

## 分析测试

# 顶空-气相色谱法测定聚磷酸酯 阻燃剂 EPPE 中环氧乙烷的残留量

张淑娟<sup>1,2</sup>, 姚莎<sup>1,2\*</sup>, 何蓉<sup>1,2</sup>, 王涓<sup>1,2</sup>

(1. 云南省化工研究院有限公司, 云南昆明 650228;

2. 云南省化工产品质量监督检验站, 云南昆明 650228)

**摘要:**采用顶空-气相色谱法技术,成功实现了对聚磷酸酯阻燃剂 EPPE 中环氧乙烷残留量的直接测定。试样于顶空瓶中用水溶解,采用顶空气体进样的方式,用 HP-INNOWAX 石英毛细管柱(30 m×0.53 mm×1 μm)进行待测组分有效分离,氢火焰离子化检测器(FID)检测。结果显示,该方法环氧乙烷质量在 0~100.0 μg 范围内呈现出良好的线性关系,线性相关系数达 0.999 9,相对标准偏差(RSD)介于 1.22%~2.02%,不同添加水平的加标回收率介于 97.1%~100.7%,检出限为 0.000 03%,定量下限为 0.000 1%,能够满足聚磷酸酯阻燃剂 EPPE 中残留环氧乙烷含量的分析检测要求。

**关键词:**顶空-气相色谱法;聚磷酸酯阻燃剂 EPPE;环氧乙烷;残留量

中图分类号:O65

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)S2-0481-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.S2.084

## Determination of ethylene oxide residue in polyphosphate ester flame retardant EPPE by headspace gas chromatography

ZHANG Shu-juan<sup>1,2</sup>, YAO Sha<sup>1,2\*</sup>, HE Rong<sup>1,2</sup>, WANG Huan<sup>1,2</sup>

(1. Yunnan Chemical Research Institute Co., Ltd., Kunming 650228, China;

2. Yunnan Chemical Product Quality Supervision & Inspection Station, Kunming 650228, China)

**Abstract:**The direct determination of ethylene oxide residue in polyphosphate ester flame retardant EPPE is successfully achieved by using headspace gas chromatography technology. The samples are dissolved in water in headspace vials, and headspace gas is injected. HP-INNOWAX quartz capillary column (30 m×0.53 mm×1 μm) is used for effective separation of the components to be measured, and a hydrogen flame ionization detector (FID) is employed for the detection. Results show that this method presents a good linear relationship for the mass of ethylene oxide in the range of 0–100.0 μg, with a linear correlation coefficient of 0.999 9. The relative standard deviation (RSD) is between 1.22% and 2.02%, and the recovery rates at different addition levels are between 97.1% and 100.7%. The detection limit is 0.00003%, and the quantification limit is 0.0001%. This method can meet the requirements for the analysis and detection of residual ethylene oxide content in EPPE.

**Key words:**headspace gas chromatography; polyphosphate ester flame retardant EPPE; ethylene oxide; residue

聚磷酸酯作为一种重要的合成高分子材料,不仅在医疗器械、食品包装、电子材料等领域有着广泛的应用,其独特的阻燃性能也使其成为理想的阻燃剂<sup>[1]</sup>。在现代社会,随着火灾安全意识的提高,聚磷酸酯作为阻燃剂的使用越来越受到重视,能够在一定程度上降低火灾发生的可能,保护生命财产安全。EPPE 作为聚磷酸酯高性能助剂,是一种高效、绿色、无卤的新型有机磷系阻燃剂,特别适用于高档汽车海绵和高档家具海绵,较低的用量即可达到规定的阻燃效果,还可用于布匹面料、涂料的阻燃使

用<sup>[2]</sup>。然而,聚磷酸酯的生产过程中往往涉及到环氧乙烷(ethylene oxide, EO)的使用,该物质作为一种已知的致癌物质,其残留量对人体健康和环境安全构成了潜在威胁,尤其是在聚磷酸酯作为阻燃剂使用时,其安全性和环保性更是受到广泛关注<sup>[3]</sup>。因此,建立一种准确、高效的检测方法来监测聚磷酸酯阻燃剂中环氧乙烷的残留量显得尤为重要。

