

取高、中、低 3种浓度, 每种浓度分析 3个尿样, 连续重复 6批, 各种浓度尿样在批内、批间 RSD均小于 10%, 结果见表 1。

表 1 尿样精密度的实验结果 ng/ml

批次	低浓度		中浓度		高浓度	
	$\bar{x} \pm s$	RSD (%)	$\bar{x} \pm s$	RSD (%)	$\bar{x} \pm s$	RSD (%)
1	36.6 ± 0.1	0.2	55.6 ± 1.1	2.0	85.5 ± 4.9	5.8
2	36.3 ± 0.4	1.0	54.3 ± 0.9	1.7	86.0 ± 1.4	1.6
3	35.4 ± 0.8	2.4	54.7 ± 0.8	1.5	87.0 ± 1.4	1.6
4	34.8 ± 0.7	2.0	55.3 ± 0.1	0.2	86.5 ± 3.5	4.1
5	35.2 ± 0.1	0.2	55.0 ± 0.1	0.2	86.0 ± 4.2	4.9
6	37.2 ± 1.1	3.0	55.6 ± 0.2	0.4	86.0 ± 4.2	4.9
批间	35.9 ± 0.9	2.6	55.1 ± 0.5	0.9	86.2 ± 0.5	0.6

2.4 回收实验

在尿样中分别加入高、中、低 3种浓度的标准液, 每组连续重复测 3批, 计算平均回收率, 一般在 97.8% ~ 104.6% 之间, 结果见表 2。

表 2 尿样加标回收实验结果 (n=12)

本底值 (ng/ml)	加标值 (ng/ml)	测定均值 (ng/ml)	RSD (%)	回收率 (%)
5.7	25.0	31.5	2.2	103.2
14.4	75.0	90.0	2.2	100.8
25.5	150.0	175.1	0.7	98.4

2.5 样品稳定性实验

用聚乙烯瓶收集新鲜合并尿样, 按总体积的 1% 加入浓盐酸, 分成 3组, 4℃冰箱保存, 与当天、3 d、7 d各分析一组, 结果见表 3。可见, 低温放置的酸化尿样于一周内测定, 对结果的影响不大, 但对于出现浑浊尿样, 则需慎重应用。

表 3 周内 3次测定尿样结果

时间	n	\bar{x}	s	RSD (%)
当天	12	86.1	1.545	1.79
3 d	12	85.4	0.985	1.15
7 d	12	82.5	0.959	1.16

2.6 丙酮的选择及用量

由于尿样与标准液的基体不同, 直接进样时, 尿量的提升量约为 6.38 ml/m³ 而标准液可达 7.32 ml/m³ 为此, 我们

比较了可降低实验粘度和表面张力, 且具有较强增感作用的甲醇、乙醇、丙酮等有机溶剂^[2], 其中以丙酮较突出, 加入 10% 的量可显著改善火焰的特性, 同时加入乳化剂, 可使尿样与标准液提升量基本相同, 有效地消除了物理效应引起的干扰。

2.7 试剂用量及优化

盐酸的用量既要保持尿样充分的酸化、金属的溶出, 又需使其测定不产生明显的干扰, 故选择了 4% 的酸度。在此酸度下, 对 LaCl₃ 溶液及 OP 乳化剂的用量进行了 I₃ (2³) 正交实验优化。尿样中酸度为 3.94%, 氯化镧、OP 乳化剂溶液比例为 3.15%, 丙酮为 11.0%, 与标准系列的 4.00%、3.00%、10.0% 基本一致。选择试剂用量的标准, 除吸光度较高外, 测定的稳定性 (RSD 较小) 也是重要依据。

2.8 关于背景的影响

在测定较浓的尿样 (相对密度较大) 时, 往往有较大的背景存在, 影响测定的准确性, 尤其在低含量时, 影响更为明显。为此, 应采取以下措施减少或消除背景干扰: (1) 测定尿样的相对密度应小于 1.030 避免过分浓缩; (2) 尿样应清晰无浑浊, 必要时可离心; (3) 对尿样适当稀释; (4) 用氙灯进行背景扣除。

