

ICS 13.100
C52

GBZ

中华人民共和国国家职业卫生标准

GBZ/T 160.30—2004

工作场所空气有毒物质测定 无机含磷化合物

Methods for determination of inorganic phosphorus compounds
in the air of workplace

2004-05-21 发布

2004-12-01 实施

中华人民共和国卫生部 发布

前 言

为贯彻执行《工业企业设计卫生标准》(GBZ 1)和《工作场所有害因素职业接触限值》(GBZ 2),特制定本标准。本标准是为工作场所有害因素职业接触限值配套的监测方法,用于监测工作场所空气中无机含磷化合物[包括五氧化二磷(Phosphorus pentoxide)、五硫化二磷(Phosphorus pentasulfide)、黄磷(Yellow phosphorus)、磷化氢(Phosphine)、三氯化磷(Phosphorus trichloride)、三氯硫磷(Phosphorus thiochloride)和三氯氧磷(Phosphorus oxychloride)等]的浓度。本标准是总结、归纳和改进了原有的标准方法后提出。这次修订将同类化合物的同种监测方法和不同种监测方法归并为一个标准方法,并增加了长时间采样和个体采样方法。

本标准从2004年12月1日起实施。同时代替GB/T 16037—1995、GB/T 16036—1995、GB 11516—89、GB/T 16110—1995。

本标准首次发布于1989年,本次是第一次修订。

本标准由全国职业卫生标准委员会提出。

本标准由中华人民共和国卫生部批准。

本标准起草单位:浙江省医学科学院卫生学研究所、天津市疾病预防控制中心、湖北省疾病预防控制中心、广东省职业病防治院。

本标准主要起草人:沈芸芝、刘黛莉、梁禄和杨晓忠。

工作场所空气有毒物质测定

磷及其化合物

1 范围

本标准规定了监测工作场所空气中无机含磷化合物浓度的方法。

本标准适用于工作场所空气中无机含磷化合物浓度的测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款,通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GBZ 159 工作场所空气中有毒物质监测的采样规范

3 磷酸的钼酸铵分光光度法

3.1 原理

空气中的磷酸雾用微孔滤膜采集,水洗脱后,在酸性溶液中,与钼酸铵和硫酸肼反应生成磷钼蓝,在680nm 波长下测量吸光度,进行定量。

3.2 仪器

- 3.2.1 微孔滤膜,孔径 $0.8\mu\text{m}$ 。
- 3.2.2 采样夹,滤料直径为 40mm。
- 3.2.3 小型塑料采样夹,滤料直径为 25mm。
- 3.2.4 空气采样器,流量 $0\sim 3\text{L}/\text{min}$ 和 $0\sim 10\text{L}/\text{min}$ 。
- 3.2.5 具塞试管,10ml。
- 3.2.6 容量瓶,50ml。
- 3.2.7 烧杯,100ml。
- 3.2.8 恒温水浴。
- 3.2.9 分光光度计,680nm。

3.3 试剂

实验用水为去离子水,试剂为分析纯。

- 3.3.1 硫酸, $\rho_{20} = 1.84\text{g}/\text{ml}$ 。
- 3.3.2 硫酸溶液,9mol/L。
- 3.3.3 硫酸肼溶液,15g/L。
- 3.3.4 钼酸铵溶液,50g/L。
- 3.3.5 标准溶液:准确称取 0.1389g 干燥过的磷酸二氢钾(KH_2PO_4 , 优级纯),溶于水中,定量转移入 100ml 容量瓶中,再稀释至刻度,此溶液为 1.0mg/ml 标准贮备液。临用前,用水稀释成 $10.0\mu\text{g}/\text{ml}$ 磷酸标准溶液。或用国家认可的标准溶液配制。

