



CHALMERS

Metodutveckling för kvantitativ analys av etylenoxid och dioxan i Nouryon tensider med Headspace gaskromatografi

Examensarbete inom högskoleingenjörsprogrammet kemiteknik

Lanlan Sun

Kemi och kemiteknik

CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA

Göteborg, Sverige 2022

www.chalmers.se

Metodutveckling för kvantitativ analys av etylenoxid och dioxan i Nouryon tensider med gaskromatografi

Lanlan Sun

Examensarbetet utfört vid Nouryon i Stenungsund

2022-05-23

Handledare

Sara Angervall, Lena Cooper, Jesper Hagberg

Examinator

Per Malmberg



CHALMERS
UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

Abstrakt

Biprodukten dioxan och råvara-rester etylenoxid i tensidprodukter analyserades med hjälp av Head-space gaskromatografi för att fylla kraven: halten av dioxan ska vara max 5 ppm och etylenoxid ska vara max 0,1 ppm. Standard-addition kalibrering användes för att beräkna halter av dioxan och etylenoxid i sju olika tensid-produkter. Resultatet visar att halten av dioxan och etylenoxid är under gränsen. För att kvalitetskontroll ska vara snabbare bestämdes responsfaktor (RF) för dioxan och etylenoxid så att halter kan beräknas ut med RF och tillsatsen av internstandard (ISTD). De beräknade RF jämfördes med de befintliga RF som används idag för att se om de RF är korrekta. Sedan undersöktes linjäritet av FID detektor och påverkan av internstandardens koncentration på den uppmätta halten av etylenoxid och dioxan. Alla tre ämnen, dioxan, etylenoxid och MEK (ISTD) har god linjäritet i ett brett koncentrationsintervall: 0–100 ppm för etylenoxid, 0–2000 ppm för dioxan och 0–400 ppm för MEK. Dessutom bedömdes reproducerbarheten av dioxan-halten på ena GC-instrument med namn Dioxan, d.v.s. en statistikstudie av halter av dioxan utförts med hjälp av data från de senaste två åren. Sannolikheten är 1,4% och 1,0% att halten av dioxan är högre än 5 ppm för Nonionic Surfactant 12 respektive Nonionic Surfactant 36. Till slut introducerades alternativa analysmetoder för att mäta dioxan och etylenoxid och alternativa metoder för att minimera halter av dioxan i produkter.

Förord

Jag vill passa på att tacka mina handledare Sara Angervall, Lena Cooper och Jesper Hagberg på EMU-labb, samt mina teoretiska handleare Maria Jelvestam och Sakis Tsetsilas i analyslabbet, för stora engagemang och ständiga tips. Med er som bollplank har arbetet flutit på snabbt och smärtfritt, och jag har hunnit med mer än jag trodde.

Jag vill även tacka övrig personal, Mohammed Adib Mnadilie och Jessica Andersson på EMU-labb och Diana Sherif, Philip Gärdhagen och Hanna Blom på Amin-labb, för en fantastiskt lärorik, och stimulerande period, era kunskaper har verkligen hjälpt. Jag har haft mycket roligt under vägens gång. Tack till Sara Angervall som gav mig chansen att få utföra mitt examensarbete på Nouryon. Speciellt tack till Lu Sun som rekommenderade mig till sommarjobb hos Amin-labb vilket gav mig möjligheten att göra mitt examensarbete.

Slutligen vill jag även tacka min examinator Per Malmberg för ditt stöd under arbetets gång, samt för allt du gjort för oss under hela utbildningens gång.

Innehållsförteckning

Abstrakt.....	2
Förord.....	3
1. Inledning	6
1.1 Bakgrund.....	6
1.2 Syfte	7
1.3 Avgränsningar.....	7
1.4 Precisering av frågeställningen	7
1.5 Säkerhet, miljö och ingenjörers etiska kod	7
2. Metod	9
3. Tidplan	10
4. Teorier av GC.....	11
4.1 Uppbyggnad av GC.....	11
4.2 Optimering av GC.....	12
4.2.1 Val av bärgas.....	13
4.2.2 Val av kolonn.....	13
4.2.3 Val av detektor.....	14
4.2.4 Temperaturprogrammering	15
5. Utförande	18
5.1 Kemikalier och material.....	18
5.2 Instrument	18
5.3 GC-metoden.....	19
5.4 Blandningar av standardlösningar (STD)	20
5.5 Internstandardlösningar.....	20
5.6 Blandningar av GC prov	21
6. Resultat och diskussion.....	23
6.1 Halten etylenoxid och dioxan med befintliga metoden på både Polly och Dioxana	23

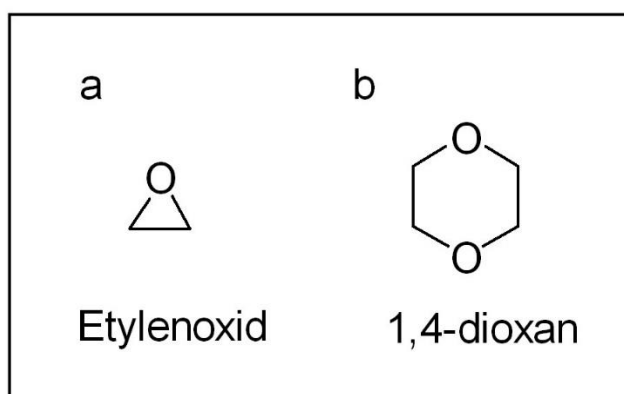
6.2 Bestämningen av etylenoxid:s och dioxans halt med standard-addition	25
6.2.1 Halten etylenoxid i Nonionic Surfactant 12 på GC Polly	25
6.2.2 Halten dioxan i Nonionic Surfactant 12 på GC Polly	27
6.2.3 Halten etylenoxid i Nonionic Surfactant 12 på GC Dioxana	28
6.2.4 Halten dioxan i Nonionic Surfactant 12 på GC Dioxana	28
6.2.5 Halten av etylenoxid och dioxan i sju olika tensid-produkter med standard-addition kalibrering	29
6.3 Linjäritet av FID detektor	30
6.4 Responsfaktor (RF) för dioxan och etylenoxid i Nonionic Surfactant 12 på Polly och Dioxana	34
6.4.1 Responsfaktor (RF) för dioxan i Nonionic Surfactant 12 på Polly	34
6.4.2 Responsfaktor (RF) för etylenoxid i Nonionic Surfactant 12 på Polly	35
6.4.3 Responsfaktor (RF) för dioxan i Nonionic Surfactant 12 på Dioxana	36
6.4.4 Responsfaktor (RF) för etylenoxid i Nonionic Surfactant 12 på Dioxana	36
6.4.5 Responsfaktor (RF) för dioxan och etylenoxid på både GC Polly och Dioxana	38
6.4.6 Responsfaktor (RF) för etylenoxid beräknad utan tillsats av produkt på Polly	38
6.4.7 Responsfaktor (RF) för dioxan beräknad utan tillsats av produkt på Polly	39
6.5 Påverkan av internstandardens koncentration på den uppmätta halten av etylenoxid och dioxan	40
6.7 Reproducerbarhet av dioxan-halten på Dioxana med metoden 535	42
6.8 Sammanfattning av dioxan- och etylenoxid-halterna i produkter	43
6.9 Alternativa metoder för att mäta halten av dioxan och etylenoxid i produkter	44
6.10 Alternativa metoder för att minimera halter av dioxan i produkter	45
7. Slutsats	47
Referenser	49

1. Inledning

Vid produktion av icke-joniska tensider, vilka användas som livsmedelstillsatser, bildas 1,4-dioxan som biprodukt. Även oreagerade etylenoxid (etylenoxid) kan finnas i produkterna. Det finns begränsningar av vilka mängder 1,4-dioxan och etylenoxid som får finnas i produkterna och gaskromatografi-analys (GC) behöver utföras. För att säkerställa tillförlitlig analys av 1,4-dioxan och etylenoxid måste responsfaktorerna bestämmas på nytt eftersom de responsfaktorerna som används misstänks att inte vara aktuella för tensiderna.

1.1 Bakgrund

Nouryon är ett globalt kemiföretag som bland annat tillverkar etanolaminer och etylenaminer och som har en lång historia i Sverige med flera namn; det senaste var AkzoNobel. På site Stenungsund är en av produkterna tensider som tillverkas från råvarorna ricinolja och etylenoxid (Figur 1a).



Figur 1. Kemiska strukturer av etylenoxid och 1,4-dioxan.

etylenoxid är en färglös brandfarlig gas med svagt sötaktig lukt [1]. Ämnet är en viktig industrikemikalie som används i tillverkningen av bland annat glykol, och som steriliseringsmedel för livsmedel och medicinsk utrustning [2]. United States Environmental Protection Agency (EPA) har bedömt att etylenoxid är cancerframkallande [3] och därför måste mängden etylenoxid i produkterna minimeras och kontrolleras ordentligt.

Vid tillverkningar av tensider är 1,4-dioxan (Figur 1b) en biprodukt. 1,4-dioxan är en brandfarlig och färglös vätska med en svag eteraktig lukt [4]. Ånga av 1,4-dioxan irriterar ögon och skadar andningsorganen [4]. En liten mängd 1,4-dioxan kan finnas som biprodukt i bland annat kosmetika,

livsmedelstillsatser och läkemedel [5–7]. Mängden 1,4-dioxan i dessa produkter är extremt kontrollerad eftersom den troligen är cancerframkallande [8–10]. Vetenskapliga kommittén för konsumentssäkerhet (SCCS) i Europakommissionen fastställde att en säker halt av 1,4-dioxan i kosmetiska produkter är ≤ 10 ppm ($\mu\text{g/g}$) [11].

1.2 Syfte

Syftet med detta examensarbete är att utveckla en analysmetod med GC-FID för att analysera 1,4-dioxan och etylenoxid med ökande noggrannheter. Målet är att 1) kontrollera responsfaktorna (RF) för alla tensider i två GC-instrument som används för analys av tensiderna; 2) besvara frågan om halten etylenoxid ligger på max 0,1 ppm och 1,4-dioxan på max 5 ppm. 3) Utvärdera reproducerbarhet och repeterbarhet för metoden för tensider på de två olika GC-instrumenten.

1.3 Avgränsningar

De två befintliga utrustningarna och befintliga kolonner och liners ska användas. Det ingår inte i arbetet att testa olika liners eller kolonner p.g.a. begränsade tid.

1.4 Precisering av frågeställningen

1) Är responsfaktor korrekta för alla tensider i två olika GC-instrument på labbet? 2) Ligger halten etylenoxid på max 0,1 ppm och 1,4-dioxan på max 5 ppm? 3) Har metoden bra reproducerbarhet och repeterbarhet för tensider på de två olika GC instrumenten?

1.5 Säkerhet, miljö och ingenjörers etiska kod

Anledningen till examensarbetet är att minska påverkan av hälsoskadliga kemikalier i samhället och miljön. Examensarbetet kommer utföras med tanke på säkerhet, miljö och Sveriges ingenjörers hederskodex.

För det första är det viktigt att ta reda på risker med de kemikalier som används och att handskar alltid ska användas vid hantering av kemikalier. För det andra ska personlig skyddsutrustning användas som skyddsglasögon med sidoskydd, heltäckande kläder och skor som uppfyller sitens krav gällande flam- och kemikalieständighet. För det tredje ska miljöpåverkan minskas genom att planera noggrant för att undvika att slösa kemikalier. Dessutom är avfallshantering också viktig för att skydda miljön.

Till exempel, glas sorteras i färgat och ofärgat, sköljs och läggs i container för glasåtervinning; slask hälls ut i särskilda hinkar i stället i avloppet.

Enligt ingenjörernas etiska kod bör jag som inkommande ingenjör känna ett personligt ansvar för att tekniken används på ett sätt som gagnar människa, miljö och samhälle. Genom att kontrollera halten etylenoxid och 1,4-dioxan minskar risk att de ämnena skadar människa eller djurs hälsa.

2. Metod

Standardlösningar ska beredas genom att blanda en viss koncentration etylenoxid och 1,4-dioxan med en intern standard (ISTD), MEK (metyletylketon). När standardlösningar analyseras med GC kan responsfaktor (RF) av etylenoxid beräknas med ekvationen:

$$1/\mathbf{RF}_{\text{EO}} = \left(\frac{\text{Area av EO}}{[\text{EO}]} \right) \left(\frac{[\text{ISTD}]}{\text{Area av ISTD}} \right) \quad (2-1)$$

Area av etylenoxid är topparea av etylenoxid i kromatogram. På samma sätt beräknas 1,4-dioxans RF:

$$1/\mathbf{RF}_{\text{dioxan}} = \left(\frac{\text{Area av dioxan}}{[\text{dioxan}]} \right) \left(\frac{[\text{ISTD}]}{\text{Area av ISTD}} \right) \quad (2-2)$$

Ekvationerna (2-1) och (2-2) används i Analyslabbet på Berget (forskningsavdelningen). De ekvationerna har olika definitioner av RF jämfört med D. C. Harris [13]. Enligt Harris är $\mathbf{RF}_{\text{EO}} = \left(\frac{\text{Area av EO}}{[\text{EO}]} \right) \left(\frac{[\text{ISTD}]}{\text{Area av ISTD}} \right)$. För att hantera beräkningar av RF lättare användes (2-1) och (2-2) i stället Harris ekvationer. Sedan ska RF som vi har beräknat jämföras med de RF som redan används i GC:s kalibreringstabell och se om RF behöver uppdateras.

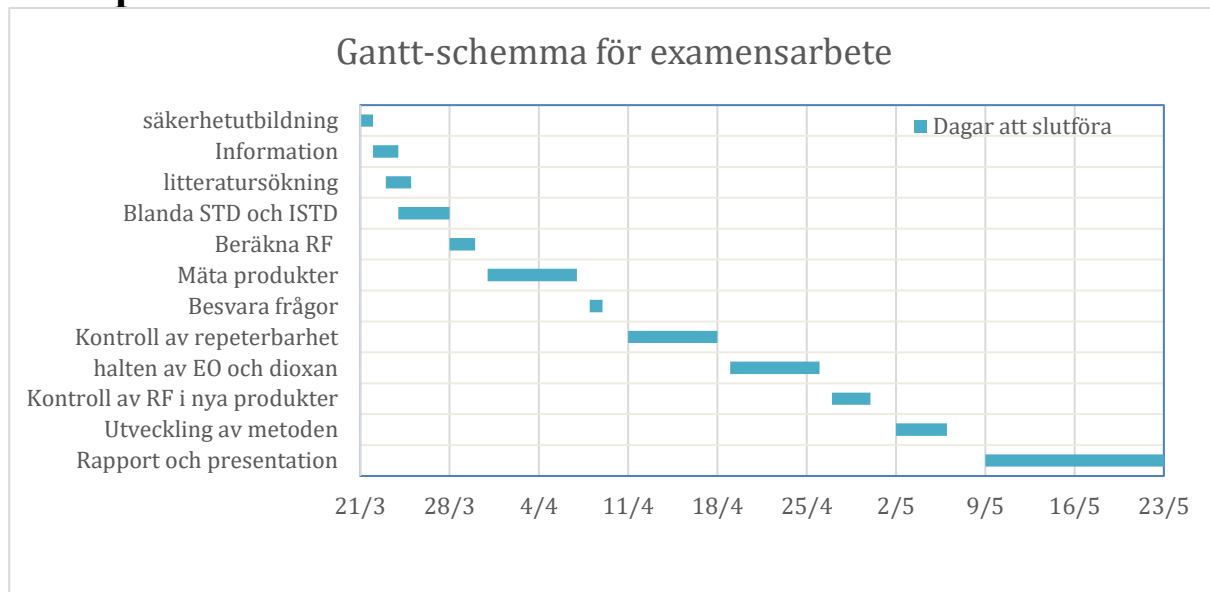
Med bestämda RF av etylenoxid och 1,4-dioxan kan halten av etylenoxid och 1,4-dioxan i produkter bestämmas med ekvationerna:

$$[\text{EO}] = \left(\frac{\text{Area av EO}}{\text{Area av ISTD}} \right) * \mathbf{RF}_{\text{EO}} * [\text{ISTD}] \quad (2-3)$$

$$[\text{dioxan}] = \left(\frac{\text{Area av dioxan}}{\text{Area av ISTD}} \right) * \mathbf{RF}_{\text{dioxan}} * [\text{ISTD}] \quad (2-4)$$

Dessutom ska repeterbarhet kontrolleras genom att analysera produkter flera gånger och göra en statistisk analys. Sedan kontrolleras om RF är korrekta för några nya produkter. Till slut utvecklas metoden så att den ska visa korrekta koncentration av etylenoxid och 1,4-dioxan i alla eller de flesta produkter.

3. Tidplan



4. Teorier av GC

GC är en analysmetod som används för att separera och analysera lättflyktiga kemiska föreningar, ofta organiska ämnen. Olika ämnen i ett prov separeras baserat på interaktionen mellan ämnena och stationärfasen. Det ämnet som har starkare interaktion med stationärfasen stannar i kolonnen längre tid och har längre retentionstid medan det ämnet som har svagare interaktion med stationärfasen kommer ut ur kolonnen tidigare och retentionstid är kortare. Genom att jämföra analyters retentionstider med standarder kan analyterna identifieras och kvantifieras.

