

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

朱辉 耿燕 陈斌 顾海峰

(杭州市余杭区环境监测站,浙江 杭州 311100)

摘要: 采用 HP-INNOWAX 毛细管柱、气相色谱氢火焰离子化检测器测定工业废气和废水中的 *N,N*-二甲基甲酰胺,可能共存的丙酮、乙醇和乙酰丙酮均对测试无干扰。方法在 0.939 mg/L ~ 75.1 mg/L 范围内线性良好,对工业废水、无组织排放工业废气和有组织排放工业废气中 *N,N*-二甲基甲酰胺的检出限分别为 0.47 mg/L、0.16 mg/m³ 和 0.31 mg/m³,标准溶液平行测定的 RSD 为 1.9% ~ 2.2%,废水样品加标回收率为 94% ~ 97%。

关键词: *N,N*-二甲基甲酰胺;毛细管柱;气相色谱法;工业废气;废水

中图分类号: O657.7⁺1

文献标识码: B

文章编号: 1006-2009(2013)01-0043-03

Determination of *N,N*-dimethylformamide in Industrial Waste Gas and Waste Water by Capillary Gas Chromatographic Method

ZHU Hui, GENG Yan, CHEN Bin, GU Hai-feng

(Yuhang District Environmental Monitoring Center, Hangzhou, Zhejiang 311100, China)

Abstract: A capillary gas chromatographic method has been developed for determination of *N,N*-dimethylformamide in industrial waste air and waste water. An HP-INNOWAX column was employed. Quantitative analysis was carried out by means of hydrogen flame ionization detector (FID). The results indicated that the coexistence of acetone, ethanol and acetyl acetone had no interference with the test. Good linearity was obtained between the concentration range of 0.939 mg/L ~ 75.1 mg/L. The detection limits come to be 0.47 mg/L for industrial waste water, 0.16 mg/m³ for out of control exhaust gas and 0.31 mg/m³ for stationary source emission. RSD of standard solution parallel determination ranged from 1.9% to 2.2%. Spiked recoveries of waste water sample ranged from 94% to 97%.

Key words: *N,N*-dimethylformamide; Capillary column; Gas chromatography; Industrial waste air; Waste water

N,N-二甲基甲酰胺简称 DMF,是一种极性溶剂,在合成革工业中广泛应用。由于 DMF 仅作为载体溶剂,而不发生化学反应,因而几乎没有损耗,全部进入生产废水和环境空气中,若不处理则会对环境造成很大污染。DMF 可以经呼吸道、消化道和皮肤进入人体,具有一定的毒性。DMF 与水混溶,沸点较高,较难用溶剂或其他方法提取,通常采用直接进水样的方式测定^[1-2]。今采用毛细管柱气相色谱氢火焰离子化检测器(FID)测定工业废气和废水中的 DMF,获得了满意结果。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

Agilent 6890N 型气相色谱仪,配自动进样器、FID 检测器,美国 Agilent 公司。

DMF(分析纯);纯水(经检测在待测物出峰位置无色谱峰)。

1.2 色谱条件

收稿日期:2011-10-09;修订日期:2012-11-08

作者简介:朱辉(1986—),男,浙江杭州人,助理工程师,学士,从事环境监测分析工作。

HP-INNOWAX 毛细管柱(30 m × 0.32 mm × 0.50 μm) (Agilent 19091N-213); 进样口温度为 200 °C; 分流比 1:1; 恒流 7.0 mL/min; 柱温箱起始温度 60 °C, 以 10 °C/min 升至 180 °C; 检测器温度 250 °C; 空气流量 400 mL/min; 氢气流量 30 mL/min; 进样体积 1 μL。

1.3 样品采集

DMF 水溶液较稳定, 在空气中见光缓慢分解, 生成二甲胺和甲醛^[3]。因此, 采用棕色多孔玻板吸收管为采样容器。

在工业废气采样点, 将盛有 10.0 mL 水的棕色多孔玻板吸收管连接在采样器上, 以 1 L/min 的流量采集空气样品。采样后, 封闭吸收管的进、出气口, 直立置于清洁容器内运输, 样品在室温下可保存 7 d^[4]。环境空气采样体积不少于 30 L, 有组织废气采样体积不少于 15 L。采集废水样品前, 需先除去水面上的漂浮物, 然后将 500 mL 洁净塑料瓶用水样荡洗 3 次后再采样^[5]。

