

수소 운반 가스를 이용한 계면활성제 내 에틸렌 옥사이드 및 1,4-디옥산의 보다 지속 가능한 분석

Agilent HydroInert 소스가 장착된 Agilent 5977B GC/MSD 사용

저자

Britney Prestridge
Indorama Ventures Oxides
LLC
Houston, TX, USA

개요

에틸렌 옥사이드(EO)와 1,4-디옥산은 계면활성제 생산 과정에서 잔류물로 발견되는 중요한 산업용 화학물질입니다. 엄격한 규제 요건으로 인해 낮은 농도에서 이러한 화합물을 검출하기 위해서는 정밀한 분석법이 필수적입니다. 본 연구에서는 헤드스페이스(HS) 샘플러와 수소 운반 가스를 사용하는 Agilent HydroInert 소스를 이용한 가스 크로마토그래피/질량 분석법(GC/MS)을 소개합니다. 이 접근 방식은 높은 감도와 선형성을 유지하는 동시에 전 세계적인 헬륨 부족 문제를 해결합니다. 이 분석법은 규제에서 요구하는 수준으로 EO 및 1,4-디옥산을 효과적으로 정량화하여 계면활성제 제조 시 규정 준수를 보장합니다. 검증 결과에 따르면 수소 운반 가스는 허용 가능한 선형성, 정밀도, 정확도 및 정량 한계 측면에서 헬륨과 비슷한 성능을 제공하는 것으로 나타났습니다.

소개

EO 및 1,4-디옥산은 계면활성제 생산 시 자주 발견되는 주요 산업용 화학물질입니다. 알콕실화 공정 동안 EO 및 1,4-디옥산과 같은 잔류 원료나 부산물이 최종 계면활성제 제품에 남아 있을 수 있습니다(그림 1). 제조업체들이 이러한 부산물을 줄이는 데 상당한 진전을 이루었지만, EO와 1,4-디옥산에 대한 규제 감시가 강화됨에 따라 낮은 농도에서 이러한 화학물을 검출하기 위한 정밀한 분석법의 필요성이 강하게 대두되고 있습니다.¹⁻⁴ 따라서 소비자 제품에서 0.1ppm과 같은 낮은 수준으로 이러한 화학물을 정확하게 정량할 수 있는 방법을 시급히 개발해야 하는 상황에 있습니다.

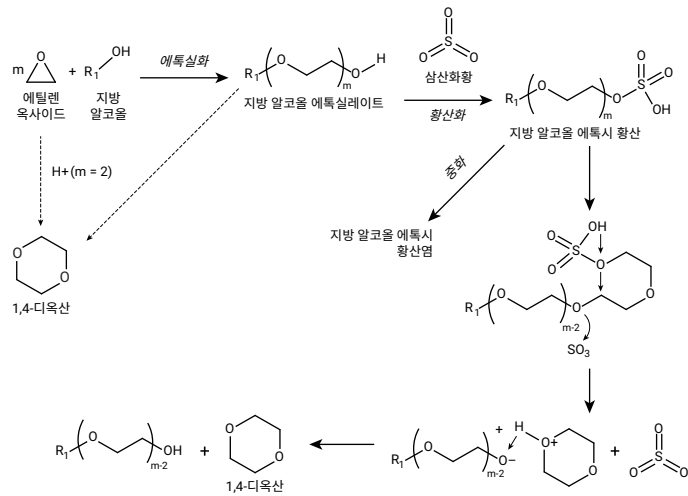


그림 1. 지방 알코올 에톡실레이트와 황산염 합성 중 1,4-디옥산 형성 및 잔류 에틸렌 옥사이드 생성 경로.⁵

본 연구에서는 헤드스페이스(HS) 샘플러와 수소 운반 가스용 Hydrolnert 소스를 적용한 GC/MS를 사용하여 EO와 1,4-디옥산을 검출하는 방법을 알아봅니다. 헬륨 대신 수소를 사용하면 전 세계적인 헬륨 부족 문제를 해결할 수 있을 뿐만 아니라 분석 과정의 무결성을 유지하면서도 뛰어난 감도와 선형성을 보장할 수 있습니다. Hydrolnert 소스는 질량 분석에서 수소와 관련된 화학 반응을 추가적으로 제거하여 지속 가능하고 신뢰할 수 있는 솔루션을 제공합니다. 이 연구에서 개발한 분석법은 현재 규정에서 요구하는 낮은 농도로 EO와 1,4-디옥산을 모두 성공적으로 정량하여 계면활성제 제조 시 규정 준수를 위한 정확하고 신뢰할 수 있는 접근 방식을 제공합니다.