GC kan delas till två huvudtyper beroende på stationärfasen. Om stationärfasen är en fast fas kallas metoden gas-fast kromatografi (G. S. C.) och interaktionerna mellan analyter och stationärfaser bygger på fysisk adsorption. Stationärfaser är ofta oorganiska material, t.ex. kiseldioxid eller aluminiumoxid. Nackdelen med denna metod är att analyter begränsas till gaser och ämnen med låg molekylvikt. Starkt polära molekyler adsorberar ofta för bra eftersom de bildar vätebindningar med fastfaser (kiseldioxid eller aluminiumoxid) [12]. För starka interaktioner mellan analyter och stationärfaser orsakar till breda toppar i kromatogram [13].

Den andra typen av GC kallas gas-vätskekromatografi (G. L. C.) eftersom stationärfasen är en flytande film i kolonnen. Separationen i denna metod baseras på en fördelning av analyter mellan mobil- och fastfasen. Det brukar sägas att "lika löser lika", d.v.s. icke polära kolonner passar bäst för icke-polära analyter medan polära kolonner passar bäst för polära analyter.

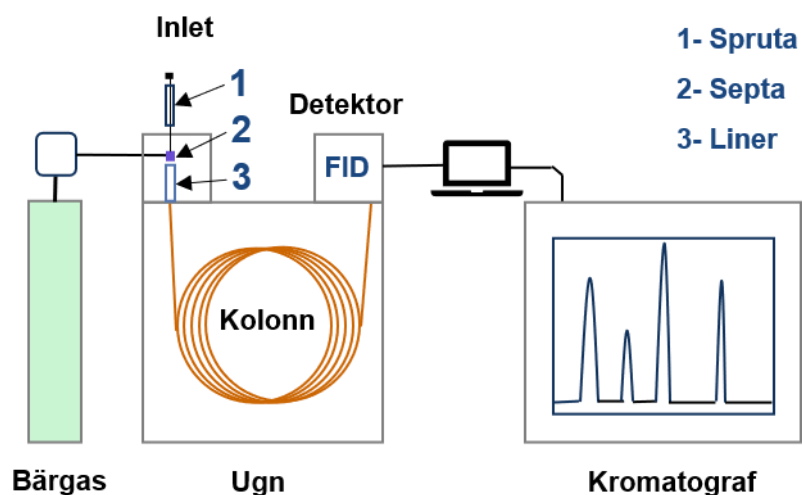
Till skillnaden från G.S.C. kan G.L.C. användas för att analysera gaser, vätskor och fasta ämnen [14]. Eftersom G.L.C. är mer populär än G.S.C. kommer det mesta av diskussionen att handla om G.L.C.

4.1 Uppbyggnad av GC

Figur 2. visar att en vanlig GC består av bärgas, inlet, kolonn, ugn, och detektor. Provet med olika ämnen injiceras via inlet som består av spruta, septa och liner. Linern är ett glaströr som innehåller en liten bomullsudd (se bilden till höger). Linerns funktion är att hålla kvar svårflyktiga ämnen och hindra dessa från att komma in och fastna i kolonnen. Det är billigare att byta liner än att byta kolonner.



Så snart provet kommer in i liner förångas det och därför krävs att provet är lättflyktigt och stabilt vid hög temperatur. Separationen sker i kolonnen där en fastfas befinner sig och analyter elueras ut med bärgaser som kallas mobilfas. När ämnen kommer till detektorn detekteras de medan resultatet visas i datorn med olika GC-mjukvaror. Eftersom olika ämnen i provet stannar i kolonnen olika långa tider identifieras ämnen med olika retentionstider (RT).



Figur 2. Uppbyggnad av en gaskromatografi med en FID detektor

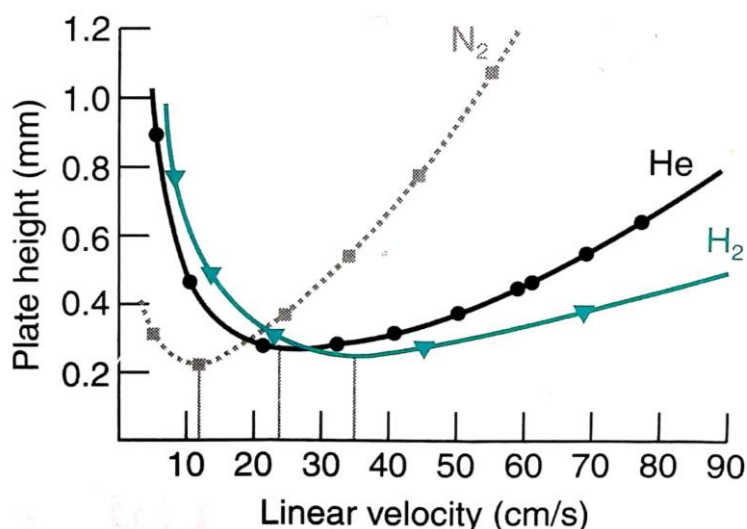
Headspace (HS)-GC används i examensarbetet. HS-GC är en teknik för att bestämma innehållet i gasfasen som är i jämvikt med vätskefasen i provet. etylenoxid och dioxan som ska mätas är lättflyktiga ämnen och därför är HS-GC lämplig för analyserna. Jämviktsläget nås i HS-delen först vid 80 °C efter ungefär 15 minuter innan gasfasen injiceras in i GC delen. HS-GC används ofta i analyser av polymerer, mat, drycker, alkoholhalter i blodet, miljövariabler, kosmetika och farmaceutiska ingredienser. [15]. Fördelarna med HS-GC är att gasformiga prov minskar behovet av rengöring och underhåll av GC:s inlet som sprutor, septa, liner och kolonner samt detektor [16]. Nackdelarna är att det är svårare att kalibrera än vanliga GC med vätskeprov [16].

4.2 Optimering av GC

Vid en ideal GC separation får man korta retentionstider, skarpa och väl separerade toppar. För att nå en optimumseparation finns det flera faktorer som kan tänkas: val av 1) bärgas, 2) kolonn och 3) detektor samt 4) temperaturprogrammering.

4.2.1 Val av bärgas

Det finns tre bärgaser som kan väljas och de är vätgas, helium och kvävgas. De olika bärgaserna har undersökts för att se vilken gas som ger den högsta upplösningen vid vissa kolonner [17]. Figur 3 illustrerar förhållande mellan höjden av en teoretisk botten (H , plate height) och gasernas linjära hastigheter (engelska: linear velocity). Höjden av en teoretisk botten (H) är ett mått på effektiviteten, d.v.s. ju mindre H desto bättre upplösning. Figuren visar att för kolonnen OV-101 ger H_2 den snabbaste separationen vid en samma H (0,3 mm) (Figur 3).



Figur 3. Van Deemter kurva för GC-analys av $n\text{-C}_{17}\text{H}_{36}$. Mobilfaser är vätgas, helium och kvävgas och 0,25 mm-diameter $\times$ 25 m-lång OV-101 kolonn användes [17].

4.2.2 Val av kolonn

Valet av kolonn är en central fråga för att få en bra separation. Som har beskrivits ovan används icke-polära kolonner för icke-polära analyter medan polära kolonner används för polära analyter. För en blandning av polära och icke-polära analyter används ofta en kompromiss: t.ex. 25% dimetyl- och 75% difenyl-siloxan [18].

Förutom polära och icke-polära egenskaper kan kolonner även delas in i packade kolonner och kapillära kolonner. En av de största skillnaderna mellan packade kolonner och kapillära kolonner är att kapillära kolonner är smalare och längre. Kommersiella packade kolonner är 0,3–2 m och kommersiella kapillära kolonner är 15–40 m [19]. Skillnaderna mellan kapillära och packade

kolonner sammanfattas i Tabell 1. Kapillära kolonner är det vanligaste vid kvantitativ analys inom kemiindustrin [20–22].

Tabell 1. Skillnader mellan kapillära och packade kolonner.

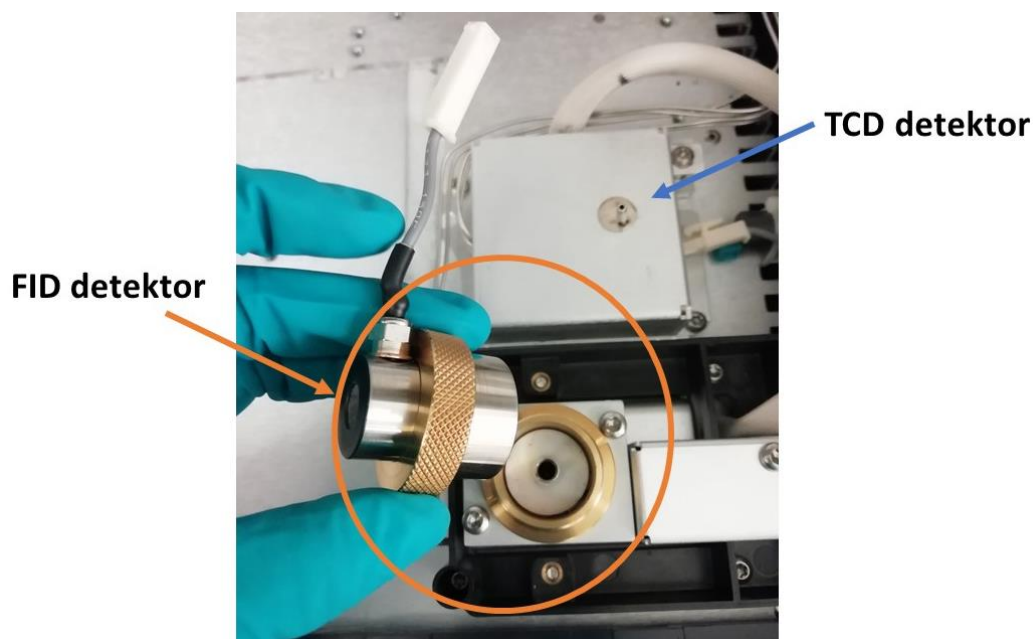
	Kapillära	Packade
Upplösning (R_s)	högre	lägre
Analystid	kortare	längre
Provkapacitet	mindre	större
Kostnad	högre	lägre

4.2.3 Val av detektor

När analyter elueras ut ur kolonnen och når detektorn identifieras varje ämne av detektorn. En ideal detektor ska ha en låg detektionsgräns, linjär respons, vara känslig för analyter och okänslig för temperatur eller bärgas. De tre vanligaste detektorerna är termisk konduktivitetdetektor (TCD), flamjoniseringsdetektor (FID) och masspektrometer (MS).

TCD mäter förändringar av analyternas termiska konduktivitet jämfört med helium som är bärgasen. Därför är TCD en universal detektor och alltså TCD kan mäta alla ämnen som är lättflyktiga utan att sönderdelas i vid hög temperatur.

Vid FID bränns analyter i vätgas och joner och elektroner bildas. Elektronerna mäts som en ström genom att lägga en spänning mellan elektroderna. Signalen är proportionell mot antalet kolatomer. FID kommer användas vid utförande av examensarbetet och fördelarna är brett linjärresponsområde och hög känslighet för kolväten till skillnad från karbonylgrupper och karboxylsyror. Det vill säga att FID inte kan användas för att analysera icke-kolväte analyter och vatten eller CO₂. I så fall kan TCD användas eftersom den kan detektera alla ämnen trots lägre känslighet jämfört med FID [23]. Figur 4 visar att TCD och FID kan användas på samma GC-instrument.



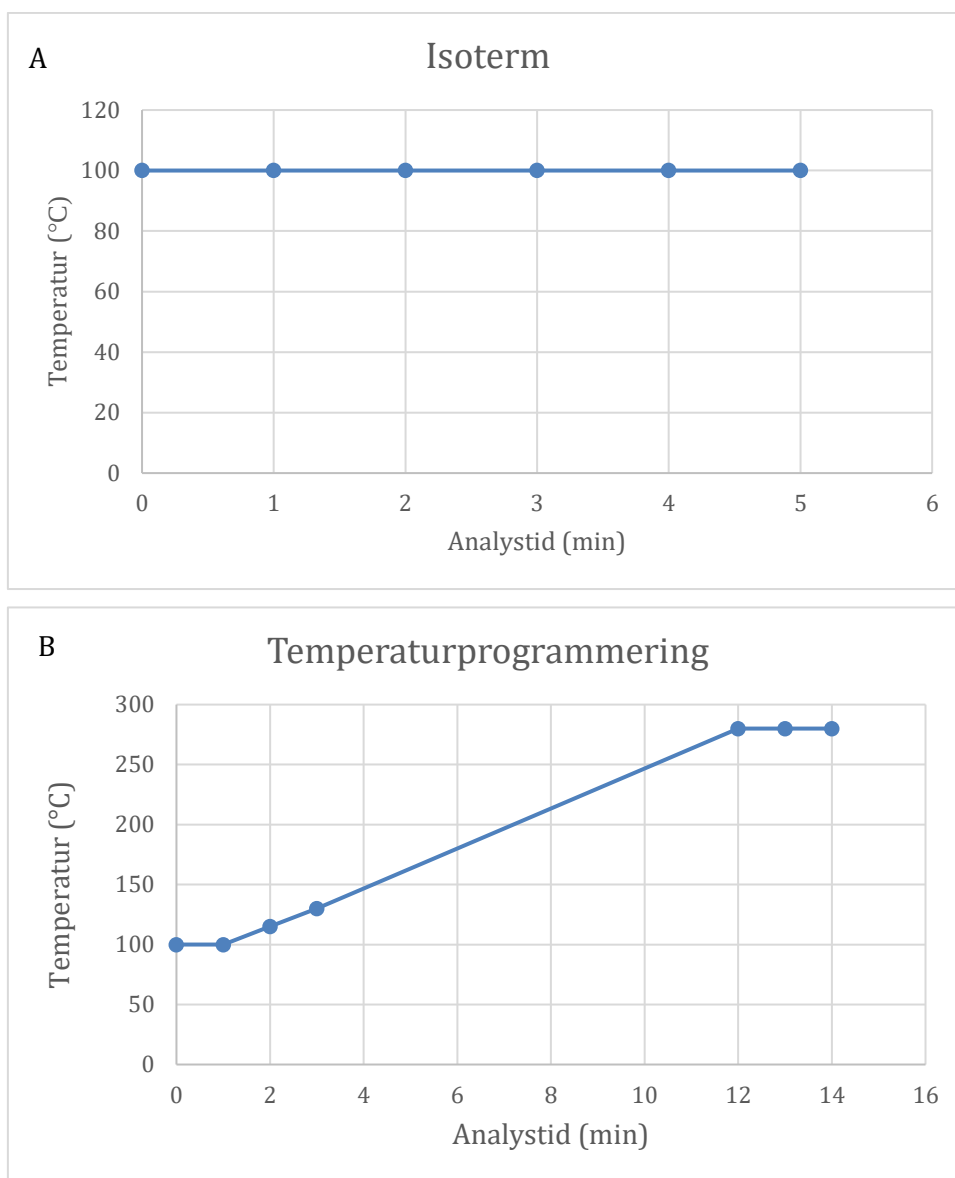
Figur 4. TCD och FID i samma GC instrument. FID är detektorn som ligger ner medan TCD är bakdetektor.

MS ger direkt information om vilka ämnen analyterna är utan behov av någon internstandard som med FID och TCD. Ämnen joniseras och jonerna accelereras av ett elektriskt fält och separeras beroende på sin massa dividerat med laddning (m/z). Man kan föreställa sig hur en pingpongball och ett bowlingklot flyger i luften, d.v.s. joner med olika m/z har olika banor i fältet. MS har mycket hög känslighet men är naturligtvis dyrare och mer komplicerad än FID och TCD.

Det räcker med FID eller TCD om bara få ämnen i analyten som är av intresse, t.ex. etanol i blodet [24] eller etylamin, propylamin, butylamin and pentylamin i vatten [25]. Det är lättare att använda MS som detektor om okända eller många ämnen behöver identifieras i provet, t.ex. vid analys av whiskey [26]. Här används FID detektor för att mäta koncentrationer av etylenoxid, dioxan.

4.2.4 Temperaturprogrammering

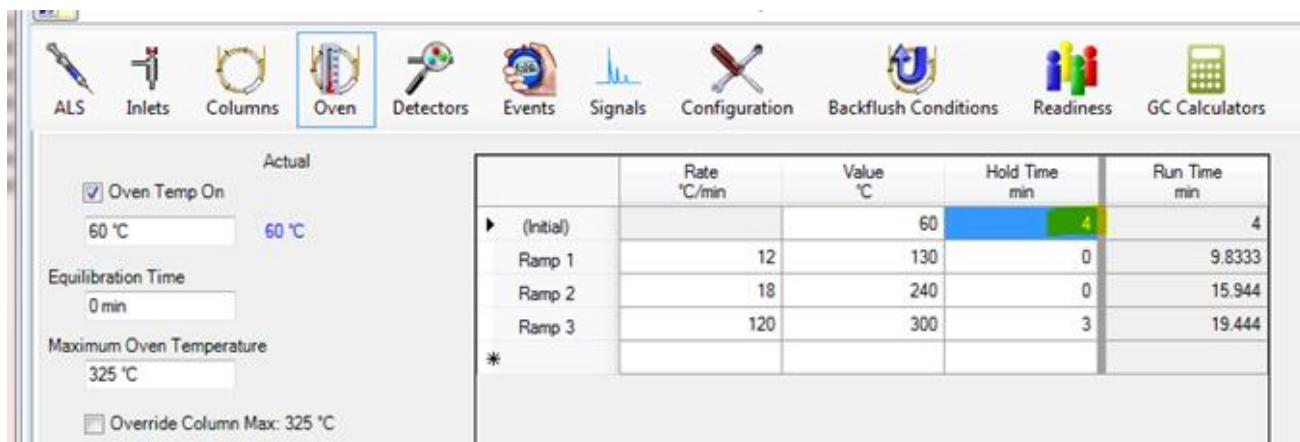
Som förklaras i avsnitt 4.1 förångas alla komponenter i linern och separationen sker i kolonnen. Om komponenterna har liknande kokpunkter så kan en konstant temperatur användas vilket kallas isotherm (Figur 5a). Fördelen är att analysiden är kortare.



