

高效液相色谱法测定 N,N -二甲基甲酰胺及其在废水处理过程的中控分析

陈 乐 ,王玉萍 ,彭盘英 ,刘国清

(南京师范大学 化学与材料科学学院 江苏 南京 210046)

[摘要] 建立了废水的萃取水相及回收后 N,N -二甲基甲酰胺的高效液相色谱检测方法. 采用 Kromasil- C_{18} 色谱柱分离, 流动相为甲醇和水(体积比 15:85), 紫外检测波长为 205 nm. 结果表明: DMF 的浓度在 3.06 ~ 38.28 mg/L 时与色谱峰面积之间线性关系良好($r=0.9997$), 相对标准偏差为 1.03%, 加标回收率为 99.86% ~ 101.09%. 该方法简便快速, 结果准确, 重现性好, 可为废水中 N,N -二甲基甲酰胺的定量分析及回收提供较好的中控分析方法.

[关键词] 高效液相色谱法, DMF, 中控分析

[中图分类号] O661.1 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1672-1292(2011)04-0089-04

Determination of DMF With High Performance Liquid Chromatography Applied in Middle-Controlled Analysis of Wastewater Treatment

Chen Le ,Wang Yuping ,Peng Panying ,Liu Guoqing

(School of Chemistry and Materials Science , Nanjing Normal University , Nanjing 210046 , China)

Abstract: A method for DMF in waste water and organic phase with high performance liquid chromatography (HPLC) was established. HPLC was performed on a Kromasil- C_{18} column, using methanol and water (15:85) as mobile phase and the detection wavelength of 205 nm. The results show that the calibration curve is linear in the range of 3.06 mg/L ~ 38.28 mg/L for concentration of DMF ($r=0.9997$), precision is high, and its relative standard deviation is 1.03%. The recovery DMF is between 99.86% ~ 101.09%. The method is rapid, accurate, reproducible and can be used for quantitative analysis of DMF in wastewater and provided as a good central control analysis method of recycling conditions of wastewater.

Key words: high performance liquid chromatography, DMF Wastewater, middle-controlled analysis

N,N -二甲基甲酰胺(N,N -dimethylformamide, DMF) 极性很强, 毒性小, 具有很强的溶解能力, 被誉为“万能溶剂”^[1]. 其作为溶剂在生产和处理过程因几乎无化学消耗而直接进入废水, 每年仅合成革行业排放的含 DMF 的废水约为 1 亿 t^[2-3]. DMF 废水通常采用溶剂萃取、活性炭吸附、蒸馏、生化法和化学水解法处理^[4-7]. 如何快速准确地测定样品中的 DMF 是废水处理的关键. DMF 的测定主要有分光光度法^[8-9] 和气相色谱法^[10-13]. 对于成分复杂的废水, 上述测定方法有一定局限性. 张秀尧等报道了采用高效液相色谱法(HPLC) 测定空气中的 DMF^[14], 甘宏宇等报道了反相 HPLC 法测定荧光增白剂 CBS 中 DMF 的残留量^[15], 但染料废水中 DMF 的 HPLC 法测定方法未见报道.

本实验基于国内某染料废水, 探索了 HPLC 测定废水中 DMF 的方法, 对色谱条件做了优化, 并对 DMF 回收试验进行中控分析, 分别用本方法测定不同油水比和萃取级数对萃取结果所产生的影响. 结果表明所建立的 DMF 测定方法快速、灵敏、准确可信.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

高效液相色谱仪(Agilent 1100 series), 紫外检测器, 二次蒸馏水, 甲醇(AR), 乙醇(AR), DMF(AR),

收稿日期: 2011-08-02.

基金项目: 江苏省自然科学基金(BK2009409)、南京师范大学“211 工程”三期重点学科建设项目、江苏高校优势学科建设工程项目.

通讯联系人: 彭盘英, 教授, 研究方向: 工业三废的治理与资源化. E-mail: pengpanying@njnu.edu.cn

废水(国内某公司提供).

1.2 色谱条件

色谱柱为 Kromasil- C_{18} 柱 (5 μm 4.6 mm \times 150 mm); 流动相为甲醇-水溶液(15:85, V/V); 流速为 1.00 mL/min; 柱温为 25 $^{\circ}\text{C}$; 进样量为 20 μL ; 紫外检测器波长为 205 nm. 用外标法定量.