2.9 实验应用

在某汽轮机厂职工职业健康检查时, 对 154 名可能接触锰的作业工人进行尿锰测定 ($\bar{x} = 36.3$ $s = 10.08$)。其中电焊工 34 名, 其他工种工人 120 名, 尿锰异常率分别为 32.35% 和 15.83%, 经卡方检验 ($\chi^2 = 4.609$ $P < 0.05$) 差异有统计学意义。

总之, 火焰原子吸收法测定尿锰具有尿样处理简单, 分析速度快, 精密度高, 选择性好等特点, 适用于职业中毒初筛、普查等工作。

参考文献:

[1] 栾崇林, 孔丹莉. 职业性锰接触者尿锰值的火焰原子吸收光谱法检测 [J]. 广东医学院学报, 2002, 20 (5): 384.
 [2] 孙汉文. 原子吸收光谱分析技术 [M]. 北京: 中国科学技术出版社, 1992: 96-99.

溶剂萃取气相色谱法测定空气中二甲基甲酰胺和二甲基乙酰胺

Simultaneous determination of dimethylformamide and N,N-dimethylacetamide in air by capillary gas chromatography with solvent extraction

朱琳, 许莹, 徐峰
 ZHU Lin, XU Ying, XU Feng

(大连市疾病预防控制中心, 辽宁 大连 116021)

摘要: 用水采集作业场所空气中二甲基甲酰胺 (DMF) 和二甲基乙酰胺 (DMA), 经三氯甲烷萃取后进样, 大口径 FFAP 毛细管柱分离, 氢焰离子化检测器检测。DMF 和 DMA

的检测范围分别为 3~200 μg/ml, 2~200 μg/ml, 相对标准偏差为 0.76%~4.9%。

关键词: DMF, DMA, 溶剂萃取, 毛细管气相色谱

中图分类号: O623.626 文献标识码: B

文章编号: 1002-221X(2007)06-0416-02

收稿日期: 2006-12-18 修回日期: 2007-02-05

作者简介: 朱琳 (1961-) 女, 理化检验主任技师, 主要从事职业卫生检测工作。

本实验以水采集样品, 三氯甲烷萃取后进样, 氢焰离子化检测器检测二甲基甲酰胺 (DMF) 和二甲基乙酰胺 (DMA)。检测结果未见鬼峰出现, 且灵敏度高, 重现性好, 方法稳定, 易于操作。现报告如下。

1 材料与方

1.1 仪器

多孔玻板吸收管, 大气采样器 (流量 0~3 L/min), 旋涡混合器, 具塞比色管 25 ml, 微量注射器 1 μ l, HP-6890气相色谱仪。

1.2 试剂

实验用水为去离子水, 三氯甲烷 (色谱纯), DMF, DMA (色谱纯)。

1.3 仪器操作条件

色谱柱: FFAP30 m \times 0.53 mm \times 1.0 μ m; 检测器: FID; 柱温 165 $^{\circ}$ C, 汽化室温度 200 $^{\circ}$ C, 检测室温度 250 $^{\circ}$ C, 载气 (氮气) 流量 4 ml/min, 氢气 40 ml/min, 空气 400 ml/min, 分流比 1:1, 补偿气 25 ml/min。

1.4 标准溶液与标准曲线

1.4.1 标准溶液 于 10 ml 容量瓶中加水约 5 ml, 准确称量后, 加入一定量的 DMF 或 DMA, 再准确称量, 加水至刻度, 计算浓度, 作为标准储备液。临用前, 再用水稀释成 200 μ g/ml DMF 或 DMA 标准溶液。

1.4.2 标准曲线 在 6 只具塞比色管中, 分别加入 0.0, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10.0 ml DMF 或 DMA 标准溶液, 加水至 10.0 ml, 配成 0.0, 10, 20, 40, 100, 200 μ g/ml 标准系列, 各加入 2 ml 三氯甲烷, 于旋涡混合器上混合 1 min, 静置 20 min 后, 弃上部水层, 测定三氯甲烷层, 进样 1 μ l, 每个浓度重复测定 3 次, 分别以测得的峰高或峰面积均值与对应的 DMF 或 DMA 浓度 (μ g/ml) 绘制标准曲线。

1.5 样品采集与分析

1.5.1 样品采集 在采样地点, 将装有 10 ml 冰的多孔玻板吸收管, 以 1 L/min 流量采集 15 min 空气样品。采样后, 封闭吸收管的进出气口, 直立于清洁容器内运输和保存。样品在室温下可保存 7 d。