Figur 5. Ett exempel på a) Isoterm och b) gradient temperaturprogrammering.

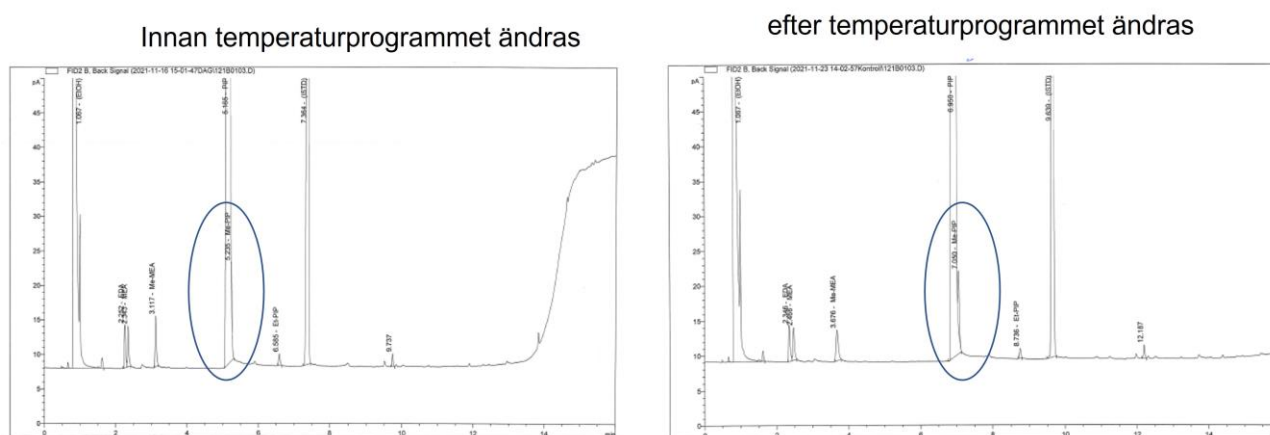
Om ämnen i provet har olika kokpunkter går analysen snabbare om ett temperaturprogram används. Till exempel, initialtemperaturen är 100 °C och hastigheten är 15 °C/min och sluttemperaturen är 280 °C (Figur 5b).

I mjukvaran till GC kan man ställa in initialtemperatur, sluttemperatur, hastighet samt hålltid för temperaturökning (Figur 6). När analysen är slut kyls ner kolonnen och ugnen ner med hjälp av fläktar.



Figur 6. Temperaturprogrammering i en mjukvara för GC instrument.

I kemiindustrin är det inte så vanligt att ändra typen av bärgas, kolonn eller detektor eftersom analyter/produkter inte ändras så ofta. Därför är det enklaste att ändra temperaturprogrammering för att förbättra separationer. Figur 7 visar två GC-kromatogram för samma prov med olika temperaturprogrammeringar. Det visar att separationen av två ämnen blir bättre genom att hålla längre tid vid låg temperatur.



Figur 7. Gaskromatogram av ett och samma prov med olika temperaturprogram. Hålltiden vid låg temperatur är längre till höger än i kromatogramet till vänster.

5. Utförande

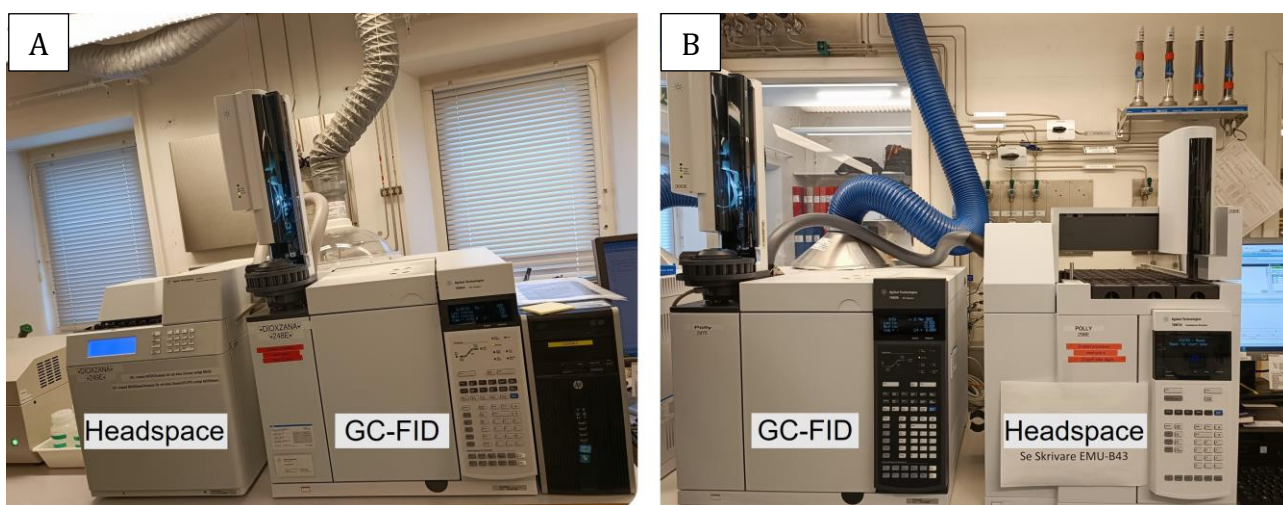
GC analys och beredningar av intern standard och produkt utfördes i EMU labb och standardlösningar blandades i Analys Berget. EMU labbet ansvarar för att bl.a. analysera tensidprodukters kvalitet medan Analys Berget är en forskningsavdelning som ligger på berget. Standardlösningar användes för att beräkna etylenoxid- och dioxans RF och sedan analyserades produkter och halten etylenoxid och dioxan bestämdes med beräknade RF.

5.1 Kemikalier och material

Etylenoxid (etylenoxid) (tillverkas i eget synteslabb), 1,4-Dioxan ($C_4H_8O_2$, Anhydrous Max 0,003% Vatten) som beställdes från VWR Chemicals; metyletylketon (MEK, C_4H_8O , ACS, Reag. Ph. Eur.) som beställdes från Merk; och fosfatbuffert (pH $7,00 \pm 0,01$ vid $20\text{ }^\circ\text{C}$) som beställdes från LabService AB. Headspace vialer (20 ml), pipetter (0,5 ml), mätkolvar (100 ml), Analyspipetter (50–1000 μl , 100–5000 μl), sprutor (1 ml och 50 μl).

5.2 Instrument

Två HS-GC-FID instrument användes vid examensarbetet. Den ena heter *Dioxana* som är en Agilent 7890A med en Headspace G1888 (Figur 8 A). Den andra kallas *Polly* och är en Agilent 7890B med en Headspace 7697 A (Figur 8 B). Tabell 2 visar detaljerad information om instrumenten. Programvaran var Openlab Chemstation, vilket kommer att ersättas av det senaste programmet Openlab inom tre månader.



Figur 8. HS-GC instrument som används i examensarbetet med namnen A) Dioxana och B) Polly. Båda GC instrument är anslutna till Headspace (HS) som skakar och förångar provet.

Tabell 2. Översikt över GC-instrumenten Dioxana och Polly.

Namn på GC	GC	Inlet	Kolonner	Headspace Sampler
Dioxana	7890A	Autoinjector, G4513A	CP-sil5CB 50 m, 0,53 mm, 5 µm, Max 290 °C	G1888
Polly	7890B	Autoinjector, G4513A	CP-sil5CB 50 m, 0,53 mm, 5 µm, Max 290 °C	7697 A

5.3 GC-metoden

Varje produkt i fabriken har sin motsvarande GC-metod och varje metod kalibreras baserat på vilken produkt som analyseras. För att spara tid brukar alla metoder på en och samma GC-instrument ha samma temperaturprogrammering. Skillnaden mellan olika metoder på samma GC-instrument är att integration och kalibrering skiljer sig p.g.a. vilka standardlösningarna används och vilka toppar som ska identifieras och integreras. Här användes en GC-metod en som kallas 535 vilken visas nedan.

Injector:	Split/splitless injector, 150 °C
Detector:	FID, 275 °C
Injection volume:	1 ml
Column temperture:	Initial time: 1 min
	Initial temp: 100 °C
	Rate: 15 °C/min
	Final temp: 280 °C
	Final time: 2 min
Carrier gas:	N ₂ 37 kPa, split flow before headspace connection 20 ml/min. Split after headspace connection (0,8 bar N ₂) =50 ml/min.
HP6890:	N ₂ column pressure 37 kPa
Split flow:	20 ml/min
Sensitivity:	Range 0 at 0,5
Injector volume	1 ml
Headspace:	Oven: 80 °C
	TR. LINE: 85 °C
	LOOP: 83 °C
	GC cykle time: 20 min
	Inject time: 15 min
	LOOP EQ time: 0 min
	LOOP fill time: 0,04 min
	PRESS. time: 0,1 min
	Vial EQ time: 15 min

5.4 Blandningar av standardlösningar (STD)

För att beräkna RF förbereddes standardlösningar vid fyra koncentrationsnivåer A-D (Tabell 3–4).

Table 3. Standard 1A-D som innehåller dioxan och MEK.

		Dioxan (g)	MEK (g)	Buffertlösning (pH7)
STD A		0,3061 g	0,0382 g	fylls till 100 ml
STD B	10 ml A			fylls till 100 ml
STD C	1 ml A			fylls till 100 ml
STD D	10 ml B			fylls till 100 ml

Table 4. Standard 2A-D som innehåller etylenoxid, dioxan och MEK.

		etylenoxid (g)	Dioxan (g)	MEK (g)	Buffertlösning pH7
STD A		0,0137g	0,2067 g	0,0387	fylls till 100 ml
STD B	10 ml A				fylls till 100 ml
STD C	1 ml A				fylls till 100 ml
STD D	0,1 ml A				fylls till 100 ml

5.5 Internstandardlösningar

Internstandard MEK lösningar blandas i fyra nivåer A-D och de bereddes enligt Tabell 5-6.

Tabell 5. Internstandard 1A-1D som innehåller MEK.

		MEK (g)	Buffertlösning (pH7)
ISTD A		0,0399	fylls till 100 ml
ISTD B	10 ml A		fylls till 100 ml
ISTD C	1 ml A		fylls till 100 ml
ISTD D	10 ml B		fylls till 100 ml

Tabell 6. Internstandard 2A-2D som innehåller MEK.

		MEK (g)	Buffertlösning (pH7)
ISTD A		0,0388	fylls till 100 ml
ISTD B	10 ml A		fylls till 100 ml
ISTD C	1 ml A		fylls till 100 ml
ISTD D	10 ml B		fylls till 100 ml

5.6 Blandningar av GC prov

Produkterna som testades är sju icke-joniska tensider (Tabell 7) och namnen på produkterna bytes ut mot andra namn av sekretesskäl. För etylenoxid-och dioxan-kontroll blandades GC-prov genom att väga ca. 1 g tensidprodukt och tillsätta 1 ml ISTD C som innehåller ca. 40 ppm MEK.

Tabell 7. Utvalda tensid-produkter som analyseras i examensarbetet.

1	Nonionic Surfactant 12
2	Nonionic Surfactant 20 A
3	Nonionic Surfactant 20 B
4	Nonionic Surfactant 25
5	Nonionic Surfactant 36
6	Nonionic Surfactant 36 P
7	Nonionic Surfactant 200

För att beräkna responsfaktor testades varje tensid-produkt med 6 olika produktionsdatum ("batch" används i företaget för att skilja produkter som tillverkas i olika datum (Tabell 8) och deras GC-prov blandas enligt Tabell 9. När standard och internstandard tillsätts försluts vialen omedelbart med ett verktyg som visas till höger.



Tabell 8. Översikt på vilka batcher av produkter som plockats fram och analyserats.

Försök nr	Produktnamn	Batchnummer
1	Nonionic Surfactant 12	L06_20210968
2		L06_20210968
3		L06_20210708
4		L06_20210037
5		L06_20200873
6		L06_20200521
7		L06_20200197
	Nonionic Surfactant 20 A	Batchnummer
8		L06_20210969
9		L06_20210172-002
10		L06_20210174-001
11		L06_20210175-001
12		L06_20210176-001
13		L06_20210177-002
	Nonionic Surfactant 20 B	Batchnummer
14		L06_20200871
15		L06_20200872

16		L06_20210971
17		L06_20210072-001
18		L06_20210073-002
19		L06_20210071-002
	Nonionic Surfactant 25	Batchnummer
20		L06_20200522
21		L06_20210282-002
22		L06_20210586-002
23		L06_20210677-002
24		L06_20210716-001
25		L06_20210765-002
	Nonionic Surfactant 36	Batchnummer
26		L06_20210089-002
27		L06_20210387-002
28		L06_20210599-001
29		L06_20210863-002
30		L06_20220044-002
31		L06_20200692-002
	Nonionic Surfactant 36 P	Batchnummer
32		L06_20210112-002
33		L06_20210113-001
34		L06_20210330-002
35		L06_20210331-001
36		L06_20210250-002
37		L06_20210679-001
	Nonionic Surfactant 200	Batchnummer
38		L06_20210038-001
39		L06_20210114-002
40		L06_20210251-003
41		L06_20210332-001
42		L06_20210435-003
43		L06_20210644-003

Tabell 9. Beredningen av GC-prov med tensidprodukt, standardlösning (STD), intern standard (ISTD) och buffertlösning (pH=7).

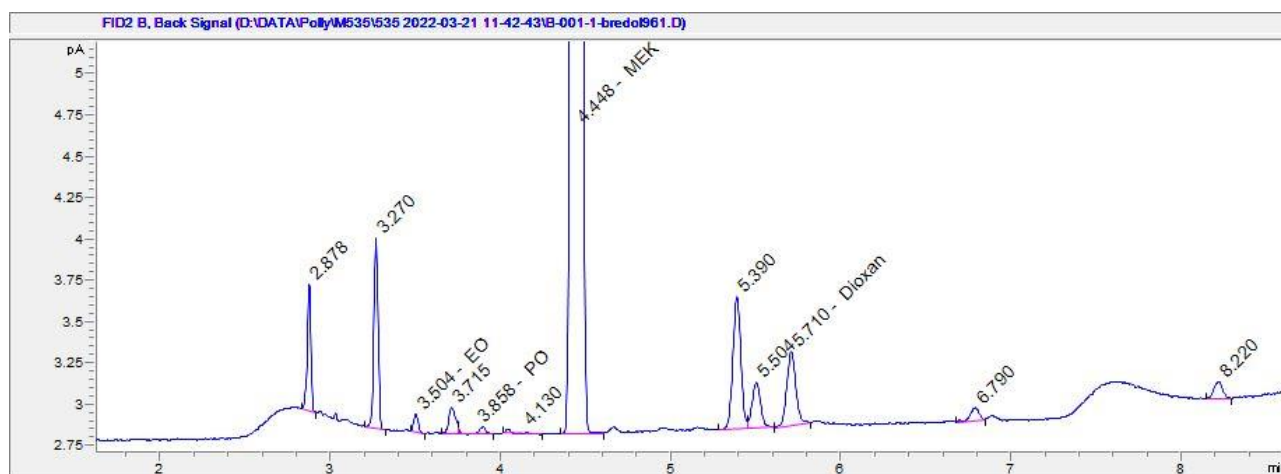
	Tensider (g)	STD D (ml)	ISTD D (ml)	Buffertlösning (PH 7) (ml)
vial 1	1	0	1	0
vial 2	1	0,5	0	0,5
vial 3	1	0,7	0	0,3
vial 4	1	1	0	0

6. Resultat och diskussion

GC-instrumenten Polly och Dioxana användes för att analysera etylenoxid och dioxan och både internstandard och standard-addition användes för att beräkna halten av etylenoxid och dioxan.

6.1 Halten etylenoxid och dioxan med befintliga metoden på både Polly och Dioxana

Figur 9 visar GC-kromatogram för Nonionic Surfactant 12 med batchnummer L06_20210968. Diagrammet visar att retentionstid (RT) för etylenoxid, MEK och dioxan är ca. 3,5, 4,4 respektive 5,5 minuter, vilket betyder att hastigheten genom kolonnen för etylenoxid, MEK och dioxan är etylenoxid>MEK>dioxan. Tabell 10 visar RT, responsfaktor (RF) som används och area av de viktiga topparna. Analysresultat i Tabell 10 ger direkt halten av etylenoxid (0,093 ppm) och dioxan (4,284 ppm) med en bekant mängd MEK (40 ppm) som intern standard (ISTD). Enligt ekvation (2–3) kan halten etylenoxid beräknas:
$$[\text{EO}] = \left(\frac{\text{Area av EO}}{\text{Area av ISTD}} \right) * \text{RF}_{\text{EO}} * [\text{ISTD}] = 0,19964 * 1,5 * 40 / 128,51881 = 0,093 \text{ ppm}$$
, vilket är samma värde som det står i Tabellen 10 och som fick direkt från GC-diagrammet. På samma sätt kan halten dioxan beräknas med
$$[\text{dioxan}] = \left(\frac{\text{Area av dioxan}}{\text{Area av ISTD}} \right) * \text{RF}_{\text{dioxan}} * [\text{ISTD}] = 1,61939 * 8,5 * 40 / 128,51881 = 4,284 \text{ ppm}$$
 vilket stämmer väl med halten som visas direkt i diagrammet. Förutsättningen för beräkningarna är att RF är korrekta.



