

## 特点描述

- ◆ 样品制备简单，直接样品分析
- ◆ 使用无基质匹配校准曲线定量，样品加标回收率在 70% 至 130% 之间

## ■ 引言

由于能有效控制害虫，环氧乙烷 (EO) 被用作熏蒸杀虫剂。然而，使用环氧乙烷的风险之一是吸入后可能致癌 [1]。除了是一种致癌物外，它还会因短期接触而导致眼睛和皮肤刺激。环氧乙烷的代谢物形式是 2-氯乙醇 (2-CE)，由于它可能表现出与环氧乙烷相似的毒性效应，因此也被监测 [1]。近年来，有方便面产品因含有环氧乙烷而被召回。根据欧盟委员会的规定，面条等复合产品的最大残留水平 (MRL) 不应超过 0.02 mg/kg [2]。

在本应用说明中，参考《环氧乙烷 (EO) 和 2-氯乙醇 (2-CE) 应用数据手册》，采用优化动态顶空联用 GC-MS/MS 方法来定量方便面中的环氧乙烷和 2-氯乙醇 [3]。样品提取由顶空自动进样器直接完成。在浓度为 10 ng/g 时，使用内标校准曲线可实现环氧乙烷和 2-氯乙醇的良好回收率（范围为 70% 至 130%），无需基质匹配校准曲线。

## ■ 实验

### 分析条件

在这项工作中使用了 GCMS-TQ8050 NX 和 HS-20 NX Trap（日本岛津制作所）（图 1）。GCMS-TQ8050 NX 配备用于超痕量分析的高效检测器和专利离子源技术，提供满足该应用的最佳灵敏度。HS-20 NX Trap 能够以静态和动态顶空模式运行。在这项研究中，采用动态顶空（使用吸附捕集阱）来提高灵敏度（图 2）。

本应用中使用的分析条件见表 1。



图 1: HS-20 NX Trap 自动进样器和 GCMS-TQ8050 NX 的图片。

表 1: 方便面中环氧乙烷和 2-氯乙醇分析的动态顶空和 GC-MS/MS 分析条件。

顶空自动进样器参数 (HS-20 NX, Trap 型号)	
恒温炉温度	70°C
样品流路温度	110°C
传输线温度	130°C
阱冷却温度	-20°C
阱解吸温度	200°C
阱平衡温度	-20°C
摇动水平	5
多次进样计数	3
加压气体压力	105 kPa (氮气)
平衡时间	5.0 min
加压时间	0.3 min
压力平衡时间	0.0 min
上样时间	0.3 min
上样平衡时间	0.0 min
干吹扫时间	0.0 min
进样时间	10.0 min
洗针时间	10.0 min
GC 循环时间	25.0 min
GC 参数	
载气	氮气
进样模式	分流模式，分流比 15
流量控制模式	线速度，40.2 cm/s
吹扫流量	3 mL/min
色谱柱	SH-I-624 Sil MS (60 m × 0.25 mm ID × 1.4 μm df) [P/N: 227-36076-01]
柱温箱升温程序	35°C (保持时间: 4 min) → 速率: 50°C/min 至 240°C → 速率: 20°C/min 至 300°C (保持时间: 3.9 min)
MS/MS 参数	
离子源温度	250°C
接口温度	235°C
溶剂切除时间	3 min
MRM 通道* (碰撞能量)	
EO	44>29 (6), 44>28 (6), 44>14 (18)
EO-d4	48>20 (6), 48>30 (5), 48>16 (20)
2-CE	80>31 (6), 80>44 (5), 82>31 (6)
2-CE-d4	84>33 (5), 86>33 (5)