실험

본 연구에서는 헬륨 운반 가스를 사용하는 Agilent 7890 GC와 수소 운반 가스를 사용하는 Agilent 8890 GC를 이용했습니다. 두 GC 시스템 모두 헤드스페이스 샘플링을 위해 Agilent 5977B GC/MSD와 PAL3 자동 시료 주입기를 함께 구성했습니다. 수소 운반 가스를 사용한 분석을 위해 GC/MSD에 Hydrolnert 소스를 장착했습니다. Hydrolnert 소스는 수소 운반 가스 사용시에도 NIST와 같은 헬륨 기반 라이브러리의 스펙트럼과 매우 잘 일치하는 스펙트럼을 생성합니다. 이를 통해 스펙트럼 충실도가 보장되어 헬륨 분석법에서 사용되는 동일한 정량 및 정성 이온을 수소를 사용하는 SIM 및 MRM 모드에 적용할 수 있습니다. 분석법 파라미터는 표 1에 나와 있습니다.

표 1. GC 및 MS 분석법 파라미터.

	헬륨 운반 가스	수소 운반 가스
헤드스페이스 파라미터	80°C에서 15분	80°C에서 15분
GC 분할	10:1	10:1
GC 컬럼	Agilent J&W DB-624, 60m × 0.25mm × 1.40μm (부품 번호 122-1364)	Agilent J&W DB-624, 60m × 0.25mm × 1.40μm (부품 번호 122-1364)
GC 속도	29cm/s	46cm/s
GC 오븐 램프	50°C에서 2분 유지, 14.5°C/min로 240°C까지 승온	40°C에서 4분 유지, 25°C/min로 240°C까지 승온
MS 이송 라인	280°C	280°C
MS 이온화원 온도	300°C	300°C
MS 대상 그룹 이온 1	m/z 29, 43	m/z 29, 43
MS 대상 그룹 이온 2	m/z 57, 64, 88, 96	m/z 57, 64, 88, 96

정량화에는 내부 표준물질(ISTD)을 사용했습니다. 이러한 표준물질은 희석이나 시료 취급 시 오류를 보정하며 분석 세트 내의 시료 간 표준물질과 시료 매트릭스 간의 차이를 교정합니다.

계면활성제 시료는 시료 2g과 1ppm 1,4-디옥산-d8 ISTD 2g을 헤드스페이스 바이알에 첨가하여 준비했습니다.

검량 표준물질은 표 2에 나타난 조건에 따라 준비했습니다. 적절한 양의 물과 1ppm 1,4-디옥산-d8 ISTD 2g을 헤드스페이스 바이알에 첨가했습니다. 완료되면 표준물질 1을 준비하고 표준물질 1의 일부를 이미 물과 ISTD가 들어 있는 각 헤드스페이스 바이알에 첨가했습니다. 이 순서대로 준비하면 EO 손실이 발생하지 않습니다.

표준물질 1은 20mL scintillation 바이알에 Milli-Q 물 7.4g을 첨가한 다음 EO와 1,4-디옥산을 함유한 50ppm 표준물질 1.2g(PEG 용액으로 주문)을 옮겨 담아 준비했습니다. 그런 다음 표준물질의 뚜껑을 재빨리 덮고 잘 흔든 후 7ppm 스톱이라고 표시했습니다.

표 2. 검량 표준물질 제조.

표준물질	농도(ppm)	물(g)	표준물질 1(g)
2	0.016	1.999	0.004
3	0.03	1.99	0.01
4	0.06	1.98	0.017
5	0.5	1.85	0.15
6	1.5	1.6	0.4
7	2.5	1.3	0.7
8	4.0	0.9	1.1
9	5.0	0.5	1.5

결과 및 토의

수소 운반 가스를 사용하여 계면활성제에서 에틸렌 옥사이드와 1,4-디옥산을 분석하는 분석법을 개발했습니다. 이 분석법을 헬륨 운반 가스를 사용한 분석법의 성능과 비교 평가했습니다. 표 3에 나타난 분석법 검증 기준을 사용하여 두 분석법을 비교했습니다.

