



固定污染源无组织排放二甲基甲酰胺的监测研究

付月娜¹ 刘衍庆¹ 邹淑珍² 郭岩东²

(¹ 烟台市环境监测中心站 烟台 264000)

(² 烟台万华合成革集团有限公司环保科 烟台 264002)

摘要 对固定源无组织排放的二甲基甲酰胺的监测方法进行了探讨研究。利用已有车间空气中二甲基甲酰胺的检验方法,采用适当延长采样时间,改进色谱分析条件,使方法检测下限降低,以用于环境空气样品监测。当采样体积为 50 L 时,最低检出浓度为 0.01 mg/m³,可较好地满足环境影响评价工作需要;通过列举监测实例,分析如何选择适宜的监测条件,确保捕捉厂界最高浓度监测值,以获得满意的监测结果。

关键词 二甲基甲酰胺,固定污染源无组织排放,监测,气相色谱

中图分类号 X831 **文献标识码** A **文章编号** 1000-3096(2003)08-0005-03

二甲基甲酰胺的工业用途广泛,用于生产合成纤维及合成一系列有机化合物。它易通过皮肤吸收引起人体急、慢性中毒。近几年来,作者在建设项目的环境影响评价中,曾多次需要对企业无组织排放的二甲基甲酰胺进行监测评价,而目前,我国尚没有相应的标准监测方法可采用,为此,作者利用国内已有的《车间空气监测检验方法》^[1],加以改进,降低方法的检出下限,用于环境空气中二甲基甲酰胺的监测;在现场监测中,根据文献[2,3]的有关规定要求,选择适宜的监测条件,以确保捕捉厂界最高浓度监测值,获得了满意的监测结果。

1 监测分析方法

关于环境空气中二甲基甲酰胺的监测分析,据报道,可用碱使本品水解,将水解生成的二甲胺与 2,4-二硝基氯苯相互作用,再对生成的有色化合物进行分光光度法测定^[4];样品用硅胶吸附,甲醇洗脱,再用气相色谱法测定(NIOSH 法)^[5]。国内,目前尚未制定环境空气中二甲基甲酰胺的标准监测分析方法,已有的《车间空气监测检验方法》^[1]中,系用水吸收车间空气中的二甲基甲酰胺,用气相色谱法进行测定。作者采用适当延长采样时间,增加采样体积,改进色谱条件,降低方法的检出下限,较好地满足了环境空气中二甲基甲酰胺监测的需要。

1.1 测定原理

环境空气中二甲基甲酰胺用水吸收后,将水样

经聚乙二醇 20000 及氢氧化钾色谱柱分离,用氢焰离子化检测器检测,以保留时间定性,峰高定量。

1.2 主要仪器和试剂

SP-3410 型气相色谱仪/FID 检测器;XWT 型台式自动平衡记录仪。

色谱柱:柱长 3 m,内径 3 mm 不锈钢柱,内填聚乙二醇 20000:氢氧化钾:405 有机担体(80~100 目)=5:5:100(质量比)。

色谱分析条件:柱温 135℃;汽化室温度 170℃;检测器温度 170℃;载气(99.99%以上高纯氮)流量:30 mL/min;氢气(纯度 99.99%以上)流量:30 mL/min。

试剂:二甲基甲酰胺(A·R)。

1.3 采样

以内盛 5 mL 水的多孔玻璃板吸收管,以 1 L/min 速度抽取。

1.4 分析测定

对照实验:将装好吸收液的吸收管带到现场,但不抽取空气。对照分析同样品。

样品处理:用吸收管中吸收液洗涤进气管内壁 3 次,待测。

第一作者:付月娜,出生于 1944 年,高级工程师,从事有机污染监测。E-mail:syemc@public.ytptt.sd.cn

收稿日期:2003-01-23,修回日期:2003-05-10

样品测定及结果计算:待气相色谱仪稳定后,取1 μL 样品直接进样,色谱峰出来后,用同一色谱条件下,进1 μL 标准样品进行外标定量。样品中组分含量可用单点法校正,以保留时间定性,峰高定量。