1.4 试验方法

(1) 配制 DMF 空白加标样, 在选定的试验条件下测定, 得到其色谱峰;

(2) 校准曲线绘制: 用纯水配制 0.939 mg/L、4.69 mg/L、9.39 mg/L、18.8 mg/L、37.5 mg/L、56.3 mg/L、75.1 mg/L DMF 标准溶液系列, 在选定的试验条件下测定, 拟合得到线性回归方程;

(3) 确定方法检出限与测定下限: 在选定的试验条件下, 连续分析 20 个低浓度(接近于检出限)样品, 计算其响应值的标准偏差 s , 以 $4.6s$ 确定方法检出限, 4 倍检出限作为测定下限;

(4) 精密度与准确度测试: 重复测定校准曲线最高点 0.1、0.9 倍浓度试样, 计算相对标准偏差以评价方法精密度, 计算回收率以评价方法准确度, 并且进行实际样品及其加标回收测定。

2 结果与讨论

2.1 干扰试验与色谱图

针对实际生产过程, 配制与 DMF 可能共存或同时使用的丙酮、乙醇、乙酰丙酮水溶液, 在上述色谱条件下进行干扰试验, 各化合物的分离情况见图 1。由图 1 可见, 各组分之间能很好分离, DMF 的定性、定量不受干扰。

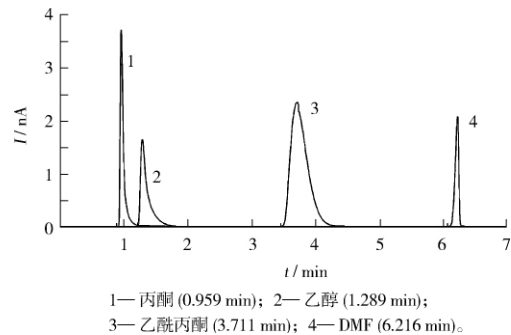


图1 DMF 标准色谱峰

Fig. 1 DMF chromatographic peak

2.2 校准曲线

在上述条件下测定 0.939 mg/L ~ 75.1 mg/L DMF 标准溶液系列, 以峰面积对应质量浓度作线性拟合, 回归方程为 $Y = 3.04X - 0.251$, 相关系数 $r = 0.9998$ 。

2.3 方法检出限与测定下限

参照文献[4], 连续分析 20 个接近于检出限(0.751 mg/L)的实验室空白加标样品, 计算仪器响应值的标准偏差 s 为 0.296, 以 $4.6s$ 代入校准曲线计算得到的质量浓度确定该方法测定 DMF 的检出限为 0.47 mg/L。参照美国 EPA SW-846 的相关规定, 按 4 倍检出限确定该方法对 DMF 的测定下限为 1.88 mg/L。

2.4 精密度与加标回收试验

配制校准曲线最高点 0.1、0.9 倍浓度的空白加标溶液, 重复测定 10 次, 结果见表 1。

表1 精密度试验结果

($n = 10$)

Table 1 The results of precision tests

($n = 10$)

配制质量浓度 $\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	测定值 $\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$					测定均值 $\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	平均回收率 / %	RSD / %
7.51	7.04	6.94	6.89	7.25	7.10	7.04	93.7	2.2
67.6	7.04	6.78	7.19	7.22	6.96	62.3	92.2	1.9
	61.0	61.7	64.8	62.3	63.2			
	60.8	61.6	63.1	62.3	61.9			

用该方法测定某废水样品中 DMF 的质量浓度为 3.73 mg/L。取两份 25.00 mL 该废水样品,分别加入 93.9 mg/L DMF 标准溶液 2.00 mL,进行加标回收试验,结果见表 2。

表 2 加标回收试验结果

Table 2 The results of recovery tests

样品测定值 $\rho/(mg \cdot L^{-1})$	加标后测定值 $\rho/(mg \cdot L^{-1})$	回收率 /%
3.73	10.0	94.4
3.73	10.2	96.6

