

# 毛细管柱气相色谱法同时测定水中甲醇、乙醇和 N,N-二甲基甲酰胺

沈敏,王美飞,吴丽娟  
(南京市环境监测中心站,江苏 南京 210013)

**摘要:**采用 HP-PLOT Q 毛细管柱,气相色谱氢火焰离子化检测器同时测定地表水和废水中甲醇,乙醇,N,N-二甲基甲酰胺,方法不受水中苯系物的干扰,在甲醇,乙醇,N,N-二甲基甲酰胺分别为 7.92~792 mg/L,7.98~798 mg/L 和 9.45~945 mg/L 范围内线性良好,相关系数均>0.999,准确度高,加标回收率均>94.2%,精密度高,相对标准偏差均≤5.79%,检出限分别为 1.17,1.31 和 2.05 mg/L。

**关键词:**甲醇;乙醇;N,N-二甲基甲酰胺;直接进样;气相色谱法

**中图分类号:**X832;O657.7      **文献标志码:**B      **文章编号:**1674-6732(2017)01-0025-03

## Simultaneous Determination of Methanol, Ethanol, N, N-dimethyl Formamide in Water by Capillary Gas Chromatographic Method

SHEN Min, WANG Mei-fei, WU Li-juan  
(Nanjing Environmental Monitoring Center, Nanjing, Jiangsu 210013, China)

**Abstract:** A capillary gas chromatographic method had been developed for simultaneous determination of methanol, ethanol, N, N-dimethylformamide (DMF) in surface water and waste water. An HP-PLOT Q column was employed. Quantitative analysis was carried out by means of hydrogen flame ionization detector (FID). The results indicated that the coexistence of BTEX had no interference with the test. Methanol, ethanol and DMF showed good linearity when concentration ranged from 7.92 to 792 mg/L, 7.98 to 798 mg/L and 9.45 to 945 mg/L, respectively, with the correlation coefficients larger than 0.999. The average recoveries were greater than 94.2% and the relative standard deviations (RSDs) come to be less than 5.79%, which showed high accuracy and good precision. The method detection limits for the three compounds were 1.17, 1.31 and 2.05 mg/L, respectively.

**Key words:** Methanol; Ethanol; N,N-dimethylformamide; Direct injection; Gas chromatography

甲醇、乙醇均为无色透明液体,易溶于水,是重要的有机化工及精细化工原料,也是医药、农药生产过程的优良溶剂,有一定的毒性<sup>[1-2]</sup>。甲醇对血管有麻痹作用,能导致神经变性,损害视神经<sup>[3]</sup>。

N,N-二甲基甲酰胺(DMF)是一种极性溶剂,在合成革工业中应用广泛。DMF可经呼吸道、消化道和皮肤进入人体,具有一定的毒性<sup>[4]</sup>。由于DMF仅作为载体溶剂,不发生化学反应,因而几乎无损耗,全部进入生产废水和环境空气中,若不处理会对环境造成很大污染<sup>[5]</sup>。

甲醇测定一般有2种方法,直接进样法<sup>[6]</sup>和顶空法<sup>[7]</sup>;DMF测定有直接进样法<sup>[8]</sup>和预蒸馏法<sup>[9]</sup>;乙醇测定方法为顶空法<sup>[10]</sup>,目前还没有一套能够同时测定这3种物质的国家标准分析方法。甲醇、

乙醇及DMF作为常用有机溶剂,在医药及化工企业中常被大量使用,这类企业的生产废水往往含有这些化合物成分。因此,有必要建立一套能同时测定水中甲醇、乙醇及DMF的方法,以应对日常监测及突发应急事故。

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器与试剂

GC 2010 气相色谱仪(日本岛津公司),配备 AOC20+is 自动进样器及 FID 检测器。

甲醇(分析纯,德国默克公司),乙醇(分析纯,

收稿日期:2016-09-28;修订日期:2016-10-24

作者简介:沈敏(1985—),女,助理工程师,本科,主要从事环境监测和化学分析工作。

上海凌峰化学试剂有限公司), DMF(分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司), 超纯水。