目前,环氧乙烷的检测方法主要包括气相色谱法(GC)、比色分析法、气相色谱-质谱联用法(GC-MS)等。这些方法各有优缺点,如气相色谱法以较

收稿日期:2025-03-19;修回日期:2025-08-06

作者简介:张淑娟(1984-),女,硕士,高级工程师,研究方向为化工产品、农药、肥料检测方法,373463148@qq.com;姚莎(1988-),女,硕士,高级工程师,研究方向为农药、肥料、精细化工(有机化工方向)等领域产品质量检测与分析方法,通讯联系人,yasha40607031@163.com。

高的灵敏度和选择性著称,但样品前处理复杂,已广泛应用于医疗器械的环氧乙烷残留量检测<sup>[4]</sup>;比色分析法检测环氧乙烷的灵敏度相对较低,但也有报道该法已成功应用于医用口罩的安全性检测<sup>[5]</sup>;气相色谱-质谱联用法虽然准确度高,但仪器昂贵且运行成本高,大规模推广应用方面存在难度,主要应用于一些食品检测中<sup>[6-8]</sup>。因此,寻找一种简便、高效、成本相对较低的环氧乙烷检测方法成为当前研究的热点。

顶空-气相色谱法作为一种无需复杂样品前处理的技术,可以对待测固体、液体样品中的易挥发组分进行直接分析,因此在环氧乙烷残留量的检测中显示出独特的优势。顶空-气相色谱法作为一种简便、高效的检测技术,在实际应用中的案例也颇为丰富。例如,在药品生产过程中,顶空-气相色谱法被用于检测原料药和成品药中环氧乙烷的残留量,确保药物的安全性<sup>[9]</sup>,同时,在医疗器械<sup>[10]</sup>、药品包材<sup>[11]</sup>及卫生用品<sup>[12-16]</sup>中环氧乙烷的残留量测定也发挥了重要作用。此外,在食品工业中,该方法也被用于检测食品接触材料<sup>[18]</sup>、食品中的环氧乙烷<sup>[18-19]</sup>,以保障食品安全。

本文中旨在探讨顶空-气相色谱法在检测聚磷酸酯阻燃剂中环氧乙烷残留量的应用,研究了影响顶空-气相色谱法检测环氧乙烷残留量的各种因素,并对方法进行了充分论证。

## 1 仪器与试剂

### 1.1 仪器

Agilent 8890 气相色谱仪,配制顶空进样器(Agilent 7697A)和氢火焰离子化检测器(FID),美国 Agilent 公司;ME204 电子天平,瑞士 Mettler Toledo 公司。

### 1.2 试剂

环氧乙烷标准溶液:水中环氧乙烷,1 000  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ,坛墨质检科技股份有限公司;水,三级水。

## 2 实验方法

### 2.1 仪器工作条件

顶空进样条件:平衡温度 40 $^{\circ}\text{C}$ ;平衡时间 20 min;传输线温度 50 $^{\circ}\text{C}$ ;进样针温度 60 $^{\circ}\text{C}$ ;进样量 1.0 mL。

色谱条件:色谱柱 HP-INNOWAX 石英毛细管柱,30 m $\times$ 0.53 mm(内径) $\times$ 1  $\mu\text{m}$ (膜厚);柱温初始温度 40 $^{\circ}\text{C}$ ,保持 3 min;以 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  速率升温至

130 $^{\circ}\text{C}$ ,保持 1 min;气化室(进样口)温度 120 $^{\circ}\text{C}$ ;检测器温度 250 $^{\circ}\text{C}$ ;气体流量,氮气(载气) 5.0 mL/min,氢气 30 mL/min,空气 300 mL/min,补偿气 20 mL/min;进样方式,分流进样,分流比 3:1。

### 2.2 标准曲线的绘制

取 6 个顶空瓶,预先各加入 5 mL 水,依次准确加入 0.0、5.0、10.0、25.0、50.0、100.0  $\mu\text{L}$  环氧乙烷标准溶液,立即压盖密封,摇匀,得到环氧乙烷的含量依次为 0、5、10、25、50、100  $\mu\text{g}$  的标准工作液。在 2.1 所列仪器参数条件下进行检测,以环氧乙烷含量为横坐标,色谱峰面积为纵坐标绘制标准曲线,得到线性方程。

