

采用气相色谱-质谱联用技术测定工业级丙酮中微量苯系物杂质

凌美静 秦宇媚

广电计量检测集团股份有限公司 广东 广州 511400

【摘要】：为准确测定工业级丙酮中微量苯系物杂质（苯、甲苯、乙苯、二甲苯、间二甲苯、对二甲苯），本方法采用气相色谱-质谱联用技术（GC-MS）建立高灵敏度的分析方法。准确称取 1g 的工业丙酮样品于 10mL 容量瓶中，用不含苯系物杂质的乙酸乙酯溶剂定容至刻度，涡旋混合 30s。采用 DB-WAX 色谱柱进行分离，通过气相色谱-质谱联用仪，结合外标法进行定量。结果显示，6 种苯系物的质量浓度在 0.5~10mg/L 范围内和峰面积呈线性关系，检出限为 0.15~0.18mg/kg。按照标准加入法进行加标回收试验，回收率为 97.7%~106.5%，精密度 RSD<5%。本方法准确、灵敏、可靠，适用于工业丙酮产品质量控制中痕量苯系物杂质的快速检测。

【关键词】：丙酮；工业级；微量杂质；苯系物；气相色谱-质谱联用法；涡旋

DOI:10.12417/2705-0998.25.16.010

引言

丙酮是一种重要的基础有机化工原料和溶剂，广泛应用于化学、医药、涂料、电子等行业^[1]。工业丙酮主要通过异丙苯法生产，在该工艺过程中，可能会引入苯、甲苯、乙苯、二甲苯等苯系物杂质。苯系物，尤其是苯，被世界卫生组织（WHO）国际癌症研究机构（IARC）列为 I 类致癌物，对人体健康有严重危害^[2]。因此，严格控制工业丙酮中苯系物杂质的含量，对于保障下游产品的生产安全、保护环境和人体健康具有重要意义。

气相色谱-质谱联用技术（GC-MS）结合了气相色谱的高分离效能和质谱的高选择性、高灵敏度鉴定能力，是复杂基质中痕量挥发性有机物分析的强大工具^[3]。由于丙酮溶剂峰非常强大，且苯的沸点与丙酮的沸点接近，使用常规非极性色谱柱分析时极易发生溶剂共流出干扰^[4]。本文旨在开发一种基于极性色谱柱（DB-WAX）的 GC-MS 方法，利用其强极性有效延迟丙酮出峰时间，从而准确测定工业丙酮中痕量的苯系物杂质，为产品质量控制提供可靠的分析手段。

1 工业级丙酮中微量苯系物杂质的检测需求与技术选择

工业级丙酮作为一种重要的有机溶剂，在化工、制药、涂料等多个领域有着广泛的应用，其纯度对产品的质量和安全性有着至关重要的影响。因此，准确检测丙酮中的微量苯系物杂质，选择合适的技术手段，对于保障工业生产过程的质量控制和环境保护具有重要意义^[5]。以下将从检测需求的背景、苯系物杂质的危害、现有检测技术的局限性、气相色谱-质谱联用技术的优势以及该技术在检测中的应用前景等方面进行详细阐述。

1.1 检测需求的背景

在现代工业生产中，丙酮的生产规模不断扩大，其质量控制也愈发严格。丙酮中的微量苯系物杂质可能来源于生产原

料、生产工艺过程中的副反应，或者是在储存和运输过程中的污染。这些杂质的存在不仅会影响丙酮作为溶剂的性能，还可能对最终产品的质量产生负面影响^[6]。例如，在制药行业中，苯系物杂质的存在可能导致药物的纯度降低，影响药效甚至产生毒性。因此，建立一种高灵敏度、高选择性的检测方法，以确保丙酮中苯系物杂质的含量在安全范围内，是当前工业生产中亟待解决的问题。

