

文章编号: 1674 - 6139 (2009) 11 - 0117 - 03

气相色谱分析空气和废气中二甲基亚砜

鲁宝权¹, 王兰¹, 易睿¹, 宋玮²

(1. 扬州市环境监测中心站, 江苏 扬州 225009; 2. 江都市环境监测站, 江苏 扬州 225200)

摘要: 空气和废气中二甲基亚砜分析国内还未有相关分析方法报道, 本文根据二甲基亚砜的物化性质采用无水乙醇吸收空气和废气中二甲基亚砜。毛细柱分离、气相色谱分析氢离子火焰检测器检测。实验过程方便、样品分析快速。通过实验总结出合适的采样条件和分析条件并对该物质采样流量、采样时间; 标准溶液放置时间、样品存放时间做了详细的实验, 得各项数据均符合质量控制要求相关系数为 0.999 1, 标准偏差在: 0.01 ~ 0.42 之间, 采样效率在: 91.2 % ~ 98.7 % 之间, 能满足环境监测工作的需要。

关键词: 环境监测; 二甲基亚砜; 乙醇; 快速

中图分类号: X830.2

文献标识码: A

Gas Chromatography Analysis of Air and Exhaust Gas Dimethyl Sulfoxide

Lu Baoquan¹, Wang Lan¹, Yi Rui¹, Song Wei²

(1. Yangzhou Environmental Monitoring Central Station, Yangzhou 225009, China;

2. Jiangdu Environmental Monitoring Station Jiangdu, Yangzhou 225200, China)

Abstract: The method to determine dimethyl sulfoxide (DMSO) in ambient air or waste gas has not been reported domestically. In this article, we have discussed a fast and convenient way using water-free ethanol as collection solvent, capillary column GC-FID for analysis. After optimizing sampling and analyzing conditions such as sampling flow, sampling time, standard solution and sample storage time, all the results have been meet the QC requirements: correlation coefficient 0.9991, standard deviation 0.01 ~ 0.42, and the sampling efficiency 91.2% ~ 98.7%. it can contented for environment monitoring work.

Key words: environmental monitoring; DMSO; ethanol; express

前言

二甲基亚砜 (DMSO) 无色粘稠液体, 有吸湿性; 高浓度可使皮肤有烧灼不适感, 或瘙痒或出现红斑, 偶可发生疤和皮炎。有时可致恶心、呕吐, 高浓度大面积使用可引起溶血。该化合物在医药行业和化工行业有着广泛的用途, 能与水、乙醇、乙醚等物质任意互溶。扬州惠通联科碳纤维有限公司生产聚丙烯腈原丝, 生产过程中使用二甲基亚砜作为样品合成的溶剂, 有废气排出。本文将实验方法应用到该企业的处理前废气排口和处理后废气排口监测分析中, 通过实验和实际采样分析得出该实验能较好应用到该类物质污染监测。

1 实验部分

1.1 实验仪器及试剂

Agilent-6890N 气相色谱仪配有自动进样器, 具 FID 检测器 (美国安捷伦科技公司)

毛细管柱型号: Agilent 190911-113 色谱柱 (最高温度: 260 30 m × 0.32 mm × 0.25 μm)

大气采样器: ZLC-1B - 杭州恒达自动化有限公司

水浴锅: 上海跃进医疗器械厂 配温度控制

无水乙醇: (优级纯) 天津市精细化工研究所

二甲基亚砜物标准 (纯度 99.99 %): = 1.1 g/mL 分析纯

1.2 标准曲线绘制

将二甲基亚砜标准物质: 分别稀释 10³ 倍、10⁴ 倍作为标准储备液; 用微量注射器吸取 10⁴ 倍储备液 5 μL 于 1 mL 无水乙醇中, 吸取 10³ 倍储备液 2.0

收稿日期: 2009 - 08 - 05

作者简介: 鲁宝权 (1986 -), 男, 江苏扬州人, 大学本科, 主要从事环境监测仪器分析工作。

μL、4.0 μL、6.0 μL、8.0 μL、10.0 μL、于 1 mL 无水乙醇中,含量分别为: 0.55 ug/mL, 2.2 ug/mL, 4.4 ug/mL, 6.6 ug/mL, 8.8 ug/mL, 11.0 ug/mL,得到浓度梯度值绘制标准曲线。

1.3 质量控制实验

环境条件,采样点位参照环境保护行业标准 HJ/T400 - 2007^[1],选取三组 (N = 15) 样品吸收管中加入 5 mL 无水乙醇,一头接采样器控制流量 0.5 L,时间 30 min,将 50 mL 比色管放入水温 60 °C 水浴锅中,将管口用封口膜封好,硅胶管插入比色管中用微量注射器穿过封口膜准确加入 10 μL,含量分别为: 1.1 ug/mL, 6.6 ug/mL, 11.0 ug/mL 标准物质,进行模拟采样,求出组间平均值、标准偏差和吸收效率。

