

何园缘,张德明,张凌云,等. 气相色谱法测定水中 N-甲基甲酰胺[J]. 净水技术,2021,40(4):52-55.

HE Y Y, ZHANG D M, ZHANG L Y, et al. Determination of N-methylformamide (NMF) in water by gas chromatography[J]. Water Purification Technology, 2021, 40(4):52-55.



扫我试试?

气相色谱法测定水中 N-甲基甲酰胺

何园缘,张德明,张凌云,刘 波

(深圳市水务<集团>有限公司水质监测站,广东深圳 518031)

摘 要 为应对突发水质污染,建立高灵敏度的水中 N-甲基甲酰胺(NMF)测定方法,采用 0.45 μm 水系滤膜过滤水样后,结合气相色谱-氮磷检测器(GC-NPD)直接进样分析。采用外标法进行定量分析,NMF 在 0.01~1.0 mg/L 具有良好的线性关系,相关系数 $R^2 = 0.9994$,方法检出限为 0.007 mg/L。在纯水和工业废水样品中,配制 3 个水平的加标样品,浓度分别为 0.05、0.10、0.25 mg/L,其平均回收率在 86.5%~120.3%,相对标准偏差为 1.63%~8.43%。方法前处理简单高效,灵敏度高,适用于地表水、地下水和工业废水中 NMF 的测定。

关键词 N-甲基甲酰胺 气相色谱法 水

中图分类号: TU991.21;X832 文献标识码: A 文章编号: 1009-0177(2021)04-0052-04

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2021.04.010

Determination of N-Methylformamide (NMF) in Water by Gas Chromatography

HE Yuanyuan, ZHANG Deming, ZHANG Lingyun, LIU Bo

(Water Quality Monitoring Station, Shenzhen Water Affairs <Group> Co., Ltd., Shenzhen 518031, China)

Abstract In order to cope with emergent water pollution, a highly sensitive gas chromatography (GC) method for the determination of N-Methylformamide (NMF) in water was established. Water samples were filtered by membrane with 0.45 μm pore size, and then analyzed by GC with NPD detector. External standard method was used for quantitative analysis. NMF had a good linear relationship in the range of 0.01~1.0 mg/L, and correlation coefficient R^2 was 0.9994. Detection limit of the method was 0.007 mg/L. Three standard levels were prepared in pure water and industrial wastewater with concentrations of 0.05, 0.10 mg/L and 0.25 mg/L, respectively. Average recovery was 86.5%~120.3%, and relative standard deviation was 1.63%~8.43%. The method was efficient, sensitive with simple sample preparation. And it's suitable for the determination of NMF in surface water, groundwater and industrial wastewater.

Keywords N-methylformamide(NMF) gas chromatography(GC) water

N-甲基甲酰胺(N-methylformamide, NMF)是重要的有机化工原料和中间体,是一种性能较好的有机溶剂,广泛用于医药、染料、香料及电解、电镀工业等。该化合物分子式为 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}$, 分子量为 59.07, 纯品为无色透明黏稠液体,有氨味,熔点为 -3.8°C , 沸点为 199°C , 相对密度为 1.011 g/mL,能与水、乙

醇相混溶,微溶于苯、三氯甲烷和乙醚;能溶解无机盐类,具有吸湿性,在酸性或碱性溶液中易分解;可通过甲胺、甲酸甲酯、甲酸乙酯等路线合成。

近期,在某水厂水源水未知物筛查中发现 NMF 存在的可能性,且该水源水附近存在使用相关试剂的电镀工业,因而,对水质中 NMF 的检测方法研究十分必要。由于国内针对 NMF 检测方法的文献及报道极少^[1-3],多数是针对尿液样品中 NMF 的检测,样品需经离心前处理后,提取测定。检测水质样品中 NMF 的方法未见报道,本文根据水质中 N,N-

