

使用氢气载气对表面活性剂中的环氧乙烷和 1,4-二氧六环实现更具可持续性的分析

使用配备 Agilent HydroNert 离子源的 Agilent 5977B GC/MSD

作者

Britney Prestridge
Indorama Ventures Oxides
LLC
美国得克萨斯州休斯顿

摘要

环氧乙烷 (EO) 和 1,4-二氧六环是重要的工业化学品，也是表面活性剂生产过程中的常见残留物。针对这两种化合物实施了严格的监管要求，因此必须采用高精度的分析方法实现低浓度水平的准确检测。本研究介绍了一种使用顶空 (HS) 进样器和 Agilent HydroNert 离子源，以氢气作为载气的气相色谱/质谱 (GC/MS) 分析方法。该方法有效解决了全球氦气短缺问题，同时仍保持高灵敏度和出色线性。它能够在法规要求的低浓度下高效、准确地定量分析 EO 和 1,4-二氧六环，确保表面活性剂生产过程符合法规要求。验证结果表明，使用氢气载气时的分析性能与氦气载气相当，线性、精度、准确度和定量限均符合可接受标准。

前言

环氧乙烷和 1,4-二氧六环是重要的工业化学品，常用于表面活性剂生产。在烷基化反应过程中，残留的原料或副产物（如 EO 和 1,4-二氧六环）可能会进入最终的表面活性剂产品（图 1）。尽管制造商在减少这些副产物方面已取得了重大技术进展，但针对环氧乙烷和 1,4-二氧六环的监管要求越来越严格，必须建立高精度的分析方法来实现这些化合物的低浓度检测^[1-4]。为此，迫切需要开发相应的检测方法，以便能准确定量消费品中低至 0.1 ppm 的这些化合物。

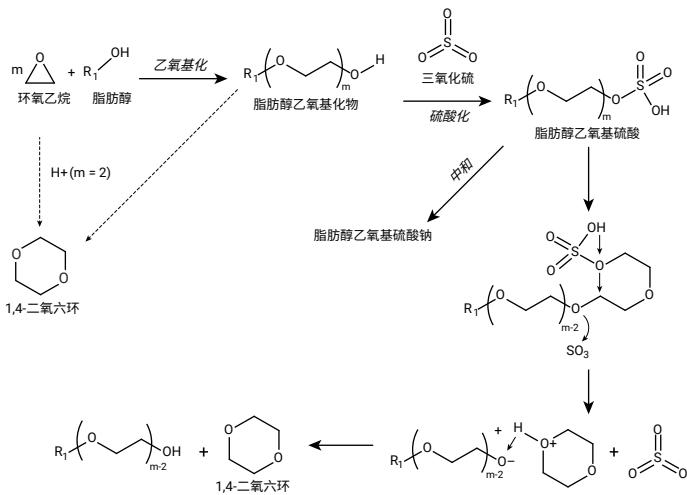


图 1. 脂肪醇乙氧基化物及其硫酸盐合成过程中 1,4-二氧六环的形成途径以及环氧乙烷残留^[5]

本研究使用配备 HS 进样器和 Hydronert 离子源的 GC/MS，以氢气为载气建立了一种 EO 和 1,4-二氧六环检测方法。使用氢气代替氦气不仅解决了全球氦气短缺问题，而且还确保了出色的灵敏度和线性，以及分析过程的可靠性。Hydronert 离子源可进一步消除质谱分析中与氢气相关的化学反应，提供了一种可持续且可靠的解决方案。本研究开发的方法在当前法规要求的低浓度下成功实现了 EO 和 1,4-二氧六环的准确定量分析，为确保表面活性剂生产过程合规提供了准确、可靠的方法。

实验部分

本实验采用 Agilent 7890 GC（氦气载气）和 Agilent 8890 GC（氢气载气）进行。两套 GC 系统均配置 Agilent 5977B GC/MSD 和 PAL3 自动进样器，用于顶空进样。对于使用氢气载气的分析，GC/MSD 配备了 Hydronert 离子源。该离子源在氢气环境下生成的谱图与基于氦气的谱库（如 NIST）中的谱图非常接近。这确保了谱图保真度，使得在氢气环境中采用 SIM 和 MRM 模式分析时，可沿用氦气方法中的定量离子与定性离子。方法参数见表 1。

