

## 气相色谱氮磷检测器法测定水中二甲基甲酰胺

黄凌萍, 徐慧, 蒋爱群, 高鹏

(温州市环境监测中心站, 温州 325003)

中图分类号: O657.37

文献标识码: B

文章编号: 1001-4020(2008)03-0286-01

二甲基甲酰胺(DMF)作为一种良好的有机溶剂被广泛地应用于工业生产中,同时它具有水溶性,它对人体的肝、肾、胃都有损害作用<sup>[1]</sup>。温州作为中国合成革之乡,DMF的年年消耗量可达上万吨,部分DMF可通过未经治理的塔顶废水、鞣革废水进入环境水体,容易引起水体的污染,甚至引起污染事故。目前国内有关水中DMF测定用氢化火焰离子(FID)检测器监测<sup>[2-4]</sup>,本研究改用氮磷(NPD)检测器对水中DMF进行了测定。

## 1 试验部分

### 1.1 主要仪器与试剂

Finnigan Trace GC 气相色谱仪; Supelco Wax<sup>™</sup>10 石英毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm)。

水为 Milli-Q 纯水器提供的超纯水。

### 1.2 色谱条件

进样口温度 200 °C,柱温 110 °C,检测器温度 250 °C。进样方式:分流进样,分流比 50:1;载气为氦气,流速为 2.0 mL·min<sup>-1</sup>。

### 1.3 样品的采集

用棕色玻璃瓶,将水样装满,盖好瓶盖,低温保存。

### 1.4 样品的测定

将水样用自动进样器直接进样,进样体积为 1 μL。用保留时间定性,峰面积外标法定量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 色谱柱的选择

使用 DB5(30 m×0.25 mm×0.25 μm)石英毛细管柱时,DMF 的峰又宽又小,峰形差,灵敏度低;而用 Supelco Wax<sup>™</sup>10 石英毛细管色谱柱,峰形良

好,出峰快,水样可直接进样。

### 2.2 柱温的选择

美国 NIOSH2004 方法和美国 OSHA66 方法,所用的柱温分别为 140 °C 和 170 °C,这对甲醇作溶剂中的 DMF 样品,可得良好峰形(同时出峰快),但对于直接进水样,柱温太高,DMF 峰出现双峰,只有柱温到 110 °C 时,才有良好峰形。DMF 的保留时间 3.33 min,二甲基乙酰胺的保留时间 4.27 min。

### 2.3 检测器的选择

气相色谱测定 DMF,常使用 FID 检测器<sup>[2-4]</sup>和 NPD 检测器。在其它条件完全相同的情况下,对检测器进行比较,结果见表 1。

表 1 两种检测器的线性关系和检出限的比较

Tab. 1 Comparison of linearity and detection limit of the detectors

检测器名称 Name of detector	回归曲线及相关系数 Regression equation and correlation coefficient	检出限 Detection limit ρ/(mg·L <sup>-1</sup> )
NPD	$y = -168\ 324 + 74\ 644x$ $r = 0.999\ 8$	0.5
FID	$y = -2\ 884 + 961x$ $r = 0.999\ 4$	20

### 2.4 标准曲线的绘制

将 DMF 溶于纯水,配成 4 750 mg·L<sup>-1</sup> 储备溶液,再稀释配制 0.6, 1.9, 9.5, 23.8, 47.5, 118.8, 238, 475, 1 584, 2 375 mg·L<sup>-1</sup> 标准系列溶液,用自动进样器自动进样 1 μL,得峰面积和浓度的标准曲线。

### 2.5 检出限和精密度试验

对 0.6 mg·L<sup>-1</sup> DMF 标准溶液连续测定 6 次,相对标准偏差为 5.2%,以 10 倍的标准偏差计算检出限为 0.5 mg·L<sup>-1</sup>。

### 2.6 样品测定结果

按试验方法对污染纠纷的样品进行测定,1# 样品未检出,2# 样品为 198 mg·L<sup>-1</sup>,3# 样品为 79.7 mg·L<sup>-1</sup>,4# 样品为 3.43×10<sup>3</sup> mg·L<sup>-1</sup>,5# 样品为 3.32×10<sup>3</sup> mg·L<sup>-1</sup>,6# 样品为 587 mg·L<sup>-1</sup>。(下转第 289 页)