표 3. 분석법 검증을 위한 기준.

통계	분석법 검증 요구 사항
1. 기울기	선형적($p < 0.05$)
2. 절편	유의하지 않음($p > 0.05$)
3. Pearson 상관관계	$R^2 > 0.99$
4. 잔류물 정규성	정규 분포($p > 0.05$)
5. 등분산성	등분산성($p > 0.05$)
6. 이상치	이상치가 감지되지 않음($p > 0.05$)
7. 최소 정량 한계(LOQ)	$S/N > 10$
9. LOQ에서 정밀도	$RSD < 11\%$
9. LOQ에서 정확도	80-110% 회수율
10. 세 가지 스파이크 레벨에서 정밀도	$RSD < 11\%$
11. 세 가지 스파이크 레벨에서 정확도	80-110% 회수율

선형성에 대한 분석법 검증 요구 사항은 표 3의 1-6행에 나열되어 있습니다. 그림 2-4는 헬륨과 수소 운반 가스 모두에 대해 허용 가능한 성능을 보여줍니다. 두 화합물 모두에 대해 두 가지 운반 가스를 사용할 때 $R^2 > 0.99$ 의 강력한 선형 상관관계가 관찰되었습니다. 또한 모든 검량선에서 정규 분포와 등분산성을 보여주는 데이터를 얻을 수 있었습니다.

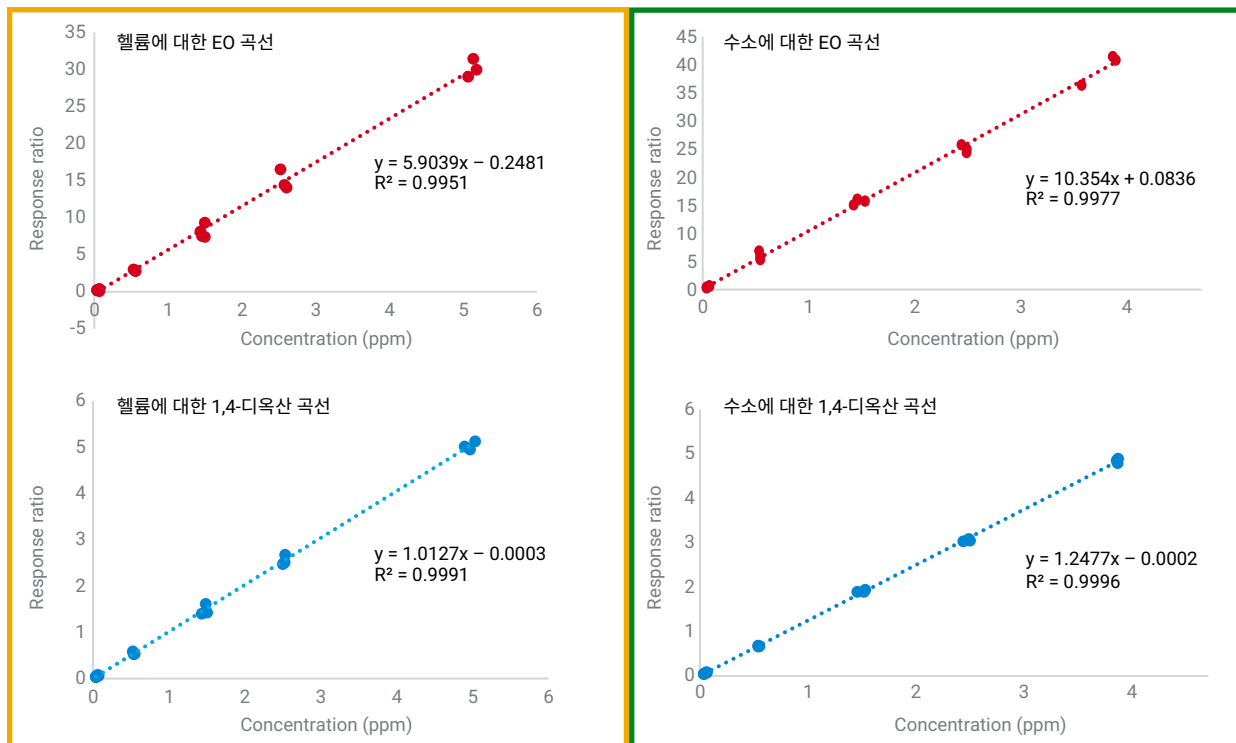


그림 2. 헬륨과 수소 운반 가스를 사용하여 에틸렌 옥사이드와 1,4-디옥산의 검량 선형성.