Figur 9. GC diagram av Nonionic Surfactant 12 med batchnummer L06_20210968 på Polly.

Tabell 10. Retentionstider och area av topparna i GC diagram på Polly som visas i Figur 9.

Namn	RT (min)	RF	Area	Halt (ppm)	Beräknade halten enl. ekv. (2–3) (ppm)
etylenoxid	3,5	1,5	0,19964	0,093	0,093
MEK	4,45	1	128,51881	40	
Dioxan	5,71	8,5	1,61939	4,284	4,284

Samma batch av produkten Nonionic Surfactant 12 analyserades också med Dioxana, och resultatet samt beräknade halten etylenoxid och dioxan visas i Tabell 11. Enligt ekvation (2–3) beräknades halten etylenoxid: $[EO] = \left(\frac{\text{Area av EO}}{\text{Area av ISTD}} \right) * RF_{EO} * [ISTD] = 2027 * 1,5 * 40 / 804534 = 0,15 \text{ ppm}$, vilket stämmer med halten 0,2 ppm som ficks direkt från diagrammet. På samma sätt kan halten dioxan beräknas med $[dioxan] = \left(\frac{\text{Area av dioxan}}{\text{Area av ISTD}} \right) * RF_{dioxan} * [ISTD] = 3173 * 8,5 * 40 / 804534 = 1,34 \text{ ppm}$ vilket är samma värde som det som står i Tabellen 11.

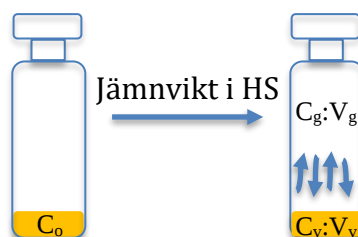
Tabell 11. Retentionstider och area av topparna i GC diagram på Dioxana.

Namn	RT (min)	RF	Area	Halt (ppm)	Beräknade halten enligt ekvation (2–3) (ppm)
etylenoxid	3,913	1,5	2027	0,2	0,15
MEK	4,943	1	804534	40	
Dioxan	6,283	8,5	3173	1,3	1,34

Headspace användes för mätning av etylenoxid-halten i gasfasen som är i jämvikt med vätskefasen av produkten. etylenoxids kokpunkt är 10,7 °C, dioxans är 101 °C och internstandard MEK:s kokpunkt är 79,64 °C [27]. Frågan är om etylenoxid-halten i gasfasen är lika stor som i vätskeprovet vilket är halten etylenoxid som vi behöver bestämma i produkten. När en vial placeras i Headspace (HS) värms provet och flyktiga analyter t.ex. etylenoxid och dioxan börjar flytta sig till gasfasen över provet tills en jämvikt nås. Vid jämvikt är förhållandet mellan analytens koncentrationer i gasfas och vätskefas konstant. Jämviktskonstanten definieras som partitionskoefficienten, K :

$$K = \frac{C_v}{C_g}$$

där C_v är koncentrationen av analyten i vätskefasen vid jämvikt och C_g är koncentrationen av analyten i gasfasen vid jämvikt. Jämviktsprocessen illustreras i Figur 10 som visar ett vätskeprov där C_0 är den ursprungliga koncentrationen av analyten i provet; V_v är volymen av vätskefasen i vialen; och V_g är volymen av gasfasen i vialen.



Figur 10. Till vänster när internstandard MEK tillsätts i produkten vid ursprungliga koncentrationer av dioxan och etylenoxid. Till höger når analyterna jämnvikt mellan gasfasen och vätskefasen.

Headspace-mekanism i teoridelen tyder på att signalen (topparea) från GC-FID-detektorn beror på C_g i stället av C_o . Till exempel, topparean av etylenoxid är proportionell mot dess partiella ångtryck, P_{EO} . Ämnet som etylenoxid har lägre kokpunkt än dioxan och MEK skulle K_{EO} större än K_{dioxan} och K_{MEK} . Enligt Henrys lag beror det partiella ångtrycket på molfraktionen av analyten, X_{EO} för etylenoxid och det mättade ångtrycket för ren etylenoxid vid en given temperatur (80 °C här).

Ytterligare faktor som påverkar K är hur stabilt analyter binder till tensider i produkterna, vilket beror på pH och jonstyrka [16]. Dessutom påverkar löslighet av analyter i vätskeprovet också K [16]. För att alla analyser skulle utföras under samma förhållanden användes buffertlösningar (pH=7) och samma temperatur och tid för att nå jämnvikt.

6.2 Bestämningen av etylenoxids och dioxans halt med standard-addition

En alternativ metod för att uppskatta den ”sanna” halten vid bestämningen av etylenoxid och dioxan i en produkt är att använda standard-addition. Standard-addition, kallas också ”spikning” av prover, och används för att undvika matriseffekt till exempel ”flame noise” och kemiska störningar (chemical interferences). Det är extremt viktigt här eftersom det är etylenoxid i gasfasen som detekteras av detektorn och resultatet beror bland annat på produkt-typen och hur stark etylenoxid binder i vätskeprodukten.

6.2.1 Halten etylenoxid i Nonionic Surfactant 12 på GC Polly

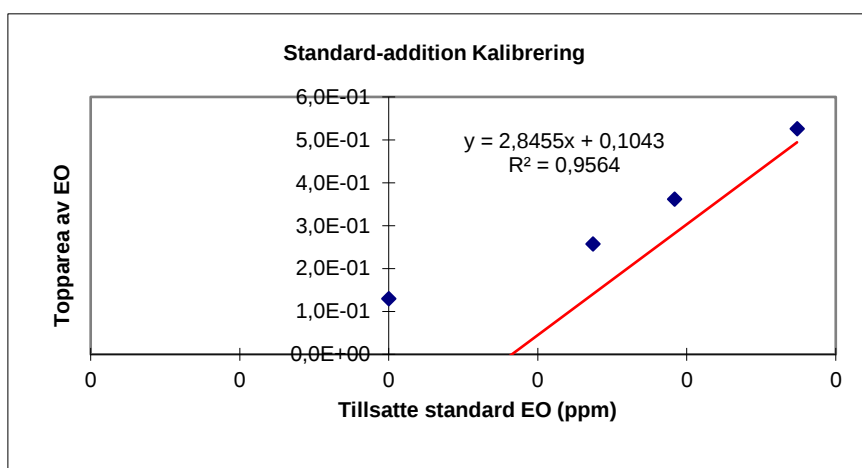
Fyra olika mängder av standard (etylenoxid) blandades med samma mängd av produkten Nonionic Surfactant 12 enligt Tabell 9 och proven analyserades med GC Polly. Tabell 12 visar halten etylenoxid som tillsattes i produkten samt topparea av etylenoxid. När topparea av etylenoxid plottas mot [etylenoxid] skapas en rät linje och genom ekvationen av linjen kan den ”sanna” halten

etylenoxid beräknas. Koncentrationen av etylenoxid är det värde där linjen korsar x-axel (Figur 11). Halten etylenoxid beräknas till 0,04 ppm vilket är mycket lägre än GC:s resultat (0,093 ppm) som beräknas med en bestämd responsfaktor. Den responsfaktorn har använts sedan 1999 och därför skulle den ommätas efter att till exempel nya GC-instrument installerats och produkternas sammansättning ändrats.

Enligt ekvation (2-1), $RF_{\text{etylenoxid}} = \left(\frac{\text{Area av ISTD}}{\text{Area av etylenoxid}} \right) * [\text{etylenoxid}] / [\text{ISTD}]$. Om data i Tabell 10 samt den "sanna" [etylenoxid] används i (2-1), blir $RF_{\text{etylenoxid}} = \left(\frac{128,51881}{0,19964} \right) * 0,04 / 40 = 0,32$ vilket är mycket lägre än den RF_{EO} (1,5) som används nu. Det är värt att notera att låg koncentration ISTD (ca. 0,4 ppm) användes i standard-addition för att beräkna etylenoxids koncentration medan hög koncentration ISTD (ca. 40 ppm) användes i den vanliga analysen av prov som i 6.1. Som diskuteras i 6.1, påverkar sammansättningen av analysprovet resultatet och därför ska ISTD ha samma koncentrationsnivå för att korrekta koncentrationer ska kunna bestämmas med en responsfaktor.

Tabell 12. etylenoxid halten som tillsattes i produkten och topparea i GC diagrammen.

	[etylenoxid] (ppm)	Area etylenoxid
Vial 1	0,00	0,12995
Vial 2	0,07	0,2575
Vial 3	0,10	0,36142
Vial 4	0,14	0,5261



Figur 11. Standard-addition kalibrering av etylenoxid på Polly.

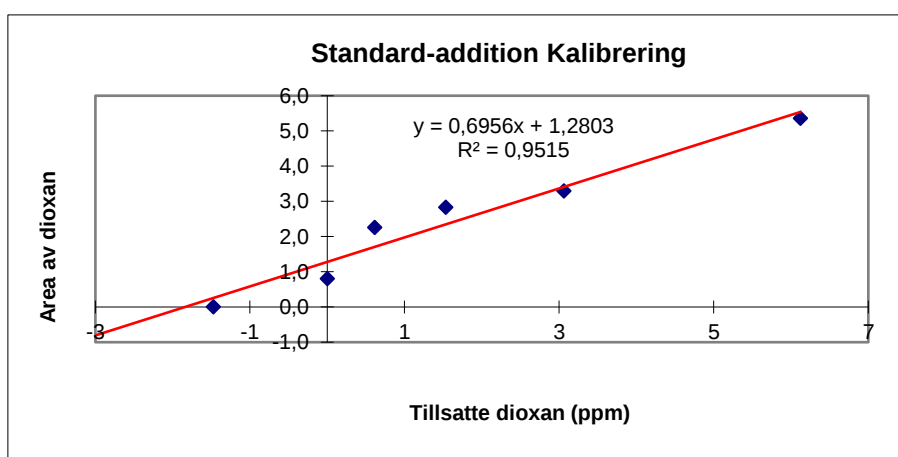
6.2.2 Halten dioxan i Nonionic Surfactant 12 på GC Polly

Standard-addition-kalibreringen utfördes också för att bestämma halten dioxan och tillsatta koncentrationer av dioxan visas i Tabell 13. Topparea av dioxan i GC analys samlas också i Tabell 13. En kalibreringslinje dras i Figur 12 och halten dioxan är 1,8 ppm vilket är lägre än det värde (4.284 ppm) som erhöles med vanlig GC-provanalys som visas i Tabell 10. Den vanliga GC-provanalysen utförs enligt 5.6, d.v.s. 1 ml 40 ppm ISTD tillsätts i ca. 1 g produkt och vialen analyseras med GC.

Enligt ekvation (2-2) är $RF_{\text{dioxan}} = \left(\frac{\text{Area av ISTD}}{\text{Area av dioxan}} \right) * [\text{dioxan}] / [\text{ISTD}]$. Om data i Tabell 10 samt den ”sanna” [dioxan] används i (2-1), blir $RF_{\text{etylenoxid}} = \left(\frac{128,51881}{1,61939} \right) * 1,8 / 40 = 3,77$ vilket är lägre än RF_{dioxan} , 8,5 som har använts sedan år 1999. Denna responsfaktor som beräknas är mycket grovt eftersom ISTD-koncentrationen inte är den samma i standard-addition-kalibreringen och den vanliga provanalysen med internstandard.

Tabell 13. Dioxan-koncentrationer som tillsattes till produkten och topparea av dioxan i GC-diagrammen.

	[Dioxan] (ppm)	Area dioxan
Vial 1	0,00	0,8
Vial 2	0,61	2,25473
Vial 3	1,53	2,82933
Vial 4	3,06	3,29039
Vial 5	6,122	5,361



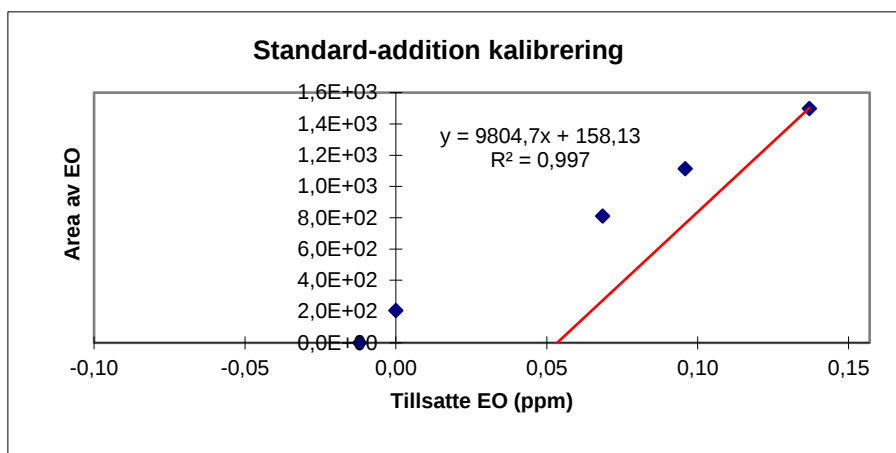
Figur 12. Standard-addition kalibrering av dioxan på Polly.

6.2.3 Halten etylenoxid i Nonionic Surfactant 12 på GC Dioxana

På samma sätt utfördes standard-addition av etylenoxid på GC *Dioxana* och de tillsatta etylenoxid-halterna samt topparea av etylenoxid som mättes på GC *Dioxana* står i Tabell 14. Standard-additions-kalibreringen visas i Figur 13 och etylenoxids halt i produkten är ca. 0,02 ppm vilket stämmer bra med halten etylenoxid som fås på *Polly*. Standard-addition kalibreringar på båda GC instrumenten visar en lägre halt av etylenoxid i Nonionic Surfactant 12 än det som beräknas med internstandard och responsfaktor. Därför skulle responsfaktor kontrolleras för produkten.

Tabell 14. etylenoxid halten som tillsattes till produkten och topparea i GC diagrammen.

	[etylenoxid] (ppm)	Area etylenoxid
Vial 1	0,00	207
Vial 2	0,07	811
Vial 3	0,10	1113
Vial 4	0,14	1497



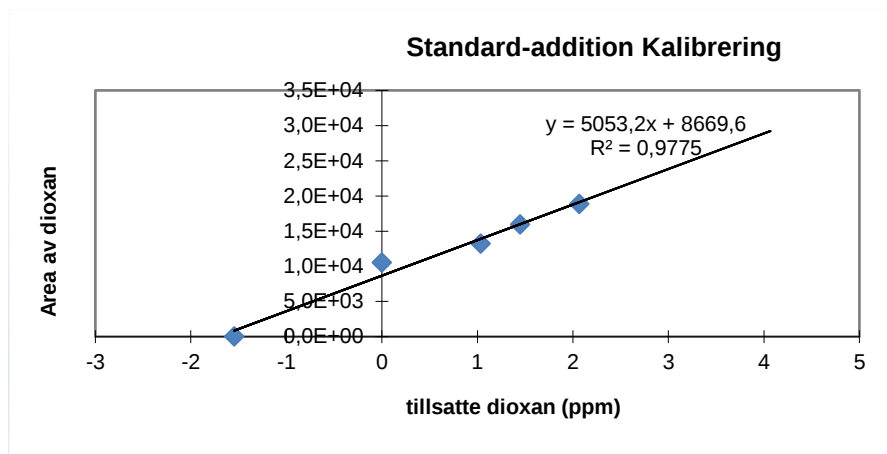
Figur 13. Standard-addition kalibrering av etylenoxid på Dioxana.

6.2.4 Halten dioxan i Nonionic Surfactant 12 på GC Dioxana

På samma sätt som diskuteras ovan i 6.2.2 fås dioxans halt som 1,7 ppm enligt standard-addition-kalibrering (Figur 14). I Figur 14 plottas de analysresultat från GC *Dioxana* som står i Tabell 15. Halten dioxan stämmer överens med det som beräknas med samma kalibreringsmetod på *Polly*. Därför är halten dioxan i produkten ca. 2 ppm.

Tabell 15. Dioxans koncentrationer som tillsattes till produkten och topparea av dioxan i GC-diagrammen.

	[Dioxan] (ppm)	Area dioxan
Vial 1	0,00	10523
Vial 2	1,03	13223
Vial 3	1,45	15942
Vial 4	2,07	18832



Figur 14. Standard-addition kalibrering av dioxan på Dioxana.

