

离子色谱法测定二甲基甲酰胺废液中五种金属的含量

王 波 池 涌* 蒋旭光 严建华 倪明江

(浙江大学能源清洁利用国家重点实验室, 杭州, 310027)

摘 要 用离子色谱法测定二甲基甲酰胺 (DMF) 废液中钠、钾、钙、镁的质量分数, 结果分别为 4.636%, 0.849%, 2.083% 和 1.54%, 未检测出铁。灰化温度是影响测量准确性的关键因素。
关键词 离子色谱, 二甲基甲酰胺, 金属。

二甲基甲酰胺 (DMF) 废液中的灰分, 以及钾、钠、钙、镁和铁等金属元素的含量, 是设计废液焚烧炉的重要依据。离子色谱法具有线性范围宽、相关性好、准确可靠、金属间相互干扰小等优点^[1-8]。本文用缓慢灰化-离子色谱法测定了二甲基甲酰胺 (DMF) 废液中钾、钠、钙、镁和铁等对焚烧炉设计运行有重要影响的金属元素, 并对样品预处理方法的合理性和测量结果的可靠性进行了检验。

1 分析方法

取一定量的灰样溶解到稀盐酸中, 定容后用离子色谱法测定金属阳离子的浓度, 最后换算为金属元素在废液中的含量。

Metrohm 792 Basic IC 型离子色谱仪, 配电导检测器, 792 Basic IC 1.0 色谱工作站, Metrosep C2-100 分离柱, Metrosep C2 Guard 保护柱。淋洗液: 4mmol·L⁻¹ 酒石酸, 0.5mmol·L⁻¹ 吡啶-2,5-二羧酸, 1mmol·L⁻¹ 抗坏血酸, 2% 丙酮。淋洗液流速: 1.2mL·min⁻¹。进样量: 20μL

取 10g 左右 DMF 废液, 置于预先灼烧至恒重的灰皿内, 然后放入马弗炉中, 缓慢升温到 973K, 使液态物质逐渐挥发; 再恒温加热 2h, 彻底氧化去除木质粉等固态成分中的有机物。取出灰皿, 待冷却后称重, 按 GB/T 212-2001 煤的工业分析方法中的公式计算废液的灰分:

$$A_{ar} = (m_1 / m) \times 100\%$$

式中, A_{ar} 为废液的灰分产率, %; m_1 为灰化残留物的质量, g; m 为废液样品的质量, g

2 灰化温度对废液中无机盐挥发量的影响

分别取 1.0±0.0005g 已经烘干的 NaCl、KCl 和无水 CaCl₂, 置于已灼烧至恒重的灰皿内, 然后放入马弗炉中在不同温度下加热 2h。三种无机盐的残留率如表 1 所示。

表 1 三种无机盐在不同加热温度下的残留率
Table 1 The retained percentage of salts at different temperature

无机盐	923K	973K	1023K	1073K
NaCl	99.44%	99.43%	98.58%	95.51%
KCl	99.63%	99.26%	97.02%	62.51%
CaCl ₂	99.18%	99.14%	95.49%	90.85%

NaCl 的残留率在温度低于 1073K 时比较稳定, 而 KCl 和 CaCl₂ 的残留率在温度超过 1023 K 后显著下降。这是因为 NaCl、KCl 或 CaCl₂ 在炉温比其熔点低约 50K 的时候就开始挥发; 炉温达到或超过其熔点后熔化成液体, 挥发速率急剧增大 (NaCl 的熔点为 1074K, KCl 的熔点为 1044K, CaCl₂ 的熔点为 1048 K)。另一方面, 如果采用低温缓慢蒸干法处理废液, 大量的木质粉等固体物质所含无机盐

2006 年 5 月 25 日收稿。
* 通讯作者, 电话: 0571-87952687, E-mail: chiyong@zju.edu.cn

不能在溶解过程中充分析出, 在进样前包含在木质粉中被过滤掉, 会导致测量结果严重偏低; 如果是在较低温度下灰化, 则木质粉中固定碳的氧化分解十分缓慢, 灰化时间长. 因此, 把灰化温度确定为 973K, 无机盐受热挥发对测量结果的影响可以忽略, 同时木质粉等有机固体也可较快地被彻底氧化分解. 如果简单参照煤灰中金属的测定方法, 把灰化温度设为 1088K, 会低估金属在废液中的含量.