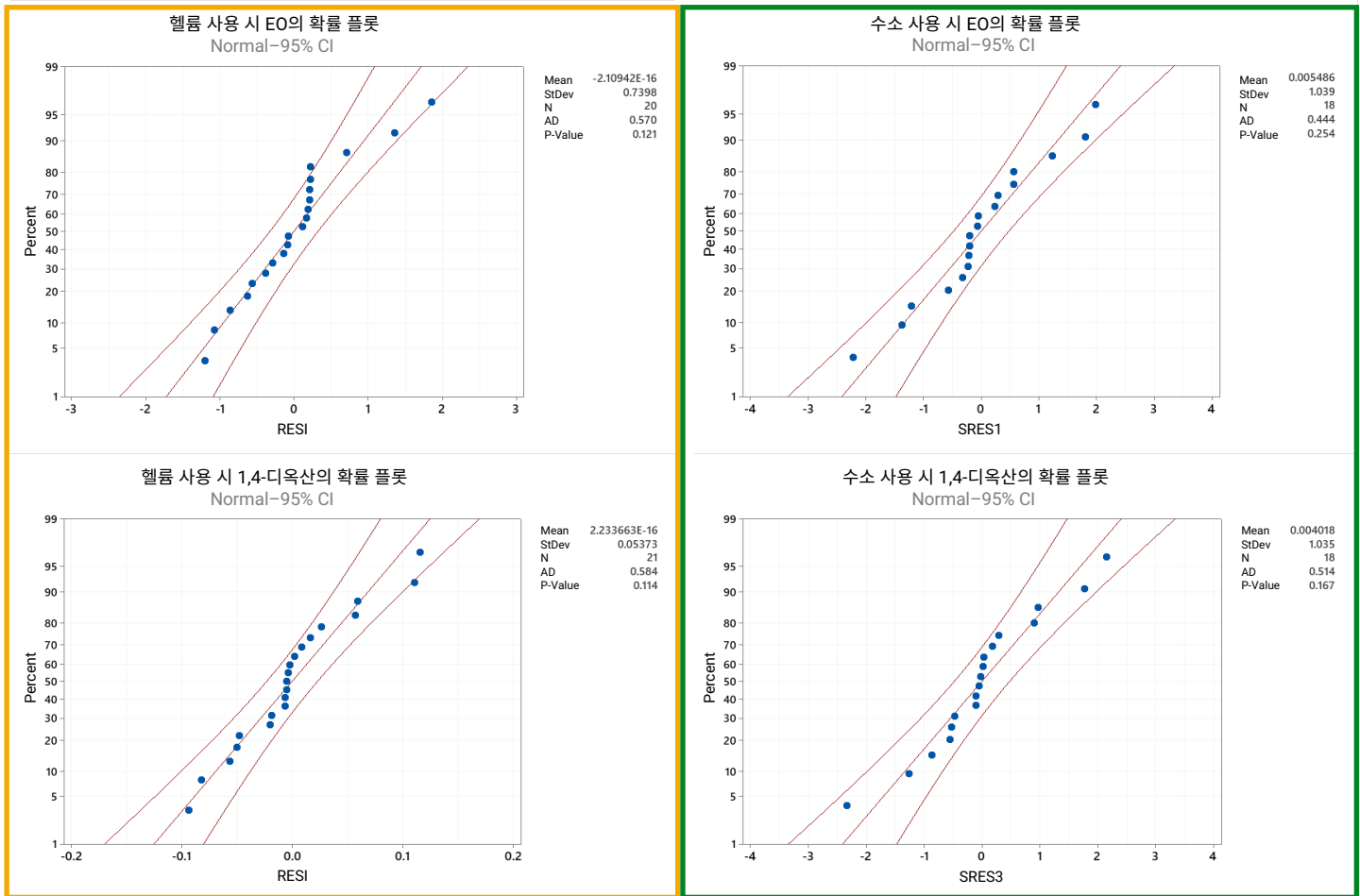


그림 3. 헬륨과 수소 운반 가스를 사용하여 에틸렌 옥사이드와 1,4-디옥산에 대해 얻은 정규 분포를 보여주는 잔차 데이터의 확률 플롯.