表1 精密度测试结果

Tab.1 The result of measurement precision

名称	5次重复测定值($\mu\text{g/mL}$)					标准偏差 S	变异系数 $C_V(\%)$
	1	2	3	4	5		
二甲基甲酰胺	9.40	9.30	9.45	9.35	9.32	9.36 ± 0.06	0.64

准确度实验:对一定浓度二甲基甲酰胺样品,进行5次加标回收,其回收率在93.7%~98.6%之间,实验结果如表2。

表2 准确度测试结果

Tab.2 The results of measurement accuracy

名称	测定次数	样品含量 ($\mu\text{g/mL}$)	加标含量 ($\mu\text{g/mL}$)	测得含量 ($\mu\text{g/mL}$)	回收率 (%)
二甲基甲酰胺	1	4.68	1.18	5.81	95.4
	2	4.68	2.37	6.90	93.7
	3	4.68	4.74	9.35	98.5
	4	4.68	7.02	11.60	98.6
	5	4.68	9.48	13.90	97.3

检测限:在正常操作下,对二甲基甲酰胺的最低检出浓度为0.5 $\mu\text{g/mL}$ (原则上是大于2倍噪声明显辨别出来的峰高)。当采样体积为50 L时,最低检出浓度为0.01 mg/m^3 。参照前苏联^[5]居民区大气中有害物质最高容许浓度,二甲基甲酰胺最高次和日平均浓度值均为0.03 mg/m^3 ,可见,本方法可以满足执行标准的要求。

2 监测实例分析

根据文献[2]的规定,我国对无组织排放实行限制的原则是,即使在最大负荷的生产和排放,以及最不利于污染物扩散稀释条件下,无组织排放监控值亦不应超过排放标准所规定的限值,因此监测日期及时间由污染源的生产负荷和污染气象条件两方面因素决定。在无组织排放源的排放负荷达到最大条件下,选择不利于扩散的气象条件显得尤为重要。

按照文献[3]的要求,对于二甲基甲酰胺,其无组织排放监控点应设在单位周界外10 m范围内的浓度最高点;要监测到高浓度,监控点与被测无组织排放源之间的距离应尽可能短,以减少扩散稀释的时间,

1.5 精密度、回收率及检测限

精密度实验:配置一定浓度二甲基甲酰胺标准样品,重复测定5次,计算标准偏差和变异系数结果如表1。

同时,应适当调整监控点的高度。

总之,选择较高的污染源排放负荷,不利于扩散的气象条件,以及合理的监控点的位置及高度,才能真正监测到无组织排放的高浓度。

作者曾对某厂二甲基甲酰胺的无组织排放进行监测,该厂的平面布置如图1所示。

首先根据该厂的生产状况,选择无组织排放源正

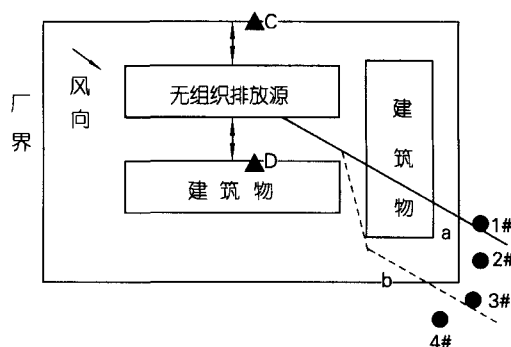


图1 厂区平面及监控点布设

Fig.1 The plane figure of a factory and monitoring points arranged

注:图中●为监测点位

常排放工况下进行监测,同时,根据当地的污染气象特征,选择冬季稳定的NW风向($0.5 \text{ m/s} < V < 2.7 \text{ m/s}$)、F类稳定度条件下进行监测。由于该厂内有部分建筑物改变污染物的迁移方向,采用了人造烟源和风向、风速表对污染物的迁移方向进行简易的判定。污染物的迁移方向如图1中的a线和b线。由于无组织排放的高浓度有可能出现在厂区的东厂界和南厂界,因此选择4个监控点分设的方法进行监测。监控点的高度采用文献[3]中规定,其计算公式如下:

$$a = \left(\frac{H - X}{\sqrt{2} \times b} \right)^{(q-1)}$$

式中, X 为采样点的高度, m;
 a 为排放源至采样点的水平距离, m;
 H 为排放源的有效高度, m;
 b 、 q 为垂直扩散参数 σ_z 幂函数表达式的系数, 即 $\sigma_z = b \times X^q$ 。