表 1. GC 和 MS 方法参数

	氦气载气	氢气载气
顶空参数	80 °C (保持 15 min)	80 °C (保持 15 min)
GC 分流	10:1	10:1
气相色谱柱	Agilent J&W DB-624, 60 m × 0.25 mm × 1.40 μm (部件号 122-1364)	Agilent J&W DB-624, 60 m × 0.25 mm × 1.40 μm (部件号 122-1364)
GC 线性流速	29 cm/s	46 cm/s
GC 柱温箱升温程序	50 °C 保持 2 min， 以 14.5 °C/min 升至 240 °C	40 °C 保持 4 min， 以 25 °C/min 升至 240 °C
MS 传输线	280 °C	280 °C
质谱离子源温度	300 °C	300 °C
MS 目标基团离子 1	m/z 29, 43	m/z 29, 43
MS 目标基团离子 2	m/z 57, 64, 88, 96	m/z 57, 64, 88, 96

使用内标 (ISTD) 进行定量。这些标准品可校正稀释或样品处理误差，以及同一分析批次内标准品与各样品之间的基质差异。

表面活性剂样品的前处理方法为：将 2 g 样品和 2 g 1 ppm 1,4-二氧六环-d8 ISTD 加入顶空样品瓶中。

校准标样参照表 2 进行配制。将适量的水和 2 g 1 ppm 1,4-二氧六环-d8 ISTD 添加到顶空样品瓶中。随后配制标样 1，然后取相应量的标样 1 加入已经含有水和 ISTD 的各顶空样品瓶中。按此顺序操作可确保不会损失 EO。

标样 1 的配制方法如下：向 20 mL 闪烁瓶中加入 7.4 g Milli-Q 水，然后加入 1.2 g 含有 EO 和 1,4-二氧六环的 50 ppm 标准品（溶液形式，溶剂为 PEG）。然后立即盖上瓶盖，摇匀，并标记为 7 ppm 储备液。

表 2. 校准标样配制

标样	浓度 (ppm)	水 (g)	标样 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

结果与讨论

我们开发了一种使用氢气载气分析表面活性剂中环氧乙烷和 1,4-二氧六环的方法。以氦气载气方法的性能作为基准对该方法进行了评估。使用表 3 所示的方法验证标准对两种方法进行了比较。

表 3. 方法验证的标准

统计量	方法验证要求
1. 斜率	线性 ($p < 0.05$)
2. 截距	不显著 ($p > 0.05$)
3. Pearson 相关系数	$R^2 > 0.99$
4. 残差正态性	正态分布 ($p > 0.05$)
5. 同方差性	同方差 ($p > 0.05$)
6. 异常值	未检测到异常值 ($p > 0.05$)
7. 定量下限 (LOQ)	$S/N > 10$
9. LOQ 水平的精密度	$RSD < 11\%$
9. LOQ 水平的准确度	回收率 80%–110%
10. 三种加标浓度下的精密度	$RSD < 11\%$
11. 三种加标浓度下的准确度	回收率 80%–110%

表 3 中第 1 至 6 行列出了与线性相关的方法验证要求。图 2 至 图 4 表明，氦气和氢气载气均符合性能要求。使用两种载气对两种目标化合物进行分析时，均获得了出色的线性相关性， $R^2 > 0.99$ 。所有校准曲线数据均呈现正态分布和同方差性。