\* 某些 MRM 通道在某些基质中可能效果不佳。用户可能需要相应地选择最佳 MRM 通道。

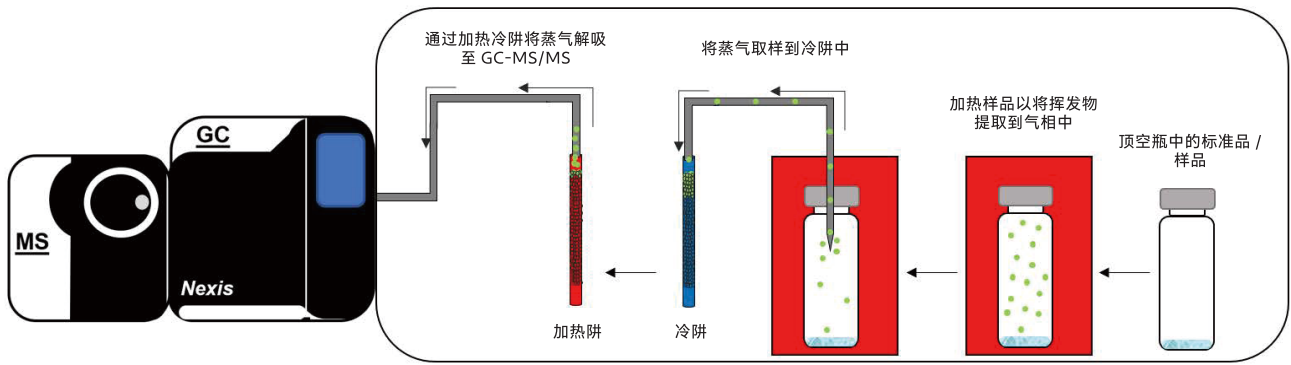


图 2：动态顶空工作流程，挥发性分析物在释放到 GCMSMS 中进行分析之前在冷阱中浓缩

### 标准品和样品制备

内标环氧乙烷-d4和2-氯乙醇-d4购自剑桥同位素实验室。硫酸镁 (MgSO<sub>4</sub>)、环氧乙烷和2-氯乙醇购自默克公司。乙腈购自关东化学。

为了制备校准标准储备溶液，用乙腈将环氧乙烷和2-氯乙醇稀释至100、200、500、1000和2000 pg/μL的最终浓度，同时在每种储备溶液中添加浓度为500 pg/μL的内标（环氧乙烷-d4和2-氯乙醇-d4）。制备了单独的内标储备溶液（500 pg/μL 环氧乙烷-d4和2-氯乙醇-d4的乙腈溶液），用于添加到样品中。

为了构建校准曲线，将5 μL 每种校准标准储备溶液分装到单独的20 mL 顶空瓶中。然后立即用压盖密封样品瓶，装载到顶空自动进样器上进行分析。假设每个顶空瓶中含有0.1 g 基质，则顶空瓶内基质中环氧乙烷和2-氯乙醇的最终浓度分别为5、10、25、50和100 ng/g，内标浓度分别为25 ng/g。

样品制备时，称取0.1 g 样品放入20 mL 顶空瓶中。然后，将5 μL 内标储备溶液（500 pg/μL）加入样品中。然后立即用压盖密封样品瓶，装载到顶空自动进样器上进行分析。

对于含有水的样品，在密封样品瓶之前，需要额外添加50 mg 硫酸镁。

对于回收率研究，称取0.1 g 样品放入20 mL 顶空瓶中。然后，向样品中加入5 μL 校准标准储备溶液，其中含有200 pg/μL 环氧乙烷和2-氯乙醇以及500 pg/μL 环氧乙烷-d4和2-氯乙醇-d4的乙腈溶液。然后立即用压盖密封样品瓶，装载到顶空自动进样器上进行分析。顶空瓶内样品中环氧乙烷和2-氯乙醇的最终浓度为10 ng/g。对于含有水的样品，在密封样品瓶之前添加50 mg 硫酸镁。

## 结果

### 灵敏度、重复性和线性

图3显示了环氧乙烷、2-氯乙醇和内标的5点内标校准曲线（5、10、25、50和100 ng/g）和MRM质谱图。两种化合物的R<sup>2</sup>值均大于0.999，表明仪器和方法在5 ng/g至100 ng/g范围内 - 线性良好，这两种化合物的定量限 (LOQ) 为5 ng/g，满足标准限值要求。两种化合物在5 ng/g时的峰面积重复性RSD% (n=5) 均小于10% (表2)。

表 2：5 ng/g 环氧乙烷和 2-氯乙醇的面积重复性结果 (n=5) 和信噪比

序号	化合物名称		进样 1	进样 2	进样 3	进样 4	进样 5	% RSD
1	EO	面积计数	12773	11961	11473	12045	11328	4.8
		S/N	65	60	68	107	79	
2	2-CE	面积计数	5109	5306	5251	5652	4568	7.6
		S/N	30	102	22	46	44	

