

毛细管气相色谱法同时测定空气中 二甲基甲酰胺和二甲基乙酰胺

李 小 娟^①

(江苏省疾病预防控制中心 南京市 210009)

摘 要 建立了空气中二甲基甲酰胺和二甲基乙酰胺的毛细管气相色谱法同时测定方法, DMF、DMA 的浓度在 0.001—0.10 mg/mL 范围内呈良好的线性关系, 检出限均为 0.001 mg/mL, 加标回收率在 96.3%—103.6%, 相对标准偏差在 2.7%—4.7%, 方法快速、灵敏、准确, 可满足同时测定空气中二甲基甲酰胺和二甲基乙酰胺的需要。

关键词 毛细管气相色谱, 二甲基甲酰胺; 二甲基乙酰胺, 空气。

中图分类号: O657.7⁺1 文献标识码: B 文章编号: 1004-8138(2006)03-0619-04

1 前言

二甲基甲酰胺(DMF)和二甲基乙酰胺(DMA)均为良好的溶剂, 广泛用于纤维、皮革、制药、石油加工和有机合成工业中。DMF 属低毒类毒物, 职业性中毒多经呼吸道和皮肤吸收, 主要引起消化道尤其是肝脏损害; DMA 的毒性比 DMF 强, 可经皮肤吸入人体, 强烈刺激眼睛、皮肤和粘膜, 经常接触 DMA 可导致肝、肾、心、血管、神经系统出现不正常症状。我国作业场所空气中规定的 DMF、DMA 的时间加权容许浓度均为 $20\text{mg}/\text{m}^3$, 短时间接触容许浓度均为 $40\text{mg}/\text{m}^3$ 。

目前我国作业场所空气中 DMF、DMA 的国家标准检测方法为填充柱气相色谱法^[1], 最低检出浓度 DMF 为 $1.7\text{mg}/\text{m}^3$, DMA 为 $3.3\text{mg}/\text{m}^3$ (以采集 15L 空气样品计)。已有毛细管柱同时测定空气中 DMF、DMA^[2,3], 其中文献[2,3] 分别使用 DB-WAX (15m × 0.53mm), HP-WAX (30m × 0.32mm) 毛细管柱, 本文采用 HP-FFAP (30m × 0.32mm) 毛细管柱同时测定空气中 DMF、DMA, 通过优化色谱条件, 得到的 DMF、DMA 色谱峰峰形比 WAX 柱更加尖锐、对称, 灵敏度高于方法[1], 配以自动进样器进样, 大大节省人力, 方法灵敏、快速、准确。

2 材料与方法

2.1 原理

用多孔玻板吸收管采集空气中的 DMF、DMA, 吸收液直接进样, 经 HP-FFAP 柱分离后, 用氢焰离子化检测器检测, 以保留时间定性, 峰面积定量。

2.2 仪器

多孔玻板吸收管;

采样泵 0—1L/min; GC6890 气相色谱仪(美国安捷伦科技有限公司), 配有 HP7683 自动进样

① 联系人, 电话: (025) 83759362; 手机: (0) 13002509098; E-mail: lixiaojuan91@yahoo.com.cn

作者简介: 李小娟 (1967—), 女, 江苏省如皋市人, 副主任技师, 主要从事卫生理化检验。

收稿日期: 2006-01-05; 接受日期: 2006-03-01

器, FID 检测器。HP-FFAP 石英毛细管柱($30\text{m} \times 0.32\text{mm i.d} \times 0.25\mu\text{m}$, HP 公司); 色谱柱升温程序: 初始 80°C , 保持 4min , $15^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 140°C , 保持 2min ; 进样口温度为 230°C ; 不分流进样; 检测室温度为 250°C ; 氮气流量为 $2.0\text{mL}/\text{min}$, 自动进样 $1\mu\text{L}$; 氢气流速 $40\text{mL}/\text{min}$, 空气流速 $300\text{mL}/\text{min}$; 辅助流速 $20\text{mL}/\text{min}$ 。