3 结语

采用毛细管柱气相色谱法测定工业废气和废水中的 DMF,峰形佳,干扰小,方法线性、精密度与准确度均符合相关要求。结合采样规范,当有组织废气采样体积不低于 15 L 时,该方法对污染源排气筒中 DMF 的检出限为 0.31 mg/m³,测定下限为 1.24 mg/m³,满足现有企业 50 mg/m³ 排放限量的监测要求;当环境空气采样体积不低于 30 L 时,该方法对无组织排放 DMF 的检出限为 0.16 mg/m³,

测定下限为 0.64 mg/m³,满足现有企业 0.4 mg/m³ 排放限量的监测要求;废水中 DMF 的检出限为 0.47 mg/L,测定下限为 1.88 mg/L,满足现有企业 2 mg/L 排放限值及 1 mg/L 特别排放限值的监测要求^[6]。

[参考文献]

- [1] 王宏伟,王钰娟,陈晓垠. 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.
- [2] 郭荣根,朱军,杨晓霞. 气相色谱法测定废水中 N,N -二甲基甲酰胺[J]. 环境监测管理与技术,1996,8(5): 32-33.
- [3] 翁炳贵,孙欣阳,梁柱. 气相色谱法测定废水和废气中 N,N -二甲基甲酰胺[J]. 环境监测管理与技术,1999,11(4): 33-34.
- [4] 中华人民共和国卫生部. GBZ/T 160.62-2004 工作场所空气有毒物质测定 酰胺类化合物[S]. 北京: 中国标准出版社,2004.
- [5] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 4版增补版. 北京: 中国环境科学出版社,2002: 42.
- [6] 环境保护部,国家质量监督检验检疫总局. GB 21902-2008 合成革与人造革工业污染物排放标准[S]. 北京: 中国环境科学出版社,2008.

· 简讯 ·

伦敦治理“雾都”的启示: 空气立法刻不容缓

法制日报消息 法律的重要性不言而喻,没有它,整个社会将无章可循,人们也将陷入无序的混乱状态;而空气则与我们须臾不可分离,你见或者不见,它就在那里,不悲不喜。治理雾霾天气,法律能够还我们一片蔚蓝的天空。

前段时间,我国中东部地区陷入严重雾霾之中。据环保部门发布的数据显示,从东北、华北到中部乃至黄淮、江南地区,都出现了大范围重度和严重空气污染。虽然大范围雾霾现在已经逐渐消散,但其给人们留下的心理阴影却挥之不去。

雾霾污染也曾经困扰英国伦敦,“雾都”“阴霾”“昏暗”等词在 19 世纪的英国名著中常常出现。大文豪查尔斯·狄更斯的小说《荒凉山庄》开篇 4 个字“到处是雾”极为精炼地描述了“雾都”伦敦的景象,而他的经典名著《雾都孤儿》更是直接将这一景象体现在书名上;英国诗人雪莱曾写道“地狱是个伦敦般的城,人口稠密,迷雾阵阵。”曾客居伦敦的老舍先生也将其雾霾形容为“乌黑的、浑黄的、绛紫的,以致辛辣的、呛人的”。更令人震惊的是,1952 年 12 月 4 日,雾霾终于显露了它凶残的一面:工厂和住户排出的烟尘和气体大量在低空聚积,整个城市为浓雾所笼罩,有 4 700 多人因呼吸道疾病而死亡。大雾之后几个月,又有 8 000 多人死于非命,这就是著名的“伦敦大雾”事件。

这次灾难事件的发生对英国人震动很大,由此极大地推动了英国环境保护立法的进程,并拉开了英国人为摘掉“雾都”的帽子进行空气污染治理的大幕。1954 年,伦敦市出台《伦敦城法案(多项赋权)》,控制烟雾排放;1956 年,英国将这一举措普及全国,颁布了《清洁空气法》,引进了一系列举措来控制空气污染;1968 年修正《清洁空气法》,以巩固空气质量的改善;1974 年出台《空气污染控制法》,规定了工业燃料里的含硫上限。这些措施有效地减少了烧煤产生的烟尘和二氧化硫污染,并产生了良好的效果。

摘自 www. jshb. gov. cn 2013-01-31