

顶空气相色谱法测定尿素中甲醇

吴凌 游飞明 胡朝阳

(福建省产品质量检验研究院, 福建 福州 350002)

摘要: 本文采用顶空进样方式, DB-624毛细管柱, FID检测器, 测定尿素中甲醇残留量。结果在0.4~200 $\mu\text{g/mL}$ 质量浓度范围内具有良好的线性关系, 相关系数大于0.9999, 平均回收率在92.5%~98.6%之间, 变异系数小于2%, 检测限为0.2 $\mu\text{g/mL}$ 。

关键词: 顶空气相色谱法; 尿素; 甲醇

中图分类号: Q657.71 文献标识码: A 文章编号: 1009-8143(2011)06-0030-03

Determination of trace amounts of Methanol in Urea by Headspace Gas Chromatography

Wu Ling, You Fei-ming, Hu Chao-yang

(Fujian Province Inspection and Research Institute for Product Quality, Fuzhou Fujian 350002, China)

Abstract: A method for the determination of trace amounts of methanol in urea by headspace gas chromatography with DB-624 column and FID detector had been developed. A good linearity over the range of 0.4~200 $\mu\text{g/mL}$ was obtained. The linear correlation coefficient was above 0.9999. The average recoveries varied from 92.5% to 98.6%, with the coefficient of variations lower than 2%, and the detection limit was 0.2 $\mu\text{g/mL}$.

Keywords: Headspace Gas Chromatography; Urea; Methanol

前言:

尿素简称脲, 易溶于水, 用途广泛, 在农业上通常作为植物的氮肥, 在工业上可用来合成塑料和药物, 其本身也可直接药用, 在多产品线化工厂生产尿素的过程中, 往往会受到其它化工产品的污染, 如甲醇; 而甲醇是一种无色、易燃、易挥发的有毒液体, 有较强的毒性, 对人体的神经系统和血液系统影响最大, 严重时甚至会导致呼吸中枢麻痹而死亡。目前, 对甲醇^[1-3]的测定已有较多文献报道, 但对于尿素中甲醇的测定国内尚无相关报道, 因此建立一种快捷、灵敏、准确的方法检测尿素中甲醇含量是十分必要的。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

氯化钠, 甲醇均为分析纯, 实验用水为蒸馏水; Agilent6890N 气相色谱仪, 配 FID 检测器和 GERS-TEL MPS2 顶空进样器。

1.2 实验方法

1.2.1 气相色谱条件

DB-624 30m \times 0.32mm \times 1.8 μm 毛细管柱, 柱温 45 $^{\circ}\text{C}$, 气化室温度 180 $^{\circ}\text{C}$, 检测器温度 250 $^{\circ}\text{C}$, 柱前压 12Psi, 分流比 5:1, 进样量 500 μL 。

1.2.2 顶空条件

顶空平衡温度 80 $^{\circ}\text{C}$, 平衡时间 30min, 进样器温度 85 $^{\circ}\text{C}$ 。

1.2.3 标样溶液配制

标样储备液配制: 精密称取甲醇适量, 用蒸馏水配制成每毫升含甲醇 1.0 毫克标样储备液。

标样使用液: 吸取标样储备液 100 μL 于 20 mL 顶空瓶中, 补饱和氯化钠溶液至 5 mL, 密封, 摇匀,

收稿日期: 2011-4-28

作者简介: 吴凌(1979-), 男, 工程师, 主要从事色谱分析工作。E-mail: supermanok971@163.com

作为对照品溶液。

1.2.4 样品溶液配制

精密称取有代表性样品 1g (精确至 0.0001) 于 20mL 顶空瓶中, 加入 5mL 饱和氯化钠溶液, 密封, 振摇至样品完全溶解, 作为样品溶液。

1.2.5 计算公式:

样品中甲醇残留量 X 按公式(1)计算

$$X = \frac{A_i \times m_s}{A_s \times m} \times 1000 \quad (1)$$

式(1)中 X—样品中甲醇的含量 mg/kg

A_i —样品溶液中甲醇的峰面积 PA·S

A_s —标样溶液中甲醇的峰面积 PA·S

m_s —标样溶液中甲醇的质量 mg

m—样品质量 g

2 实验结果

2.1 线性关系

分别吸取标准储备液 2 μ L, 10 μ L, 50 μ L, 100 μ L, 1000 μ L 于 20mL 顶空瓶中, 补饱和氯化钠溶液至 5mL, 密封, 摇匀, 按照上述气相色谱条件和

顶空条件进行测定。以标样的峰面积为纵坐标, 以标样的质量为横坐标作曲线, 计算线性回归方程, 结果见表 1。

2.2 回收率和精密度试验

取空白样品, 分别在其中加入 2 μ L, 50 μ L, 1000 μ L 的标准储备液得添加量为 2 μ g, 50 μ g, 1000 μ g 的三个水平进行回收率实验, 每个水平进行 5 次平行测定, 计算回收率和相对标准偏差, 结果见表 2。

2.3 最低检测浓度试验

将标准使用液浓度逐渐降低后, 按上述试验条件进行测定, 直至信噪比接近 3:1 时, 计算最低检测浓度, 结果见表 1。

3 讨论

3.1 色谱柱的选择

色谱柱是影响组分分离的关键因素, 本实验比较了 DB-624 和 HP-5 两种极性不同的柱子, 经实验发现在 HP-5 上甲醇峰形较胖, 而在 DB-624 上甲醇峰形良好, 如图 1~3, 故选择 DB-624。

表1 回归方程、相关系数和最低检测浓度

组分名称	线性范围 μ g/mL	回归方程 $y=ax+b$	相关系数 r	最低检测浓度 μ g/mL
甲醇	0.4~200	$Y=0.2769x+0.0279$	0.99992	0.2