1.3 标准样品

精确称取 DMF(AR) 0.095 7 g 加蒸馏水定容至 100.00 mL, 可得 957 mg/L DMF 标准品溶液, 作为储备液 (储备液浓度约为 1g/L).

1.4 萃余水相与回收后的 DMF

对萃余水相 移取 1.00 mL 萃余水相按比例用蒸馏水稀释至适当浓度, 作为待测水样 2.
对回收后的 DMF, 先取 1.00 mL 蒸馏出的 DMF 于 100.00 mL 容量瓶中, 用乙醇稀释溶解, 再取乙醇稀释后的溶液 1.00 mL 用蒸馏水稀释至适当浓度, 作为 3 号待测液.

2 结果与讨论

2.1 色谱条件选择

流动相选择甲醇与水体系, 考察了流动相不同配比 (体积比分别为 5:95、10:90、15:85、20:80) 实验结果发现 15:85 峰形较好, 出峰时间较为合适. 紫外检测器波长为 205 nm. 本实验为此选用 1.2 的分析条件. 此条件下 DMF (9.57 mg/L) 标准溶液色谱图如图 1 所示.

2.2 废水萃余水相和有机相 DMF 的测定

分别取 1.3 和 1.4 配制的 2 号和 3 号待测液, 采用 1.2 测试方法得到谱图, 如图 2 所示.

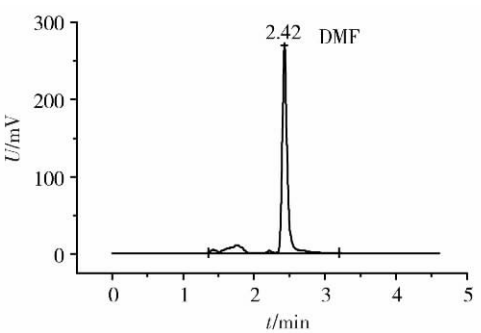


图 1 DMF 标准样品色谱图
Fig.1 The chromatogram of DMF standard sample

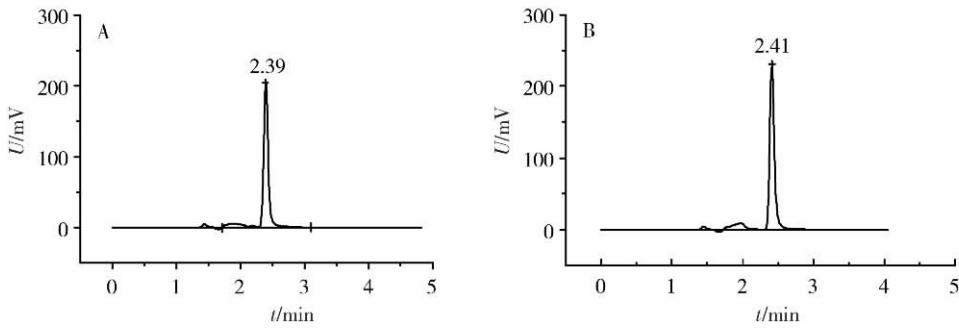


图 2 萃余水相(A)和回收的 DMF(B)色谱图
Fig.2 The chromatogram of remainder DMF and recovery of DMF (B) after extraction

2.3 线性关系

量取不同体积储备液, 配制浓度分别为 3.06、9.57、19.14、38.28 mg/L 的标准试样. 配制后标样分别进样 20 μL , 记录色谱图, 以峰面积对标样浓度进行线性回归, 得回归方程 $A = 115.776\,92x - 16.112\,84$ ($r = 0.999\,7$). 结果表明 DMF 在 3.06 ~ 38.28 mg/L 的浓度范围线性良好.

2.4 精密度测定

取一份 DMF 标准样连续进样 5 次, 记录色谱峰面积, 分别测定 DMF 值, 如表 1 所示. 实验结果所得相对标准偏差 RSD 为 1.03%, 表明精密度良好.