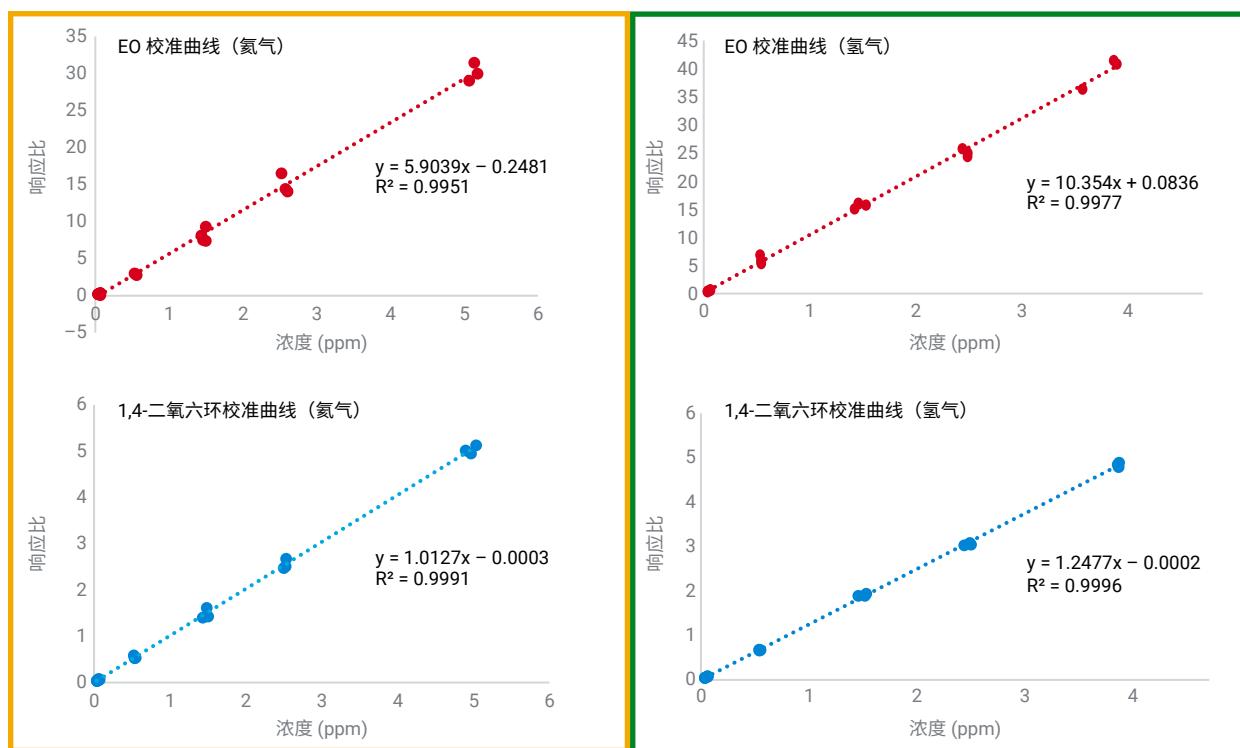


图 2. 使用氦气和氢气载气分析环氧乙烷和 1,4-二氧六环的校准曲线线性

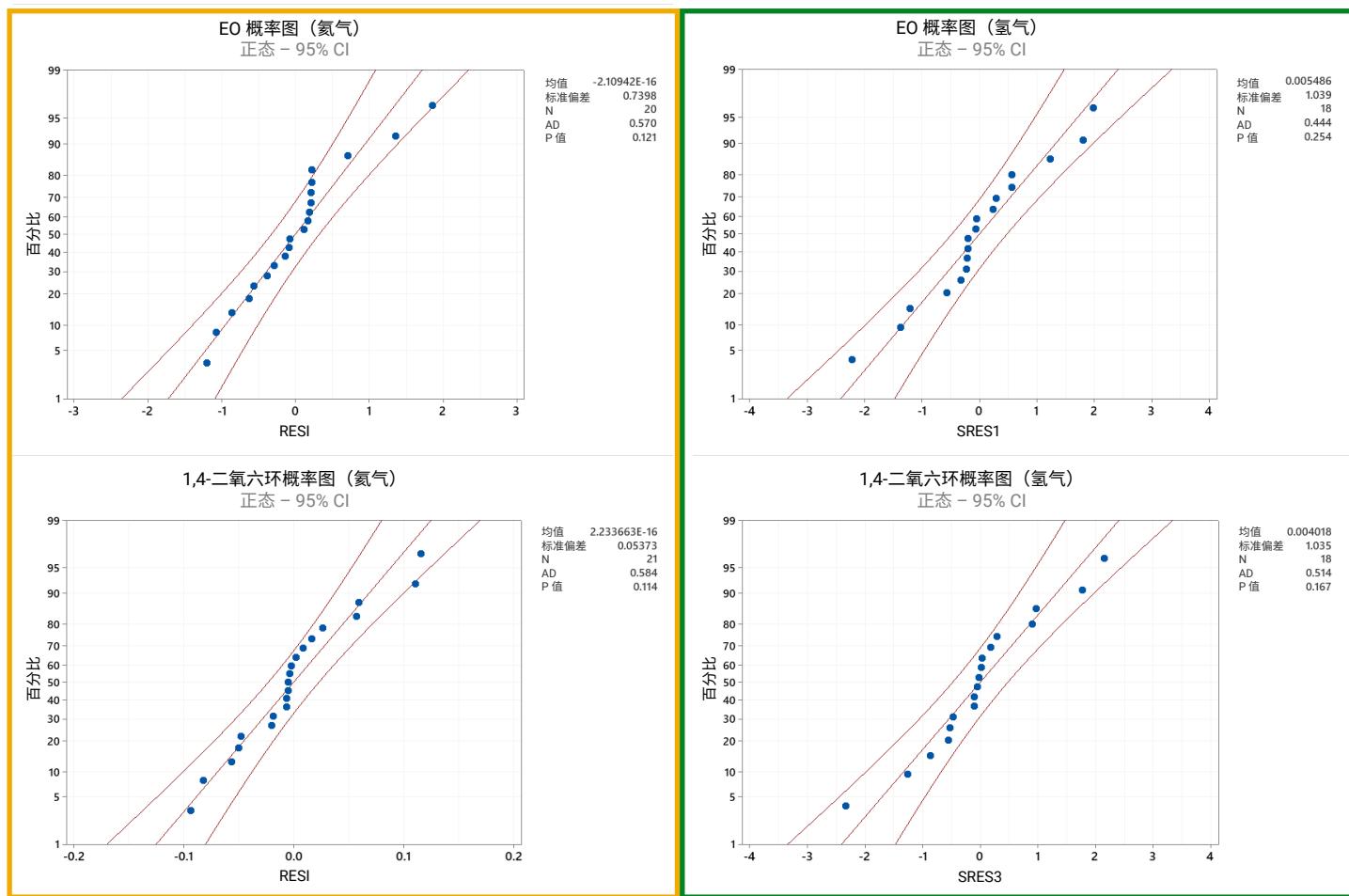


图 3. 残差数据概率图，使用氦气和氢气载气时，环氧乙烷和 1,4-二氧六环的数据均呈正态分布

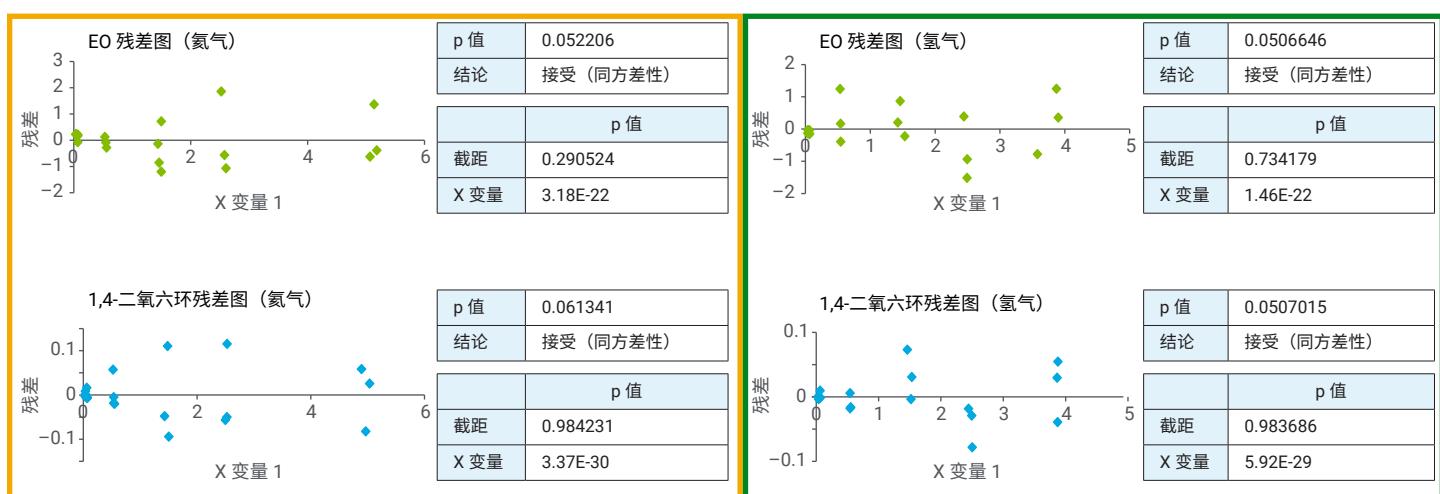


图 4. 同方差性和斜率截距结果，表明校准曲线间残差方差相等

表 3 中第 7 至 9 行列出了与定量下限 (LOQ) 相关的方法验证要求。图 5 表明，两种载气方法在 LOQ 水平的精密度和准确度均符合方法性能要求。两种方法测得的 EO 和 1,4-二氧六环 LOQs 均在 30 至 40 ppb 之间。在 LOQ 水平表现出良好的准确度和精密度，回收率范围为 90%–109%，相对标准偏差为 3%–8.3%。

如图 6 所示，在三种加标浓度下进一步证明了方法的精密度和准确度。根据表 3 第 10 行和第 11 行所示的标准，使用氦气和氢气载气时均获得了可接受的性能。相对标准偏差为 0.7%–10.2%，回收率 87%–110%。

根据所述的方法验证标准比较方法性能，使用氦气和氢气载气测定表面活性剂中的 EO 和 1,4-二氧六环均获得了可接受的性能。两种方法均提供了出色的线性、精密度和准确度，EO 和 1,4-二氧六环的 LOQ 可达到 30–40 ppb。