通过以上设置, 无组织排放的监测结果见表 3。

表 3 监测结果

Tab.3 The result of the monitoring

序号	风速 (m/s)	稳定度	监测结果(mg/m ³)			
			1 #	2 #	3 #	4 #
1	1.5	E	0.38	0.51	0.62	0.85
2	2.7	D	0.11	0.13	0.38	0.36
3	2.1	E	0.14	0.21	0.28	0.40
4	1.9	F	0.52	0.71	0.83	0.91
5	1.3	E	0.29	0.37	0.57	0.92
6	2.4	D	0.31	0.27	0.40	0.40

注: 风向全部为 NW, 监测高度为 5 m, 采样体积为 50 L。

监测结果的最大值出现在 4# 监控点上, 监测时的风速为 1.3 m/s, 稳定度为 E 类稳定度, 由此可以看出, 只有在不利于扩散的气象条件下, 合理布设监测点的位置及高度才能够监测到无组织排放的高浓度。

此次监测中, 监测点距离无组织排放源的距离并非最小, 从图 1 看, 最大浓度有可能出现在北厂界 (C 点), 无组织排放监测是在 1 月份进行的, 而当地 1 月份出现南风的几率很小, 由于无组织排放源在厂房

顶, 因此作者认为, 在无组织排放源南、北流场一样的条件下, 出现北风时, 在距排放源等距离的 D 点进行采样, 所测浓度同样可以作为无组织排放的监测浓度。

另外, 文献 [3] 中规定采用 F、E 类稳定度对无组织排放源进行监测, 而作者在实际工作中发现, 一些低矮的无组织排放源在早晨因太阳辐射, 稳定度由较稳定向不稳定状态发展时, 地面有可能出现高浓度, 因此在无组织排放监测中, 建议对此类情况进行监测。

参考文献

- 1 中国预防医学科学院劳动卫生与职业病研究所. 车间空气监测检验方法. 第 3 版. 北京: 人民卫生出版社, 1990. 399-401
- 2 国家环境保护局. 大气污染物综合排放标准. GB16297-1996
- 3 国家环境保护总局. 大气污染物无组织排放监测技术导则. HJ/T55-2000
- 4 拉扎列夫 H B, 列维娜 $\Theta \cdot H$ 主编, 吕式琪, 范兆响译. 工业生产中有毒物质手册. 第 2 卷 (修订第七版). 有机化合物, 北京: 化学工业出版社, 1988. 64
- 5 国家环境保护局有毒化学品管理办公室, 化工部北京化工研究院环境保护研究所编, 化学品毒性、法规、环境数据手册. 北京: 中国环境科学出版社, 1992. 274
- 6 沙里可夫 JII 编, 龙期泰, 王之夫, 吴峙山, 等译. 苏联环境保护手册. 北京: 科学出版社, 1984. 552-553

STUDY ON MONITORING DMF IN UNSYSTEMATIC EMISSION IN FIXED SOURCE

FU Yue-Na¹ LIU Yan-Qing¹ ZOU Shu-Zhen² GUO Yan-Dong²

(¹Yantai Environmental Monitoring Center, Yantai, 264002)

(²Yantai Wanhua Synthetic Leather Group Co. Ltd., Yantai, 264002)

Received: Jan., 23, 2003

Key Words: DMF(N,N-dimethylformamide), Fixed resource unsystematic emission, Monitoring, GC

Abstract

A monitoring method for DMF(N, N-dimethylformamide) in unsystematic emission in fixed source is studied in this paper. An available DMF determination method for air in workshop is improved by prolonging the sampling time and altering the GC conditions, getting a lower determination limit for ambient air monitoring; When the sampling volume is 50 L, 0.01 mg/m³ of DMF in air can be determined. It can meet the requirements of environmental assessment. An actual example is given and the conditions are discussed, including how to select feasible monitoring conditions in order to capture the maximum DMF concentration in factory boundary to obtain a satisfactory results.

(本文编辑: 张培新)