表2 样品回收率和精密度结果 (n=5)

组分名称	标准添加量 μ g	平均回收率%	RSD%
甲醇	2	98.6	1.2
	50	92.5	0.5
	1000	95.6	0.2

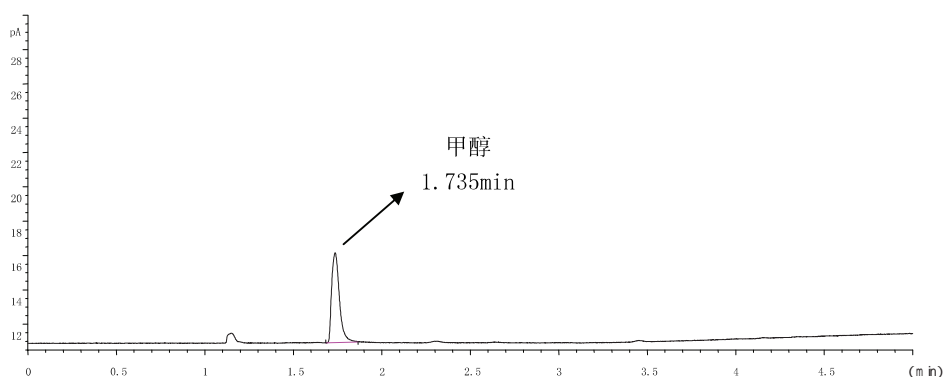


图1 标样图

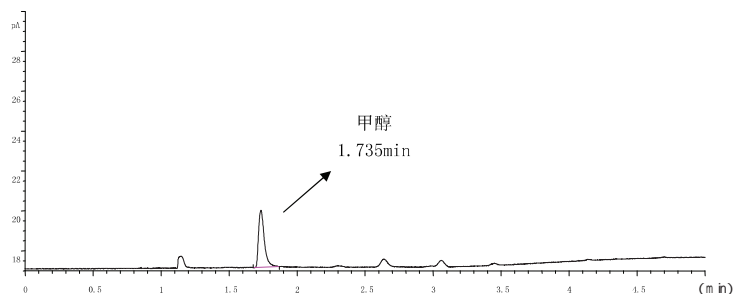


图2 空白样品加标样图

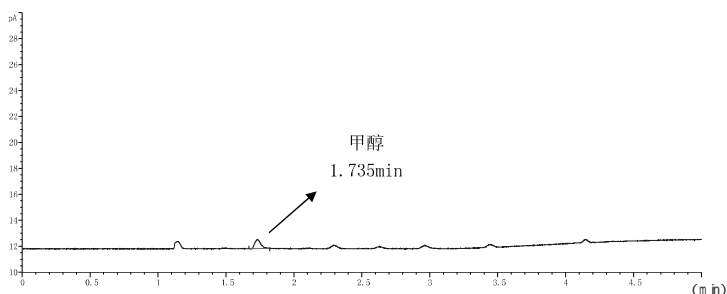


图3 阳性样品图

3.2 顶空条件的选择

3.2.1 顶空平衡温度

将标样使用液分别在 50℃、60℃、70℃ 和 80℃ 下平衡 30m in, 以考察平衡温度对该方法的影响, 结果发现, 温度越高灵敏度越高; 但是温度过高, 会产生较多水汽并随样品进入色谱柱, 极性很强的水分子对大多数毛细管柱固定相有较强的破坏性, 造成柱流失, 导致柱效急剧降低。因此, 本实验选用 80℃ 顶空平衡温度。

3.2.2 氯化钠溶液浓度

对于大多数组分来讲, 由于盐析效应的存在, 用氯化钠溶液代替蒸馏水作溶剂, 能有效提高方法的灵敏度, 本文用蒸馏水 5%、10%、20% 及饱和氯化钠溶液为溶剂进行实验对比。

结果甲醇峰面积均有不同程度提高 (见表 3), 且饱和氯化钠溶液灵敏度提高最明显。由于尿素易溶于水, 在饱和氯化钠溶液中仍能完全溶解, 因此本文选择饱和氯化钠溶液作溶剂。

表3 不同溶剂中甲醇峰面积A1与蒸馏水中甲醇峰面积A2比值

组分名称	A1/A2			
	5% 氯化钠	10% 氯化钠	20% 氯化钠	饱和氯化钠
甲醇	1.2	1.2	1.7	3.1

3.2.3 顶空平衡时间

考察标样使用液在平衡时间为 10m in、20m in、30m in、40m in 和 50m in 时对测定的影响, 发现随着平衡时间的增加, 灵敏度随之增加, 当平衡时间为 30m in 时, 灵敏度达到最高值, 平衡时间继续增加时, 灵敏度没有明显变化, 考虑到测定效率, 本实验选用 30m in 的平衡时间。

线性良好, 能快速、准确地测定尿素中的甲醇, 能满足实际分析的需要。

参考文献

- [1] 李磊, 赵汝松, 刁春鹏, 等. 顶空气相色谱法同时测定水中甲醇及苯 [J]. 光谱实验室, 2008, 25(3): 455-458.
- [2] 李刚, 阿加尔古丽·赛依提. 正交法优化顶空—毛细管气相色谱法测定水中甲醇的实验条件 [J]. 干旱环境监测, 2009, 23(2): 69-72.
- [3] 杨静红, 马亚文, 韩东海. 气相色谱法测定工业污水中的甲醇 [J]. 中国卫生检验杂志, 2001, 11(3): 317-318

4 结 论

建立了顶空气相色谱检测尿素中甲醇的方法, 将该方法用于实际样品的测定, 方法的灵敏度高、