表 1 精密度的测定			
Table 1 The accuracy of high performance liquid chromatography			
编号	DMF 测定值 / (mg/L)	平均值 / (mg/L)	相对标准偏差 / %
1	18.75	18.56	1.03
2	18.39		
3	18.71		
4	18.64		
5	18.33		

2.5 加标回收率测定

分别移取同一已知浓度水样 3 份各 1.00 mL 于 100.00 mL 容量瓶中,分别加入 DMF 3 个不同浓度标样 1.00 mL,稀释后取混合液测定,结果如表 2 所示。可见,DMF 加标回收率在 98.86% ~ 101.09% 之间。

2.6 萃取工艺条件对回收 DMF 效果的影响

2.6.1 油水比对 DMF 萃取率的影响

在萃取过程中,萃取剂用量对萃取效果影响较大。本实验考查不同油水比对萃取率影响,以氯仿为萃取剂,通过改变氯仿用量调节不同的油水比,混合 10 min,静置 30 min,分液后取萃余水相 1.00 mL 稀释至适当浓度,用上述测试方法,测定后通过计算比较得到结果,如表 3 所示。

由表 3 可以看出,当油水比较低时,由于萃取剂不足量,萃余水相仍剩余较多 DMF,此时萃取率较低;随着油水比逐渐增大,DMF 在水中含量逐渐减少,萃取率升高。可知油水比对萃取效率影响较大,回收过程中增大萃取剂的用量可更好地回收 DMF。

2.6.2 萃取级数对 DMF 萃取率的影响

采用高效液相色谱法测定萃取级数对 DMF 回收的影响,以氯仿为萃取剂,采用三级串联萃取,油水比为 2:1,混合 10 min,静置 30 min,分液后取萃余水相稀释测定,所得结果如表 4 所示。

由表 4 可知,随着萃取级数增加,DMF 在水相中逐渐减少,3 次后总萃取率可达到 97.55%,废水中 DMF 含量从 64.61 g/L 下降到 1.58 g/L。

综上所述,通过高效液相色谱法对回收试验过程的分析,DMF 的回收率随着萃取油水比增大和萃取级数的增加而增大。如何选择合适的回收处理工艺,高效低成本地回收废水中的 DMF,还需要进一步优化实验。

3 结论

建立了废水中 DMF 的高效液相色谱检测方法。在合适的色谱条件下,确定了萃余水相和回收后 DMF 的测定方法,该方法简便快速,重现性好,精确度高,可满足染料废水中 DMF 含量的测定需求,在废水处理过程中能达到中控分析的目的,并适合其他废水中 DMF 的测定,适合批量快速分析。

表 2 加标回收率的测定

Table 2 The recovery of high performance liquid chromatography

编号	试样含量/ (mg/L)	加标量/ (mg/L)	测定值/ (mg/L)	回收率/%
1	11.50	7.66	19.37	101.09
2	11.50	9.57	20.83	98.86
3	11.50	11.48	22.97	99.96

表 3 油水比对萃取效率的影响

Table 3 The effect of oil-water ratio on extracting efficiency

萃取剂: 废水 (V/V)	萃余水相浓度/ (g/L) *	萃取率/%
0.5:1	38.72	40.07
1:1	28.59	55.75
2:1	19.45	69.90

* 原水 DMF 含量为 64.61 g/L

表 4 萃取级数对萃取率的影响

Table 4 The effect of extraction stages on extracting efficiency

萃取级数	一	二	三
萃余水相 DMF 浓度/(g/L)	18.79	6.17	1.58
萃取率/%	70.91	90.45	97.55

[参考文献] (References)

[1] 刘兴泉,唐毅,戴汉松,等. *N,N*-二甲基甲酰胺的生产与应用[J]. 化工科技, 2002, 10(1): 46-49.
Liu Xingquan, Tang Yi, Dai Hansong. Production and application of *N,N*-dimethylformamide [J]. Science & Technology in Chemical Industry, 2002, 10(1): 46-49. (in Chinese)

[2] 应卫勇,房鼎业. 二甲基甲酰胺的生产[J]. 化工生产与技术, 1994(4): 5-8.
Ying Weiyong, Fang Dingye. Production technique of *N,N*-dimethylformamide [J]. Chemical Production and Technology, 1994 (4): 5-8. (in Chinese)

[3] 曲晶心,陈均志. 回收及处理合成革厂废水中 DMF 方法的研究进展[J]. 西部皮革, 2009, 31(21): 34-38.
Qu Jingxin, Chen Junzhi. Research progress in recovery and treatment of DMF-contained tannery wastewater [J]. West Leather, 2009, 31(21): 34-38. (in Chinese)