1.5.2 对照实验分析 将装有吸收液的吸收管带至采样地点, 除不连接空气采样器外, 其余操作同样品, 作为样品的空白对照。

1.5.3 样品处理 将吸收液倒入具塞比色管中, 用少量水洗净进气管和吸收管 3 次, 洗液一并倒入具塞比色管中, 处理方法同标准曲线。

1.6 计算

$$c = 10 c_0 / V_0$$

式中: c —空气中 DMF 或 DMA 的质量浓度 (mg/m^3)

$10 c_0$ —测得的吸收液中的 DMF 或 DMA 的总量 (μ g)

V_0 —标准采样体积 (L)

2 结果与讨论

2.1 萃取剂选择

DMF 或 DMA 易溶于氯代烷烃、醇类、石油醚、丙酮等有

机溶剂, 查阅有关文献^[2,3]单级萃取水中的 DMF 或 DMA, 三氯甲烷萃取率最高, 目前已应用于国内的工业废水处理。该结论已在本实验室得到验证。因此, 本实验选择了三氯甲烷作为萃取剂。

2.2 萃取剂量的确定

本方法采集空气中的 DMF 或 DMA, 用 10 ml 冰作吸收液。配制质量浓度为 100 μ g/ml 的 DMF 或 DMA, 取 10 ml, 分别加入 1, 2, 3, 5, 10 ml 三氯甲烷进行萃取, 萃取率随萃取剂量增加而增加, 但萃取剂量的增加反而使萃取相中的 DMF 或 DMA 的浓度降低, 实验证明用 2 ml 三氯甲烷进行萃取效果最佳。

2.3 精密度实验

由表 1 可见, 当 DMF 或 DMA 的质量浓度在 10~200 μ g/ml 时, 标准曲线具有很好的线性关系, 并且相对标准偏差在 0.76%~4.9%, 符合色谱分析的要求。

表 1 DMF 和 DMA 测定精密度实验结果

标准溶液 (μ g/ml)	DMF		DMA	
	峰面积均值	CV%	峰面积均值	CV%
0	0		0	
10	20.5	3.1	38.0	4.5
20	40.6	2.0	74.9	4.2
50	90.3	3.7	151.1	2.5
100	182.3	4.9	375.0	2.3
200	361.0	3.2	764.0	0.8
	$a=2.037$		$a=-1.989$	
	$b=1.796$		$b=3.819$	
	$r=0.99992$		$r=0.99996$	

2.4 检出限及检测范围

将 DMF 和 DMA 标准溶液分别稀释成 3 μ g/ml 及 2 μ g/ml, 进样 1 μ l, 重复测定 3 次, 其峰面积均值分别为 6.2 和 7.4, 高于操作条件下仪器的 3 倍噪声, 将 3 μ g/ml 及 2 μ g/ml 作为 DMF 和 DMA 的检出限。测定范围: DMF 3~200 μ g/ml, DMA 2~200 μ g/ml。

2.5 干扰实验

DMF 通常作为清洗剂与二氯甲烷、乙醇、石油醚等有机溶剂混合使用, DMA 作为良好的溶剂广泛用于有机合成中, 可能的共存物有苯系物、脂肪族酯类、脂肪族酮类和烃类。向被测物中加入一定量的共存物, 按本实验操作条件进样分析, 这些可能的共存物的峰与溶剂三氯甲烷峰混杂在一起, 对 DMF 和 DMA 测定无干扰。

3 小结

本实验建立的三氯甲烷萃取毛细管气相色谱法测定工作场所空气中 DMF 和 DMA 的方法, 避免了直接进水样, 消除了鬼峰, 灵敏度高, 重现性好, 方法稳定, 易于操作。同时也消除了水对色谱柱的影响, 延长色谱柱的使用寿命, 且 DMF 和 DMA 可同时测定。

参考文献:

- [1] GBZ/T160.62-2004 工作场所空气有毒物质测定 酰胺类化合物[S].
- [2] 单晓梅, 王晓玮, 管斌, 等. 空气中二甲基甲酰胺的气相色谱测定法[J]. 环境与健康杂志, 2002, 19(6): 453-454.
- [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.