

水素キャリアガスを用いた界面活性剤中のエチレンオキシドおよび 1,4-ジオキサン の持続可能性の高い分析

Agilent 5977B GC/MSD と
Agilent HydroInert イオン源の利用

著者

Britney Prestridge
Indorama Ventures Oxides
LLC
Houston, TX, USA

概要

エチレンオキシド (EO) と 1,4-ジオキサンは、界面活性剤の製造において残留物として頻繁に検出される重要な工業化学物質です。規制要件が厳格なため、低濃度でこれらの化合物を検出するには、精密な分析メソッドが不可欠です。本研究では、ヘッドスペース (HS) サンプラと水素キャリアガスを用いた Agilent HydroInert イオン源による、ガスクロマトグラフィー / 質量分析 (GC/MS) メソッドを紹介します。このアプローチは、高い感度と直線性を維持しながら、世界的なヘリウム不足に対処する手法です。本メソッドは、規制で要求されるレベルで EO と 1,4-ジオキサンを効果的に定量し、界面活性剤の製造におけるコンプライアンスを確保します。バリデーション結果から、水素キャリアガスはヘリウムと同等の性能を示し、直線性、真度、精度、定量下限においても許容可能な結果が得られました。

はじめに

EO と 1,4-ジオキサンは主要な工業化学物質であり、界面活性剤の製造中に頻繁に検出されます。アルコキシル化プロセスにおいて、EO や 1,4-ジオキサンなどの残留原材料や副生成物が、界面活性剤の最終製品中に残留する可能性があります（図 1）。メーカーは、これらの副生成物の削減において大幅に進歩していますが、EO および 1,4-ジオキサンに対する規制監視が強化されたことは、低濃度でこれらの化合物を検出できる精密な分析メソッドが必要であることを明確に示しています^{1~4}。したがって、一般消費財において 0.1 ppm という低濃度レベルで、これらの化合物を正確に定量できるメソッドの開発が急務です。

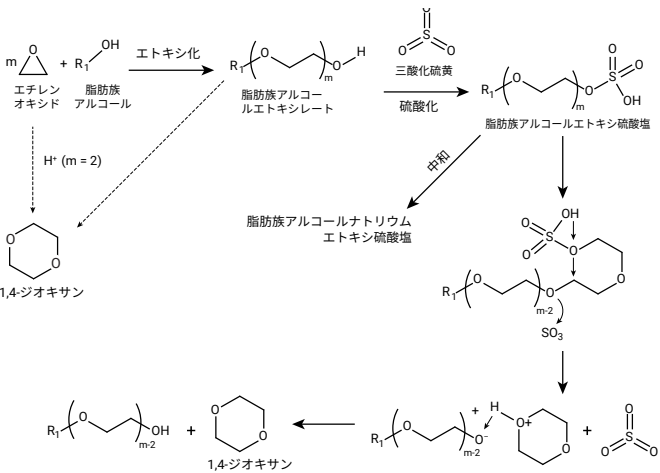


図 1. 脂肪酸アルコールエトキシレートと硫酸塩の合成時の 1,4-ジオキサン形成と残留エチレンオキシドの経路⁵

本研究では、HS サンプラと水素キャリアガス用 Hydrolnert イオン源を備えた GC/MS による、EO および 1,4-ジオキサンの検出メソッドを紹介します。ヘリウムの代わりに水素を使用することにより、世界的なヘリウム不足に対処できるだけでなく、分析プロセスの完全性を維持しながら、優れた感度と直線性も確保できます。Hydrolnert イオン源はさらに、質量分析で水素に関連して起こりがちな化学反応を排除し、持続可能で信頼性の高いソリューションを提供します。本研究で開発されたメソッドは、現行の規制で要求されている低濃度で EO と 1,4-ジオキサンの両方を正しく定量しており、界面活性剤の製造におけるコンプライアンス対応のための正確かつ信頼性の高いアプローチを提供します。