3 流动相的优化和标准曲线的绘制

配制 Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} 和 Fe^{2+} 浓度分别为 $0.5\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, $5\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, $10\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, $15\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 和 $20\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 的标准溶液 100ml 分别以 $1.3\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 和 $4\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ 酒石酸作淋洗液, 加入抗坏血酸抑制 Fe^{2+} 向 Fe^{3+} 转化, 在 $0.5\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $1\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ 和 $1.5\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ 三个流速下, 对标准溶液进行检测. 结果表明, Mg^{2+} 和 Fe^{2+} 的保留时间十分接近, 色谱峰重叠, 不能在色谱柱上被分离.

吡啶二羧酸可与二价金属离子形成配合物从而增加二价金属离子的选择性, 使相似的待测组分也可能分离. 图 1 是采用 $4\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ 酒石酸, $0.5\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ 吡啶-2,5-二羧酸, $1\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ 抗坏血酸和 2% 丙酮的混合溶液作淋洗液, 流速为 $1.2\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ 时的标准色谱图, Mg^{2+} 和 Fe^{2+} 获得良好的分离. 羧基的取代位置不同, 与二价金属离子的络合能力也不一样. 当淋洗液中改用相同浓度的吡啶-2,6-二羧酸时, Fe^{2+} 峰在 Na^+ 峰之前, 分离效果不如吡啶-2,5-二羧酸.

在该色谱条件下, 五个不同浓度的标准溶液在 $0.5\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 到 $20\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 的范围内, 五种金属离子的浓度和峰面积之间都有良好的线性关系 (见表 2). 检测限均小于 $0.01\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$.

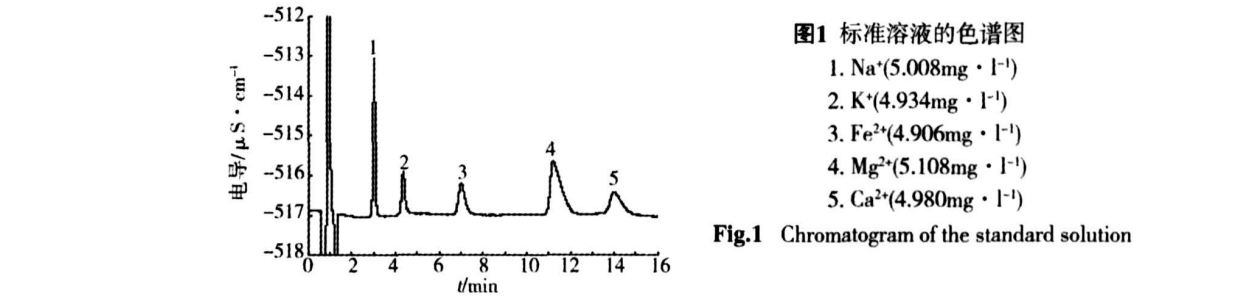


表 2 五种阳离子的标准曲线
Table 2 Working curve of five cations

离子	保留时间 /min	标准曲线	相关系数	线性范围 /mg·l ⁻¹
Na ⁺	3.0	y = 3.79075x - 3.5296	0.99998	0.5—20
K ⁺	4.3	y = 8.32006x - 0.338102	0.99981	0.5—20
Fe ²⁺	7.1	y = 5.89371x - 0.576595	0.99936	0.5—20
Mg ²⁺	11.5	y = 2.229x - 2.07948	0.99992	0.5—20
Ca ²⁺	14.2	y = 4.84667x + 0.314673	0.99998	0.5—20

注: y 表示样品中离子质量 (ng), 即离子浓度与进样体积的乘积, x 表示峰面积.

4 样品溶液的测定

取 10.154g DMF 废液按前述方法灰化, 测得灰化残留物的质量为 2.188g 废液的灰分为 21.547%. 然后取 1.0392g 灰样配制 1L 原液和 100ml 待测样品溶液 (待测样品溶液为 10ml 原液稀释成 100ml, pH 值为 2.67) 经 0.22μm 滤膜过滤后进样检测. 根据离子浓度值和稀释倍数, 分别计算灰样和 DMF 废液中钠、钾、镁、钙四种金属元素 (未检测到 Fe^{2+}) 的含量, 结果如表 3 所示.