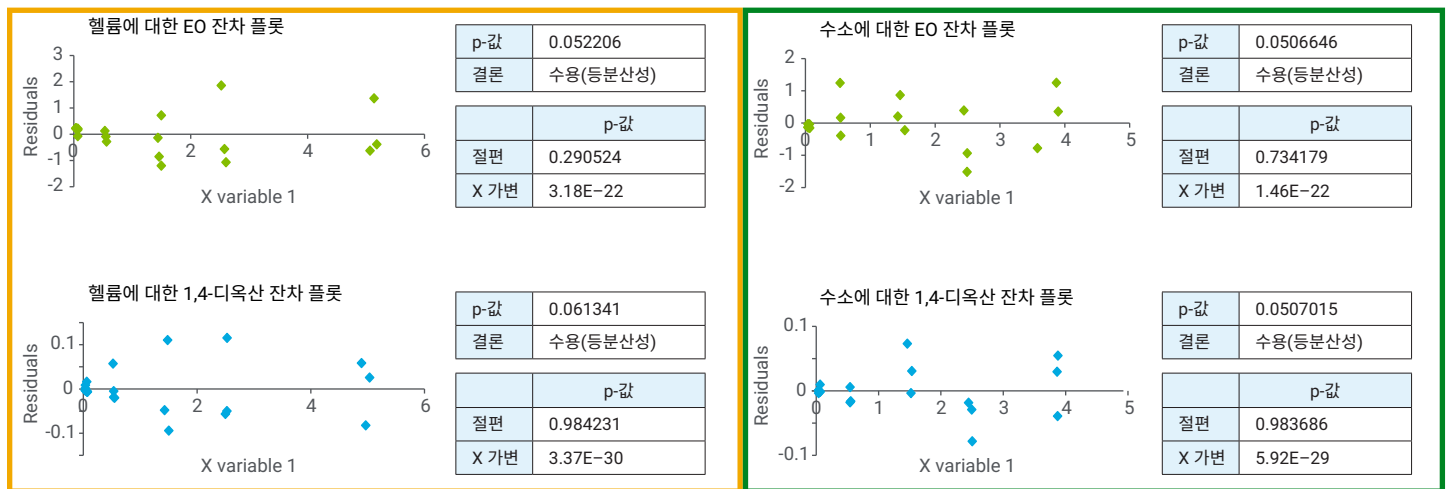


그림 4. 잔차 분산이 검량선 전체에서 동일함을 보여주는 등분산성 및 기울기 절편 결과.

최소 정량 한계(LOQ)에 대한 분석법 검증 요구 사항은 표 3의 7-9행에 나열되어 있습니다. 그림 5는 두 가지 운반 가스 모두에서 LOQ 수준에서 정밀도와 정확도가 허용 가능한 수준임을 보여줍니다. 두 분석법 모두에서 EO와 1,4-디옥산에 대한 LOQ는 30-40ppb 범위로 측정되었습니다. LOQ 수준에서 회수율이 90%-109%, 상대 표준 편차가 3%-8.3%로 좋은 정확도와 정밀도가 입증되었습니다.

그림 6에서 볼 수 있듯이, 분석법의 정밀도와 정확도는 세 가지 스파이킹 수준에서 추가적으로 입증됩니다. 헬륨과 수소 운반 가스는 모두 표 3의 10행과 11행에 표시된 기준에 따라 허용 가능한 성능을 제공합니다. 상대 표준 편차의 범위는 0.7-10.2%이고, 회수율은 87-110%입니다.

명시된 분석법 검증 기준에 따라 분석법 성능을 비교해보면, 헬륨과 수소 모두 계면활성제 내 EO와 1,4-디옥산을 측정하는 데 허용 가능한 성능을 제공합니다. 두 분석법 모두 선형성, 정밀도 및 정확도가 입증되었으며, EO와 1,4-디옥산에 대해 30-40ppb의 LOQ를 얻을 수 있는 것으로 확인되었습니다.