実験方法

本研究では、ヘリウムキャリアガスを用いた Agilent 7890 GC と、水素キャリアガスを用いた Agilent 8890 GC を使用しました。両 GC システムは、ヘッドスペースサンプリングのために Agilent 5977B GC/MSD と PAL3 オートサンプラで構成しました。水素キャリアガスを用いた分析では、GC/MSD に Hydrolnert イオン源を装着しました。Hydrolnert イオン源は、NIST などのヘリウムベースのライブラリと合わせて近いスペクトルを水素中で生成します。これによりスペクトル類似度が確保され、ヘリウムメソッドで使用されるのと同じ定量イオンおよび確認イオンが、水素を用いた SIM モードおよび MRM モードでも適用できるようになります。メソッドパラメータを表 1 に示します。

表 1. GC および MS のメソッドパラメータ

	ヘリウムキャリアガス	水素キャリアガス
ヘッドスペースのパラメータ	80 °Cで 15 分間	80 °Cで 15 分間
GC スプリット	10:1	10:1
GC カラム	Agilent J&W DB-624、 60 m × 0.25 mm × 1.40 μm (部品番号 122-1364)	Agilent J&W DB-624、 60 m × 0.25 mm × 1.40 μm (部品番号 122-1364)
GC 線速度	29 cm/s	46 cm/s
GC オープン昇温	50 °Cで 2 分間保持、 14.5 °C /min で 240 °Cまで昇温	40 °Cで 4 分間保持、 25 °C /min で 240 °Cまで昇温
MS トランスファーライン	280 °C	280 °C
MS イオン源温度	300 °C	300 °C
MS ターゲットグループイオン 1	m/z 29, 43	m/z 29, 43
MS ターゲットグループイオン 2	m/z 57, 64, 88, 96	m/z 57, 64, 88, 96

定量には内部標準（ISTD）を使用しました。この内部標準は、希釈やサンプル処理による誤差を考慮して、分析セット内のサンプル間で生じる標準とサンプルマトリックスの差を補正します。

界面活性剤サンプルは、2 g のサンプルと 2 g の 1 ppm 1,4-ジオキサン-d8 ISTD をヘッドスペースバイアルに添加して調製しました。

標準溶液は、表 2 に従って調製しました。適切な量の水と 2 g の 1 ppm 1,4-ジオキサン-d8 ISTD をヘッドスペースバイアルに添加しました。完了後、標準 1 を調製してから、水と ISTD がすでに含まれている各ヘッドスペースバイアルに添加しました。この順序で調製することにより、EO の損失を回避しました。

標準 1 は、20 mL シンチレータバイアルに 7.4 g の Milli-Q 水を添加してから、EO および 1,4-ジオキサンを含む 1.2 g の 50 ppm 標準（PEG 溶液として注文）を移して調製しました。その後、標準に即座にキャップをして、十分に攪拌し、7 ppm 原液としてラベルを貼付しました。

表 2. 検量線標準溶液の調製

標準	濃度 (ppm)	水 (g)	標準 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

結果と考察

水素キャリアガスを用いた、界面活性剤中のエチレンオキシドおよび 1,4-ジオキサンの分析メソッドを開発しました。本メソッドでは、ヘリウムキャリアガスを用いた際のメソッドに対する、性能の比較検証を実施しました。表 3 に示すメソッドバリデーション基準を用いて、両方のメソッドを比較しました。

表 3. メソッドバリデーションの基準

統計量	メソッドバリデーション要件
1.傾き	直線 (p < 0.05)
2.切片	有意ではない (p > 0.05)
3.ピアソン相関	R ² > 0.99
4.残留物正規性	正規分布 (p > 0.05)
5.等分散性	等分散 (p > 0.05)
6.外れ値	外れ値は検出されず (p > 0.05)
7.定量下限 (LOQ)	S/N > 10
9.LOQ での真度	< 11 % RSD
9.LOQ での精度	回収率 80 ~ 110 %
10.3 つの添加レベルでの真度	< 11 % RSD
11.3 つの添加レベルでの精度	回収率 80 ~ 110 %

直線性に関するメソッドバリデーション要件は、表 3 の 1 ~ 6 行目に記載されています。図 2 ~ 4 は、ヘリウムおよび水素キャリアガスの両方において、性能が許容できることを実証しています。両キャリアガスを用いた両化合物において、R² > 0.99 の強い直線的相関が確認されました。またデータは、全検量線において正規分布と等分散性も示しています。