[收稿日期] 2020-09-04

[作者简介] 何园缘(1991—),女,环境监测中级工程师,研究方向为供水系统中农残及污染物的分析检测,E-mail: 850504576@qq.com。

二甲基甲酰胺的检测方法,进行水中 NMF 检测的研究^[4]。

1 试验部分

1.1 主要仪器和材料

美国 Agilent HP 6890 气相色谱仪(配备氮磷检测器);色谱柱 1:VF-WAXms (0.25 μm, 0.25 mm×30 m);色谱柱 2:HP-INNOWAX (0.25 μm, 0.25 mm×30 m);MicroPureUV 超纯水器;PES 针式过滤器:孔径为 0.45 μm;法国 Gilson M1000 型;M10 型精密有机溶剂移液器;Agilent 2 mL 自动进样器样品瓶;5 mL 玻璃注射器;50 mL 离心管。

1.2 试剂和材料

1.2.1 试剂

纯水(MicroPureUV 超纯水器);甲醇、乙酸乙酯(HPLC 级,Aladdin);丙酮(HPLC 级,TEDIA);氯化钠(AR 级,Aladdin);甲醇水溶液(1+1),等体积混匀。

1.2.2 标准物质

NMF 标准品:CAS 123-39-7,Aladdin Industrial 公司,100 g,密度为 1.011 g/mL,纯度为 99%,棕色瓶密封包装,4℃避光保存,残留分析标准品。

1.3 试验方法

1.3.1 水样的前处理

采用一次性注射器抽取水样,以 0.45 μm PES 水系滤膜过滤,然后加入等体积的甲醇混匀,装入样品瓶中,待机分析。水样中 NMF 的质量浓度计算如式(1)。

$$C = k(A - b) / a \quad (1)$$

其中: C ——样品浓度,mg/L;

a ——校正曲线斜率;

A ——样品峰面积;

b ——校正曲线截距;

k ——稀释因子(本研究稀释因子为 2)。

1.3.2 标准溶液的制备

(1)标准储备液的配制:用分析天平准确称取 100 mg NMF 标准品,甲醇定容至 100 mL 容量瓶中,配制成 1 000 mg/L 标准储备液。密封,4℃避光保存,待用。

(2)标准工作液的配制:移取适量体积的标准储备液,用甲醇水溶液(1+1)配制系列浓度的标准工作液,浓度分别为 0.01、0.02、0.05、0.10、0.20、

0.50、1.00 mg/L。4℃避光保存,临用需新鲜配制。

1.3.3 色谱条件

色谱柱 Agilent VF-WAXms (0.25 μm, 0.25 mm×30 m);柱温为 100℃;进样口温度为 250℃;进样体积为 1 μL,不分流进样;检测器温度为 320℃;载气(N_2)流速为 2.0 mL/min;氢气流速为 3 mL/min;空气为 60 mL/min;程序升温:初始温度 100℃保持 1 min,再以 30℃/min 升温至 240℃保持 4 min;氮气吹扫为 10.0 mL/min。标准溶液色谱如图 1 所示。

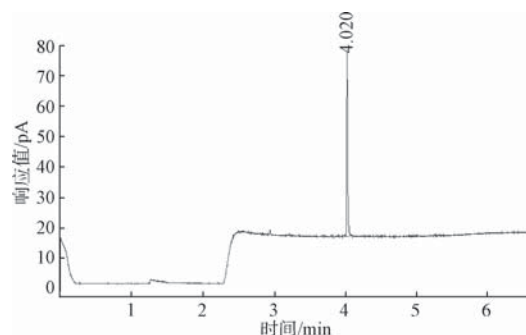


图 1 NMF 的色谱图

Fig. 1 Chromatogram of NMF

2 结果和讨论

2.1 前处理方法的优化

(1)液液萃取

文献报道^[5],溶剂萃取技术可进行土壤中 NMF 测定的前处理。探索过程中,分别对萃取溶剂(乙酸乙酯、二氯甲烷、三氯甲烷)、萃取时间以及添加氯化钠的量等萃取条件进行优化,但水中 NMF 含量极低,萃取过程耗时长,溶剂损耗大,不利于 NMF 的萃取。因此,液液萃取技术不适宜作为污水中 NMF 分析的前处理方法。

(2)过滤

根据多数文献报道的直接进样前处理方法^[3,6-10],考虑到 NMF 在氮磷检测器中的响应较强,水样不需要再进行富集,可直接进样分析,减少了溶剂萃取中大量有机溶剂的耗费,简化了试验操作,缩短了分析时间,且方法检出限与文献相近,能够满足检测要求。