2.3 试剂

二甲基甲酰胺(DMF) (分析纯); 二甲基乙酰胺(DMA) (分析纯)。

混合标准溶液: 称取上述 DMF 及 DMA 用水溶解定容, 配成浓度均为 $1.00\text{mg}/\text{mL}$ 的混合标准溶液。

2.4 采样

在采样地点, 用装有 10.0mL 水的多孔玻板吸收管, 以 $1\text{L}/\text{min}$ 流量采集 15min 空气样品。

2.5 分析步骤

2.5.1 对照试验

将每批吸收管取出 1 支, 一切条件与样品一致, 但不采样, 与样品同时分析, 作为对照。

2.5.2 样品处理

用采过样的吸收液洗涤吸收管的进气管内壁 3 次, 摇匀后, 将吸收液倒入自动进样瓶中, 供测定。

2.5.3 校准曲线的绘制

取适量混合标准溶液(浓度均为 $1.00\text{mg}/\text{mL}$) 用水稀释, 配成浓度分别为 0.01 、 0.02 、 0.03 、 0.04 、 0.05 、 $0.10\text{mg}/\text{mL}$ 的应用液, 自动进样 $1\mu\text{L}$, 记录色谱图, 根据标准液的浓度和峰面积进行回归, 绘制校准曲线, 以保留时间为定性依据。

2.5.4 测定

取吸收液进样, 以保留时间定性, 峰面积定量。

2.5.5 计算

$$X = \frac{C \times 10}{V_0}$$

式中: X ——空气中 DMF 或 DMA 的浓度, mg/m^3 ; C ——据校准曲线查出的吸收液中 DMF 或 DMA 的浓度, $\mu\text{g}/\text{mL}$; V_0 ——校准状况下的采样体积, L 。

3 结果与讨论

3.1 色谱条件选择

3.1.1 色谱柱的选择

比较了 DB-WAX($15\text{m} \times 0.53\text{mm} \times 1\mu\text{m}$) 和 HP-FFAP($30\text{m} \times 0.32\text{mm i.d} \times 0.25\mu\text{m}$) 毛细管柱对测定 DMF 及 DMA 的差别, 发现两柱对 DMF 及 DMA 的分离效果均不错, 但是 DMF、DMA 在 HP-FFAP 柱上的峰形更好, 峰宽窄, 峰形尖锐, 本实验选择了 HP-FFAP 柱。

3.1.2 柱温的选择

选用了不同的起始柱温(70°C 、 80°C 、 90°C 、 100°C) 条件下测定 DMF、DMA, 结果显示起始柱温高, 峰形宽, 峰高低且拖尾, 起始柱温太低, 出峰时间延长, 本实验选择 80°C 为起始柱温。标准色谱

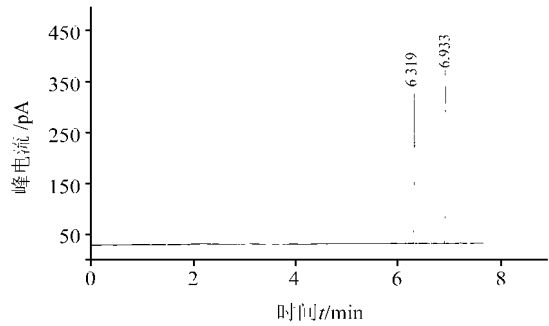
图见图 1。

3.2 线性范围和检出限

在方法所确定的条件下,DMF、DMA 的含量在 0.001—0.10mg/mL 范围内均呈现良好的线性关系,DMF、DMA 的线性方程分别为 $y = 2.14 + 6403.4x$ ($r = 0.9997$), $y = -2.38 + 8543.0x$ ($r = 0.9999$)。DMF、DMA 的实际检出限均为 0.001mg/mL。

3.3 精密度的试验

图 1 标准色谱图



对 3 种不同浓度的 DMF、DMA 标准溶液,按上述条件进行 5 次测定,相对标准偏差见表 1。

表 1 精密度的试验

项目	样号	峰面积					S	RSD(%)
		1	2	3	4	5		
DMF	1	67.9	73.7	72.3	73.6	67.9	2.95	4.2
	2	356.5	370.9	352.6	370.9	340.5	12.9	3.6
	3	710.6	704.2	709.6	730.6	751.4	19.6	2.7
DMA	1	81.9	79.1	85.4	87.4	88.9	4.0	4.7
	2	425.3	415.7	428.2	447.1	447.9	14.2	3.3
	3	852.0	854.1	860.8	879.7	904.8	22.2	2.5

3.4 准确度的试验

在已知含量的样品中加入 2 个浓度水平的标准溶液,测定加标回收率,见表 2,结果表明本方法较准确。

表 2 准确度的试验 (n=3)

项目	样号	本底值 (mg)	加入值 (mg)	测定值(mg)			平均值 (mg)	回收率 (%)
				1	2	3		
DMF	1	0.0039	0.0111	0.0155	0.0153	0.0150	0.0153	102.4
DMA	1	0	0.0101	0.0102	0.0107	0.0105	0.0105	103.6
DMF	2	0.0039	0.0888	0.0904	0.0896	0.0882	0.0894	96.3
DMA	2	0	0.0805	0.0775	0.0786	0.0768	0.0776	96.4