6.2.5 Halten av etylenoxid och dioxan i sju olika tensid-produkter med standard-addition kalibrering

Alla sju produkter analyseras på båda GC *Polly* och *Dioxana* och halten etylenoxid och dioxan beräknas med standard-addition-kalibrering. Det visar sig att alla produkter fyller kraven och innehåller max 5 ppm dioxan och max 0,1 ppm etylenoxid. Nackdelen med standard-addition-kalibrering är att det kräver längre tid för att bereda minst fyra standardlösningar med lika mängd produktinsatser. Rutinen för att analysera produkters etylenoxid- och dioxan-halter är att mäta upp 1 g produkt med internstandard och mjukvaran beräknar halten etylenoxid och dioxan med hjälp av responsfaktor. Vi kommer analysera resultatet statistiskt från rutin-metoden, d.v.s. med hjälp av internstandard och RF.

Tabell 16. Halter av etylenoxid och dioxan som beräknades med hjälp av standard-addition kalibrering på två HS-GC:er.

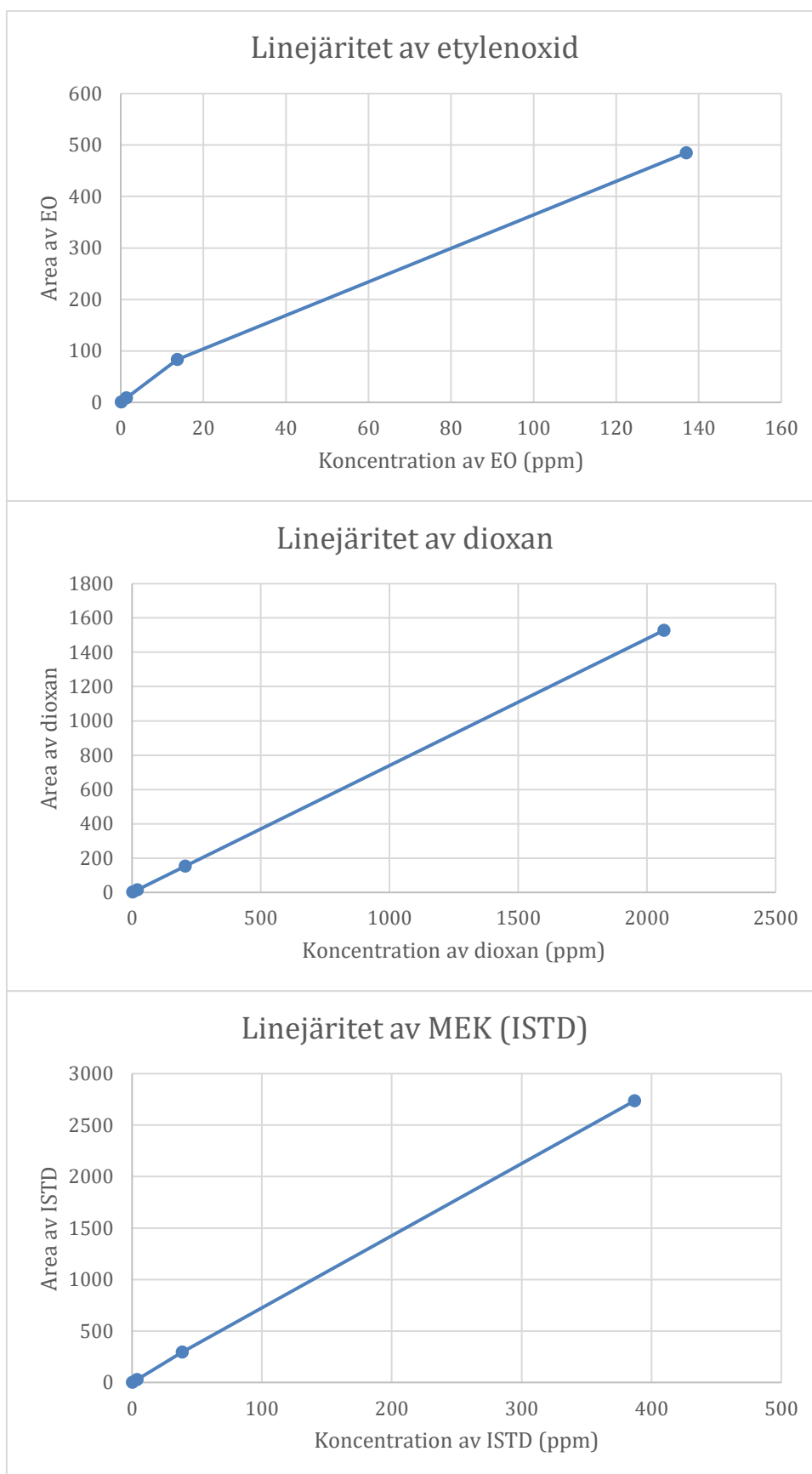
Nr.	Produktnamn	Batchnummer	[etylenoxid] _{Polly}	[dioxan] _{Polly}	[etylenoxid] _{Dioxana}	[dioxan] _{Dioxana}
1	Nonionic Surfactant 12	L06_2021 0968	0,06	1,8	0,02	1,7
2	Nonionic Surfactant 12	L06_2021 0708	0,03	3,6	0,02	1,4
3	Nonionic Surfactant 20 A	L06_2021 0969	0,03	0,8	0,02	0,7
4	Nonionic Surfactant 20 A	L06_2021 0172	0,01	2,6	0,01	0,5
5	Nonionic Surfactant 20 B	L06_2020 0871	0,01	1,4	0,01	0,6
6	Nonionic Surfactant 20 B	L06_2020 0872	0,02	1,3	0,01	0,5
7	Nonionic Surfactant 25	L06_2020 0522	0,01	1,9	0,01	0,7
8	Nonionic Surfactant 25	L06_2021 0282	0,01	2,8	0,01	1,1
9	Nonionic Surfactant 36	L06_2021 0089	0,01	3,1	0,01	0,5
10	Nonionic Surfactant 36	L06_2021 0387	0,02	0,9	0,01	0,4
11	Nonionic Surfactant 36 P	L06_2021 0112	0,01	0,7	0,01	0,4
12	Nonionic Surfactant 36 P	L06_2021 0113	0,01	1,1	0,03	0,7
13	Nonionic Surfactant 200	L06_2021 0038	0,01	1,0	0,02	0,9
14	Nonionic Surfactant 200	L06_2021 0114	0,01	1,8	0,01	1,1

6.3 Linjäritet av FID detektor

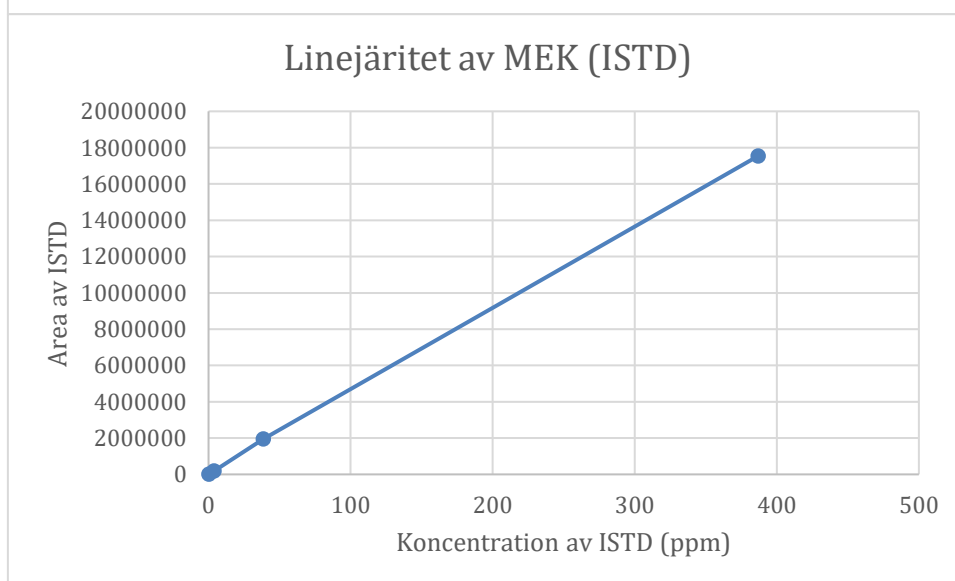
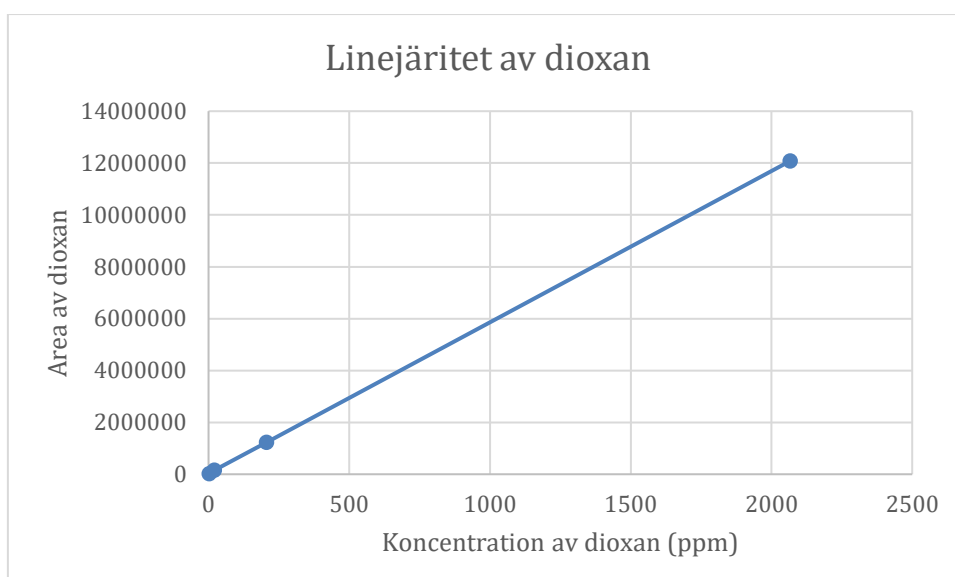
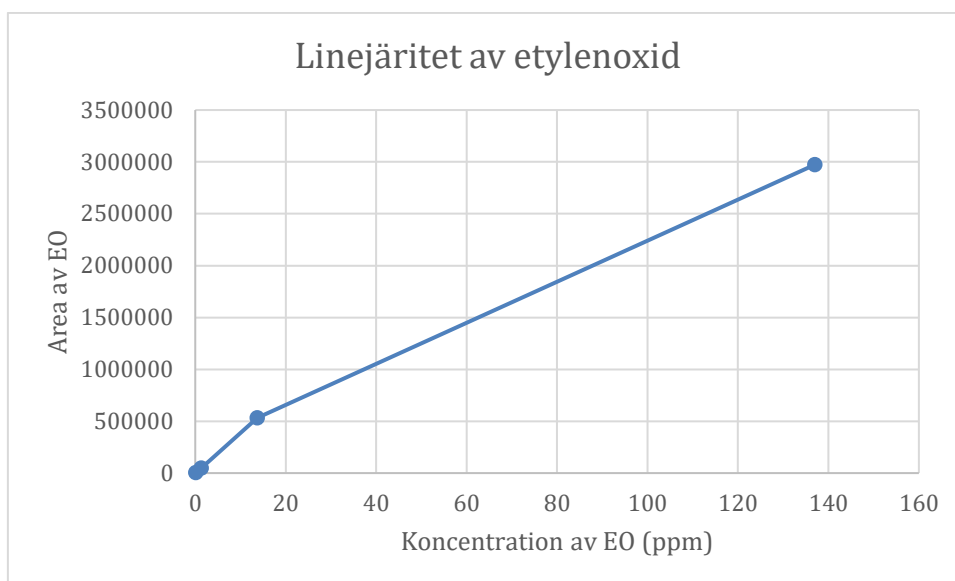
Som nämnts i 4.2.3 har FID-detektor breda linjärresponsområden och linjäriteten testades här genom att analysera viktiga ämnen som etylenoxid, dioxan och MEK (ISTD) med olika koncentrationer på två GC-FID-instrument med namnen Polly och Dioxana. Linjäritet är viktigt här eftersom arean av topparna ska vara proportionella mot koncentrationerna så att halten av ämnet kan beräknas med en

bestämd responsfaktor (RF). Annars kan man inte veta koncentrationen av ett ämne trots att man kan mäta area av topparean i ett GC diagram. Därför analyserades förhållanden mellan area av topparna och koncentrationer för att bedöma linjäritet hos detektorn.

Figur 15 visar linjäritet av etylenoxid, dioxan och MEK på GC Polly och alla tre ämnen har god linjäritet i ett brett koncentrationsintervall: 0–100 ppm för etylenoxid, 0–2000 ppm för dioxan och 0–400 ppm för MEK. Dioxan och MEK har ett bättre linjäritet än etylenoxid och orsaken kan vara att etylenoxid inte är så stabil som dioxan och MEK eftersom etylenoxid till exempel bildar ethylene glycol i närvaro av syror på grund av sin höga ringspänning [28]. Responslinjäritet av etylenoxid, dioxan och MEK på GC Dioxana är samma som det på Polly (Figur 16).



Figur 15. Responslinjäritet av etylenoxid, dioxan och MEK (ISTD) på GC Polly.



Figur 16. Responslinjäritet av etylenoxid, dioxan och MEK (ISTD) på GC Dioxana.

6.4 Responsfaktor (RF) för dioxan och etylenoxid i Nonionic Surfactant 12 på Polly och Dioxana

Responsfaktorerna varierar för olika typer produkter och GC instrument eftersom HS-GC bara mäter gasfasen. Hur analyter fördelar sig mellan gasfasen och vätskefasen beskrivs av partiella ångtryck för analyterna. Och partiella ångtrycket påverkas av sammansättningen hos produkten samt av detektorn [16]. Därför måste kalibreringen utföras under förhållanden som är identiska med provanalysen för att få en korrekt responsfaktor [16]. Därför tillsattes standardlösningar till identiska mängder produkter (1 g) som beskrivs i 5.4.

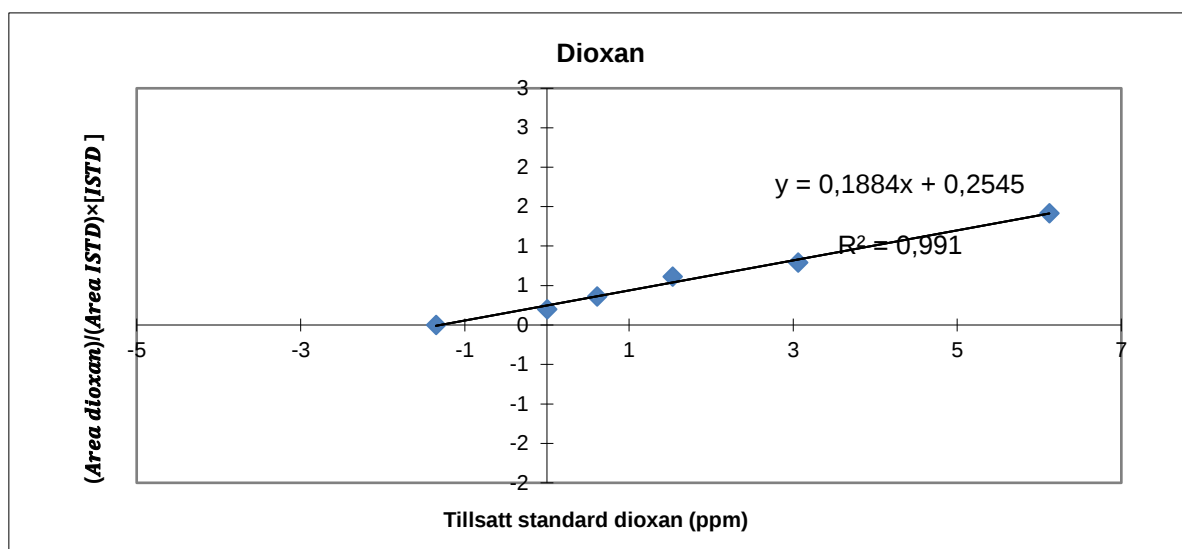
Ekvation (2-1): $\frac{1}{RF} = \left(\frac{\text{Area av etylenoxid}}{[\text{etylenoxid}]} \right) \left(\frac{[\text{ISTD}]}{\text{Area av ISTD}} \right)$ kan omvandlas till $\frac{\text{Area etylenoxid}}{\text{Area ISTD}} \times [\text{ISTD}] = \frac{1}{RF} \times [\text{etylenoxid}]$. RF är responsfaktorn och därför är $\frac{1}{RF}$ en konstant. Om $\frac{\text{Area etylenoxid}}{\text{Area ISTD}} \times [\text{ISTD}]$ plottas mot $[\text{etylenoxid}]$ ska en rät linje erhållas.

6.4.1 Responsfaktor (RF) för dioxan i Nonionic Surfactant 12 på Polly

Tabell 17 visar beräknade y-värde d.v.s. $\frac{\text{Area etylenoxid}}{\text{Area ISTD}} \times [\text{ISTD}]$ och x-värde som är koncentrationer av tillsatt dioxan som är standardtillsatser ("added standard" på engelska). Figur 17 visar förhållandet mellan y-värde och x-värde och lutningen är lika med $\frac{1}{RF}$. Ekvationen för linjen är $y = 0,1884x + 0,2545$ med R-kvadratvärdet 0,991. R-kvadratvärdet talar om hur troligt det är att variablerna x och y verkligen är beroende av varandra. R-kvadratvärdet ligger mellan 0 och 1 och ju närmare 1 det ligger, desto bättre är sambandet mellan x- och y-värde. Därför kan RF beräknas som $RF = 1/0,1884 = 5,32$, vilket är lägre än den befintliga responsfaktorn som är 8,5.