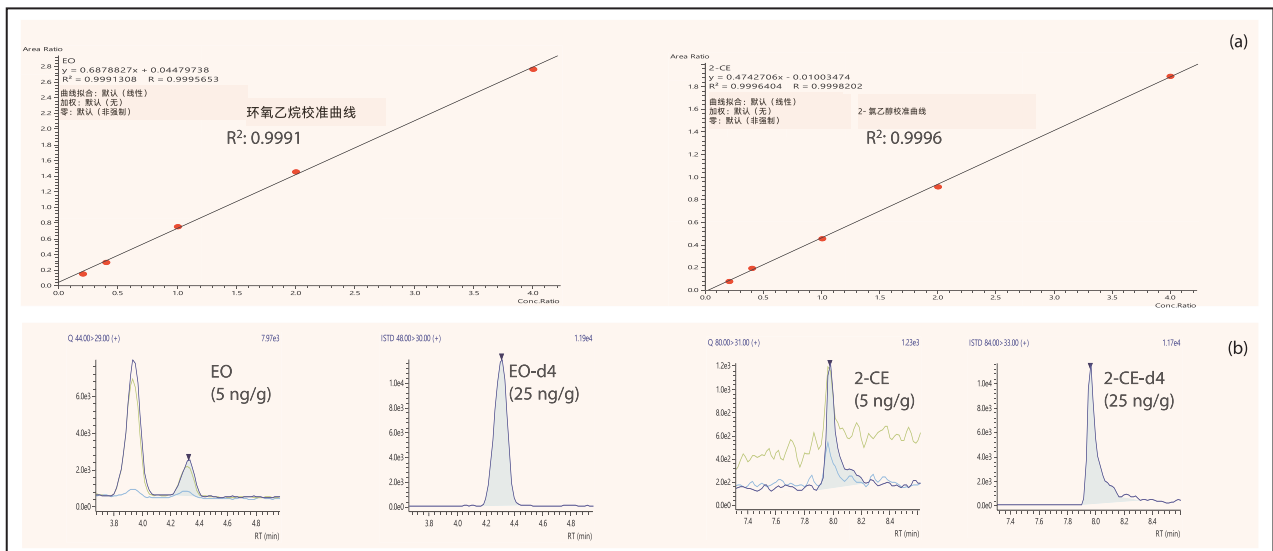


图 3：(a) 环氧乙烷和 2-氯乙醇的 5 点校准曲线；(b) 环氧乙烷、环氧乙烷-d4、2-氯乙醇和 2-氯乙醇-d4 的 MRM 质谱图

表 3a: 方便面 A 中环氧乙烷和 2- 氯乙醇的浓度和回收率结果。

方便面 A 中的样品		浓度结果 (ng/g)		回收率 %	
		EO	2-CE	EO	2-CE
面饼 A	未加标	N.D.*	N.D.*		
	10 ng/g 加标	9.737	11.454	97	115
调味粉 A	未加标	N.D.*	3.142 (<LOQ)		
	10 ng/g 加标	10.602	12.969	106	98**
调味油	未加标	N.D.*	N.D.*		
	10 ng/g 加标	9.003	11.662	90	117

表 3c: 方便面 C 中环氧乙烷和 2- 氯乙醇的浓度和回收率结果。

方便面 C 中的样品		浓度结果 (ng/g)		回收率 %	
		EO	2-CE	EO	2-CE
面饼 C	未加标	N.D.*	N.D.*		
	10 ng/g 加标	9.246	12.170	92	122
调味粉 C	未加标	N.D.*	N.D.*		
	10 ng/g 加标	8.051	11.360	81	114
脱水蔬菜 C	未加标	N.D.*	N.D.*		
	10 ng/g 加标	8.206	11.816	82	118

表 3b: 方便面 B 中环氧乙烷和 2- 氯乙醇的浓度和回收率结果。

方便面 B 中的样品		浓度结果 (ng/g)		回收率 %	
		EO	2-CE	EO	2-CE
面饼 B	未加标	N.D.*	N.D.*		
	10 ng/g 加标	9.044	10.092	90	101
调味粉 B	未加标	N.D.*	N.D.*		
	10 ng/g 加标	7.905	12.009	79	120
脱水蔬菜	未加标	N.D.*	N.D.*		
	10 ng/g 加标	8.159	10.946	82	109
调味油 B	未加标	N.D.*	N.D.*		
	10 ng/g 加标	8.595	9.923	86	99
调味酱 B1	未加标	N.D.*	5.668		
	10 ng/g 加标	9.834	13.984	98	83**
调味酱 B2	未加标	N.D.*	N.D.*		
	10 ng/g 加标	7.185	10.850	72	109

表 3d: 方便面 D 中环氧乙烷和 2- 氯乙醇的浓度和回收率结果。

方便面 D 中的样品		浓度结果 (ng/g)		回收率 %	
		EO	2-CE	EO	2-CE
面饼 D	未加标	N.D.*	N.D.*		
	10 ng/g 加标	8.832	10.952	88	110
调味粉 D	未加标	N.D.*	N.D.*		
	10 ng/g 加标	7.926	11.078	79	111
脱水蔬菜 D	未加标	N.D.*	N.D.*		
	10 ng/g 加标	9.085	11.089	91	111
调味油 D	未加标	N.D.*	N.D.*		
	10 ng/g 加标	8.888	10.931	89	109
调味酱 D1	未加标	N.D.*	4.340 (<LOQ)		
	10 ng/g 加标	11.210	12.818	112	85**
调味酱 D2	未加标	N.D.*	N.D.*		
	10 ng/g 加标	8.588	9.665	86	97