1.2 苯系物杂质的危害

苯系物是一类具有芳香气味的有机化合物，主要包括苯、甲苯、乙苯、二甲苯等。这些化合物具有一定的毒性，长期接触会对人体健康造成危害，如损害神经系统、造血系统等。在工业生产中，丙酮中的苯系物杂质如果超标，可能会在生产过程中释放到空气中，对操作人员的健康构成威胁。此外，苯系物杂质的存在还可能导致产品质量下降，影响产品的市场竞争力^[7]。例如，在高精度电子产品的生产中，丙酮作为清洗剂使用，微量的苯系物杂质可能会残留在产品表面，影响产品的性能和可靠性。因此，严格控制丙酮中苯系物杂质的含量，对于保障工业生产的安全和产品质量至关重要。

1.3 现有检测技术的局限性

目前，常用的检测丙酮中杂质的方法包括气相色谱法（GC）、高效液相色谱法（HPLC）和紫外-可见分光光度法等。然而，这些方法在检测微量苯系物杂质时存在一定的局限性。气相色谱法虽然具有较高的分离效率，但对于复杂基质中的微量杂质，其检测限可能不够低，难以满足高纯度丙酮中苯系物杂质检测的要求^[8]。高效液相色谱法虽然具有良好的分离效果，但其对样品的溶解性和稳定性要求较高，且检测速度相对较慢。紫外-可见分光光度法虽然操作简便，但其选择性较差，容易受到其他杂质的干扰。因此，需要一种更加高效、灵敏且选择性强的检测技术来弥补现有方法的不足。

1.4 气相色谱-质谱联用技术的优势

气相色谱-质谱联用技术 (GC-MS) 结合了气相色谱的高分离能力和质谱的高选择性检测能力, 是一种理想的微量杂质检测技术。该技术能够对复杂样品中的多种有机化合物进行快速、准确的定性和定量分析。在检测丙酮中微量苯系物杂质时, GC-MS 可以有效地分离丙酮中的各种苯系物杂质, 并通过质谱图谱对它们进行精确的鉴定^[9]。此外, GC-MS 具有较高的检测灵敏度, 能够检测到极低浓度的苯系物杂质, 满足工业生产中丙酮纯度的严格要求。同时, 该技术还具有快速、准确、重复性好等优点, 能够为工业生产提供可靠的质量控制手段。

1.5 气相色谱-质谱联用技术在检测中的应用前景

随着分析技术的不断发展, 气相色谱-质谱联用技术在工业级丙酮中微量苯系物杂质检测中的应用前景广阔。通过优化色谱和质谱条件, 可以进一步提高检测的灵敏度和准确性。例如, 采用合适的色谱柱和载气, 可以实现对苯系物杂质的快速分离; 通过选择合适的离子化方式和扫描模式, 可以提高质谱检测的灵敏度和选择性。此外, 结合现代数据处理技术, 可以对复杂的质谱数据进行快速分析和处理, 实现对微量苯系物杂质的快速检测和定量分析。这将为工业生产中的质量控制 and 环境保护提供更加有力的技术支持。

2 试验部分

2.1 仪器与试剂

气相色谱质谱联用仪, 配 EI 检测器; 电子天平; 涡旋振荡器。

单标准储备溶液: 准确称取苯、甲苯、乙苯、邻二甲苯、间二甲苯和对二甲苯各 10mg (精确至 0.1mg) 加入不含苯系物的乙酸乙酯溶剂溶解并定容至 10mL, 配制成质量浓度均为 1000mg/L 的单标准储备溶液, 于 0~8℃ 避光保存。

混合标准中间溶液: 分别准确移取上述单独标准储备溶液各 1mL, 加入不含苯系物的乙酸乙酯进行稀释并定容至 10mL, 配制成质量浓度为 100mg/L 的混合标准溶液, 该混合标准中间溶液于 0~8℃ 避光保存。

混合标准工作溶液: 取适量混合标准中间溶液, 用不含苯系物的乙酸乙酯进行逐级稀释, 配置成质量浓度为 0.5mg/L、1mg/L、2mg/L、5mg/L、10mg/L 的混合标准溶液系列。

