

毛细管色谱法测定土壤中 N,N-二甲基甲酰胺残留

刘炜

(富美实(上海)化学技术有限公司, 上海 浦东 200120)

摘要: 本实验建立气相色谱直接进样法测定土壤中的 N,N-二甲基甲酰胺残留量。采用 HP-Innowax 毛细管色谱柱 (30m×0.32mm×0.5μm), 以氦气 (He) 为载气, FID 检测器测定土壤中的 N,N-二甲基甲酰胺残留。实验结果表明, N,N-二甲基甲酰胺在 0.0003mg/g~0.0515mg/g 浓度范围内线性关系良好, 相关系数 R^2 为 1.0000; 精密度好, 相对标准偏差 $RSD\%=0.7\%$; 准确度高, 对样品进行低、中、高三种浓度水平加标, 回收率范围分别为 113.0%~123.1%, 105.8%~109.8% 和 99.5%~101.8%; 检出限为 0.25mg/kg, 测定下限为 1.0 mg/kg。

关键词: N,N-二甲基甲酰胺; 土壤; 气相色谱法; 氢火焰检测器

中图分类号: X53

文献标识码: A

Determination of N, N-dimethylformamide residues in soil by capillary chromatography

Liu Wei

(FMC (Shanghai) Chemical Technology Co., Ltd, Pudong, Shanghai, 200120, China)

Abstract: A method for the determination of N, N-dimethylformamide residue in soil by direct gas chromatography was established. The residues of N, N-dimethylformamide in soil were determined by HP-Innowax capillary column (30m×0.32mm×0.5μm) with helium (He) as carrier gas and FID detector. The experimental results showed that N,N-dimethylformamide had good linear relationship in the concentration range of 0.0003mg/g~0.0515mg/g, and the correlation coefficient R^2 was 1.0000. The relative standard deviation $RSD\%=0.7\%$; The results showed that the recovery rates were 113.0%~123.1%, 105.8%~109.8% and 99.5%~101.8%, respectively. The limit of detection was 0.25mg/kg and the limit of determination was 1.0 mg/kg.

Keywords: N, N-dimethylformamide; Soil; Gas chromatography; FID detector

N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 是一种具有独特物理性质的溶剂, 由于其能溶解大多数有机物和部分无机物, 因此被广泛用作溶剂, 有万能溶剂之称。而且由于 N,N-二甲基甲酰胺本

身结构中含有醛基和二甲胺基团,所以其经常被用作各种化学转化的催化剂以及合成有机化学中许多官能团的供体,例如杀虫脒等农药杀虫剂^[1]。N,N-二甲基甲酰胺对人体会造成危害,长期接触会对人的中枢神经系统、肝肾功能造成损伤^[2-3],同时也会对动植物及生态环境造成危害。在农业生产活动中常常会大量使用农药,从而可能会将 N,N-二甲基甲酰胺从施用的农药中迁移至土壤中,属于一种潜在的环境污染物。本文通过用气相色谱法对土壤中的 N,N-二甲基甲酰胺进行测定分析,证明了该分析方法的稳定性和可靠性,为土壤中潜在污染物 N,N-二甲基甲酰胺的分析测定提供了技术依据。

1 实验部分

1.1 试剂与耗材

乙腈(99.95%, HPLC 级, ThermoFisher scientific); N,N-二甲基甲酰胺(99.8%, HPLC 级, ThermoFisher scientific)、棕色 VOA 瓶(40ml、60ml)带有聚四氟乙烯硅胶垫螺旋盖,探索平台); 2ml 进样小瓶(上海安谱实验科技); 针式过滤器(0.45 μ m, 探索平台); 针筒注射器(5ml, 探索平台)。

1.2 仪器与设备

气相色谱仪 FID 检测器(Agilent 7890B); HP-Innowax 毛细管色谱柱(30m $\times$ 0.32mm $\times$ 0.50 μ m, 美国安捷伦); 十万分之一天平(梅特勒托利多 XPR226DRQ/AC); 离心机(上海飞鸽)。