1.4 样品采集

将样品吸收管的硅胶管两头分别接采样器,废气排口(注意连接方向,切勿装反倒吸)。以 0.5 L/min 的流速采样 30 min,采样体积 15 L。各样品都采平行样用于样品保存时间实验。根据质量控制要求带采样空白(在同一时间同一地点同时采集环境空气作为空白)^[1]。样品如不能立即分析可以于 4 °C 下冷藏保存^[2]。

1.5 实验条件

采用无分流进样,氮气为载气流量 25 mL/min, FID1 A. (0331DMSO\00000003.D)

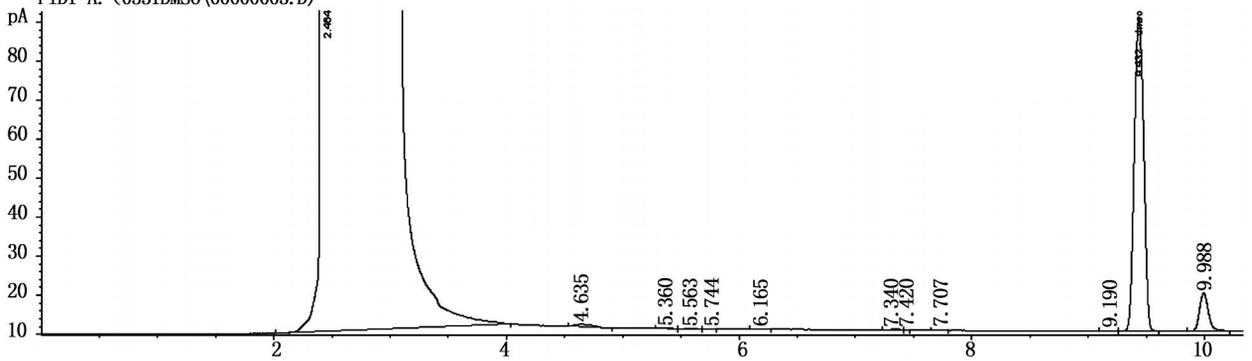


图 1 二甲基亚砷标准谱图

(注:图 1 以时间为横坐标,信号值为纵坐标,按 2.5 的实验条件进行分析,无水乙醇吸收,溶剂峰(无水乙醇)保留时间:2.464;目标峰二甲基亚砷保留时间:9.432。)

2.2 二甲基亚砷标准曲线(见图 2)

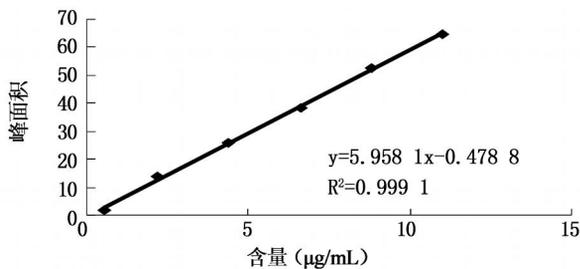


图 2 二甲基亚砷标准曲线图

注:图 1 以含量为横坐标,峰面积为纵坐标绘制标准曲线,该标准曲线相关性为 r = 0.999 1,工作曲线符合质量控制要求。)

氢气流量 30 mL/min,空气 300 mL/min,进样口温度 230 °C,压力 9.27 psi,检测器温度 250 °C,采用程序升温,初始温度 90 °C,10.00 °C/min 升至 150 °C,4.5 min。进样量 2.0 μL,保留时间定性、外标法定量(标准曲线法校正)。

1.6 样品前处理

将吸收管内吸收液吸取 1 mL 转移置色谱瓶中进行样品分析,进样量 1 μL。

1.7 质量保证和控制

1.7.1 采样器校准参照环境监测操作技术指南^[3]。

1.7.2 现场空白实验参照环境保护行业标准 HJ/T400 - 2007^[1]。

1.7.3 平行样检测实验参照环境保护行业标准 HJ/T400 - 2007^[1]。

1.8 检出限

计算方法为:本实验根据 2 倍的含量比上信号和噪声的比值。实验中以 0.5 L/min,采集 30 min 采样体积 15L 检出限为 0.01 mg/m³。^[4]

2 结果与讨论

2.1 实验结果

二甲基亚砷标准谱图见图 1。

2.3 二甲基亚砷吸收效率实验(见表 1)

表 1 二甲基亚砷采样效率实验 (N = 15)