1.2 气相色谱条件

进样口温度为 250 ℃; 分流比为 10:1; 色谱柱内流量 3 mL/min; 柱温箱起始温度 170 ℃, 保持 2 min, 以 10 ℃/min 升到 190 ℃, 再以 50 ℃/min 升到 230 ℃, 保持 3 min; 检测器温度 270 ℃; 空气流量 300 mL/min; 氢气流量 40 mL/min; 进样体积 1 μL。

1.3 水样的采集与保存

采集水样前, 除去水面漂浮物, 采样容器用水样荡洗 3 次后再采样, 采样瓶上部不留空间。样品采集后应尽快分析, 否则可在 4 ℃ 保存 7 d。

1.4 样品的前处理

样品经 0.45 μm 水系滤头过滤后, 可直接进样。

2 结果与讨论

2.1 色谱柱的选择

文献中多选用固定液为聚乙二醇(如 INNO-WAX 柱)<sup>[8]</sup>或改性聚乙二醇(如 FFAP 柱)的毛细管柱<sup>[6]</sup>作为分析柱, 若直接进水样, 可能会引起柱效下降, 毛细管柱损坏, 以及重复性差等问题。故现选择 HP-PLOT Q(30 m×0.53 mm×40 μm) 毛细管填充柱作为分析柱, 该柱的固定相为聚苯乙烯-二乙烯基苯, 属于有机多孔聚合物类型的色谱柱, 有良好的耐水性。目标化合物在该柱上分离良好, 标准色谱图如图 1 所示。

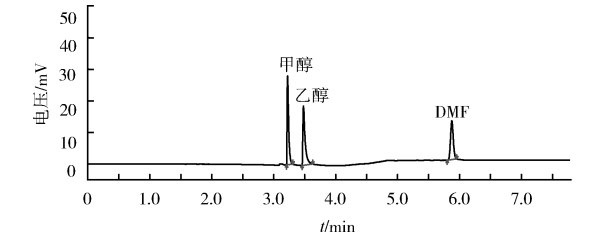


图 1 甲醇、乙醇、DMF 标准色谱图

2.2 校准曲线

量取甲醇、乙醇和 DMF 各 100.0 μL 于 10 mL 的容量瓶中, 用超纯水定容, 配制成甲醇、乙醇、DMF 质量浓度分别为 7 920, 7 980 和 9 450 mg/L 的混合标准储备液。取适量上述混合标准储备液, 用纯水逐级稀释成甲醇质量浓度为 7.92, 15.8, 79.2, 158, 396, 792 mg/L, 乙醇质量浓度为 7.98,

16.0, 79.8, 160, 399, 798 mg/L, DMF 质量浓度为 9.45, 18.9, 94.5, 189, 473, 945 mg/L 的系列混合标准溶液。按照 1.2 的条件进行分析, 以各化合物峰面积为纵坐标, 质量浓度为横坐标, 进行线性拟合, 得甲醇、乙醇和 DMF 的线性回归方程分别为  $y = 188.89x - 488.88$ ,  $y = 217.66x - 3\,201.9$  和  $y = 123.95x - 535.7$ , 对应的相关系数  $r$  分别为 0.999 8, 0.999 3 和 0.999 8。即在上述浓度范围内, 各目标化合物线性良好, 相关系数均 > 0.999。

2.3 方法精密度、准确度及检出限

分别对甲醇质量浓度为 39.6 和 396 mg/L、乙醇质量浓度为 39.9 和 399 mg/L、DMF 质量浓度为 47.3 和 473 mg/L 的空白加标水样平行测定 6 次, 考察方法的精密度, 结果见表 1。结果显示甲醇、乙醇、DMF 的相对标准偏差均 ≤ 5.79%, 精密度满足质控要求。