1.3 色谱参数

进样口温度: 260 $^{\circ}$ C; 进样量: 1.0 μ L; 进样模式: 不分流; FID 检测器温度: 280 $^{\circ}$ C; 载气: 氦气(He); 柱流量: 1.5ml/min; 氢气流量: 30ml/min; 空气流量: 300ml/min; 升温程序: 60 $^{\circ}$ C(保持 2min), 以 10 $^{\circ}$ C/min 的速度升至 140 $^{\circ}$ C, 再以 15 $^{\circ}$ C/min 的速率升至 250 $^{\circ}$ C(保持 3min)。

1.4 样品前处理

称取约 1g 土壤样品至 40ml 棕色瓶内, 加入约 9g 的乙腈溶剂, 盖上瓶盖后将其超声提取 20 分钟, 然后放入离心机以 2000 转/分钟的速率离心 5 分钟, 用针筒注射器取上清液过 0.45 μ m 针式过滤器至 2ml 安捷伦进样小瓶内, 然后自动进样器吸取 1 μ L 进行测试。

2 结果与讨论

2.1 色谱柱的选择

本实验一共选择了 4 种不同型号的色谱柱进行试验, 分别为 HP-1、HP-5、DB-wax 以及

HP-Innowax 色谱柱。N,N-二甲基甲酰胺（DMF）由于其本身化学性质，在气相 FID 检测器测试条件下响应较其他有机溶剂会低很多，因此最终出峰峰型以及峰面积对实验稳定性及可靠性至关重要。同种试样浓度下，HP-1 和 HP-5 色谱柱的出峰峰型较差，出现拖尾的情况，而 DB-wax 和 HP-Innowax 色谱柱峰型较好，不拖尾。对比 DB-wax 和 HP-Innowax 色谱柱出峰情况，两者虽峰型都较好，但 HP-Innowax 色谱柱上的色谱峰更加尖锐，且峰面积略高于 DB-wax 柱，因此最终选择 HP-Innowax 色谱柱来进行实验。采用 HP-Innowax 色谱柱 N,N-二甲基甲酰胺的实际出峰色谱图如下图 1 所示：

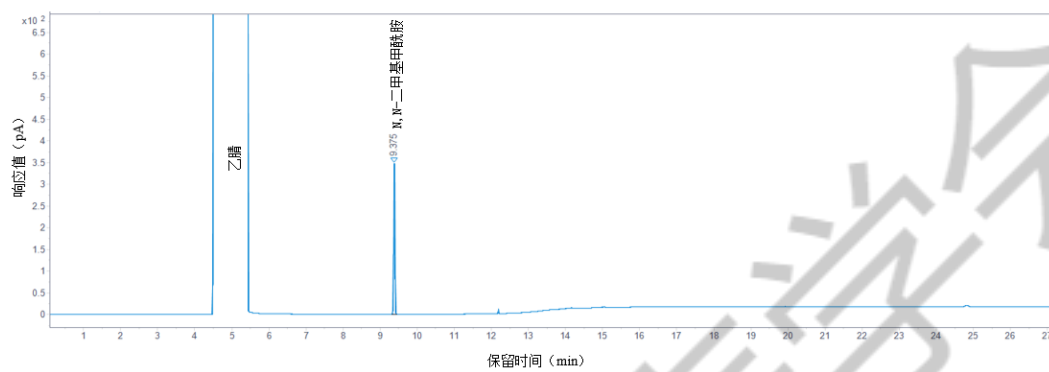


图 1 N,N-二甲基甲酰胺出峰色谱图

2.2 色谱载气的选择

本实验中选择氮气（N₂）与氦气（He）这两种载气作对比，实验结果显示，两种不同载气均能获得良好的色谱峰型，但用氦气（He）作载气比用氮气（N₂）可以获得更加平滑的基线，色谱基线毛刺较少。对于 N,N-二甲基甲酰胺这种在气相（FID 检测器）上响应很低的化合物，在用氦气（He）作载气的前提下可以获得更高的信噪比，从而提高方法灵敏度。故本实验选用氦气（He）作为色谱载气。