3.4 样品的采集、运输和保存

现场采样按照 GBZ 159 执行。

- 3.4.1 短时间采样:在采样点,用装有微孔滤膜的采样夹,以 $5\text{L}/\text{min}$ 流量采集 15min 空气样品。

3.4.2 长时间采样:在采样点,将装有微孔滤膜的小型塑料采样夹,以 1L/min 流量采集 4~8h 空气样品。

3.4.3 个体采样:在采样点,将装有微孔滤膜的小型塑料采样夹,佩戴在采样对象的前胸上部,进气口尽量接近呼吸带,以 1L/min 流量采集 2~8h 空气样品。

3.4.4 样品空白:将装有微孔滤膜的采样夹带至采样点,除不连接空气采样器采集空气样品外,其余操作同样品。

采样后,将滤膜的接尘面朝里对折 2 次,放入具塞试管中运输和保存。样品在室温下可保存 3d。

3.5 分析步骤

3.5.1 样品处理:将采过样的滤膜从具塞试管中取出,放入烧杯中;用 10ml 水洗涤具塞试管,洗涤液倒入烧杯。展平滤膜,泡于水中;盖上表面皿,在沸水浴中加热 10min。冷却后,将洗脱液定量转移入 50ml 容量瓶中,用约 20ml 水反复洗涤滤膜和烧杯,洗液倒入容量瓶中,摇匀,供测定。若洗脱液中磷酸浓度超过测定范围,可用洗脱液稀释后测定,计算时乘以稀释倍数。

3.5.2 标准曲线的绘制:在 6 只容量瓶中,分别加入 0.0、2.5、5.0、10.0、15.0、20.0ml 磷酸标准溶液,加约 10ml 水,制成 0.0、25、50、100、150、200 μ g 磷酸标准系列。向各标准管中加入 5ml 硫酸溶液、5ml 钼酸铵溶液和 2ml 硫酸肼溶液,摇匀;加水定容至 50ml,摇匀,放置 10min。于 680nm 波长下测量吸光度,每个浓度重复测定 3 次,以吸光度均值对相应的磷酸含量(μ g)绘制标准曲线。

3.5.3 样品测定:用测定标准系列的操作条件测定样品和样品空白的洗脱液。测得的吸光度值后,由标准曲线得磷酸的含量(μ g)。

3.6 计算

3.6.1 按式(1)将采样体积换算成标准采样体积:

$$V_0 = V \times \frac{293}{273+t} \times \frac{P}{101.3} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

V_0 ——标准采样体积,L;

V ——采样体积,L;

t ——采样点的气温, $^{\circ}$ C;

P ——采样点的大气压,kPa。

3.6.2 按式(2)计算空气中磷酸的浓度:

$$C = \frac{m}{V_0} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

C ——空气中磷酸的浓度, mg/m^3 ;

m ——测得样品溶液中磷酸的含量(减去样品空白), μ g;

V_0 ——标准采样体积,L。

3.6.3 时间加权平均接触浓度按 GBZ 159 规定计算。

3.7 说明

3.7.1 本法的检出限为 0.4 μ g/ml;最低检出浓度为 0.005 mg/m^3 (以采集 75L 空气样品计)。相对标准偏差为 2.6%~6.4%。

3.7.2 本法的平均采样效率为 99%。

3.7.3 磷钼络合物还原成磷钼蓝必须在一定的酸度下进行,酸度过低则空白管呈蓝色。

3.7.4 本法不是特殊反应。

4 磷化氢的气相色谱法

4.1 原理

空气中的磷化氢用采气袋采集,直接进样,经 GDX—101 色谱柱分离,用火焰光度检测器检测,以保留时间定性,峰高或峰面积定量。

4.2 仪器

- 4.2.1 铝塑采气袋,体积 1.5L。
 4.2.2 双联橡皮球。
 4.2.3 磷化氢气体发生瓶,1 000ml 锥形瓶,配一带玻璃三通的橡皮塞。
 4.2.4 注射器,1、2、5、50、100ml。
 4.2.5 气相色谱仪,火焰光度检测器(磷滤光片,波长 526nm)。

仪器操作参考条件

色谱柱:1m×4mm 玻璃柱,GDX—101;

柱温:100℃;

汽化室温度:150℃;

检测室温度:150℃;