2.2 试验方法

准确称取 1g 的工业丙酮样品于 10mL 容量瓶中, 用不含苯系物杂质的乙酸乙酯溶剂定容至刻度, 涡旋混合 30s, 用 0.22μm PTFE 针式滤膜过滤至 2mL 样品小瓶中, 待 GC-MS 分析。

2.3 仪器工作条件

(1) 气相色谱条件

色谱柱: DB-WAX (长度 30m, 内径 0.25mm, 膜厚 0.25μm); 进样口温度 250℃; 载气: 氦气 (纯度为 99.999%); 进样模式: 分流 (分流比 10:1); 色谱柱流量 1.0mL/min; 升温程序: 初始温度 50℃ (保持 3min), 以 12℃/min 升温至 200℃ (保持 4min)。

(2) 质谱条件

电子轰击离子源 (EI), 电离能量为 70eV; 离子源温度: 230℃; 四级杆温度: 150℃; 溶剂延迟: 10.7min; 选择离子模式采集。

3 结果与讨论

3.1 色谱柱的选择

苯系物是弱极性至中等极性的化合物, 而丙酮是极性较强的溶剂, 且苯 (沸点 80℃) 和丙酮 (沸点 56℃) 的沸点非常接近, 所以在非极性柱上的保留时间非常接近, 丙酮的溶剂峰很容易完全遮盖或者部部分遮盖苯的峰, 导致无法定性和定量苯^[10]。所以优先选择适合有机挥发性化合物分析的中等极性柱 DB-WAX 进行试验, 试验结果显示, 这 6 种目标物在 DB-WAX 柱中能有效分离, 目标物响应高, 峰形良好, 且未发现干扰。仪器条件优化后的色谱图如图 1 所示。

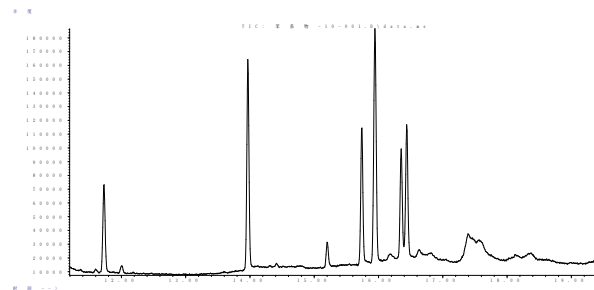


图 1 6 种目标化合物色谱图

3.2 方法学考察

3.2.1 标准曲线、检测限 (LOD) 与定量限 (LOQ)

按照上述气相色谱条件, 对混合标准溶液系列进行分析测定。以各目标化合物的质量浓度为横坐标, 对应的峰面积为纵坐标, 绘制标准曲线。结果表明, 6 种苯系物的质量浓度在 0.5~10mg/L 范围内, 峰面积与质量浓度呈现良好的线性关系, 相关系数均为 0.9997 以上, 线性回归方程和相关系数见表 1。在此基础上, 以 3 倍和 10 倍信噪比 (S/N) 来确定标准物质的检出限 (LOD) 和定量限 (LOQ), 得出方法检出限为和定量限见表 1。

表 1 苯系物的线性方程、相关系数、检出限及定量限

目标化合物	线性方程	相关系数 r2	LOD(mg/kg)	LOQ(mg/kg)
苯	$Y=1.452 \times 10^5 x + 1.026 \times 10^4$	0.9997	0.16	0.52

甲苯	$Y=2.634 \times 10^5 \chi - 2.378 \times 10^4$	0.9997	0.16	0.54
乙苯	$Y=1.730 \times 10^5 \chi + 2.752 \times 10^3$	0.9998	0.15	0.50
对二甲苯	$Y=2.812 \times 10^5 \chi - 1.671 \times 10^4$	0.9999	0.16	0.54
间二甲苯	$Y=1.164 \times 10^5 \chi - 1.623 \times 10^3$	1.0000	0.18	0.60
邻二甲苯	$Y=1.394 \times 10^5 \chi + 1.030 \times 10^3$	0.9996	0.15	0.50