均值、标准偏差(SD)和相对标准偏差(RSD),结果见表2。

表2 稳定性试验(n=10)

测定元素 Element det'd	平均值 Average w/%	SD w/%	RSD /%
C	0.224	0.003 44	1.54
Si	0.385	0.002 66	0.69
Mn	1.041	0.009 94	0.95
P	0.012	0.000 82	6.83
S	0.015 7	0.001 16	7.39
Cr	1.058	0.007 89	0.75
Ni	0.125	0.002 88	2.30
Cu	0.174	0.001 79	1.03
Ti	0.073	0.001 15	1.58

从试验结果可看出,调整光源参数后,仪器的稳定性较好,能满足分析要求。

2.4 样品分析结果对照

按优化的工作参数对标样和控样进行了测定,

结果见表3。

表3 控样分析结果对照

Tab. 3 Comparison of analyt. results with working standard samples

测定元素 Element det'd	推荐值 Recommended value w/%			测定值 Values found w/%		
	1	2	3	1	2	3
C	0.225	0.420	0.374	0.230	0.430	0.379
Si	0.386	0.286	0.327	0.384	0.283	0.322
Mn	1.04	0.684	0.520	1.04	0.687	0.522
P	0.012	0.018	0.029	0.013	0.016	0.028
S	0.016	0.017	0.022	0.017	0.018	0.021
Cr	1.06	1.05	0.973	1.06	1.05	0.973
Ni	0.122	0.122	0.203	0.123	0.125	0.203
Cu	0.174	0.166	0.123	0.174	0.168	0.123
Ti	0.073			0.072		

通过试验结果可以看出,对光源参数调整后,光源参数得到了优化,能满足分析技术的要求,适用于生产分析工作。

(上接第 286 页)

对 4# 样品作 6 次平行测定,样品测定结果的相对偏差为 1.6%,5# 样品做加标回收试验,回收率为 103%。

2.7 方法的应用

本色谱条件同时可适用于环境空气和产生废气中 DMF 的监测(柱温可适当升高),用硅胶吸附、甲醇解吸、进样,用 NPD-质谱法测定,采样体积为 30 L 时,测定限可达 0.02 mg · m<sup>-3</sup>,优于常用的 FID-质谱法测定气体中 DMF 浓度<sup>[4]</sup>。

参考文献:

[1] 石青. 化学品毒性法规环境数据手册[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1992:273.  
 [2] 蒋世熙,俞苏霞. 工业废水中二甲基甲酰胺测定方法[J]. 环境污染与防治, 2001,23(1):34-35.  
 [3] 翁炳贵,孙欣阳,梁柱. 气相色谱法测定废水和废气中 N,N-二甲基甲酰胺[J]. 环境监测管理与技术, 1999, 11(4):31-32.  
 [4] 唐访良,朱文. 气相色谱法测定水和废水中 N,N-二甲基甲酰胺和 N,N-二甲基乙酰胺[J]. 理化检验-化学分册, 2006,42(11):941-942.

(上接第 287 页)

98.94%之间,方法比较准确,可用于香精中薄荷醇含量的分析。

表1 回收率测定结果

Tab. 1 Result of recovery test

样品中薄荷醇量 Am't of menthol found in sample m/mg	加入薄荷醇量 Am't of std. menthol added m/mg	测得总量 Total am't of menthol found m/mg	回收率 Recovery /%
1.609	1.032	2.613	98.94
3.025	5.899	8.812	98.74
7.425	9.779	16.982	98.71
8.711	11.255	19.512	97.73
10.141	17.884	27.170	96.95

参考文献:

[1] 钟庆辉. 薄荷烟制造技术[J]. 适用技术市场, 1994 (2):5-6.  
 [2] 杨虹,苏国岁,何爱民,等. 烟用香精中薄荷醇的气相色谱/质谱分析[J]. 烟草科技, 2004(8):24-25.  
 [3] 陆俭洁. 毛细管柱气相色谱法测定风油精中主要成分的含量[J]. 中南民族学院学报:自然科学版, 2001 (6):80-83.