

GC-FID 法测定工业废水中 DMF 残留量

(常州磐诺仪器有限公司分析应用中心)

1 前言

二甲基甲酰胺(DMF),作为一种优良的有机溶剂,广泛用于皮革、制药、石化和有机合成工业中,常称之为“万能溶剂”。DMF毒性较低,但由于其在工业中的使用量较大,未完全处理的工业废水中通常含有较高含量的DMF,为了维持良好的生态系统、符合可持续发展的工业发展及环境要求,国标《GB 21902-2008 合成革与人造革工业污染物排放标准》及《GBZ/T 160.62-2004 工作场所空气有毒物质测定 酰胺类化合物》规定了DMF的排放标准,标准采用填充柱分析,该方法的检出限为5 μ g/ml。

为了更准确、及时、有效的检测工业废水中 DMF 的含量,本工作采用毛细管色谱柱,结合高灵敏度氢火焰离子化检测器,探索了一种检测能力更高,线性范围更宽的检测工业废水中 DMF 含量的方法。

2 实验部分

2.1 仪器、试剂与样品

2.1.1 仪器

气相色谱仪(磐诺 A91 型,配备 FID 检测器)

2.1.2 试剂

二甲基甲酰胺(分析纯)

2.1.3 样品

福建某皮革厂排放口废水

2.2 实验方法

2.2.1 气相色谱分析条件的选择与优化

参考 GBZ/T 160.62-2004 中给出的色谱条件,尝试了(美国 Restek) Rtx-Wax 30m \times 0.32 μ m \times 0.25mm、Stabilwax-DA(相当于 FFAP 柱) 30m \times 0.32 μ m \times 0.25mm 的分离效果,结果发现低含量的 DMF-溶液在 WAX 色谱柱上很难出峰,或峰型特别差,而在 DA 色谱柱上,能够获得较好的对称峰。同时,考查了弱极性色谱柱 GsBP-5 30m \times 0.32 μ m \times 0.25mm 的分离能力,结果显示,低含量的 DMF 水溶液在其上出峰明显拖尾,且检测灵敏度低。

综合分析,确定了废水中 DMF 含量的色谱条件:

进样口:240,分流比:8:1;检测器:FID,250;进样量:1 μ l 液体。

检测器:氢火焰离子化检测器,300;H₂:30ml/min;Air:300ml/min;尾吹(N₂):30ml/min

色谱柱:Stabilwax-DA,30m \times 0.32mm \times 0.50 μ m,柱流速:3ml/min,恒流模式;

程序升温:100,保持 2min,以 20/min 升温至 200。

典型的 DMF 水溶液在 Stabilwax-DA 柱上的色谱图如图 1。

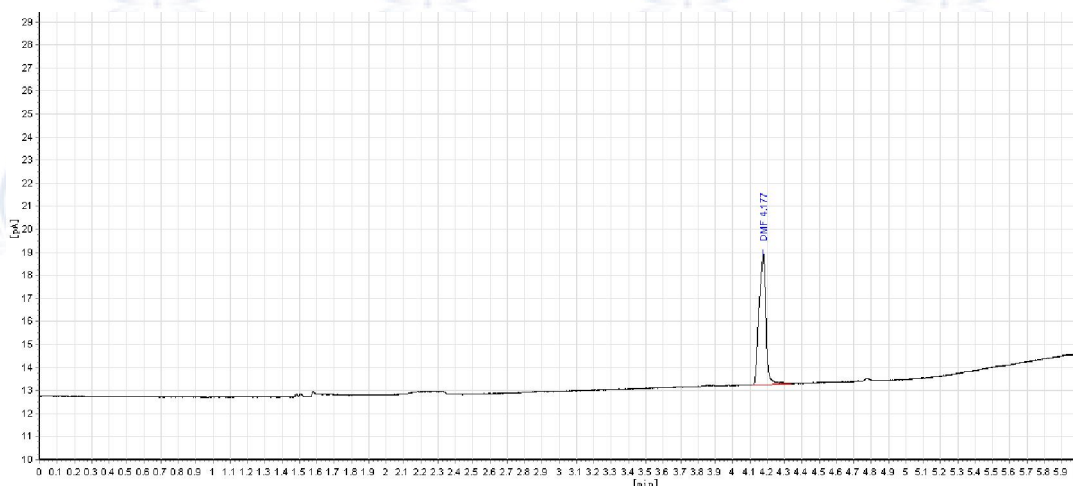


图 1 工业废水中 DMF 残留量的测定-典型色谱图

2.2.2 精密度试验

配制一定浓度的 DMF 水溶液，作为供试液。采用选定气相色谱条件下进样分析，重复 5 次，DMF 峰面积 RSD% 小于 3%，表明仪器精密度良好。测试结果见表 1。