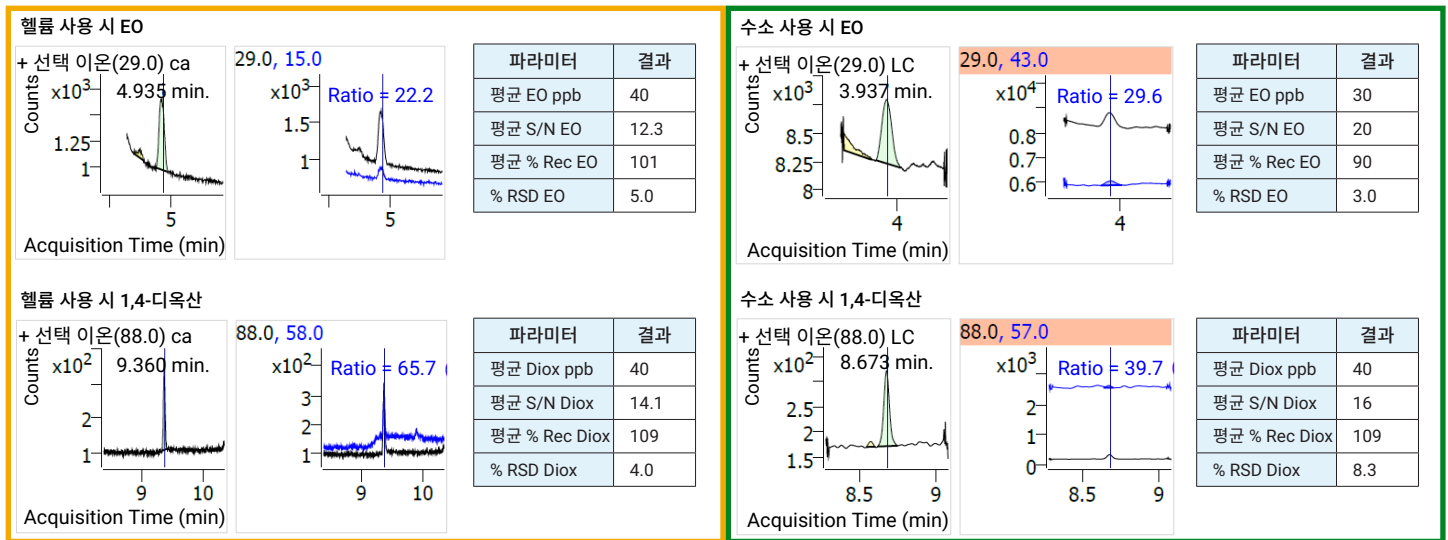


그림 5. 헬륨과 수소 운반 가스를 사용하여 에틸렌 옥사이드와 1,4-디옥산에 대해 얻은 정량 한계.