水样经 0.45 μm PES 水系滤膜过滤后直接进样,可防止颗粒性杂质在气相色谱进样系统及色谱柱堆积,从而延长色谱柱及仪器寿命。过滤器使用前,用 10 mL 纯水清洗后再过滤水样。

由于纯水溶剂进样对色谱柱影响较大,在水样中加入一定比例的有机溶剂(甲醇或丙酮)以降低对色谱柱的损害,通过对比,选择甲醇溶剂。同时,对加入的甲醇溶剂比例进行优化,设置水-甲醇比例分别为 1:1、1:2、1:3、1:4 进行加标对比试验,对比结果如图 2 所示。由图 2 可知,水-甲醇比例为 1:1 时, NMF 的灵敏度较高。因此,选择水-甲醇比例为 1:1 作为目标物 NMF 的进样溶剂。

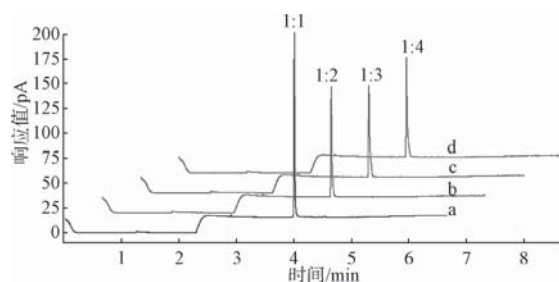


图 2 不同比例水-甲醇溶剂的 NMF 色谱图
(a) 1:1; (b) 1:2; (c) 1:3; (d) 1:4

Fig. 2 Chromatogram of NMF in a Different Ratio of Methanol/Water Solvent (a) 1:1; (b) 1:2; (c) 1:3; (d) 1:4

2.2 色谱柱的选择

比较 Agilent 的 VF-WAXms (0.25 μm , 0.25 mm \times

30 m) 和 HP-INNOWAX (0.25 μm , 0.25 mm \times 30 m) 这 2 种规格的色谱柱对 NMF 的分离效果及响应强度。检测结果表明: NMF 在 HP-INNOWAX 上的出峰时间较早, 信噪比低 (S/N 为 114.0), 保留时间为 3.938 min, 存在拖尾现象; 在 VF-WAXms 柱上峰形较好, 可以改善拖尾现象, 且信噪比和灵敏度均有所提高 (S/N 为 159.60), 保留时间为 4.020 min。对比来说, NMF 属于强极性化合物, 为了有利于色谱峰的分离及峰形的改善, 决定采用 VF-WAXms (0.25 μm , 0.25 mm \times 30 m) 柱。

2.3 标准曲线的绘制、线性关系和方法检出限

取 1.3.2 节配制的系列浓度标准工作液, 进样 1.0 μL , 测定标准溶液中 NMF 的峰面积, 外标法定量, 以进样浓度为横坐标, 峰面积为纵坐标, 绘制标准曲线。根据《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168—2010) 中 A.1 方法检出限相关规定, 按照样品分析的全部步骤, 重复 7 次空白试验, 以公式 $\text{MDL} = 3.14\text{SD}$ 计算得出 NMF 的方法检出限为 0.007 mg/L, 结果如表 1 所示。结果表明, NMF 浓度在 0.01 ~ 1.00 mg/L 时具有良好的线性关系, 符合检测要求。

表 1 NMF 的标准曲线、相关系数及检出限

Tab. 1 Liner Equations, Correlation Coefficients and Detection Limits of NMF

化合物	保留时间/min	标准曲线	线性范围/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	相关系数	方法检出限/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
NMF	4.07	$Y = 140.7X + 3.554$	0.01 ~ 1.00	0.999 4	0.007

2.4 回收率、精密度试验

配制 NMF 浓度为 0.05、0.10、0.25 mg/L 的纯水、地下水、生物污水、工业废水 1、工业废水 2 等不

同基质的水样加标样品进行测定, 每次进样量为 1.0 μL , 分别平行测定 7 次, 计算峰面积的回收率和 RSD, 结果如表 2 所示。

表 2 NMF 的准确度、精密度 ($n=7$)

Tab. 2 Recoveries and Accuracy of NMF ($n=7$)