2.3 检出限及测定下限

取 7 个 40ml 棕色瓶，每个瓶中加入约 1g 空白土壤，然后对这 7 份平行样进行加标，加标浓度为 0.0103mg/g，继续加入乙腈，盖紧瓶盖进行超声提取 20 分钟，以 2000 转/分钟的速率离心 5 分钟，取上清液过膜后上机测试。根据 7 次测定结果计算标准偏差 S，按照公式 $MDL=t_{(n-1, 0.99)} \times S$ （当自由度为 n-1=6，查表可知置信度为 99%时的 t 值为 3.143）^[4]，计算得到方法检出限结果为 0.25mg/kg，测定下限取 4 倍检出限，最终值为 1.0mg/kg。

2.4 线性试验

曲线绘制采用称量法，称取 103.9mg 的 N,N-二甲基甲酰胺标准品（纯度为 99.8%），再加入 40.3038g 的溶剂乙腈，混合均匀得到浓度为 2.5661mg/g 的标准储备液 1，再称取 1.0052g

的标准储备液 1 至 40ml 瓶子中，加入 24.0096g 乙腈，得到浓度为 0.103mg/g 的标准储备液 2。本实验中设置 7 个曲线浓度点，浓度范围为 0.0003mg/g~0.0515mg/g，校准曲线溶液浓度信息如下表 1 所示，线性图如图 2 示：

表 1 N,N-二甲基甲酰胺校准曲线溶液浓度

序号	1	2	3	4	5	6	7
上一级浓度（mg/g）	0.1031	0.1031	0.0103	0.0103	0.0103	0.0103	0.0103
DMF 重量（g）	4.9979	3.0091	5.0316	2.0071	1.0051	0.5077	0.3098
乙腈重量（g）	5.0106	27.008	5.1089	8.0212	9.0061	9.5389	9.7078
最终浓度（mg/g）	0.0515	0.0103	0.0051	0.0021	0.0010	0.0005	0.0003

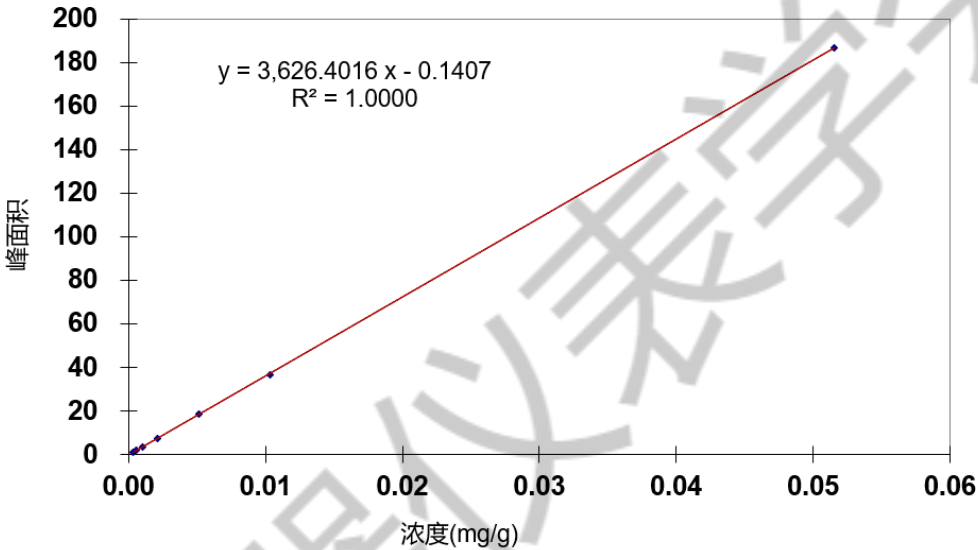


图 2 N,N-二甲基甲酰胺线性图

结果表明，在浓度范围为 0.0003mg/g~0.0515mg/g 时，线性方程为 $y=3626.4016x-0.1407$ ， R^2 值为 1.0000，线性关系良好。

2.5 精密度试验

取 1g 空白样品至 6 个 40ml 棕色瓶中，分别对其进行加标，加标浓度为 0.0103mg/g，然后加入乙腈，超声提取 20 分钟后过膜上机测定，平行测定 6 次验证方法精密度，以峰面积计算精密度，测定结果如下表 2 所示：