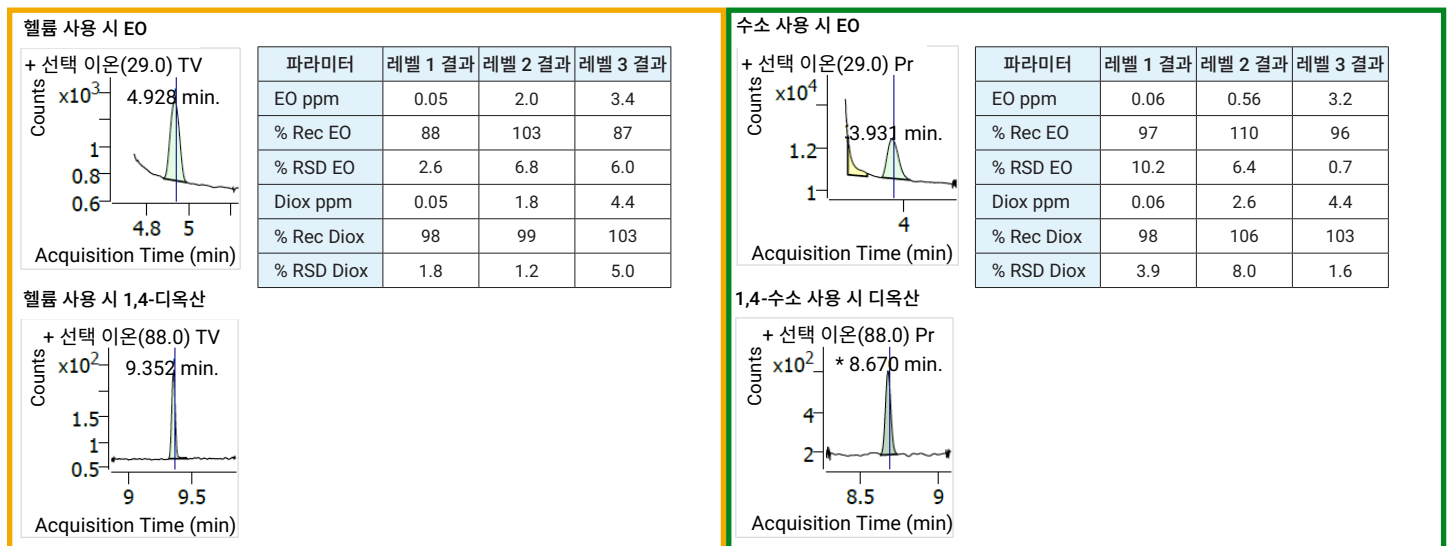


그림 6. 헬륨과 수소 운반 가스를 사용하여 에틸렌 옥사이드와 1,4-디옥산에 대한 스파이크 시료에 대해 측정된 정밀도와 정확도.

결론

본 연구는 수소 운반 가스를 사용하여 계면활성제 내 에틸렌 옥사이드와 1,4-디옥산을 안정적으로 측정하는 최초의 분석법을 제시합니다. Agilent HydroInert 소스를 설치하여 질량 분석 검출을 수소 사용에 맞게 최적화시켰습니다. HydroInert 소스는 수소 운반 가스 응용 분야에서 흔히 발생하는 감도 손실과 스펙트럼 이상을 방지하는 데 도움을 주어 이 분석에 적합한 선형성, 정밀도, 정확도 및 LOQ를 제공합니다.

참고 자료

1. IARC. *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans*. International Agency for Research on Cancer: Lyon, France, **2012**, Vol. 100F, 1–437.
2. 미국 Department of Health and Human Services (DHHS). *14th Report on Carcinogens*. National Toxicology Program: Research Triangle Park, NC, **2016**.
3. European Chemicals Agency (ECHA). *Guidance on the Application of the CLP Criteria*. European Chemicals Agency: Helsinki, Finland, **2017**, 34–56.
4. Liptak, B. G. *Handbook of Analytical Instrumentation*. CRC Press: Boca Raton, FL, **2017**, 1003–1005.
5. Precise Measurement of 1,4-Dioxane Concentration in Cleaning Products: A Review of the Current State-of-the-Art. *J. Surfact. Deterg.* **2022**, 25, 729–741.

www.agilent.com

DE-008324

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

본 문서에 포함된 모든 정보는 명시적이든 묵시적이든 어떠한 보증도 포함 없이 “있는 그대로” 제공되며, 저자 또는 Indorama는 해당 정보의 사용 또는 의존으로 인해 발생하는 어떠한 종류의 손해에 대해서도 책임을 지지 않습니다. 본 발행물에 포함된 어떠한 내용도 어떠한 기관의 지적 재산권에 대한 허가로 해석되어서는 안 되며, 특허를 침해하는 어떠한 조치를 취하라는 제언, 권고 또는 권한으로 해석되어서도 안 됩니다. 본 문서에서 “Indorama”라는 용어는 편의상 사용되었으며, Indorama Ventures Oxides LLC와 그 직간접 계열사, 그리고 그 직원, 임원 및 이사를 지칭합니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2025
2025년 7월 15일, 한국에서 인쇄
5994-8335KO

한국에질런트테크놀로지스㈜
대한민국 서울특별시 서초구 강남대로 369,
DF타워 9층, 06621
전화: 82-80-004-5090(고객지원센터)
팩스: 82-2-3452-2451
이메일: korea-inquiry_lsca@agilent.com