### 2.3 试样的测定

准确称取 0.1~0.3 g 试样于顶空瓶中,加 5 mL 水,密闭。将试样在 2.1 所列仪器参数条件下进行检测,记录色谱峰的峰面积,由试样中环氧乙烷色谱峰面积,根据标准曲线得到样品中环氧乙烷的质量。同时,进行平行试验。

### 2.4 空白试验

除不加试料外,均按上述操作步骤进行。

### 2.5 结果计算

试样中环氧乙烷的含量按公式进行计算:

$$X(\%) = [(M - M_0) / (m \times 1\,000\,000)] \times 100$$

式中, $X$  为试样中环氧乙烷的含量,%; $M$  为从标准工作曲线上得到的试样中环氧乙烷的质量, $\mu\text{g}$ ; $M_0$  为从标准工作曲线上得到的空白中环氧乙烷的质量, $\mu\text{g}$ ; $m$  为试样质量,g。

## 3 结果与分析

### 3.1 顶空进样器平衡温度的选择

顶空平衡温度是决定顶空进样技术中待测组分检测准确度及灵敏度关键因素。升高平衡温度能够促进待测组分的挥发和在气相中的分配,因而有利于提升检测的灵敏度,但过高的平衡温度可能会导致待测体系的热稳定性下降;平衡温度太低,体系在气-液两相之间达到平衡所需的时间将延长,且可能会导致待测组分在气相中的动态浓度偏低,影响定量分析的准确度。本文中设定顶空平衡时间为 20 min,在不同平衡温度 40、50、60、70 $^{\circ}\text{C}$  下进行实验,考察对测试的影响,不同平衡温度下回收率、峰面积的变化见图 1。

由图 1 可知,随着顶空平衡温度的不断升高,虽然环氧乙烷峰面积逐渐升高,即灵敏度升高,但是由于试样出现热分解导致回收率逐渐降低影响检测的

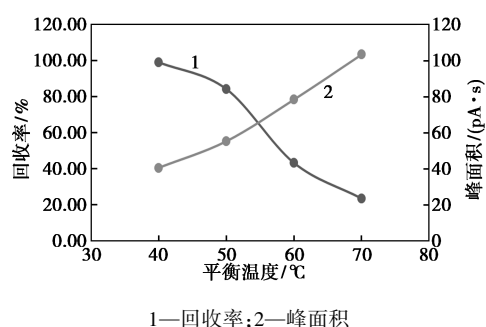


图1 不同平衡温度下环氧乙烷回收率和峰面积的变化曲线

准确度,且鉴于环氧乙烷沸点为 10.7℃,故本试验平衡温度设置为 40℃。

### 3.2 顶空进样器平衡时间的选择

顶空平衡时间也是影响样品测试准确度的关键因素。顶空平衡时间太短,顶空瓶中待测组分在气-液两相之间未达到动态平衡,测定结果会偏低且影响测试结果的重复性;平衡时间太长,会引起顶空进样系统体系气密性变差从而影响结果的准确性,同时,直接影响检测效率。选择平衡温度为 40℃,分别试验了平衡时间为 10、20、30、40、50 min 条件下对检测结果的影响,见图 2。

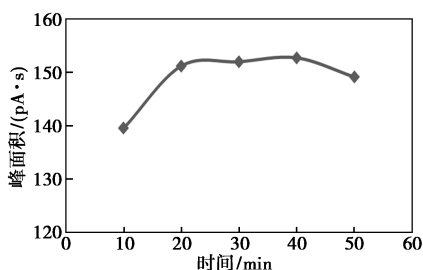


图2 峰面积随平衡时间的变化曲线

实验结果表明,顶空平衡时间延长,环氧乙烷峰面积逐渐升高,当平衡时间为 20 min 时,环氧乙烷的峰面积趋于稳定,继续延长平衡时间对检测结果无显著作用且降低检测效率,故本实验平衡时间设置为 20 min。

### 3.3 顶空进样器进样时间的选择

实验考察了进样时间分别为 0.1、0.3、0.5、0.7、1.0 min 下对环氧乙烷峰高及峰面积的影响,见图 3。实验结果表明,进样时间对峰型、峰面积和峰高均无明显影响,未出现展宽或拖尾现象,谱图完全重叠。故本实验选择仪器推荐时间 0.5 min。

