氯苯溶解并定容，摇匀。移取1 mL的溶液于100 mL容量瓶中，使用1, 2-二氯苯定容，摇匀，作为标准溶液。

##### B.2.2 样品溶液制备

准确称取10.22 mg、10.02 mg的[70]富勒烯样品分别置于20 mL顶空瓶中，分别加入1 mL的1, 2-二氯苯，封口，振摇或漩涡至完全溶解。

##### B.2.3 加标样品溶液制备

准确称取10.03 mg、10.04 mg的[70]富勒烯样品分别置于20 mL顶空瓶中，分别加入1 mL的B.2.1中的标准溶液，封口，振摇或漩涡至完全溶解。

#### B.3 测定

##### B.3.1 基线稳定性的确认

按气相色谱操作规程开机预热，按照第7章色谱工作条件进行基线检测，通过基线检测。

##### B.3.2 残留溶剂保留时间的确认

按照第7章色谱工作条件，将B.2.1中的标准溶液移取1 mL于20 mL顶空瓶中，封口，通过顶空进样器注入气相色谱仪进行色谱分析，记录保留时间，重复操作两次，两次保留时间平均值为残留溶剂的保留时间。

##### B.3.3 样品测量

按照第7章色谱工作条件，将B.2.2和B.2.3中溶液进行色谱分析，记录色谱数据。

##### B.3.4 空白试验

除不称取试样外，采用完全相同的分析步骤、试剂、用量，进行平行操作。

#### B.4 数据处理

##### B.4.1 残留溶剂保留时间的确定

B.4.1.1 B.2.1 中标准溶液的气相色谱图参见图 B.1。

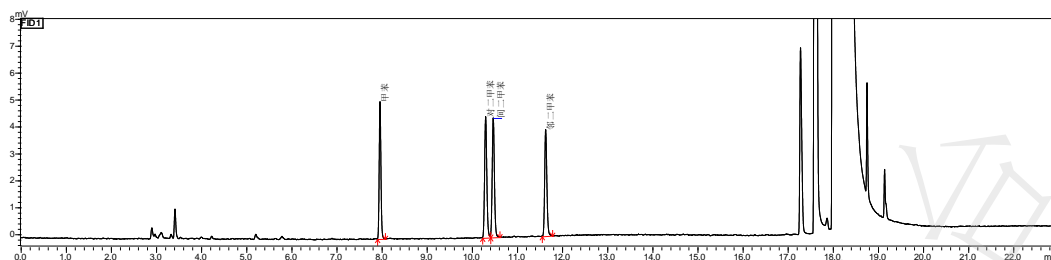


图 B.1 标准溶液的气相色谱图

B.4.1.2 待测残留溶剂的色谱峰保留时间参见表 B.1。两次保留时间平均值为各待测残留溶剂的保留时间，即甲苯的保留时间为 7.94 min，对二甲苯的保留时间为 10.28 min，间二甲苯的保留时间为 10.45 min，邻二甲苯的保留时间为 11.62 min。

表 B.1 待测残留溶剂的保留时间

峰序	组分名称	第一次测定	第二次测定	平均保留时间 (min)
		保留时间 (min)	保留时间 (min)	
1	甲苯	7.944	7.943	7.944
2	对二甲苯	10.284	10.284	10.284
3	间二甲苯	10.452	10.452	10.452
4	邻二甲苯	11.615	11.615	11.615