Tabell 18. GC-resultat som visar koncentrationer av tillsatt standard som är dioxans och ISTD som är MEK, samt topparea av dioxan och ISTD.

	x-värde				y-värde
	[dioxan] (ppm)	[ISTD] (ppm)	Area av dioxan	Area av ISTD	$\frac{\text{Area dioxan}}{\text{Area ISTD}} \times [\text{ISTD}]$
Vial 1	0,00	0,40	0,8	1,59995	0,20
Vial 2	0,61	0,08	2,25473	0,47482	0,36
Vial 3	1,53	0,19	2,82933	0,87978	0,61
Vial 4	3,06	0,38	3,29039	1,59221	0,79
Vial 5	6,122	0,76	5,361	2,89094	1,4167724



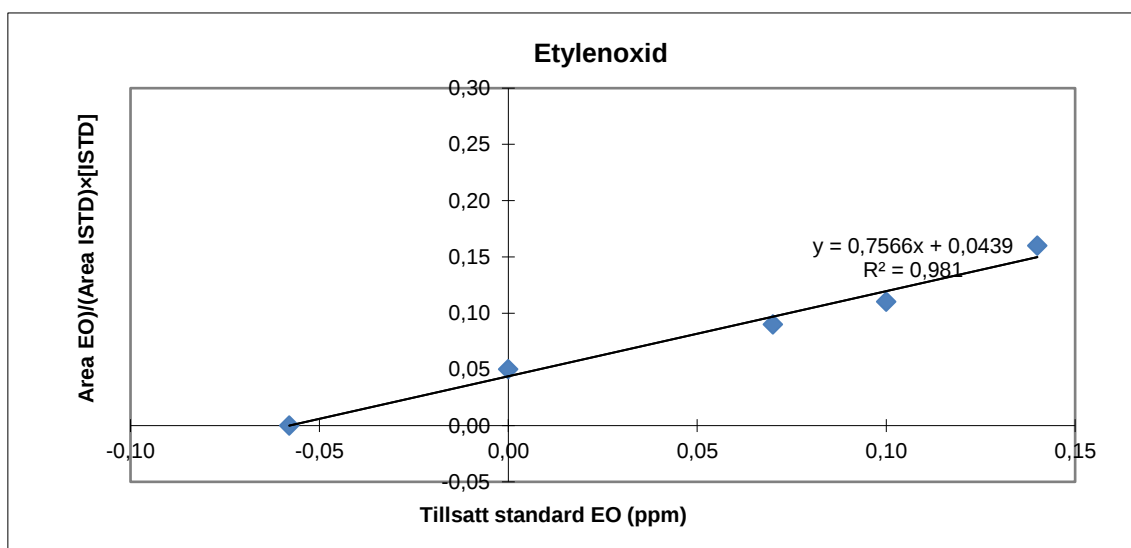
Figur 17. $\frac{\text{Area dioxan}}{\text{Area ISTD}} \times [\text{ISTD}]$ mot [dioxan] för att ta reda på responsfaktor för dioxan. Lutningen av linjen är 1/RF.

6.4.2 Responsfaktor (RF) för etylenoxid i Nonionic Surfactant 12 på Polly

På samma sätt kan RF för etylenoxid beräknas till $1/0,7566=1,32$ vilket är lite lägre än den befintliga responsfaktorn som är 1,5 för etylenoxid.

Tabell 17. GC-resultat som visar koncentrationer av tillsatte standard som är dioxans och ISTD som är MEK, samt topparea av etylenoxid och ISTD.

	[etylenoxid] (ppm)	[ISTD] (ppm)	Area etylenoxid	Area ISTD	$\frac{\text{Area EO}}{\text{Area ISTD}} \times [\text{ISTD}]$
Vial 1	0,00	0,39	0,16949	1,40906	0,05
Vial 2	0,07	0,19	0,3834	0,85184	0,09
Vial 3	0,10	0,27	0,43166	1,0625	0,11
Vial 4	0,14	0,39	0,69122	1,63917	0,16



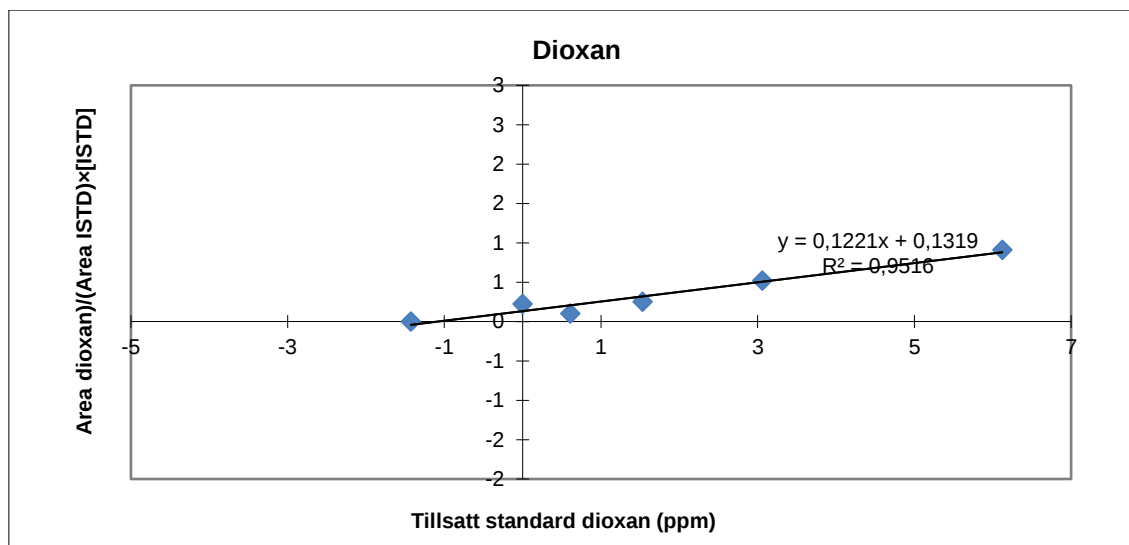
Figur 18. $\frac{\text{Area etylenoxid}}{\text{Area ISTD}} \times [\text{ISTD}]$ mot $[\text{etylenoxid}]$ för att ta reda på responsfaktor för etylenoxid. Lutningen av linjen är 1/RF.

6.4.3 Responsfaktor (RF) för dioxan i Nonionic Surfactant 12 på Dioxana

Responsfaktor för dioxan i produkten Nonionic Surfactant 12 på Dioxana beräknades till $1/0,1221 = 8,13$ vilket är lika med den befintliga responsfaktorn som är 8,5.

Tabell 18. GC-resultat som visar koncentrationer av tillsatt standard som är dioxans och ISTD som är MEK, samt topparea av dioxan och ISTD.

	x-värde				y-värde
	[dioxan] (ppm)	[ISTD] (ppm)	Area av dioxan	Area av ISTD	$\frac{\text{Area dioxan}}{\text{Area ISTD}} \times [\text{ISTD}]$
Vial 1	0,00	0,40	6065	11151,13	0,22
Vial 2	0,61	0,08	10326	7885,262	0,10
Vial 3	1,53	0,19	12314	9342,683	0,25
Vial 4	3,06	0,38	14063	10250,5	0,52
Vial 5	6,122	0,76	20987	17580	0,91



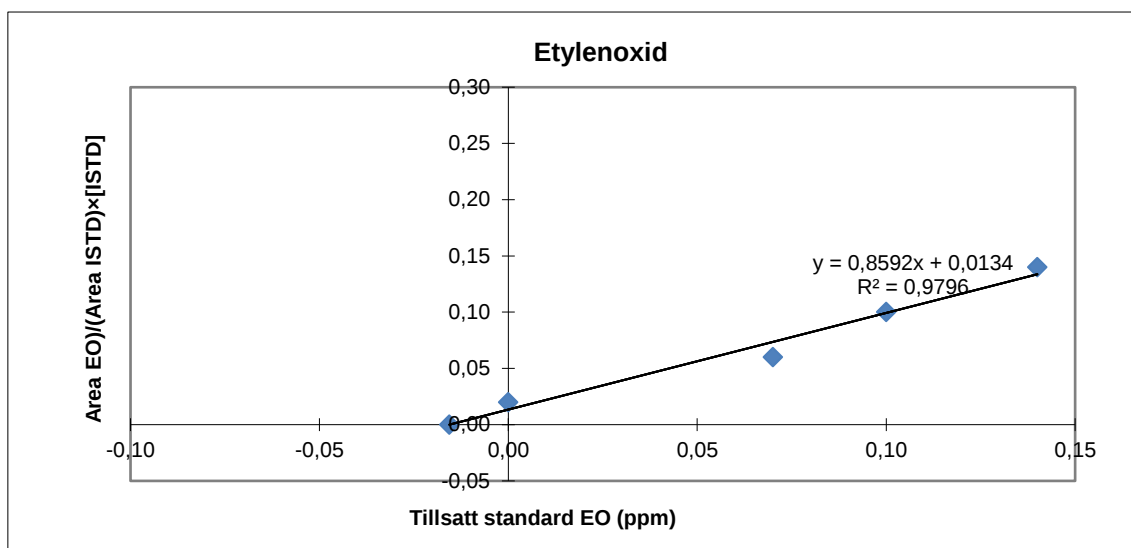
Figur 19. $\frac{\text{Area dioxan}}{\text{Area ISTD}} \times [\text{ISTD}]$ mot $[\text{dioxan}]$ för att ta reda på responsfaktor för dioxan. Lutningen av linjen är 1/RF.

6.4.4 Responsfaktor (RF) för etylenoxid i Nonionic Surfactant 12 på Dioxana

RF för etylenoxid i Nonionic Surfactant 12 på Dioxana beräknas till 1,16 och det är lägre än den befintliga RF som är 1,5.

Tabell 19 GC-resultat som visar koncentrationer av tillsatt standard: etylenoxid och ISTD, samt topparea av etylenoxid och ISTD.

	[etylenoxid] (ppm)	[ISTD] (ppm)	Area etylenoxid	Area ISTD	$\frac{\text{Area EO}}{\text{Area ISTD}} \times [\text{ISTD}]$
Vial 1	0,00	0,39	495	9833	0,02
Vial 2	0,07	0,19	2120	6565	0,06
Vial 3	0,10	0,27	2913	7976	0,10
Vial 4	0,14	0,39	3497	9654	0,14



Figur 20. $\frac{\text{Area etylenoxid}}{\text{Area ISTD}} \times [\text{ISTD}]$ mot [etylenoxid] för att ta reda på responsfaktor för dioxan. Lutningen av linjen är 1/RF.

6.4.5 Responsfaktor (RF) för dioxan och etylenoxid på både GC Polly och Dioxana

Tabell 20 visar RF för etylenoxid och dioxan på två olika GC:er. RF för etylenoxid varierar inte så mycket men är fortfarande lägre än 1,5 som används för en del produkter t.ex. Nonionic Surfactant 12. RF för dioxan för Nonionic Surfactant 20 B är lägre än 8,5 som används nu och därför kan en lägre RF användas. Eftersom en lägre RF leder till lägre halten etylenoxid och dioxan kan den befintliga RF 8,5 användas för säkerhets skull.

Tabell 20. RF för etylenoxid och dioxan i olika produkter som beräknas med hjälp av standard-addition med insatsen av produkter.

Försök nr	Produkt	Batchnummer	RF för etylenoxid på Polly	RF för dioxan på Polly	RF för etylenoxid på Dioxana	RF för dioxan på Dioxana
1	Nonionic Surfactant 12	L06_20210968	1,2	5,3	1,0	8,1
2		L06_20210708	0,8	9,4	1,1	8,2
	Nonionic Surfactant 20 A	Batchnummer				
3		L06_20210969	0,8	4,6	0,9	7,5
4		L06_20210172	0,9	5,4	0,9	7,5
	Nonionic Surfactant 20 B	Batchnummer				
5		L06_20200871	0,9	5,2	0,7	5,4
6		L06_20200872	1,0	6,7	1,2	4,3
	Nonionic Surfactant 25	Batchnummer				
7		L06_20200522	1,0	4,9	0,7	7,5
8		L06_20210282	1,0	5,0	1,0	8,1
	Nonionic Surfactant 36	Batchnummer				
9		L06_20210089	0,9	4,8	1,1	7,0
10		L06_20210387	1,0	4,7	1,2	4,3
	Nonionic Surfactant 36 P	Batchnummer				
11		L06_20210112	1,1	4,3	1,0	5,3
12		L06_20210113	0,9	7,0	1,1	7,5
	Nonionic Surfactant 200	Batchnummer				
13		L06_20210038	0,7	5,9	1,1	7,2
14		L06_20210114	1,0	5,6	0,8	8,1

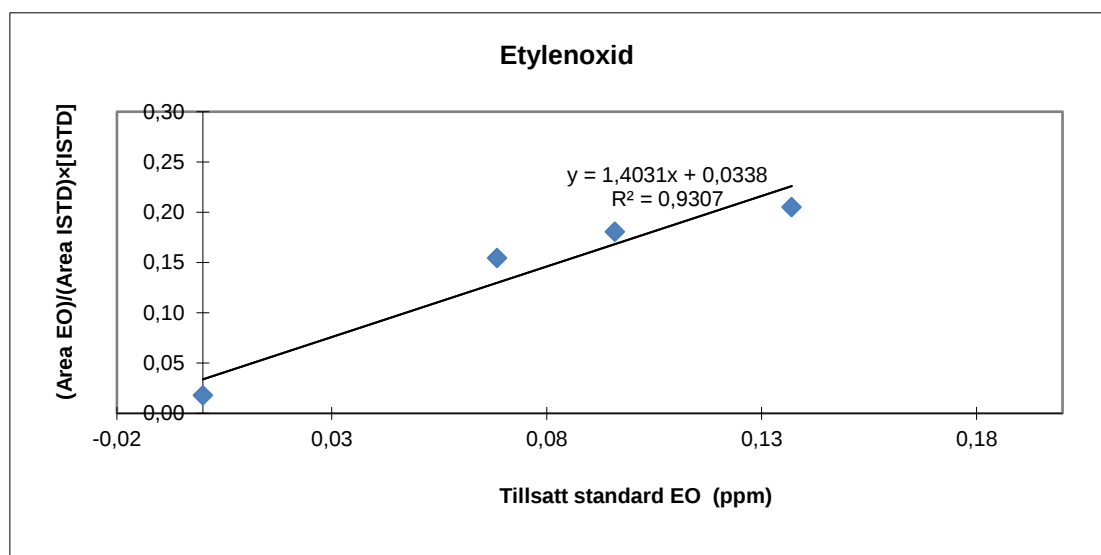
6.4.6 Responsfaktor (RF) för etylenoxid beräknad utan tillsats av produkt på Polly

RF beräknades ovan genom att tillsätta 1 ml standardlösningar som innehåller etylenoxid, dioxan och MEK till 1 g produkt. Tillsatsen av 1 g produkt görs för att skapa en jämvikt mellan gasfasen och vätskefasen som är så lik som möjligt jämvikten när man mäter prov som innehåller 1 g produkt och 1 ml internstandard.

RF kan också beräknas utan tillsats av produkt, Tabell 21 visar GC-resultat av standardlösningar utan tillsats av produkt. Figur 21 visar att lutningen är 1,2991 och därför är RF för etylenoxid mot ISTD (MEK) $1/1,2991 = 0,71$. RF varierar lite från RF för etylenoxid som erhöles efter tillsats av produkt Nonionic Surfactant 12. Att skillnaden är så liten tyder att ångtrycket av etylenoxid och MEK inte påverkas så mycket av produkter. Med andra ord binder etylenoxid och MEK lika starkt till produkten Nonionic Surfactant 12.

Tabell 21. GC-resultat i frånvaro av produkter som visar koncentrationer av tillsatt standard: etylenoxid och MEK, samt topparea av etylenoxid och ISTD.

	[etylenoxid] (ppm)	[ISTD] (ppm)	Area etylenoxid	Area ISTD	$\frac{\text{Area EO}}{\text{Area ISTD}} \times [\text{ISTD}]$
Vial 1	0,00	0,39	0,16949	1,40906	0,05
Vial 2	0,07	0,19	0,3834	0,85184	0,09
Vial 3	0,10	0,27	0,43166	1,0625	0,11
Vial 4	0,14	0,39	0,89122	1,43917	0,24



Figur 21. $\frac{\text{Area etylenoxid}}{\text{Area ISTD}} \times [\text{ISTD}]$ mot [etylenoxid] för att ta reda på responsfaktor för etylenoxid utan tillsatsen av produkter. Lutningen av linjen är $1/\text{RF}$.