### 3.4 色谱柱的选择

基于体系待测组分的性质,分别选择 HP-5 石英毛细管柱[30 m×0.32 mm(内径)×0.25 μm(膜

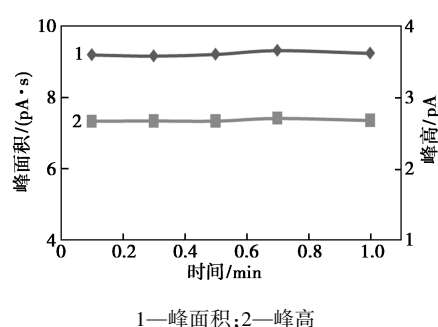


图3 顶空进样时间对峰面积及峰高的影响

厚)、DB-1701 石英毛细管柱[30 m×0.32 mm(内径)×0.25 μm(膜厚)、HP-INNOWAX 石英毛细管柱[30 m×0.32 mm(内径)×0.25 μm(膜厚)]及[30 m×0.53 mm(内径)×1 μm(膜厚)]进行测定,考察目标物的响应情况及与基质的分离情况。经实验研究,极性更弱的 DB-1701 和 HP-5 色谱柱进行实际样品测定时,与其他组分之间存在干扰,分离不完全。HP-INNOWAX 石英毛细管柱[30 m×0.32 mm(内径)×0.25 μm(膜厚)]可实现 EO 与其他组分的完全分离,但是平衡温度降低后,灵敏度急剧下降且峰型出现明显展宽。采用 HP-INNOWAX 石英毛细管柱[30 m×0.53 mm(内径)×1 μm(膜厚)]进行测定,样品中环氧乙烷(EO)与其他组分完全分离,平衡温度在 40℃时,灵敏度满足要求,峰型呈高斯分布,对称且尖锐,可用于 EPPE 中环氧乙烷的分析检测。

### 3.5 柱流速及分流比的选择

采用 HP-INNOWAX 石英毛细管柱[30 m×0.53 mm(内径)×1 μm(膜厚)]进行柱流速的优化试验。分别设置柱流速为 10、5 mL/min。研究发现,柱流速为 10 mL/min,样品中环氧乙烷与其他组分之间存在干扰,分离不完全且出峰时间过快;柱流速为 5 mL/min,样品中环氧乙烷(EO)与其他组分之间可实现完全分离,且保留时间适中,因此,选择柱流速设置为 5 mL/min 进行环氧乙烷的分析检测。

考察了分流比分别为 10:1、5:1、3:1 时检测的灵敏度,对于环氧乙烷含量较低的产品,分流比选择 3:1 具有较高的灵敏度,故本实验选择分流比为 3:1。

### 3.6 进样口温度的选择

进样口温度分别设置为 100、120、150、180℃,考察进样口温度对环氧乙烷测试的影响。使用含 100 μg 环氧乙烷的标准物质进行测试,以环氧乙烷

的峰面积、峰高为参考依据选定进样口温度。本试验中,以进样口温度为横坐标、相应温度下的峰面积及峰高为纵坐标做趋势图,见图 4。经测试,在此温度范围内,对环氧乙烷的响应值(包括峰面积和峰高)几乎无影响。本试验选择进样口温度为 120℃。

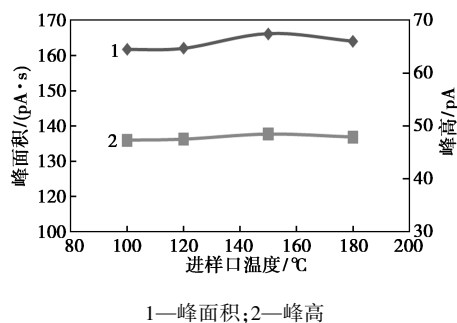


图 4 进样口温度对峰面积及峰高的影响

### 3.7 线性关系和检出限

对环氧乙烷质量为 0~100 μg 的一系列标准溶液,按质量从低到高依次分析测定,典型的的标准溶液色谱图见图 5,其中环氧乙烷保留时间约为 2.1 min。

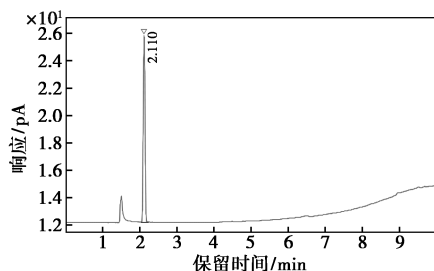


图 5 典型的环氧乙烷标准工作溶液色谱图

根据标准工作溶液的测定结果,以标准工作溶液中环氧乙烷的质量为横坐标、对应的色谱峰面积为纵坐标绘制标准曲线,线性回归方程为  $y = 1.8105x + 0.4159$ ,相关系数为 0.9999,呈现良好线性关系,满足定量分析要求。