由表 1 可知,6 种苯系物的检出限在 0.15~0.18mg/kg 之间,定量限在 0.50~0.60mg/kg 之间。

3.2.2 精密度和回收试验

选取不含目标化合物的样品作为空白样品,分别向其中加入低、中、高 3 个质量浓度水平 (0.5mg/L、2mg/L、10mg/L) 的目标化合物,按照既定实验条件进行测定。每个质量浓度水平平行测定 6 次,计算回收率和测定结果的相对标准偏差 (RSD),结果见表 2。

表 2 精密度和回收试验结果 (n=6)

化合物	加标浓度 0.5mg/L		加标浓度 2mg/L		加标浓度 10mg/L	
	回收率%	RSD%	回收率%	RSD%	回收率%	RSD%
苯	103.3	4.2	105.5	1.5	105.6	1.5
甲苯	97.7	1.2	99.5	1.3	102.3	1.6

乙苯	102.0	1.1	106.5	2.6	105.2	0.7
对二甲苯	98.2	0.3	100.6	1.8	101.0	0.7
间二甲苯	101.4	1.4	105.6	0.7	102.7	0.8
邻二甲苯	102.0	2.4	106.5	1.4	105.6	1.2

由表 2 可以看出,3 个质量浓度水平下的 6 种苯系物的回收率为 97.7%~106.5%,测定值的 RSD 为 0.3%~4.2%,表明该方法准确度和精密度良好,满足测定要求。

3.2.3 样品分析

按照试验方法对市售的 6 款工业级丙酮进行样品测试,测试结果显示,在 2 款工业级丙酮中检出甲苯检出量分别为 5.6mg/kg 和 3.8mg/kg。

4 结论

本研究成功建立了一种利用气相色谱质谱法测定工业级丙酮中 6 种苯系物含量的方法。该方法通过仪器分析参数的优化设定,6 种目标物在 DB-WAX 柱中能有效分离。在检测性能方面,具有较低的检测限 (0.15~0.18mg/kg) 和定量限 (0.50~0.60mg/kg),良好的线性关系 (相关系数均达 0.9997 以上),以及较高的回收率 (97.7%~106.5%) 和精密度 (RSD < 5%),能够满足实验室对工业级丙酮中 6 种苯系物杂质的检测分析需求。

参考文献:

[1] 杨辉.基于气相色谱-质谱联用技术的室内空气中 TVOC 和苯系物的定量分析[J].清洗世界,2025,41(05):65-67.

[2] 王鹤扬,周翀.固相吸附-热脱附/气相色谱-质谱法测定固定污染源废气中苯系物[J].广州化工,2025,53(09):133-135+162.

[3] 班婷婷,张如禹.气袋采样-直接进样-气相色谱法测定废气中苯系物的不确定度评定[J].聚酯工业,2025,38(03):18-20.

[4] 杨绪超,谢崔越,陈成勇.吹扫捕集/气相色谱法测定水中苯系物方法验证及监测建议[J].黑龙江水利科技,2024,52(09):75-77+115.

[5] 皇甫鑫,李培.中空纤维-固相微萃取-高效气相色谱法测定地表水多种苯系物[J].环境保护与循环经济,2024,44(08):84-88.

[6] 汪欣.吹扫捕集-气相色谱质谱联用法测定水性涂料中苯系物[J].江西化工,2025,41(02):46-50.

[7] 阿文伟,曾铭,黄华军,等.吹扫捕集/气相色谱-质谱联用法同时测定食品接触材料及制品中 9 种苯系物的迁移量[J].分析测试学报,2022,41(10):1530-1535.

[8] 刘丹,张杰,张玉芬,等.植物提取物中 6 种苯系物的静态顶空-气相色谱质谱联用法测定[J].中国食品添加剂,2022,33(09):204-211.

[9] 周良春,马俊辉,张晓飞,等.自动顶空-气质联用法快速测定竹筷中 9 种苯系物[J].分析试验室,2023,42(06):837-842.

[10] 薛俊海,邱兆军,吕焕明,等.热脱附-气相色谱/质谱联用法测定家具中释放的 27 种苯系物[J].中国测试,2020,46(11):53-58.