实际样品加标回收率见表 2。结果显示地表水中甲醇、乙醇和 DMF 的回收率分别为 99.4%, 99.4% 和 94.2%, 废水中甲醇、乙醇和 DMF 的回收率分别为 97.1%, 98.5% 和 96.5%。

表 1 方法精密度

| 化合物 | 测定值/(mg·L <sup>-1</sup> ) |      |      |      |      |      | RSD/% |
|-----|---------------------------|------|------|------|------|------|-------|
|     | 1                         | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    |       |
| 甲醇  | 40.3                      | 39.9 | 38.8 | 38.2 | 40.0 | 40.5 | 2.28  |
|     | 391                       | 393  | 394  | 392  | 391  | 391  | 0.33  |
| 乙醇  | 45.2                      | 38.5 | 43.9 | 45.3 | 43.7 | 43.4 | 5.79  |
|     | 393                       | 395  | 399  | 396  | 393  | 393  | 0.55  |
| DMF | 46.1                      | 50.0 | 50.0 | 50.4 | 47.2 | 46.8 | 3.98  |
|     | 479                       | 472  | 475  | 474  | 477  | 477  | 0.55  |

表 2 甲醇、乙醇、DMF 的实际样品加标回收率

| 监测指标 |     | 测定值/(mg·L <sup>-1</sup> ) |      | 加标浓度<br>/(mg·L <sup>-1</sup> ) | 回收率/% |
|------|-----|---------------------------|------|--------------------------------|-------|
|      |     | 加标前                       | 加标后  |                                |       |
| 地表水  | 甲醇  | —                         | 15.7 | 15.8                           | 99.4  |
|      | 乙醇  | —                         | 15.9 | 16.0                           | 99.4  |
|      | DMF | —                         | 17.8 | 18.9                           | 94.2  |
| 废水   | 甲醇  | 8.26                      | 24.3 | 16.5                           | 97.1  |
|      | 乙醇  | 9.32                      | 28.6 | 18.6                           | 98.5  |
|      | DMF | 11.50                     | 33.7 | 23.0                           | 96.5  |

分别对甲醇、乙醇、DMF 质量浓度为 3.96, 3.99 和 4.73 mg/L 的各 7 个空白加标水样做连续测定, 按照  $MDL = S \times t_{(n-1, 0.99)}$  计算方法检出限, 其中  $t = 3.143$ , 得甲醇、乙醇和 DMF 的检出限分别为 1.17, 1.31 和 2.05 mg/L。

2.4 干扰试验

在实际工业废水中, 甲醇、乙醇、DMF 可能会与苯系物共存, 在 1.2 色谱条件下进行干扰试验, 从保留时间看, 苯系物各组分不干扰甲醇, 乙醇和 DMF 的测定, 结果如图 2 所示。

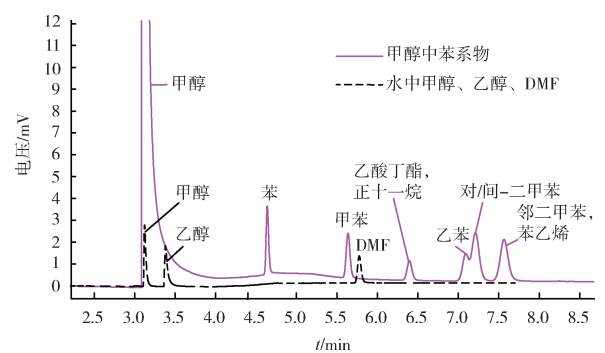


图 2 甲醇、乙醇、DMF 与苯系物干扰实验标准色谱图

3 结语

选择固定相为有机多孔聚合物的 HP - PLOT Q 毛细管色谱柱作为分离柱, 采用直接进样法同时测定地表水或废水中的甲醇、乙醇和 DMF, 方法操作简便, 水样过滤后可直接进样, 不需要复杂的前处理过程, 无须使用有机溶剂。本方法对目标化合物可实现基线分离, 且峰形好, 常见苯系物不干扰测定。方法的线性、检出限、精密度与准确度均符合相关环境监测与管理的要求。虽然检出限较其他色谱柱略高, 但文章所用色谱柱具有较强的耐水

性, 可确保样品重复测定的精密度, 推荐作为废水或地表水中的甲醇、乙醇和 DMF 及突发应急事故中相关化合物的监测方法。

[参考文献]

[1] 王志刚, 王晓晶, 王斐, 等. 毛细管柱顶空进样测定大气中的丙酮、甲醇、乙醇和异丙醇[J]. 污染防治技术, 2008, 21(4): 106 - 107.