基于实际空白样品中添加环氧乙烷标准品分析结果,按 3 倍、10 倍信噪比计算对应的浓度为方法的检出限和定量下限。确定本方法的检出质量和定量下限质量分别为 0.03、0.10 μg,方法中称样量为 0.1 g,将其换算成样品中含量,计算出本方法检出限为 0.00003%,定量下限为 0.0001%。

### 3.8 精密度与准确度

采用 3 种不同浓度的样品,各分别进行 6 次平行独立试验,计算测定结果的平均值和相对标准偏差(RSD)。典型的实际样品中环氧乙烷色谱图见图

6,实际样品精密度测试数据见表 1。从表 1 中可以看出,不同环氧乙烷含量的样品检测的 RSD 值为 1.22%~2.02%,说明该方法具有良好的精密度。

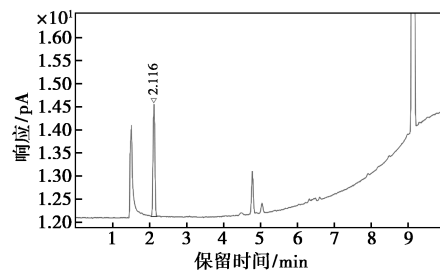


图 6 典型的样品中环氧乙烷色谱图

表 1 样品中环氧乙烷含量检测的精密度

化合物	分析结果/%			平均结果/ %	相对标准偏差 RSD/%
	环氧乙烷	0.0036	0.0037	0.0037	0.0036
	0.0037	0.0036	0.0036		
	0.0227	0.0221	0.0217	0.0220	2.02
	0.0214	0.0220	0.0222		
	0.0887	0.0878	0.0898	0.0886	1.22
	0.0895	0.0887	0.0869		

采用向样品中添加已知量的待测目标物验证方法的准确度。称取低浓度样品,设置高、中、低不同添加水平。对于每一种浓度,进行 6 次平行独立试验。按 1.3 所述方法进行检测。分别计算高、中、低 3 个浓度的加标回收率,实验数据见表 2,3 种添加水平的平均加标回收率介于 97.1%~100.7%,说明该方法的准确性好,满足分析要求。

表 2 样品中环氧乙烷含量检测的准确度

化合物	添加量/ μg	分析结果/μg			平均回收率/ %
环氧乙烷	4	4.0699	4.0749	4.0925	100.7
		3.8922	4.0309	4.0165	
	25	24.8663	24.4502	24.3550	97.1
		23.6770	23.8113	24.5498	
	95	92.5355	93.2807	93.6197	97.5
		92.7865	93.6203	89.8564	

## 4 结论

建立了可直接用于聚磷酸酯阻燃剂 EPPE 中环氧乙烷残留量测定的顶空-气相色谱法,该方法前

处理简单、检测效率高,同时,精密度和准确度良好,灵敏度高,能够满足聚磷酸酯阻燃剂 EPPE 生产及质量控制中对环氧乙烷残留量检测的需求。此外,该方案作为一种技术手段,为相关行业的产品质量控制和安全监管提供检测依据,也为其他高分子材料中挥发性有机物残留量的检测提供了参考。