#### B.4.2. 空白试验测定结果

空白试验的气相色谱图参见图B.2，待测溶剂均未检出。

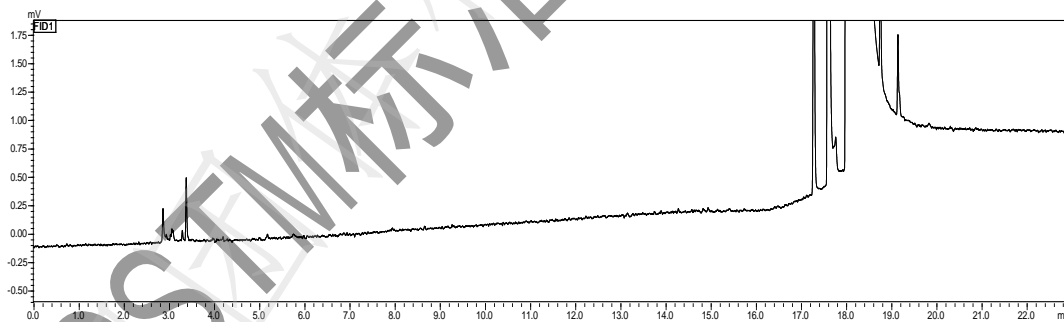


图 B.2 空白试验的气相色谱图

#### B.4.3. [70]富勒烯残留溶剂的测定

B.4.3.1 B.2.2 中[70]富勒烯样品溶液的气相色谱图参见图 B.3。

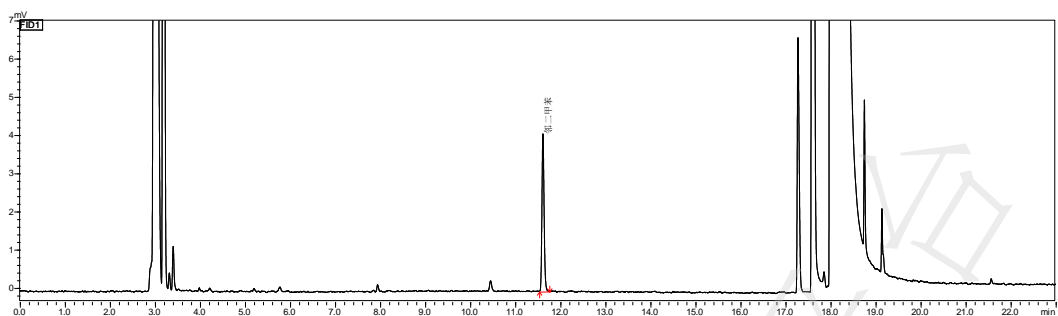


图 B.3 [70] 富勒烯样品溶液的气相色谱图

B.4.3.2 [70] 富勒烯样品溶液的气相色谱检测结果参见表 B.2。根据色谱峰保留时间确认各色谱峰所代表的残留溶剂。

表 B.2 [70] 富勒烯样品溶液的气相色谱检测数据

溶剂残留	平行测定 1		平行测定 2	
	保留时间 (min)	峰面积	保留时间 (min)	峰面积
邻二甲苯	11.617	13703	11.617	14294

B.4.3.3 B.2.3 中[70]富勒烯加标样品溶液的气相色谱图参见图 B.4。

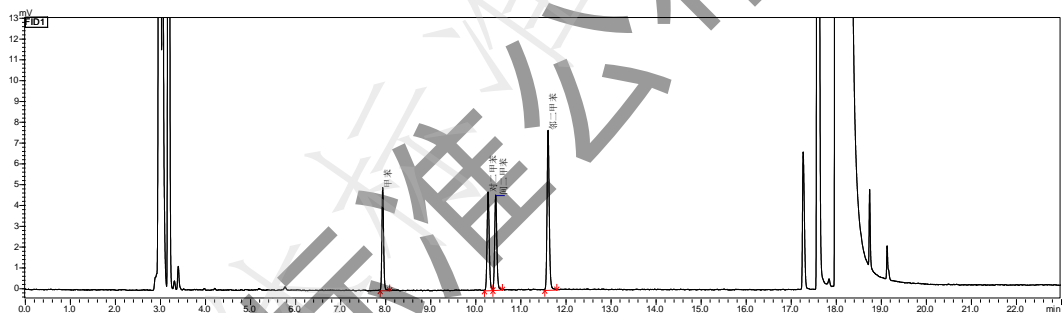


图 B.4 [70] 富勒烯加标样品溶液的气相色谱图

B.4.3.4 [70] 富勒烯加标样品溶液的气相色谱检测结果参见表 B.3。根据色谱峰保留时间确认各色谱峰所代表的残留溶剂。

表 B.3 [70] 富勒烯加标样品溶液的气相色谱检测数据

溶剂残留	平行测定 1		平行测定 2	
	保留时间 (min)	峰面积	保留时间 (min)	峰面积
甲苯	7.945	13019	7.945	12976
对二甲苯	10.285	15635	10.285	15547
间二甲苯	10.453	15138	10.453	15019
邻二甲苯	11.616	25567	11.616	25476

B.4.3.5 根据第 10 章对测试数据进行处理,使用表 B.2 和表 B.3 中的峰面积计算得到[70]富勒烯样品中邻二甲苯残留量为 0.257%, 甲苯、间二甲苯和对二甲苯未检出, 检测结果参见表 B.4。

表 B.4 [70]富勒烯样品检测结果

溶剂残留	含量 (%)		平均含量 (%)
	平行测定 1	平行测定 2	
甲苯	/	/	/
对二甲苯	/	/	/
间二甲苯	/	/	/
邻二甲苯	0.239	0.276	0.257

附录 C  
(规范性)  
峰面积计算

C.1 峰起点和峰终点确定

根据曲线斜率检测峰，确定峰的起点与终点。如图 C.1 所示，当曲线斜率的绝对值  $\theta$  超过斜率阈值时，即峰起点  $P_0$ ；负曲线斜率的绝对值  $\theta$  小于斜率阈值时，即峰终点  $P_e$ 。斜率阈值可根据不同型号仪器的默认设定进行积分处理。

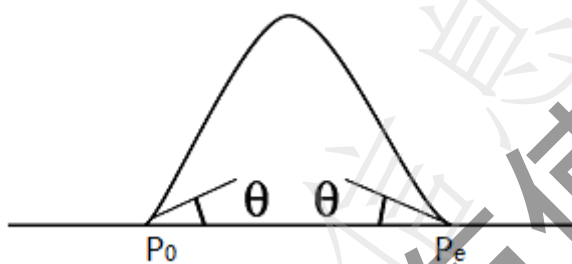


图 C.1 峰起点和终点选择

C.2 峰面积计算

参照 GB/T 4946，峰面积 (A) 是峰与峰底之间的面积。

附录 D

(资料性)

主要起草单位和主要起草人

主要起草单位:中国科学院化学研究所、北京市理化分析测试中心、北京福纳康生物技术有限公司、赤峰福纳康生物技术有限公司、福纳康(吉林)生物技术有限公司、中国计量科学研究院、深圳市通产丽星股份有限公司、深圳市八六三新材料技术有限责任公司、深圳市计量质检院、北京理化测试技术公司、中关村国际医药检验认证科技有限公司。

主要起草人:王春儒、张梅、李杰、李娇、马博凯、任玲玲、甄明明、赵一楠、李慧、刘景鹏、陈寿、罗山、曾平、陈欢、魏晓晓、胡光辉、赵婷、罗伟、李硕、卜天佳、王欣欣、游辉、陈士恒、李政韬。

国家标准公告使用