表 2 精密度结果

序号	1	2	3	4	5	6
峰面积/Area	7.361	7.480	7.475	7.479	7.382	7.453

平均值/Avg	7.438
RSD%	0.7

结果表明，该实验精密度结果良好，相对标准偏差 RSD%=0.7%。

2.6 标回收率试验

本实验采用空白基质样品进行加标，分低、中、高三组浓度进行加标，每组准备 6 个 40ml 棕色瓶，每个瓶中加入 1g 土壤样品，低浓度和中浓度组选择的加标标液浓度为 0.0103mg/g，加标量分别约为 0.5g 和 1.0g，然后分别加入 8.5g 和 8.0g 的乙腈试剂进行超声提取。高浓度加标组选择的加标标液为 0.1031 mg/g，加标量约为 1.0g，乙腈的加入量为 8.0g，前处理方法和上述一致，加标回收率实验的测定结果如表 3~表 5 所示：

表 3 低浓度组加标回收率结果

序号	1	2	3	4	5	6
理论加标量（mg）	0.0053	0.0052	0.0054	0.0054	0.0052	0.0051
实测加标量（mg）	0.0063	0.0064	0.0061	0.0062	0.0061	0.0060
加标回收率（%）	118.9	123.1	113.0	114.8	117.3	117.6

表 4 中浓度组加标回收率结果

序号	1	2	3	4	5	6
理论加标量（mg）	0.0105	0.0104	0.0104	0.0103	0.0104	0.0102
实测加标量（mg）	0.0113	0.0110	0.0112	0.0109	0.0111	0.0112
加标回收率（%）	107.6	105.8	107.7	105.8	106.7	109.8

表 5 高浓度组加标回收率结果

序号	1	2	3	4	5	6
理论加标量（mg）	0.1034	0.1041	0.1037	0.1048	0.1041	0.1038
实测加标量（mg）	0.1053	0.1045	0.1032	0.1055	0.1048	0.1035
加标回收率（%）	101.8	100.4	99.5	100.7	100.7	99.7

根据实验结果得知，对土壤样品分别进行三组不同浓度的加标试验，都获得了较高的回收率水平，低中高三组不同浓度加标回收率范围分别为 113.0%~123.1%，105.8%~109.8%和

99.5%~101.8%。

2.7 实际样品的测定

选取南通某市的一块水稻种植田作为实际样品取样区,了解到种植水稻会使用杀虫剂等农药,因此比较典型。采用对角线布点法,确定了 5 个土壤样品采集点,样品采集深度为 15~20cm,每个点采集双份土壤样品至玻璃样品瓶中并带回实验室进行测定分析。实际测定结果均低于 0.25mg/kg,表明该块土壤区域并未受到 N,N-二甲基甲酰胺的残留污染。

3 结论

通过上述一系列实验表明,采用 HP-Innowax 色谱柱并在载气为氦气的前提下,在测定 N,N-二甲基甲酰胺时可以获得较高的灵敏度,同时可以获得良好的线性、精密度及准确度。而且本方法采用液体直接进样法,不需要辅助进样设备,不需要大量投入资金,具有对分析设备要求较低的优点。同时前处理操作简单方便,可以进行批量样品分析。在实际样品测定过程中,可以更好的对污染源进行筛选,具有更高的方法可靠性及准确性。

参考文献

- [1] 孙婷,姜建国,刘云.气相色谱法测定比沙可啶原料药中残留的 N,N-二甲基甲酰胺[J].华西药理学杂志,2016,31(06): 629-630.
- [2] 曾芳,朱晓贤,蔡泽鹏,等.高效液相色谱法测定废水中三种酰胺化合物[J].山东工业技术,2019(02): 45.
- [3] 王瑞,翁咪娜,张琦琦,等.气相色谱法和液相色谱法测定地下水中 N,N-二甲基甲酰胺的对比研究[J].安徽化工,2021,47(02): 120-123.
- [4] HJ 168-2020,环境监测分析方法标准制订技术导则[S]. 北京: 中国环境出版社,2020.