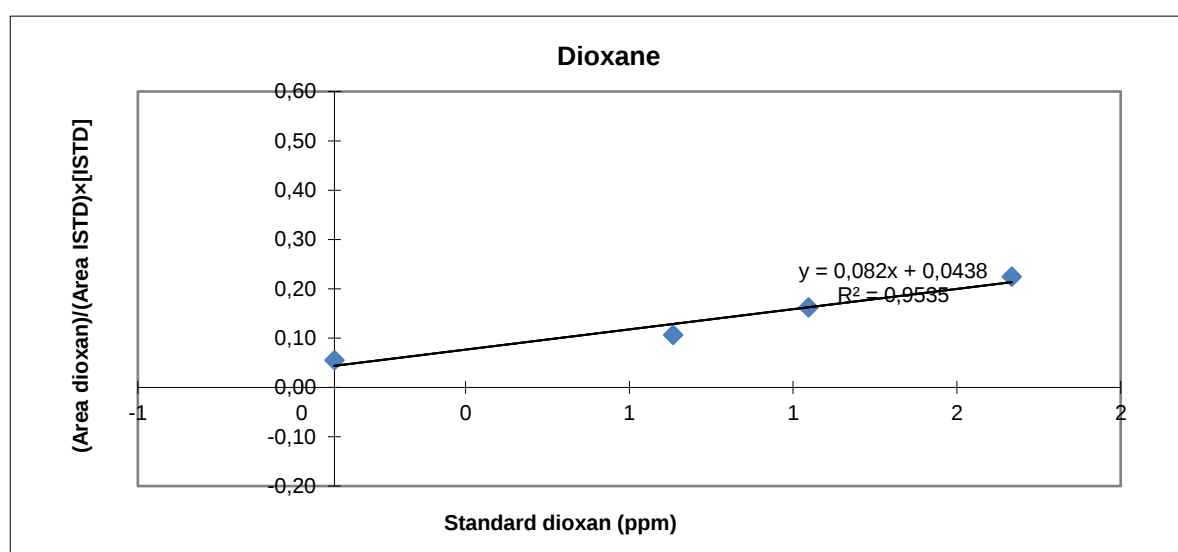
6.4.7 Responsfaktor (RF) för dioxan beräknad utan tillsats av produkt på Polly

Standarden dioxan med olika koncentration analyserades på GC Polly utan tillsats av produkt och resultatet visas i Tabell 22. Figur 22 visar att lutningen är 0,082 och därför är RF för dioxan utan tillsats av produkt $1/0,082 = 12,19$. RF är större än de RF för dioxan för de flesta tensidprodukterna. Detta betyder att förhållanden mellan dioxan och MEK i gasfasen påverkas av produkten. Till exempel är RF för dioxan mot MEK för Nonionic Surfactant 20 A ca. 6 vilket är lägre än RF (12,19) utan tillsats av produkt, vilket kan resulteras av att dioxan binder fastare i produkten Nonionic Surfactant 12 än MEK vilket leder till en lägre RF. Eftersom produkter kan påverka RF tillsätts lika

mängd produkt (1 g) när standardlösningar mäts på GC. När RF för varje produkt bestäms blandas bara ISTD och 1 g produkt för att bestämma koncentrationen av dioxan och etylenoxid.

Tabell 22. GC-resultat i frånvaro av produkter som visar koncentrationer av tillsatt standard: dioxan och MEK, samt topparea av dioxan och ISTD.

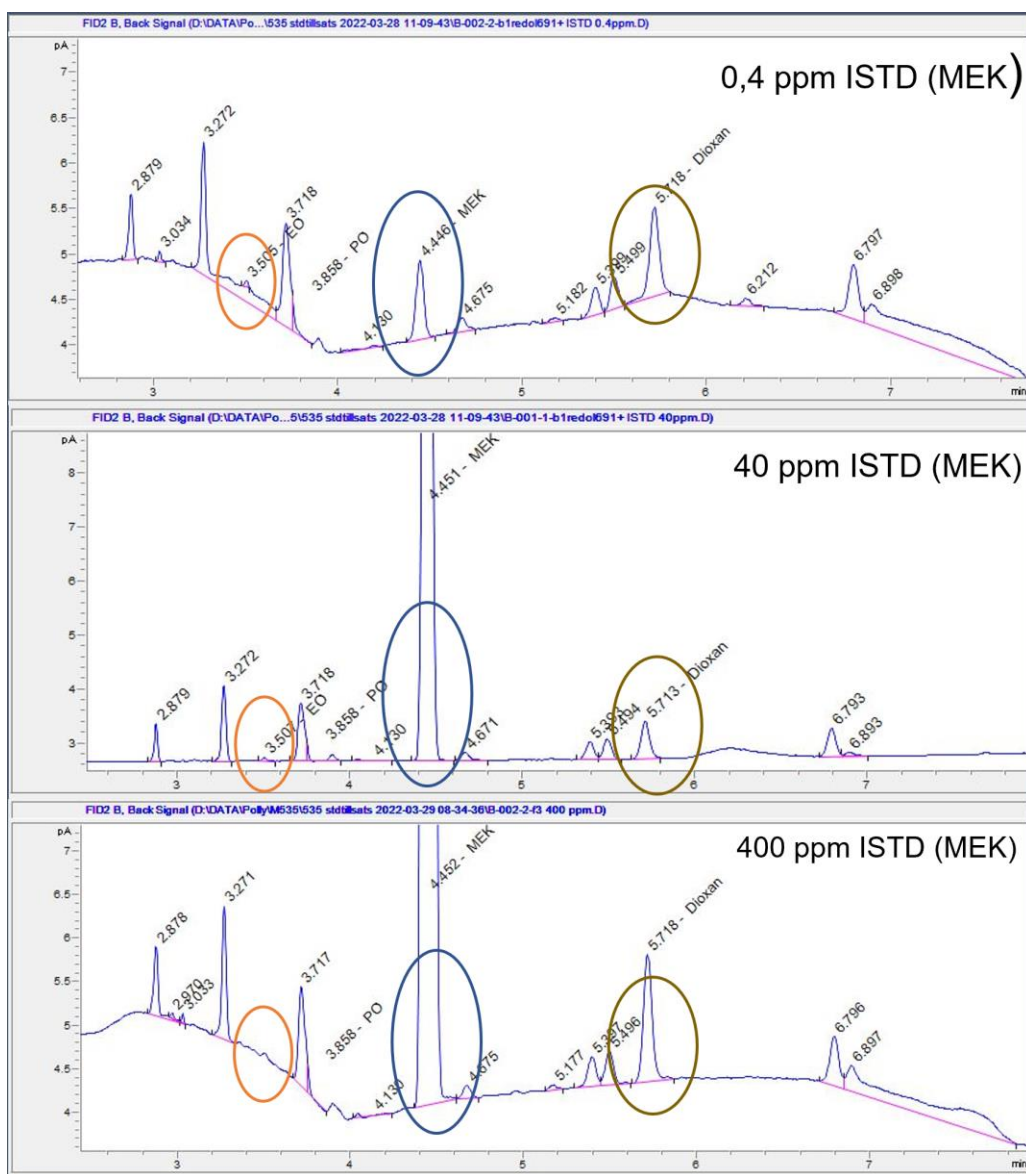
	[dioxan] (ppm)	[ISTD] (ppm)	Area dioxan	Area ISTD	$\frac{\text{Area dioxan}}{\text{Area ISTD}} \times [\text{ISTD}]$
Vial 1	0,00	0,39	0,38805	2,74043	0,05
Vial 2	1,03	0,19	0,83026	1,51099	0,11
Vial 3	1,45	0,27	1,23223	2,05398	0,16
Vial 4	2,07	0,39	1,68892	2,91122	0,22



Figur 22. $\frac{\text{Area dioxan}}{\text{Area ISTD}} \times [\text{ISTD}]$ mot [dioxan] för att ta reda på responsfaktor för dioxan utan tillsats av produkter. Lutningen av linjen är 1/RF.

6.5 Påverkan av internstandardens koncentration på den uppmätta halten av etylenoxid och dioxan

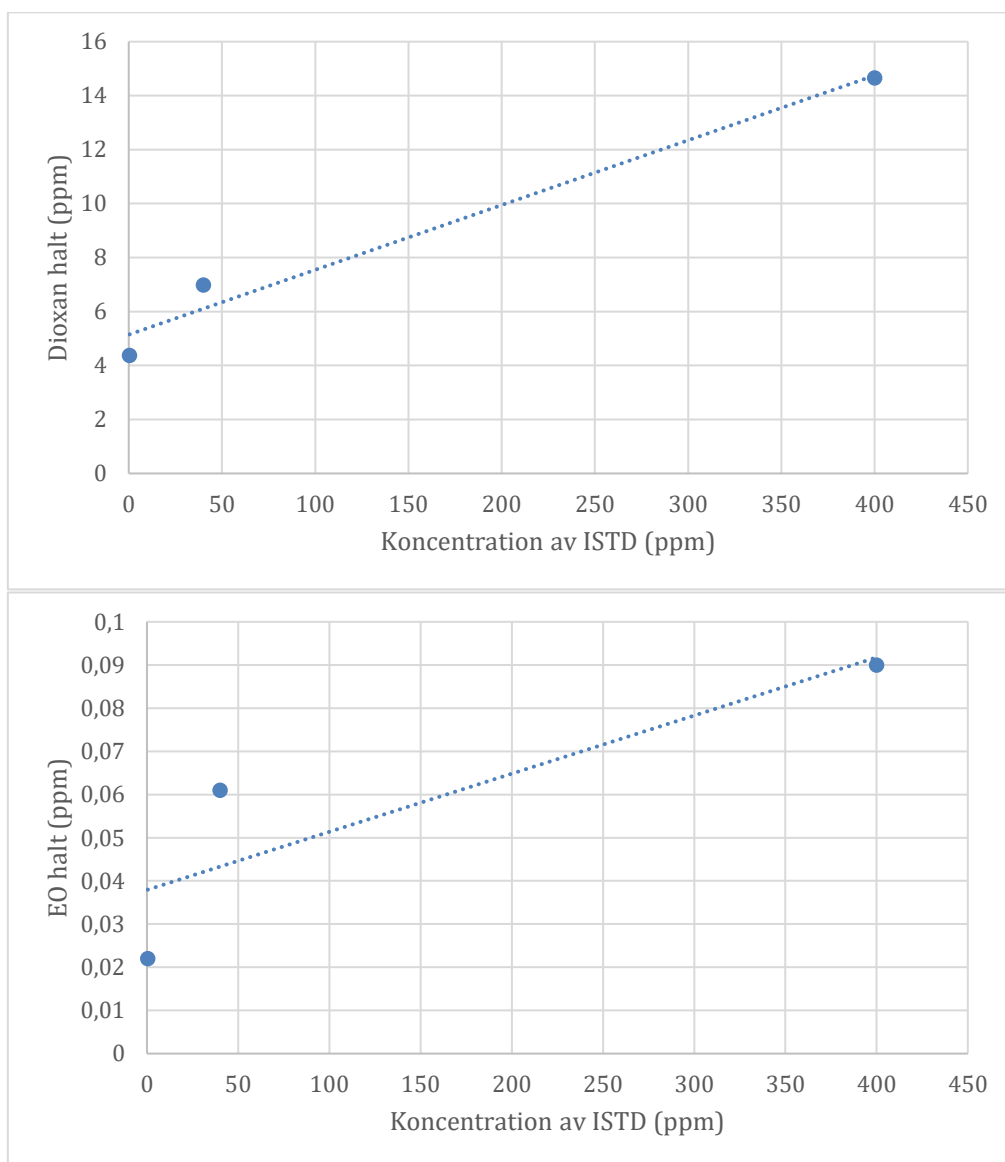
När RF har bestämts som ovan kan koncentrationer av etylenoxid och dioxan bestämmas med MEK (ISTD), d.v.s. genom att analysera produkten (ca. 1 g) med tillsats av MEK på GC. Den befintliga metoden är att använda 40 ppm MEK och här undersöktes det om MEK:s koncentration påverkar de uppmätta halterna av etylenoxid och dioxan. Figur 23 visar att MEK har mycket större topp jämfört med etylenoxid och dioxan om koncentrationen av MEK är 40 ppm eller 400 ppm. Sådan stor toppskillnad mellan MEK (ISTD) och analyserade ämnen som etylenoxid och dioxan kan leda till större osäkerhet av resultat. Därför rekommenderas att 0,4 ppm ISTD används.



Figur 23. GC-analys av Nonionic Surfactant 36 P med olika koncentrationer av ISTD.

Figur 24 visar att halten av etylenoxid och dioxan som beräknas baserat på GC-analyser och som kan påverkas av den ISTD:s koncentration. Lägre koncentration av ISTD ger lägre halter av etylenoxid och dioxan. Som diskuteras ovan är halten av etylenoxid som beräknas med standardaddition mycket lägre än den som beräknas från GC med RF (1,5), vilket betyder att det kanske finns andra ämnen i produkterna som har samma retentionstid som etylenoxid. Därför är halten av etylenoxid från GC större än den baserad på standardaddition. Eftersom halten av etylenoxid (0,02 ppm) i produkten med 0,4 ppm ISTD stämmer bättre överens med halten (0,02 ppm) baserad på standardaddition-kalibrering. Därför rekommenderas det att 0,4 ppm ISTD ska användas i stället 40 ppm. Dessutom är halten av dioxan (4,3 ppm) som beräknas med tillsats av ISTD (0,4 ppm) närmar halten (1,4 ppm) baserad på standardaddition-kalibrering, och det rekommenderas att 0,4 ppm ISTD ska användas i stället 40 ppm.

För att säkerställa de här resultaten måste flera produkter än Nonionic Surfactant 36 P analyseras med olika koncentrationer av ISTD.



Figur 24. Halterna av dioxan och etylenoxid från GC analys med olika mängder ISTD som är MEK.

6.7 Reproducerbarhet av dioxan-halten på Dioxana med metoden 535

För att bedöma reproducerbarheten av GC metoden 535 har halten av dioxan i tensidprodukter analyserats. Tabell 23 visar halten av dioxan i tensidprodukter som analyserats under de senaste 2 åren. RF för alla produkter är 8,5 förutom 15 för Nonionic Surfactant 200. Enligt beräkningar här är RF för Nonionic Surfactant 20 B och 688 lägre. Därför skulle RF för en Nonionic Surfactant 20 B och 688 beräknas och ändras. Tabell 23 visar bara en del av de dioxan halter som mättes under de senaste 2 åren och statistikresultat baseras på alla dioxan-halter som mättes under perioden.

Medelvärden presenteras med symbolen μ och standardavvikelser med σ . Nonionic Surfactant 36 ges som ett exempel på en statistisk analys för att bedöma sannolikheten att halten av dioxan är högre än 5 ppm.

För Nonionic Surfactant 36, är $\mu=3,0$ och $\sigma=0,9$. $P(\xi > 5) = 1 - P(\xi < 5) = 1 - \Phi\left(\frac{5-3}{0,9}\right) = 1 - \Phi(2,2) = 1 - 0,9864 = 0,0136 = 1,4\%$. Därför är sannolikheten att halten av dioxan är högre än 5 ppm 1,4% för Nonionic Surfactant 36.

För Nonionic Surfactant 36 P, är $\mu=2,0$ och $\sigma=1,3$. $P(\xi > 5) = 1 - P(\xi < 5) = 1 - \Phi\left(\frac{5-2}{1,3}\right) = 1 - \Phi(2,3) = 1 - 0,9896 = 0,0104 = 1,0\%$. Därför är sannolikheten att halten av dioxan är högre än 5 ppm 1,0% för Nonionic Surfactant 12.

Tabell 23. Halten av dioxan (ppm) i produkter som tillverkades 2020 april-2,22 april

Nonionic Surfactant 12	Nonionic Surfactant 25	Nonionic Surfactant 36	Nonionic Surfactant 20 A	Nonionic Surfactant 20 B	Nonionic Surfactant 36 P	Nonionic Surfactant 200
5	5	5	5	3	1	5
4	5	2	2	3	1,6	2
4	5	2	2	4,2	1,9	2
1	3	4	2	4,6	1,9	2
1	3	3	2	7,6	2	2
5	2	3	3	5,5	2	4
5	4	3	4	3,6	3	3
5	4	3	4	2	3	1
5	1	2	3	3	2,9	2
5	1	3	3	3,9	2,9	2
5	2	3	3	3	5	2
3	2	2	3	1	0	2
3	2	2	5	2	4,8	3
1	2	2	2	2,3	2,2	3
1	3	2	1	2,5	2,2	3
3,5±1,7	3,1±1,4	3,0±0,9	3,2±1,0	3,4±1,4	2,0±1,3	2,8±1,2

6.8 Sammanfattning av dioxan- och etylenoxid-halterna i produkter

Med hjälp av standardaddition kalibrering med tillsats av produkter har RF bestämts för olika produkter. Jämfört med RF som används nu är de befintliga RF högre, dvs den rapporterade halten är högre än den verkliga halten. Särskilt om man jämför halten som beräknas med RF med halten som fås fram baserat på standardadditionsmetoden, är den sanna halten ännu lägre än den som rapporteras

med hjälp av RF. Alltså är halten av dioxan max 5 ppm och halten av etylenoxid lägre än 0,1 ppm för samtliga tensidprodukter.

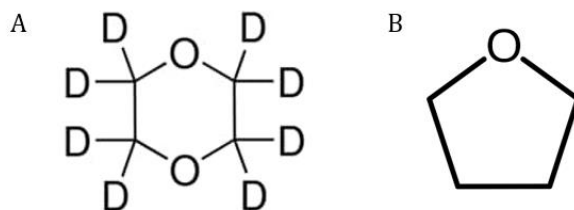
6.9 Alternativa metoder för att mäta halten av dioxan och etylenoxid i produkter

Fastfas-mikroextraktion (SPME)-GC är en alternativ metod för att mäta halten av 1,4-dioxan i tensider och skönhetsmedel som tillverkas i Taiwan [5]. Halten av dioxan varierar från 11.6 ± 0.3 ppm till 73.5 ± 0.5 ppm i tensidprodukter och från 4.2 ± 0.1 ppm till 41.1 ± 0.6 ppm i skönhetsmedel. Nackdelen med SPME är att det kräver dyra fibrer med begränsad livslängd.