样品类型	样品 NMF 含量/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	加标量/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	平均测定浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	回收率	RSD
纯水	< MDL	0.05	0.06	113.9%	4.74%
		0.10	0.11	106.6%	8.43%
		0.25	0.22	86.5%	1.63%
地下水	< MDL	0.05	0.06	121.6%	11.29%
		0.10	0.11	114.5%	6.08%
		0.25	0.21	82.5%	2.12%
生活污水	< MDL	0.05	0.06	112.1%	3.31%

(续表2)

样品类型	样品 NMF 含量 /(mg·L ⁻¹)	加标量 /(mg·L ⁻¹)	平均测定浓度 /(mg·L ⁻¹)	回收率	RSD
工业废水 1	0.40	0.10	0.11	110.4%	9.42%
		0.25	0.28	110.3%	8.35%
		0.05	0.10	113.9%	2.89%
		0.10	0.15	110.4%	6.74%
工业废水 2	0.05	0.25	0.30	104.0%	9.59%
		0.05	0.11	120.3%	2.25%
		0.10	0.16	108.3%	4.17%
		0.25	0.27	88.5%	6.90%

3 结论

与文献方法相比,本方法简化了样品的前处理步骤,样品不需要经过液液萃取或衍生化处理,经 0.45 μm PES 滤膜过滤后,结合气相色谱-氮磷检测器直接进样分析,大大缩短了分析时间,分析过程中减少了有机试剂的使用。通过试验条件的测试、关键参数的优化,本方法灵敏度大幅提高,检出限可达 0.007 mg/L,精密度好,准确度高,完全适用于地表水、地下水和工业废水中痕量级浓度 NMF 的测定。

参考文献

- [1] 刘丹华,唐红芳,阮征,等. 气相色谱法同时测定尿中 N-甲基甲酰胺和 N-甲基乙酰胺的含量[J]. 中国卫生检验杂志, 2012,22(3):422-424.
- [2] 李启,雷永良,傅艳岚,等. 气相色谱法测定工人和居民尿中 N-甲基甲酰胺和 N-甲基乙酰胺[J]. 中国卫生检验杂志, 2017,27(9):1240-1243.
- [3] 钱亚玲,唐红芳,阮征,等. 尿中 N-甲基甲酰胺毛细管柱气相色谱测定法[J]. 中华劳动卫生职业病杂志, 2007,25(11):676-677.
- [4] 周春何,潘伊,朱艳虹,等. 水中 N,N-二甲基甲酰胺气相色谱测定方法的改进[J]. 环境与可持续发展, 2017,42(2):108-109.
- [5] 洪萍,李峰,韩见龙. 活性炭固相萃取-气相色谱-质谱法检测人尿中 N,N-二甲基乙酰胺和 N-甲基乙酰胺[J]. 分析化学, 2013,41(9):1396-1400.
- [6] 吴邦华,叶能权,张子群,等. GC/MS 法同时检测尿中 N,N-二甲基甲酰胺及其代谢产物 N-甲基甲酰胺[J]. 中国卫生检验杂志, 2002,12(1):23-25.
- [7] 李峰,洪萍,应杏秋. GC/MS 同时检测人尿中 N,N-二甲基乙酰胺及其代谢产物 N-甲基乙酰胺[J]. 中国卫生检验杂志, 2011,21(2):304-308.
- [8] 田寒梅,崔蓉,阮明,等. 毛细管气相色谱法同时测定尿中 N-甲基甲酰胺和 N,N-二甲基甲酰胺[J]. 中国卫生检验杂志, 2009,19(8):1701-1703,1706.
- [9] LEE C Y, JUNG S J, KIM S A, et al. Incidence of dimethylacetamide induced hepatic injury among new employees in a cohort of elastane fibreworkers[J]. Occupational Environmental Medicine, 2006,63(10):688-693.
- [10] JUNG S J, LEE C Y, KIM S A, et al. Dimethylacetamide-induced hepatic injuries among spandex fibreworkers[J]. Clinical Toxicology, 2007,45(5):435-439.

做有高度、
有情怀、
有温度的《净水技术》



欢迎投稿

投稿网址: zsjs.cbpt.cnki.net
联系方式: 021-66250061