[2] 国家环保总局《空气和废气监测分析方法》编委会. 空气和废气监测分析方法[M]. 4 版增补版. 北京: 中国环境科学出版社, 2007: 595 - 596.

[3] 万延延, 刘园园, 杨春霞. 顶空 - 毛细管气相色谱法同步测定水中甲醇乙醇乙酸[J]. 污染防治技术, 2012, 25(4): 61 - 64.

[4] 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.

[5] 王宏伟, 朱利鹏, 王钰娟. 环境中 N,N - 二甲基甲酰胺的气相色谱分析[J]. 中国环境监测, 1994, 10(6): 12 - 13.

[6] 周丕全, 张红雨, 张杰, 等. 小体积直接进样气相色谱法应急监测水中甲醇[J]. 中国给水排水, 2008, 24(6): 86 - 87.

[7] 宋环宇. 自动顶空毛细柱气相色谱法测定废水中甲醇[J]. 环境监控与预警, 2015, 7(3): 25 - 27.

[8] 朱辉, 耿燕, 陈斌, 等. 毛细管柱气相色谱法测定工业废气和废水中 N,N - 二甲基甲酰胺[J]. 环境监测管理与技术, 2013, 25(1): 43 - 45.

[9] 刘斌, 陈山, 潘琦. 预蒸馏 - 气相色谱法测定水和废水中的 N,N - 二甲基甲酰胺[J]. 黑龙江环境通报, 2003, 27(4): 31 - 32.

[10] 蔡霞, 王刚. 顶空气相色谱法测定水中甲醇乙醇[J]. 污染防治技术, 2016. 29(4): 73 - 75.

· 简讯 ·

国务院印发《“十三五”节能减排综合工作方案》

国务院近日印发《“十三五”节能减排综合工作方案》(以下简称《方案》), 明确了“十三五”节能减排工作的主要目标和重点任务, 对全国节能减排工作进行全面部署。

《方案》指出, 到 2020 年, 全国万元国内生产总值能耗要比 2015 年下降 15%, 能源消费总量要控制在 50 亿 t 标准煤以内。全国化学需氧量、氨氮、二氧化硫、氮氧化物排放总量分别控制在 2 001 万 t、207 万 t、1 580 万 t、1 574 万 t 以内, 比 2015 年分别下降 10%、10%、15% 和 15%。全国挥发性有机物排放总量比 2015 年下降 10% 以上。

《方案》从 11 个方面明确了推进节能减排工作的具体措施。一是优化产业和能源结构, 促进传统产业转型升级。二是加强重点领域节能。三是深化主要污染物减排, 通过实施排污许可制, 建立健全企事业单位总量控制制度。四是大力发展循环经济, 推动园区循环化改造, 加强城市废弃物处理和大宗固体废弃物综合利用。五是实施节能、循环经济、主要大气污染物和主要水污染物减排等重点工程。六是强化节能减排技术支撑和服务体系建设, 推进区域、城镇、园区、用能单位等系统用能和节能。七是完善支持节能减排的价格收费、财税激励、绿色金融等政策。八是建立和完善节能减排市场化机制, 推行合同能源管理、环境污染第三方治理等。九是落实节能减排目标责任, 强化评价考核。十是健全节能环保法律法规标准, 严格监督检查, 提高管理服务水平。十一是动员全社会参与节能减排, 推行绿色消费, 强化社会监督。

摘自 www. jshb. gov. cn 2017 - 01 - 13