[4] 王为,谢凯娜. DMF 对制革废水处理的影响及处理方法[J]. 中国皮革, 2005, 34(19): 36-37.
Wang Wei, Xie Kaina. Impact of DMF on tannery wastewater treatment and the treatment method [J]. China Leather, 2005, 34

- (19):36-37. (in Chinese)
- [5] 宋姗姗, 张林生. *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)废水处理研究进展[J]. 江苏环境科技 2007 20(3):67-70.
Song Shanshan, Zhang Linsheng. Advances in DMF-containing wastewater treatment[J]. Jiangsu Environmental Science and Technology 2007 20(3):67-70. (in Chinese)
- [6] Bromley-Challenor K C A, Caggiano N, Knapp J S. Bacteria grow on dimethylformamide: implications for the biotreatment of industrial wastewater[J]. Industry Microbiology Microtechnology 2000 25(1):8-16.
- [7] Yoshie H, Masaki M, Yoshinori S et al. Purification and Characterization of NJV-Dimethylformamidase from *Alcaligenes* sp. KUFA-4 [J]. Fermentation and Bioengineering 1997 84(6):543-547.
- [8] 俞是聃, 林玉清, 李婧. 分光光度法测定废水中二甲基甲酰胺的研究[J]. 环境与开发 2000 15(4):49-50.
Yu Shidan, Lin Yuqing, Li Jing. Study on determination of *N,N*-dimethylformamide in wastewater by spectrophotometry[J]. Environment and Exploitation, 2000 15(4):49-50. (in Chinese)
- [9] 史玉坤, 魏要武, 喻利娟, 等. 紫外分光光度法测定空气中二甲基甲酰胺[J]. 交通医学 2002 16(6):729.
Shi Yukun, Wei Yaowu, Yu Lijuan. Determination of DMF by ultraviolet spectrophotometry[J]. Medical Journal of Communications, 2002 16(6):729. (in Chinese)
- [10] Kafferlein H U, Ferstl C, Burkhardt R A et al. The use of biomarkers of exposure of *N,N*-dimethylformamide in health risk assessment and occupational hygiene in the polyacrylic fibre industry[J]. Occupational and Environmental Medicine, 2005, 62:330-336.
- [11] 单晓梅, 王玮, 管斌. 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.
Shan Xiaomei, Wang Xiaowei, Guan Bing. Determination of dimethylformamide in air sampled by silica gel tube using gas chromatography[J]. Journal of Environment and Health, 2002 19(6):453-454. (in Chinese)
- [12] 朱琳, 许莹, 徐峰. 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[J]. 中国工业医学杂志 2007 20(6):416-417.
Zhu Lin, Xu Ying, Xu Feng. Simultaneous determination of dimethylformamide and *N,N*-dimethylacetamide in air by capillary gas chromatography with solvent extraction[J]. Chinese Journal of Industrial Medicine, 2007 20(6):416-417. (in Chinese)
- [13] 李小娟. 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[J]. 光谱实验室 2006 23(3):619-622.
Li Xiaojuan. Simultaneous determination of dimethylformamide and *N,N*-dimethylacetamide in air by capillary gas chromatography[J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2006 23(3):619-622. (in Chinese)
- [14] 张秀尧, 倪昊花. 高效液相色谱法检测车间空气中 *N,N*-二甲基甲酰胺和 *N,N*-二甲基乙酰胺[J]. 中国卫生检验杂志, 2003 13(5):625-626.
Zhang Xiuyao, Ni Wuhua. Simultaneous determination of dimethylformamide and *N,N*-dimethylacetamide in air by high performance liquid chromatography[J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2003 13(5):625-626. (in Chinese)
- [15] 甘宏宇, 张天玉. 反相高效液相色谱法测定荧光增白剂 CBS 中 *N,N*-二甲基甲酰胺的残留量[J]. 色谱 2011 29(2):184-186.
Gan Hongyu, Zhang Tianyu. Determination of residual *N,N*-dimethylformamide in fluorescent brightening agent CBS by reversed-phase high performance liquid chromatography[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2011, 29(2):184-186. (in Chinese)

[责任编辑: 严海琳]