### 定量和回收率结果

从当地超市购买了四种不同类型的方便面。对方便面中的面饼、调味酱、调味粉和调味油等成分分别进行了分析。然后对每个样品进行加标，使其最终浓度达到 10 ng/g，以评估其回收率。加标样品的平均结果 (n=2) 和回收率记录在表 3a-3d 中。对于产生阳性结果的样品，在确定回收率之前，- 用加标样品结果扣除未加标样品的结果。

实验中所有样品的回收率均在 70% 至 130% 之间。这表明动态顶空与 GC-MS/MS 和内标的结合适用于环氧乙烷和 2-氯乙醇的分析。这些结果表明，对于某些样品，可能没有必要使用基质校准。但是，如果由于基质干扰而导致回收率超出 70% 至 130% 的范围，可以考虑拓宽回收率范围或采用基质匹配的校准曲线来改善结果。对于具有严重基质干扰的样品，可能需要不同的样品制备方法，如手动提取和净化，然后使用液体进样模式将溶液进样到 GC-MS/MS 中，而不采用动态顶空。

值得注意的是，样品中的高含水量会对 2- 氯乙醇的峰形和灵敏度产生负面影响。添加硫酸镁有助于减轻这一问题，因为它减少了峰展宽，从而提高了 2- 氯乙醇的强度 (图 4)。因此，对于含水样品，建议添加硫酸镁。如表 4 所示，硫酸镁的添加不会影响环氧乙烷和 2- 氯乙醇的回收率。

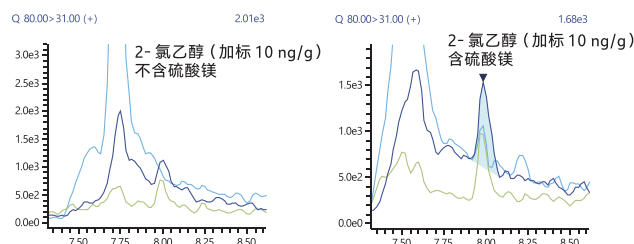


图 4: 不含硫酸镁与含 50 mg 硫酸镁的加标 10 ng/g 同样样品 (调味酱) 之间的 MRM 质谱图比较

表 4: 添加硫酸镁后加标样品中的环氧乙烷和 2-氯乙醇浓度 (10 ng/g)。

硫酸镁	浓度结果 (ng/g)		回收率 %	
	EO	2-CE	EO	2-CE
50 mg 硫酸镁 (10 ng/g 加标)	9.021	9.958	90	100

## ■ 结论

使用 HS-20 NX Trap 和 GCMS-TQ8050 NX 成功开发了一种分析方便面中环氧乙烷和 2-氯乙醇的内标法。采用了动态顶空技术, 减少了样品制备的麻烦。尽管没有使用基质匹配校准曲线, 但本实验中分析的所有样品都获得了出色的线性 ( $R^2$  值 > 0.999) 和 70% 至 130% 的回收率。

## ■ 参考文献

1. United States Environmental Protection Agency, Ethylene Oxide, accessed 18 December 2023  
<https://www.epa.gov/sites/default/files/2016-09/documents/ethylene-oxide.pdf>
2. European Commission, Summary of the Meeting on Ethylene Oxide (ETO): Regulatory and Technical Aspects, accessed 18 December 2023  
[https://food.ec.europa.eu/system/files/2021-12/rasff\\_ethylene-oxide-incident\\_e410\\_crisis-coord\\_20211004\\_sum.pdf](https://food.ec.europa.eu/system/files/2021-12/rasff_ethylene-oxide-incident_e410_crisis-coord_20211004_sum.pdf)
3. Shimadzu Application Databook SAIP-GC001-APDB001, Analysis of Ethylene Oxide (EO) & 2-Chloro Ethanol (2-CE) Application Databook, accessed 18 December 2023  
<https://www.an.shimadzu.com/rs/119-VAD-470/images/EtO%20Analysis.pdf>

岛津应用云



GCMS-TQ 和 Nexis 是岛津制作所或其附属公司在日本和 / 或其他国家 / 地区的商标。

岛津企业管理 (中国) 有限公司  
岛津 (香港) 有限公司<http://www.shimadzu.com.cn>用户服务热线电话: 800-810-0439  
400-650-0439

免责声明:

\* 本资料未经许可不得擅自修改、转载、销售;  
\* 本资料中的所有信息仅供参考, 不予任何保证。  
如有变动, 恕不另行通知。

第一版发行日: 2024 年 1 月