En annan provberedningsmetod är purgeand-trap (P&T), som liknar Headspace eftersom båda metoderna förångar 1,4-dioxan från vätskeprodukter. Den metoden användes för att mäta halten av 1,4-dioxan i dricksvatten, grundvatten, ytvatten och avloppsvatten från reningsverk i Cape Fear River vattendelare i North Carolina [29]. Koncentrationerna av 1,4-dioxan varierade från $<0,00015$ ppm i icke påverkat ytvatten till 0,436 ppm nedströms ett reningsverksutsläpp. I avloppsvatten från reningsverk varierade koncentrationerna av 1,4-dioxan kraftigt, med ett intervall på 0,0013–0,0027 ppm i ett samhälle och 0,105–1,405 ppm i ett annat.

Nackdelen med Headspace för att förbereda provet är att det kan ta så lång tid som 30 min [29]. Metoden i detta examensarbete tar bara ca. 15 min därför är det här inte någon nackdel att använda Headspace-GC.

Förutom alternativa provberedningsmetoder kan en annan ISTD, 1,4-dioxan- d_8 (Figur 25 A) eller THF (Figur 25 B), användas för att detektera 1,4-dioxan med GC-FID [29–31]. Fördelarna med 1,4-dioxan- d_8 som ISTD är att den har lika struktur och därför lika energi vid FID-detektor. Skillnaden i ångtryck mellan 1,4-dioxan- d_8 och 1,4-dioxan är så liten att produkternas påverkan på halten av dioxan och ISTD är nästan samma. Därför är RF lika med 1 och RF behöver inte mätas. Nackdelarna är att retentionstiderna för 1,4-dioxan- d_8 och 1,4-dioxan är så nära att det kan vara svårt att separera topparna. Därför är 1,4-dioxan- d_8 inte en bra ISTD för metoden här. Responsfaktorn för dioxan mot THF behöver också beräknas på samma sätt som här, d.v.s. med tillsats av produkter.



Figur 25 A) 1,4-dioxane-d₈ och B) THF (Tetrahydrofuran)

6.10 Alternativa metoder för att minimera halter av dioxan i produkter

Efter tillverkning leds vattenånga in i produkten under vakuum för att förånga och driva ut dioxan. Det finns fortfarande max 5 ppm dioxan kvar som binder till produkter med till exempel vätebindningar. För att ta bort all dioxan krävs längre hantering vilket ökar kostnaden.

Flera grupper har undersökt biologisk nedbrytning av dioxan med bakterierna *Flavobacterium* och *Mycobacterium* sp. PH-06 [32,33]. Biologisk nedbrytning passar för rena t.ex. kontaminerat grundvatten eller jord med en större mängd dioxan, 1000 ppm [32]. Problemet med biologisk nedbrytningen är att det tar längre tid för att ta bort dioxan, ungefär 14 dagar [32], och därför funkar det inte för industrin. En studie fann att Actinmycete kan bryta ner och minska halten av dioxan med 59,5% efter 18 timmar [34]. Han et. al. ökade behandlingseffektiviteten av dioxan med koncentration av 30 ppm genom att använda ett biologiskt luftat uppflödesfilter [35].

Vissa metaller har också visat vissa effektivitet för att adsorbera dioxan och några studier har tillämpat oxiderad grafen med metall doppning (Al, Ti, Mn, Fe och Si-dopad) för att ta bort dioxan från vatten [36,37]. Trots att dessa adsorption metoder lyckas separera dioxan från flyttande fas förbrukar det mycket energi eller reagens för återvinning eller behandling av absorbenterna.

En annan teknik för att minimera dioxan-halten är ljusdrivna oxidationsmetoder för nedbrytning av 1,4-dioxan. På grund av sin specifika kemiska struktur är 1,4-dioxan inte föremål för direkt fotolys [38]. Därför har oxidanter som H₂O₂ och S₂O₈²⁻ tillsatts för att förbättra foton effektivitet och främja nedbrytning med hjälp av UV-ljus [39]. För att öka effektivitet kan katalysatorer användas och den vanligaste fotokatalysatorn för nedbrytningen av dioxan är TiO₂ [40]. Studien utförd av Coleman et.al. optimerade fotokatalytiska processer där både solenergi och UV-ljus användes för nedbrytningen av dioxan [41]. Nackdelarna med dessa fotolytiska och fotokatalytiska tekniker är att UV-strålning snarare än solstrålning som behövs, vilket leder till hög energiförbrukning. Ytterligare

forskning behövs för att upptäcka solljuskänsliga fotokatalysatorer för 1,4-dioxan-nedbrytning så att energiförbrukningen kan minskas.

7. Slutsats

RF för sju produkter har studerats och beräknats med hjälp av addition-standard. RF för etylenoxid varierar inte så mycket från värdet runt ca. 1. Anledningen är att ångtrycket av etylenoxid jämfört med ISTD MEK inte påverkas så mycket av produkter. Däremot påverkas ångtrycket av dioxan jämfört med ISTD MEK av produkter. Det visar sig att RF för dioxan med tillsats av produkt blir lägre än RF utan insats av produkt. Detta betyder att dioxan binder starkare till produkten än MEK. Orsaken är att en dioxan-molekyl innehåller två syratomer, vilket gör att det har lättare att bilda vätebindningar med produkter som innehåller -OH grupper.

Halterna av etylenoxid och dioxan beräknas också med hjälp av addition-standardkalibrering och halterna är mycket lägre än de som beräknas med hjälp av internstandard och befintliga RF, vilket är en rutin-metod. Den högre halten som fås vid rutin-metoden är ett bevis för matriseffekt, t.ex. andra ämnen i produkter kan ha samma retentionstid som etylenoxid och dioxan. På grund av hälsoskadliga egenskaper är produkter sämre desto högre halter av etylenoxid och dioxan. Därför är det acceptabelt att halterna som rapporteras är högre än de verkliga.

En statistikstudie av halter av dioxan utförts med hjälp av data från de senaste två åren. Två produkter, Nonionic Surfactant 12 och Nonionic Surfactant 36, ges som exempel för att analysera sannolikheter att halten av dioxan dyger är högre än 5 ppm. Sannolikheten är 1,4% och 1,0% att halten av dioxan är högre än 5 ppm för Nonionic Surfactant 12 respektive Nonionic Surfactant 36.

Dessutom har linjäritet av dioxan, etylenoxid och MEK på FID-detektorn undersökts och dioxan och MEK visar bättre linjäritet mellan signaler och koncentrationer jämfört med etylenoxid. Att etylenoxid visar en sämre linjäritet beror förmodligen på att etylenoxid är mycket lättflyktig (kokpunkten är 10 °C) och det är svårt att hantera etylenoxid vid rumstemperatur i labbet.

Olika koncentrationer av ISTD har använts för att undersöka om det påverkar halter av etylenoxid och dioxan. Mer exakta halter av etylenoxid och dioxan fås med lika koncentrations-nivåer av ISTD, jämfört med halter som beräknas med hjälp av addition-standardkalibrering. Anledningen kan vara att lika stora areor av ISTD och etylenoxid eller dioxan kan ge mindre fel vid areornas beräkningar med hjälp av mjukvara.

Vidare diskuteras fördelar och nackdelar med Headspace (HS)-GC jämfört med andra metoder t.ex. Fastfas mikroextraktion (SPME)-GC. Nackdelen med SPME är att det kräver dyra fibrer med

begränsad livslängd medan provbehandlingstiden för HS-GC är längre för att analyter ska nå jämvikt mellan gasfasen och vätskefasen. Dessutom kan andra ämnen som 1,4-dioxan-d₈ och THF också användas som ISTD fast 1,4-dioxan-d₈ är dyrare än MEK och det är svårt att separera 1,4-dioxan-d₈ från dioxan med GC-FID.

Till slut introduceras andra metoder för att minimera dioxan-halten i produkterna med hjälp av biologisk nedbrytning eller UV-ljus-nedbrytning. Dessa metoder behöver utvecklas ytterligare för att kunna användas i industrin och kräver både högre effektivitet och lägre kostnader.

Referenser

- [1] Zimakov, P.V., & Dymont, O. H., eds. (1967). Part I. Structure and properties of ethylene oxide. Features of the reactivity of ethylene oxide and the structure of its molecules. Ethylene oxide. Khimiya. pp. 15–17.
- [2] McClellan, P.P. (1950). Manufacture and Uses of Ethylene Oxide and Ethylene Glycol. *Ind. Eng. Chem.* 42, 12, 2402–2407.
- [3] Jinot, J., Fritz, J. M., Vulimiri, S. V., & Keshava, N. (2018). Carcinogenicity of ethylene oxide: key findings and scientific issues. *Toxicology mechanisms and methods*, 28(5), 386–396.
- [4] 1,4-Dioxan ROTIPURAN® ≥99,5 %, p.a., ACS, ISO, stabiliserad. Enligt förordning (EG) nr 1907/2006 (REACH).
- [5] Fuh, C. B., Lai, M., Tsai, H. Y., & Chang, C. M. (2005). Impurity analysis of 1,4-dioxane in nonionic surfactants and cosmetics using headspace solid-phase microextraction coupled with gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of chromatography. A*, 1071(1–2), 141–145.
- [6] Guo, W., & Brodowsky, H. (2000). Determination of the trace 1, 4-dioxane. *Microchemical Journal*, 64(2), 173–179.
- [7] Anumolu, P.D., Rajesh, C.H., Vamsi Krishna, L., & Radha Gayathri, R. (2016). GC-FID assessment of residual solvents presents in additive-polysorbate-80. *Rasayan journal of chemistry*, 9 (4), 779 - 787 (2016).
- [8] EPA, U. (2013). Integrated Risk Information System (IRIS) on 1, 4-Dioxane. *National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development, Washington DC*.
- [9] International agency for research on cancer, IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, vol. 71, 1999, pp. 589–602.
- [10] United States Environmental Protection Agency, EPA/635/R-11/003F, Toxicological Review of 1,4-Dioxane (with Inhalation Update), 2013.
- [11] Scientific Committee on consumer safety (SCCS), The report of the ICCR working group: considerations on acceptable trace level of 1,4-dioxane in cosmetic products, 2015, pp. 1–18.
- [12] Hage, D. S. (2018). Principles and Applications of Clinical Mass Spectrometry, Elsevier, pp 1-32, ISBN 9780128160633, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816063-3.00001-3>. (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128160633000013>)
- [13] Harris, D. C. (2010). Quantitative chemical analysis. 8 ed. New York. W. H. Freeman and Company.

- [14] McNair, H. M. & Bonnelly, E. J. (1969). Basic gas chromatography, Lithographed by Consolidated Printers, Berkeley, California.
- [15] Sithersingh, M.J. & Snow, N.H. (2012). Chapter 9: Headspace-Gas Chromatography. In Poole, C. (ed.). Gas Chromatography. Elsevier. pp. 221–34. [ISBN 9780123855404](#).
- [16] K. Robards, P.R. Haddad, P.E. Jackson, 3 - Gas Chromatography, Principles and Practice of Modern Chromatographic Methods, Academic Press, 2004, pp. 75-177, ISBN 9780080571782, <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-057178-2.50006-6>.
- [17] Freeman, R. R. (1981). High resolution gas chromatography. Palo Alto, CA: Hewlett-Packard Co.
- [18] Poole, C. F. (2005). Gas chromatography: column technology. Encyclopedia of Analytical Science. Elsevier, pp 18-34. ISBN 9780123693976. <https://doi.org/10.1016/B0-12-369397-7/00220-X>. (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B012369397700220X>)
- [19] Agilent GC columns. <https://www.agilent.com/en/product/gc-columns>.
- [20] Yunus, R., Lye, O. T., Fakhru'l-Razi, A., & Basri, S. (2002). A simple capillary column GC method for analysis of palm oil-based polyol esters. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 79(11), pp 1075–1080.
- [21] Joseph, J. D., & Ackman, R. G. (1992). Capillary column gas chromatographic method for analysis of encapsulated fish oils and fish oil ethyl esters: collaborative study. *Journal of AOAC International*, 75(3), pp 488–506.
- [22] Dürbeck, H. W., Büker, I., Scheulen, B., & Telin, B. (1983). GC and capillary column GC/MS determination of synthetic anabolic steroids II. 4-chloro-methandienone (oral turinabol) and its metabolites. *Journal of chromatographic science*, 21(9), pp 405–410.
- [23] Budiman, H., & Zuas, O. (2015). Comparison between GC-TCD and GC-FID for the determination of propane in gas mixture. *Procedia Chemistry*, 16, pp 465–472.
- [24] Mihretu, L. D., Gebru, A. G., Mekonnen, K. N., Asgedom, A. G., & Desta, Y. H. (2020). Determination of ethanol in blood using headspace gas chromatography with flameionization detector (HS-GC-FID): Validation of a method. *Cogent Chemistry*, 6(1), 1760187.
- [25] Keykhaei, M., & safari, F. (2008). Application of polypyrrole coated stainless-steel wire to the headspace solid phase microextraction of aliphatic amines.
- [26] Wanikawa, A., Hosoi, K., Kato, T., & Nakagawa, K. I. (2002). Identification of green note compounds in malt whisky using multidimensional gas chromatography. *Flavour and fragrance journal*, 17(3), pp 207-211.
- [27] Handbook of chemistry and physics. 43 ed. The chemical rubber publishing Co. Cleveland. 1961.

- [28] Rebsdats, S., & Mayer, D. (2000). Ethylene oxide. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*.
- [29] Sun, M., Lopez-Velandia, C., & Knappe, D. R. U. (2016) Determination of 1,4-Dioxane in the Cape Fear River Watershed by Heated Purge-and-Trap Preconcentration and Gas Chromatography–Mass Spectrometry. *Environmental Science & Technology*, 50 (5), pp 2246–2254. DOI: 10.1021/acs.est.5b05875.
- [30] Shin, H. S., Lim, H. H. (2011) Determination of 1,4-dioxane in water by isotopic dilution headspace GC-MS. *Chromatographia* 73 (11–12), pp 1233–1236.
- [31] Zhou, W. L. (2019) The determination of 1,4-dioxane in cosmetic products by gas chromatography with tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1607, 460400. ISSN 0021-9673. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.460400>.
- [32] Sun, B., Ko, K. & Ramsay, J. A. (2011) Biodegradation of 1,4-dioxane by a *Flavobacterium*. *Biodegradation* 22, pp 651–659. <https://doi.org/10.1007/s10532-010-9438-9>.
- [33] Kim, Y. M., Jeon, J. R., Murugesan, K., Kim, E. J. & Chang, Y. S. (2009). Biodegradation of 1,4-dioxane and transformation of related cyclic compounds by a newly isolated *Mycobacterium* sp. PH-06. *Biodegradation* 20, pp 511–519. <https://doi.org/10.1007/s10532-008-9240-0>.
- [34] Parales, R.E., Adamus, J.E., White, N. & May, H.D. (1994) Degradation of 1,4-dioxane by an actinomycete in pure culture, *App. Environ. Micro.* 60, pp 4527–4530.
- [35] Han, T. H., Han, J. S., So, M. H., Seo, J. W., Ahn, C. M., Min, D. H., Yoo, Y. S., Cha, D. K. & Kim, C. G. (2012) The removal of 1, 4-dioxane from polyester manufacturing process wastewater using an up-flow biological aerated filter (UBAF) packed with tire chips, *J. Environ. Sci. Heal. A* 47, pp 117–129.
- [36] D. Inoue, T. Tsunoda, N. Yamamoto, M. Ike, K. Sei, Cortes-Arriagada, Miranda-Rojas, S., Ortega, D. E. & Toro-Labbe, A. (2017) Oxidized and Si-doped graphene: emerging adsorbents for removal of dioxane, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19, pp 17587–17597.
- [37] Cortes-Arriagada, D. (2016) Expanding the environmental applications of metal (Al, Ti, Mn, Fe) doped graphene: adsorption and removal of 1,4-Dioxane, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18, pp 32281–32292.
- [38] Patton, S., Romano, M., Naddeo, V., Ishida, K.P. & Liu, H. (2018) Photolysis of mono- and dichloramines in UV/Hydrogen Peroxide: effects on 1,4-Dioxane removal and relevance in water reuse, *Environ. Sci. Technol.* pp 11720–11727.
- [39] Maurino, V., Calza, P., Minero, C., Pelizzetti, E. & Vincenti, M. (1997) Light-assisted 1,4 dioxane degradation, *Chemosphere* 35, pp 2675–2688.

- [40] Barndok, H., Hermosilla, D., Han, C., Dionysiou, D.D., Negro, C. & Blanco, A (2016) Degradation of 1,4-Dioxane from industrial wastewater by solar photocatalysis using immobilized NF-TiO₂ composite with monodisperse TiO₂ nanoparticles, *Appl. Catal. B-Environ.* 180, pp 44-52.
- [41] Coleman, H.M., Vimonses, V., Leslie, G. & Amal, R (2007) Degradation of 1,4-Dioxane in water using TiO₂ based photocatalytic and H₂O₂/UV processes, *J. Hazard. Mater.* 146, pp 496-501.