3.5 方法灵敏度

DMF、DMA 的国家卫生标准均为 20mg/m³,本法 DMF、DMA 的检出限 0.001mg/mL,最低检出浓度均为 0.67mg/m³(以采样 15L 计),低于文献[1]中的 DMF 1.7mg/m³及 DMA 3.3mg/m³,可见本法灵敏度高。

4 结论

本文建立的毛细管气相色谱法同时测定空气中的 DMF、DMA 的方法,DMF、DMA 的含量在 0.001—0.10mg/mL 范围内均呈现良好的线性关系,DMF、DMA 的实际检出限均为 0.001mg/mL,方法快速、灵敏、准确,可满足同时测定空气中的 DMF、DMA 的需要。

参考文献

[1] 中华人民共和国国家标准. 工作场所空气有毒物质测定, 酰胺类化合物[S]. GBZ/T 160. 62-2004. 北京: 中国标准出版社, 2004.
[2] 金米聪, 符展明, 王立. 毛细管气相色谱法测定空气中二甲基甲酰胺和二甲基乙酰胺[J]. 中华预防医学杂志, 1999, 55(3): 311.

[3] 金池国, 李峰. 毛细管气相色谱法测定二甲基甲酰胺和二甲基乙酰胺[J]. 中国卫生检验杂志, 2001, 11(4): 440.

Simultaneous Determination of Dimethylformamide and *N, N*-Dimethylacetamide in Air by Capillary Gas Chromatography

Li Xiao-Juan

(Jiangsu Provincial Center for Disease Prevention and Control, Nanjing 210009, P. R. China)

Abstract Dimethylformamide and *N, N*-dimethylacetamide in air were quantitatively determined by capillary gas chromatography with HP-FFAP column. The linear ranges are between 0.001mg/mL and 0.10mg/mL. The detection limit is 0.001mg/mL. The average recoveries are 96.3%—103.6%. The relative standard deviations are 2.7%—4.7%. The method is fast, sensitive and accurate.

Key words Capillary Gas Chromatography, Dimethylformamide, *N, N*-Dimethylacetamide, Air.

(上接 618 页)

美国化学文摘(CA)选登本刊论文摘要的最近情况

序号	作者姓名	论文题目	光谱实验室发表的年、卷(期)、页	CA 选登的卷(期)、编号
495	胡延维 屠一锋	黄酮化合物的微分脉冲伏安法测定	2003, 20(5) 761-764	140(14): 228008d
496	羊波 溥江 王晓艳	二安替比林-(2,4-二溴)-苯基甲烷催化光度法测定钨	2003, 20(5) 726-728	140(14): 227896e
497	刘飞 邢曼男	三脚架型配体镁(II)配合物的合成及其晶体结构	2003, 20(3) 444-447	140(14): 227763j
498	何宏山	生理条件下 Cu(II)- α -氨基酸配合物的紫外光谱性质及组成测定	2003, 20(3) 415-418	140(14): 224949p
499	杜俊 李茂国 高迎春	紫外分光光度法测定穿琥宁注射液的含量	2003, 20(5) 747-748	140(14): 223437h
500	阚显文 方宾	AAS 法测定纸巾中的铅和镉	2003, 20(3) 463-464	140(14): 219569k
501	汪海波 褚定侃 石敏 郝爱国 李承志 廉世勋 吴振国 杨素文	中位取代蒽类染料的荧光及化学发光性质	2003, 20(3) 455-458	140(14): 219339k

致本期及以往各期每篇论文的联系 拟赠 2004 年 1-6 期《光谱实验室》1 套的通知

各有关同志:

谢谢你对本刊的支持。

《光谱实验室》2004 年 1-6 期已出版完毕, 共发表论文 349 篇, 涉及谱学分析各个分支学科的最新研究成果。如果你认为对你有参考价值的话, 可以赠送你一套, 净重 2.2kg, 邮资自付(普通印刷品 11 元, 挂号另加 3 元, 请用邮票支付), 有意者来信告知收件人和详细地址, 同时将邮票放在信中挂号寄来。

光谱实验室编辑部

2006 年 5 月 25 日

电话: (010) 62452937, 电邮: gsys@263.net; gsys81@citiz.net; gsys@public.sti.ac.cn。

联系地址: 北京市 81 信箱 66 分箱 光谱实验室编辑部联络处 刘建林, 邮编: 100095。