5 方法的回收率测定

另取废液样品 10.9944g 以 NaCl, KCl, 无水 CaCl₂ 和 MgSO₄ 的形式加入一定量的钠、钾、钙和镁, 按照样品测试方法灰化并配制样品溶液, 用离子色谱测定四种金属离子的浓度, 并计算回收率 (见表 4), 钠的回收率低一些, 其它三种金属的回收率都比较高, 这和前面无机盐加热残留率实验结

果基本一致. 回收率略低于加热残留率, 这是由于灰样的研磨和溶液配制过程中存在微小的损耗; 另一方面可能是因为废液灰化过程中无机盐的挥发性, 和纯净无机盐的受热挥发性能有所差别. 钠在超纯水中的含量超过其它离子, 所用玻璃器皿表面也可能有钠离子溶入样品溶液中, 这些因素对钠的回收率测定影响高于其它离子.

表 3 灰样和 DMF 废液中金属元素的含量

Table 3 Concentrations of metals in ash and DMF residue

参数	钠	钾	钙	镁	参数	钠	钾	钙	镁
样品溶液的离子浓度 /mg·L ⁻¹	22.25	4.07	9.84	7.41	灰样中金属含量 /%	21.41	3.92	9.47	7.13
废液样品中金属的质量 /g	0.468	0.086	0.207	0.156	DMF废液中金属含量 /%	4.61	0.84	2.04	1.54

表 4 回收率测定结果

Table 4 Recovery coefficient of metals

物质	加入质量 /g	回收质量 /g	回收率 /%	物质	加入质量 /g	回收质量 /g	回收率 /%
钠	0.099	0.094	94.95	钙	0.093	0.090	96.48
钾	0.101	0.098	97.69	镁	0.103	0.101	97.81

综上所述, 缓慢灰化-离子色谱法测定二甲基甲酰胺废液中钾、钠、钙、镁、铁有较高的准确度和精密度. 另外, 灰化温度是影响测量准确性的关键因素.

参 考 文 献

[1] 钟志雄, 杜达安, 梁春穗等, 离子色谱法同时测定食品中的 Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ [J]. 中国卫生检验杂志, 2003 13 (2) : 174—180

[2] 史亚利, 刘京生, 牟世芬等, 离子色谱法测定高氯、高钠油田回注水中的阴、阳离子及有机酸 [J]. 色谱, 2004 22 (6) : 646—649

[3] 王宗花, 丁明玉, 陈培榕, 离子色谱法同时分析中药中的碱金属与碱土金属离子 [J]. 色谱, 1999 17 (3) : 303—305

[4] 张培敏, 朱岩, 凌艳艳, 离子色谱脉冲安培检测法测定水体颗粒物与河口沉积物中的糖 [J]. 浙江大学学报 (理学版), 2004 31 (4) : 431—434

[5] Mouli P C, Mohan S V, Reddy S J. A Study on Major Inorganic Ion Composition of Atmospheric Aerosols at Tinipati [J]. *Journal of Hazardous Materials B*, 2003 96: 217—228

[6] 王少明, 荀其宁、王爱萍等, 离子色谱法测定芳香族聚酰胺纤维中硫、钠、钾、钙、镁 [J]. 理化检验: 化学分册, 2006 42 (3) : 176—178

[7] 刘勇建, 牟世芬, 紫外光降解-离子色谱法测定液晶材料中有机分子上的碱、碱土金属和铵 [J]. 分析化学, 2002 30 (5) : 527—530

[8] Coffey M J, Jickells T D. Ion Chromatography-Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (IC-ICP-AES) as a Method for Determining Trace Metals in Estuarine Water [J]. *Estuarine, Coastal & Shelf Science*, 1995 40 (4) : 379—386

DETERMINATION OF FIVE METALS IN DIMETHYLFORMAMIDE
RESIDUE BY ION CHROMATOGRAPHY

WANG Bo CHI Yong JIANG Xu-guang YAN Jian-hua NIMing-jiang

(State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Zhejiang University Hangzhou, 310027, China)

ABSTRACT

The dimethylformamide(DMF) residue was incinerated into ash and then dissolved in HCl solution. Concentration of five cations in the solution were determined by ion chromatography and converted into elemental content in the residue. The DMF residue contains 4.636% sodium, 0.849% potassium, 2.083% calcium and 1.54% magnesium. Iron was not detected. It is found that the accuracy is greatly influenced by incineration temperature.

Keywords ion chromatography dimethylformamide metal