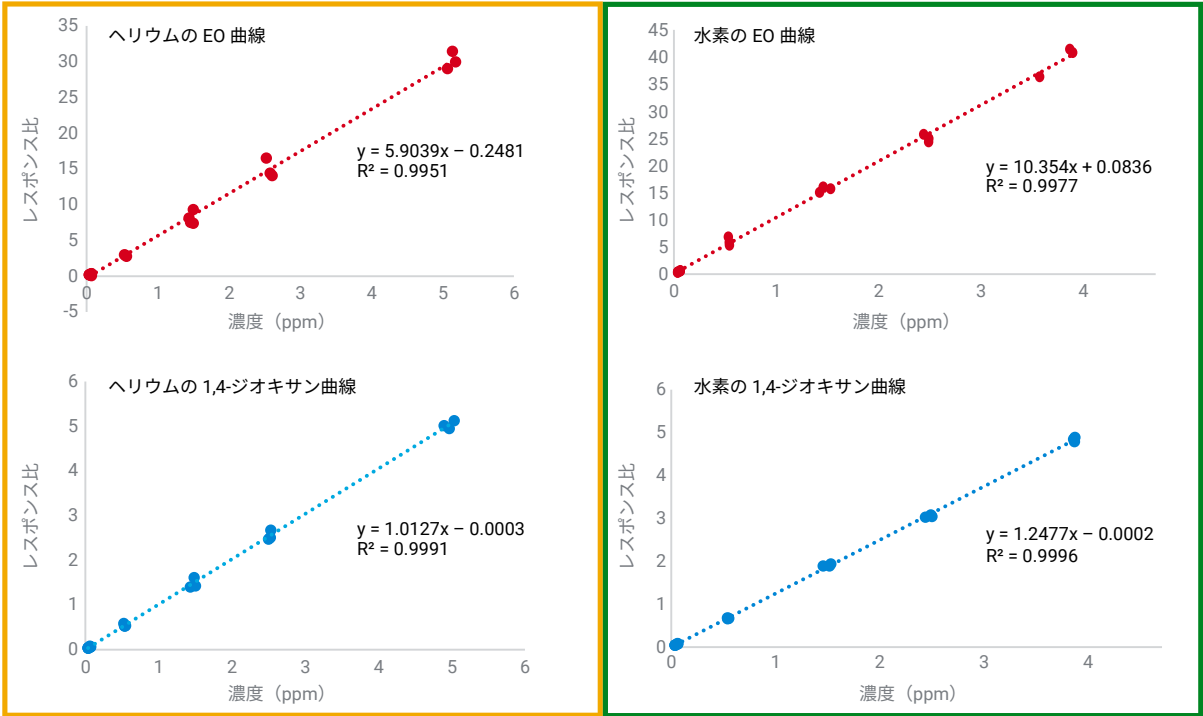


図 2. ヘリウムおよび水素キャリアガスを用いた、エチレンオキシドおよび 1,4-ジオキサンの検量線の直線性

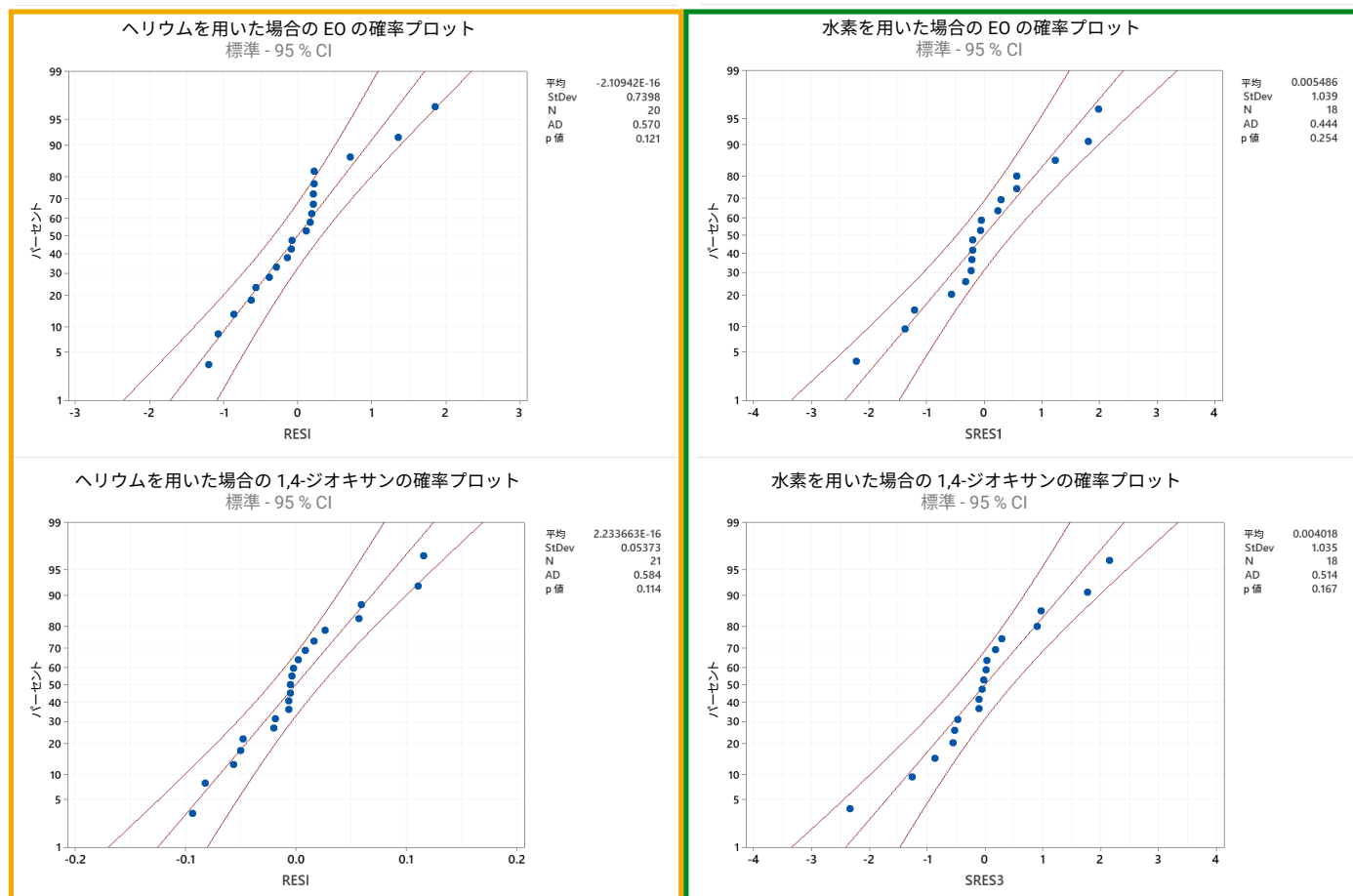


図 3. 残差データに対する確率プロット。ヘリウムおよび水素キャリアガスを用いた、エチレンオキシドと 1,4-ジオキサンで正規分布を示しています。

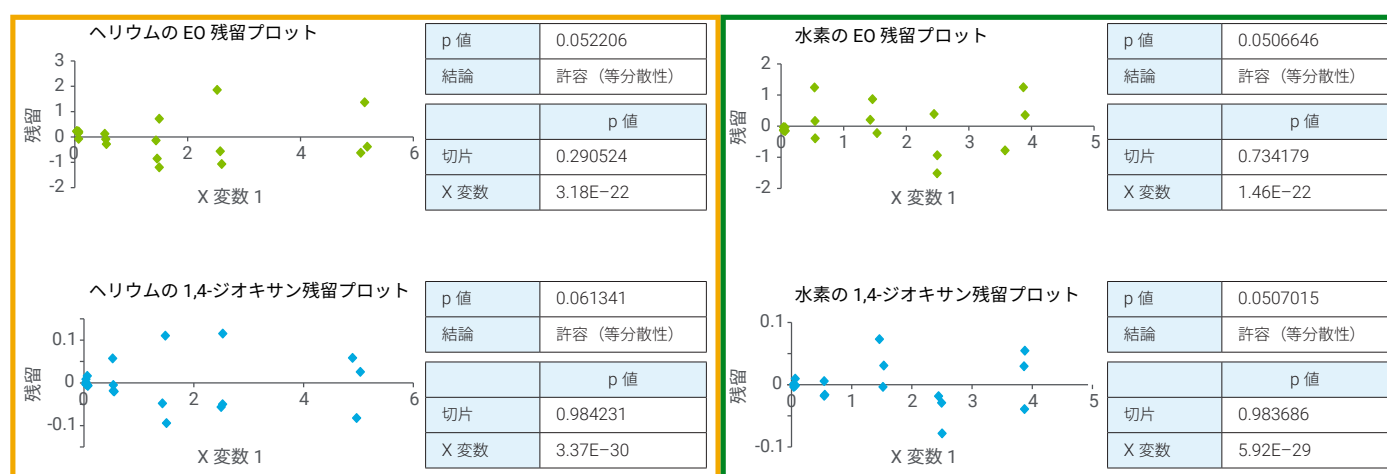


図 4. 等分散性と傾き切片の結果。残差分散が、検量線全体で等しいことを示しています。

定量下限 (LOQ) に関するメソッドバリデーション要件は、表 3 の 7 ～ 9 行目に記載されています。図 5 は、両方のキャリアガスメソッドにおける LOQ レベルでの真度と精度について、メソッド性能が許容可能であることを示しています。両方のメソッドにおいて、EO および 1,4-ジオキサン の LOQ は、30 ～ 40 ppb の範囲で測定されています。回収率は 90 ～ 109 %、相対標準偏差は 3 ～ 8.3 % の範囲であり、LOQ レベルで良好な真度と精度が確認されています。

図 6 に示すように、3 つの添加レベルにおいて、メソッドの真度と精度がさらに実証されています。ヘリウムおよび水素キャリアガスはいずれも、表 3 の 10 ～ 11 行目に記載されている基準に従って、許容可能な性能を示しました。相対標準偏差は 0.7 ～ 10.2 %、回収率は 87 ～ 110 % の範囲です。

記載されているメソッドバリデーション基準に基づいてメソッド性能を比較してみると、ヘリウムおよび水素ともに、界面活性剤中の EO および 1,4-ジオキサンの測定において、許容可能な性能を実現しています。両方のメソッドにおいて直線性、真度、精度が実証されており、さらに EO および 1,4-ジオキサンに対して、30 ～ 40 ppb の LOQ を達成していることが確認されました。