Table 1 GC-FID 法测定工业废水中 DMF 残留量-精密度试验

化合物	t_R /min	峰面积					RSD%
		-1	-2	-3	-4	-5	
DMF	4.091	1700.26	1738.14	1654.20	1691.43	1719.32	1.859

2.2.3 标准曲线的绘制

取 DMF 标准储备液(DMF 浓度=3.3mg/ml)，蒸馏水依次稀释成 3.3、8.25、16.5、33、66、132 μ g/ml 不同浓度 DMF 标准溶液。在选定色谱条件下分析，每个浓度标准溶液分析 2 次。以 2 次测试平均峰面积作为纵坐标，以浓度(μ g/ml)作为横坐标，作线性回归拟合，测试数据、回归方程及其相关系数见表 2。

Table 2 GC-FID 法测定工业废水中 DMF 残留量-标准曲线

峰面积		DMF 浓度(μ g/ml)					
		3.3	8.25	16.5	33.0	66.0	132.0
A	-1	1.91	3.67	7.51	14.99	28.41	55.65
	-2	1.77	3.57	7.13	15.22	27.84	54.68
A_{aver}		1.8	3.62	7.32	15.11	28.13	55.17

回归方程 $y=0.4149x+0.6173$ y 代表 DMF 峰面积; x 代表 DMF 浓度, μ g/ml

相关系数 $r=0.9998$

2.2.4 方法的检出限

依据三倍 (3N) 作为检出限，该法测定水中 DMF 的检出限为 0.5 μ g/ml。

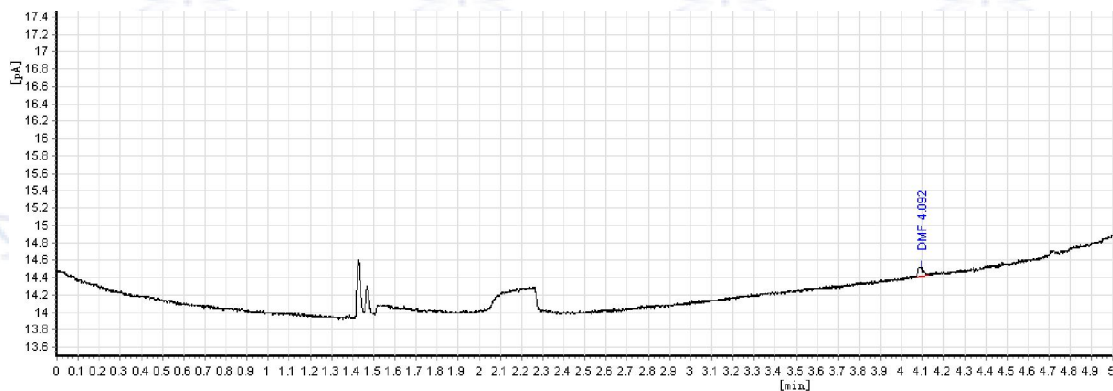


图 2 工业废水中 DMF 残留量的测定-检出限

2.2.5 样品测定

福建某皮革厂 7 个废水排放口的测试结果分别见表 3。

Table 3 GC-FID 法测定工业废水中 DMF 残留量-样品测定

	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#
DMF($\mu\text{g/ml}$)	0.98	2.15	ND,<0.5	0.68	2.16	46.62	16.06

3 结果与讨论

基于改性聚乙二醇毛细管气相色谱柱和高灵敏度氢火焰离子化检测器，我们建立了工业废水中 DMF 残留量的一般检测方法。该方法满足《GBZ/T 160.62-2004 工作场所空气有毒物质测定 酰胺类化合物》指明的分析要求和目标的同时，较大提高了方法的检测下限，可广泛用于工业废水中 DMF 残留量的监测。