### 参考文献

- [1] 王晓君,刘吉平.磷酸酯系阻燃剂的研究进展[C].2011年全国阻燃学术会议论文集,2011:116-118.
- [2] 龙德晓,马航,万邦隆,等.复合型无卤液体阻燃剂开发及其应用研究[J].山东化工,2024,53(18):51-55.
- [3] 谢萌,林丹,李文莲,等.职业暴露环氧乙烷的致癌风险[J].职业与健康,2017,33(8):1044-1047.
- [4] 刘若锦,刘宝煜,李挥,等.气相色谱法同时测定医疗器械产品中环氧乙烷、2-氯乙醇和乙二醇残留[J].色谱,2024,42(11):1059-1067.
- [5] 邓明亮,杨萍,伏广伟.乙酰丙酮比色法测定口罩中环氧乙烷的残留量[J].中国纤检,2017,(6):95-97.
- [6] 巩凡,郝莉花,李珍珠,等.气相色谱-三重四级杆质谱法同时测定方便面中环氧乙烷及其代谢物2-氯乙醇[J].食品安全质量检测学报,2021,12(24):9349-9354.
- [7] 陈仁熙,梁伟方,黄小倩,等.方便面、大米和花椒中环氧乙烷、2-氯乙醇、二氧六环和环氧丙烷残留量的测定[J].食品安全质量检测学报,2024,15(15):255-263.
- [8] 江丰,吴婉琴,黎星,等.顶空/气相色谱-质谱法测定食品中环氧乙烷及其代谢物2-氯乙醇残留量[J].食品科技,2021,46(7):295-300.
- [9] 焦阳.顶空-气相色谱法测定硫酸羟氯喹中环氧乙烷残留量的方法学研究[J].上海化工,2022,47(2):57-61.
- [10] 李丹,王贞媛,夏顺宁.顶空毛细管气相色谱法测定医疗器械中环氧乙烷的残留量[J].中国医疗器械杂志,2007,31(3):201-202,230.
- [11] 刘爱娟,孟凯,陈蕾,等.气相色谱法分析药品包装材料中环氧乙烷残留量[J].药物分析杂志,2022,42(7):1216-1222.
- [12] 雷春妮,王波,高黎红,等.顶空-气相色谱法快速测定医用口罩中环氧乙烷的残留量[J].理化检验:化学分册,2020,56(5):536-538.
- [13] 郭锦材,谢辉,肖体敢,等.顶空-气相色谱法测定医用口罩中4种挥发性化学物质的残留量[J].理化检验:化学分册,2024,60(8):837-840.
- [14] 尹戈,范军,黄涛宏.顶空-气相色谱法测定医用口罩和防护服中环氧乙烷和2-氯乙醇[J].环境化学,2020,39(5):1448-1450.
- [15] 邓小文,兰丽丽,蒋小良,等.顶空-气相色谱法测定纸尿裤中环氧乙烷残留量[J].中华纸业,2017,38(12):25-27.
- [16] 金明,喻丽娟,章士军.顶空气相色谱法测定一次性使用医疗卫生用品中环氧乙烷的残留量[J].中国卫生检验杂志,2003,13(3):307-308.
- [17] 陆伟,朱友,别振英,等.顶空-气相色谱-质谱联用法同时测定食品包装纸中的环氧乙烷、环氧丙烷、环氧氯丙烷和二氧六环[J].食品安全质量检测学报,2016,7(10):4174-4178.
- [18] 辛莹,刘勤.顶空-气相色谱法快速测定冰淇淋中环氧乙烷残留量[J].食品安全导刊,2021,(29):96-98.
- [19] 吕亚宁,张逸君,胡亚蓉,等.顶空-气相色谱法测定芝麻和茶叶中环氧乙烷的残留量[J].粮油食品科技,2023,31(2):154-162. ■

## 中化化肥品牌全面焕新

近日,中化化肥举办“破卷增长 焕新启航”品牌焕新发布会,正式发布全新品牌理念与行动计划。

中化化肥以“大健康”为核心,确立“致力于成为作物营养健康引领者”的品牌定位,提出“健康作物、丰沃大地”的品牌主张与“携手亿万农人,缔造丰沃大地”的品牌愿景,在“科技赋能耕作、永续农业美好”的品牌使命下,推进科技引领、健康作物、绿色繁荣、丰食乐民四大行动。

当前,我国农业转型升级须从系统性、生态性方向考

量,中化化肥在发布会上首次提出农业“大健康”发展逻辑,明确四大核心维度的协同关系:土地健康是养分根基,作物健康是产量核心,农民健康是生产动力,农人健康是行业保障,且四者环环相扣——土地健康育出好作物,好作物稳住农民收益,农民与农人安心才能让农业可持续。此次品牌焕新,是中化化肥应对农业发展痛点的“科技良方”,也是其深耕生物农业的重要里程碑,体现了中化化肥作为行业领军企业在应对行业深层次问题时的使命与担当。

(中化化肥)