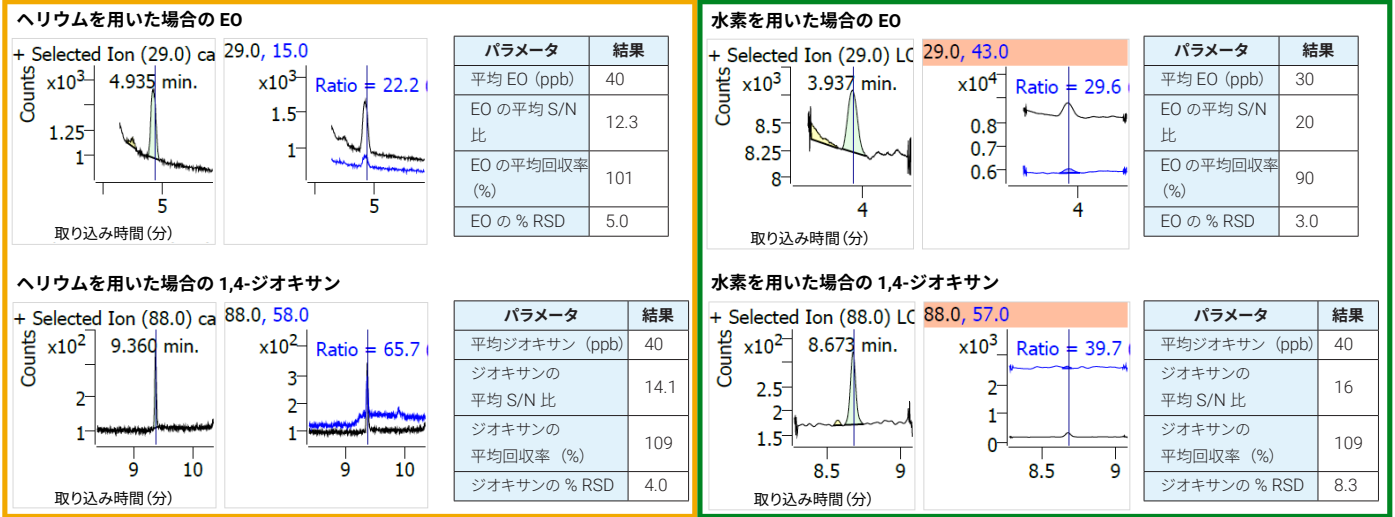


図 5. ヘリウムおよび水素キャリアガスを用いて試験した、エチレンオキシドおよび 1,4-ジオキサンの定量下限

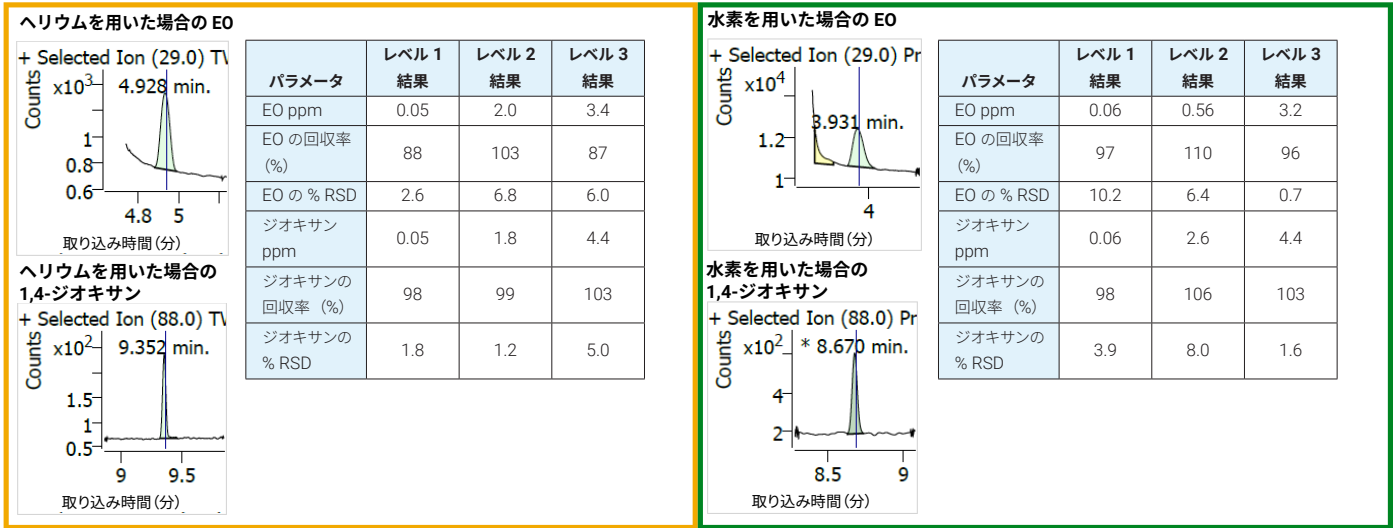


図 6. ヘリウムおよび水素キャリアガスを用いた、エチレンオキシドおよび 1,4-ジオキサンの添加サンプルの真度および精度測定結果

結論

本研究では、水素キャリアガスを用いて界面活性剤中のエチレンオキシドおよび1,4-ジオキサンを高い信頼性で測定する、今までに類を見ないメソッドを確立しました。Agilent HydrolInert イオン源を設置することにより、水素を用いた質量分析検出を最適化しました。HydrolInert イオン源は、水素キャリアガスアプリケーションで一般的な感度低下やスペクトル異常を回避するのに役に立ち、本分析に適した直線性、真度、精度、およびLOQを実現しました。

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.

本資料に記載されているすべての情報は、「現状のまま」提供されており、明示的または黙示的を問わず、いかなる保証もありません。いかなる状況においても、当該情報の使用または信頼により生ずるあらゆる性質の損害について、著者またはIndoramaは、一切の責任を負わないものとします。本資料に含まれるいかなる内容も、いかなる主体の知的財産権下でのライセンスを付与するものと解釈されてはならず、いかなる特許権を侵害する行為を提案、推奨、または許可すると解釈されるものではありません。本資料では、「Indorama」という用語は便宜上の目的でのみ使用されており、Indorama Ventures Oxides LLC、その直接および間接の関連会社、およびそれらの従業員、役員、取締役を指すものとします。

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタムコンタクトセンター

0120-477-111

email_japan@agilent.com

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、医薬品医療機器等法に基づく登録を行っておりません。本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。

DE-008324

アジレント・テクノロジー株式会社
© Agilent Technologies, Inc. 2025
Printed in Japan, July 15, 2025
5994-8335JAJP