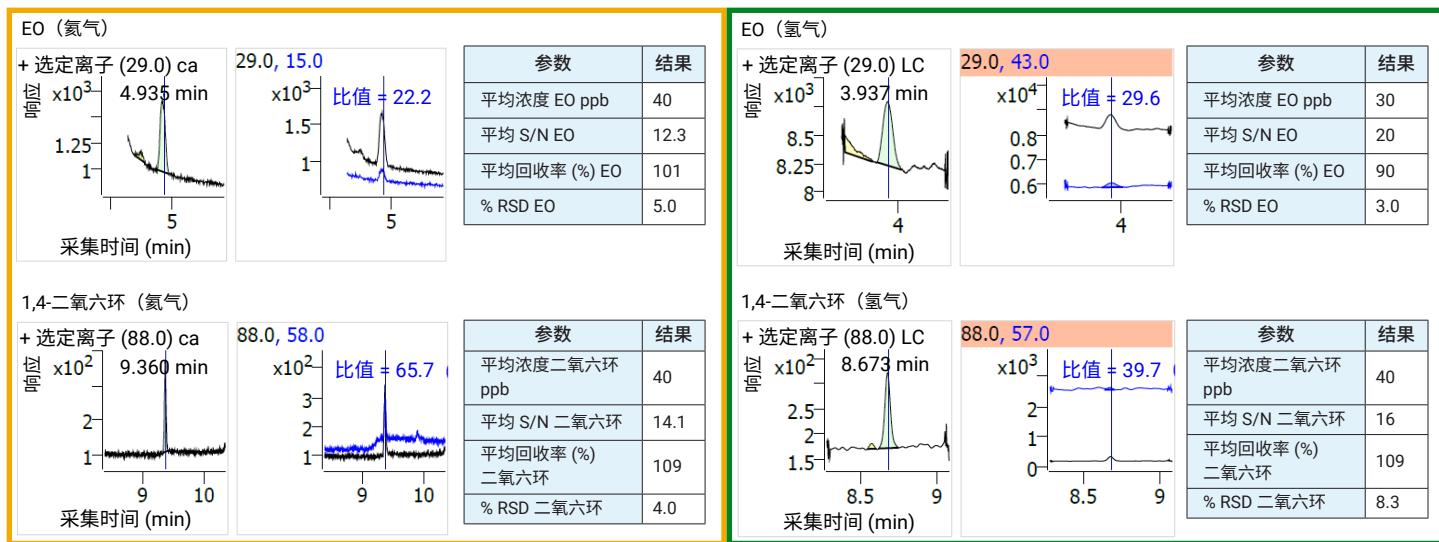


图 5. 使用氦气和氢气载气检测定量限水平下的环氧乙烷和 1,4-二氧六环

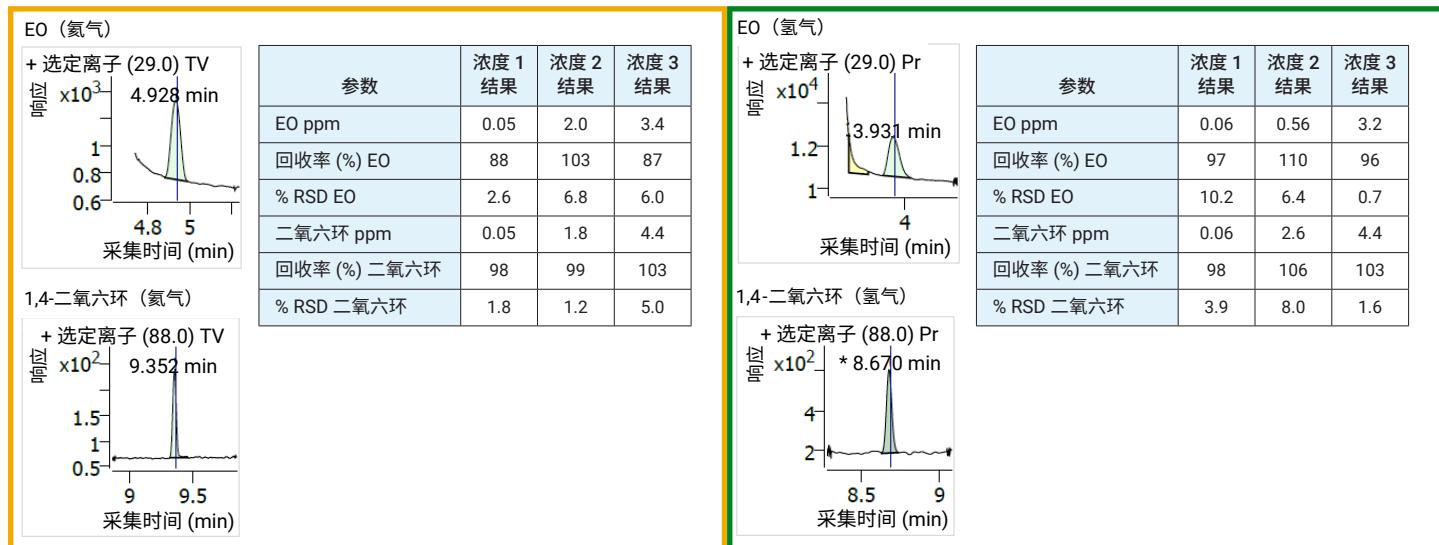


图 6. 使用氦气和氢气载气对环氧乙烷和 1,4-二氧六环加标样品进行分析获得的精密度和准确度

结论

本研究开创性地建立了一种使用氢气载气可靠测定表面活性剂中环氧乙烷与 1,4-二氧六环的分析方法。通过使用 Agilent HydroNert 离子源，优化了氢气环境下的质谱检测。HydroNert 离子源有助于避免使用氢气载气时常见的灵敏度下降和谱图异常问题，确保分析方法获得可接受的线性、精度、准确度和 LOQs。

参考文献

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. U.S. 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

查找当地的安捷伦客户中心：

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线：

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们：

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价：

www.agilent.com/chem/erfq-cn

www.agilent.com

DE-008324

本文中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

本文所含的所有信息均按“原样”提供，不附带任何明示或暗示的保证。在任何情况下，作者及 Indorama 均不对因使用或依赖此类信息而造成的任何性质的损害承担责任。本出版物中的内容均不得视为对任何实体拥有的知识产权的许可，亦不构成对采取任何可能侵犯专利权行为的建议、推荐或授权。“Indorama”一词在此仅为表述方便而使用，具体指的是 Indorama Ventures Oxides LLC 及其直接和间接关联公司，以及这些公司的员工、管理人员和董事。

© 安捷伦科技（中国）有限公司, 2025

2025 年 7 月 15 日, 中国出版

5994-8335ZHCN