加入量 ug/mL	测定次数					平均值	标准 偏差	吸收 效率 %
	1	2	3	4	5			
0.55	0.49	0.51	0.49	0.52	0.50	0.50	0.01	91.2
6.60	6.55	6.51	6.48	6.57	6.48	6.52	0.04	98.7
11.0	10.8	9.75	10.5	10.0	10.5	10.3	0.42	93.4

2.4 样品分析数据 (见表 2)

表 2 处理前后样品分析数据 mg/m^3

排口 1		排口 2		排口 3	
处理前	处理后	处理前	处理后	处理前	处理后
1.22	0.45	3.63	0.79	2.42	0.84
2.28	0.88	4.26	0.94	3.13	0.74
1.97	0.08	4.49	0.82	1.99	0.95

2.5 排口 1 样品保存不同时间分析数据 (见表 3)

表 3 排口 1 处理前后样品不同存放时间数据

排口 1					
处理前			处理后		
1 天	3 天	7 天	1 天	3 天	7 天
1.22	1.18	0.69	0.45	0.41	未检出
2.28	2.21	1.24	0.88	0.82	0.32
1.97	1.90	1.47	0.08	0.06	未检出

2.6 排口 2 样品保存不同时间分析数据 (见表 4)

表 4 排口 2 处理前后样品不同存放时间数据

排口 2					
处理前			处理后		
1 天	3 天	7 天	1 天	3 天	7 天
3.63	3.60	1.88	0.84	0.82	未检出
4.26	4.23	2.02	0.74	0.72	0.32
4.49	4.45	3.14	0.95	0.93	未检出

2.7 排口 3 样品保存不同时间分析数据 (见表 5)

表 5 排口 3 处理前后样品不同存放时间数据

排口 3					
处理前			处理后		
1 天	3 天	7 天	1 天	3 天	7 天
2.42	2.40	0.69	0.84	0.81	未检出
3.13	3.10	1.24	0.74	0.72	0.32
1.99	1.96	1.47	0.95	0.92	未检出

3 实验结论

通过实验总结出空气和废气中二甲基亚砷分析方法,文中方法实验数据符合质量控制要求;实验过程方便,简单,并且避免了使用有毒的溶剂提高了样品分析的安全性,采集后的样品可以在低温冷藏 1~3 天都比较稳定,该采样和分析方法能应用到产生二甲基亚砷废气排放的企业,对该类企业进行环境质量控制。

参考文献:

[1] 中华人民共和国环境保护行业标准. HJ/T400 - 2007 [S]. 2007.

[2] 国家环保总局编委会. 空气和废气监测分析方法 (第四版) [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2003: 598

[3] 江苏省环境监测中心. 环境监测操作技术指南 [S]. 2006: 45.

[4] 朱明华. 仪器分析 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2000: 44 - 45.

(上接第 116 页)

3 干扰物质的影响与排除

氯化物、亚氯酸盐、溴酸盐出峰时间相近,当它们浓度较大时可能会相互影响出峰时间。有文献称,溴酸盐遇到亚氯酸盐时会分解^[7]。试验结果表明,氯化物、亚氯酸盐、溴酸盐相互影响不大,当亚氯酸盐浓度为 $100 \mu\text{g}/\text{L}$ 时,氯化物、亚氯酸盐、溴酸盐分离良好,溴酸盐含量没有明显的变化,说明亚氯酸盐对溴酸盐的影响不大。

4 结论

离子色谱法对一次过测定饮用水中亚氯酸盐、溴酸盐、氯酸盐、溴离子的方法可行,该方法测定各物质灵敏度高,选择性好,方法简便快速适用于饮用水中消毒副产物的分析。

参考文献:

[1] 刘勇建, 候小平, 牟世芬. 饮用水消毒副产物研究状况 [J]. 环境污染治理技术与设备, 2001, 2(2): 31 - 40

[2] Kurokawa Y., Hayashi Y., Maekawa A., et al. Carcinogenicity of potassium bromate administered orally to F334 rats [J]. Natl Cancer Inst, 1983, 71: 965 - 972

[3] Kurokawa Y., Maekawa A., Takahasahi M. Toxicity and carcinogenicity of potassium bromate—a new renal carcinogen [J]. Environ Health Perspect, 1990, 87: 309.

[4] R Michalski. Inorganic oxyhalide by-products in drinking water and ion chromatographic determination methods [J]. Polish J Environ Studies, 2005, 14 (3): 258

[5] 生活饮用水卫生标准. GB5749 - 2006 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2006

[6] 饮用天然矿泉水. GB8537 - 2008 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.

[7] 曾力. 离子色谱法测定饮用水中无机消毒副产物 [J]. 分析测试学报, 2004, 23 (2): 80