载气(氮气)流量:40ml/min。

4.3 试剂

实验用水为去离子水,试剂为分析纯。

- 4.3.1 磷化铝片。
 4.3.2 GDX—101,40~60 目。
 4.3.3 乙酸溶液,20%(V/V)。
 4.3.4 标准气:取 2 片磷化铝,放入磷化氢发生瓶内,加入约 50ml 乙酸溶液,立即盖紧橡皮塞。将铝塑采气袋用硅橡胶管与三通连接,打开三通,瓶中生成的气体进入采气袋。所有操作必须在通风柜内进行。
 4.3.4.1 吸收液:高锰酸钾溶液(0.1mol/L)与硫酸溶液(1mol/L)等体积混合。
 4.3.4.2 硫酸溶液,5mol/L。
 4.3.4.3 饱和亚硫酸钠溶液,临用前配制。
 4.3.4.4 氯化亚锡溶液:溶解 2.5g 氯化亚锡于 100ml 丙三醇中,室温下可使用 1 个月。
 4.3.4.5 钼酸铵溶液,50g/L。
 4.3.4.6 磷化氢标准溶液:准确称取 0.4002g 干燥过的磷酸二氢钾(KH_2PO_4 , 优级纯),溶于水中,定量转移入 100ml 容量瓶中,再稀释至刻度,此溶液为 1.0mg/ml 标准贮备液。临用前,用水稀释成 5.0 μg /ml 磷化氢标准溶液。
 4.3.4.7 磷化氢标准曲线:在 6 只具塞比色管中,分别加入 0.00、0.20、0.40、0.60、0.80、1.00ml 磷化氢标准溶液,加入吸收液至 2.0ml,配成 0.0、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0 μg 磷化氢标准系列。向各标准管中滴加饱和亚硫酸钠溶液至高锰酸钾颜色褪尽,再多加 2 滴,加水至 5ml,混匀。加入 0.3ml 硫酸溶液,0.2ml 钼酸铵溶液,混匀;加 1 滴氯化亚锡溶液,摇匀;置 50℃ 水浴中加热 10min。取出至室温。于 680nm 波长下测量吸光度,以吸光度均值对相应的磷化氢含量(μg)绘制标准曲线。
 4.3.4.8 标准气的浓度测定:将铝塑采气袋中的气体用清洁空气逐级稀释约 10 000 倍,然后,用注射器取 100ml 缓慢注入 2.0ml 吸收液中。用测定标准曲线的操作,测定吸收液中磷化氢的含量。用式(3)计算标准气中磷化氢的浓度:

$$C = \frac{m}{v} \times f \dots\dots\dots (3)$$

式中:

C——标准气的浓度,mg/L;

m——测得吸收液中磷化氢的含量(减去样品空白), μg ;

v——测定时所取标准气的体积,ml;

f——稀释倍数。

4.4 样品的采集、运输和保存

现场采样按照 GBZ 159 执行。

4.4.1 样品采集:在采样点,用双联橡皮球将现场空气样品打入采气袋中,放掉后,再打入,如此重复 5~6次;然后,将空气样品打满采气袋,密封进气口,带回实验室测定。样品室温下至少可保存 7d。

4.4.2 样品空白:将铝塑采气袋在样品采集前,用氮气或清洁空气充满收集器带至现场,并随样品一起储存和运输。

4.5 分析步骤

4.5.1 样品处理:将采过样的采气袋置于测定标准系列的实验室内,供测定。若样品气中待测物的浓度超过测定范围,可用清洁空气稀释后测定,计算时乘以稀释倍数。

4.5.2 标准曲线的绘制:在 4 只 100ml 注射器中,用清洁空气逐级稀释标准气成 0.010、0.050、0.20、1.0ng/ml 磷化氢标准系列。参照仪器操作条件,将气相色谱仪调节至最佳测定状态,进样 1.0ml,测定标准系列。每个浓度重复测定 3 次。以峰高或峰面积均值对相应的磷化氢含量(μg)绘制标准曲线。

4.5.3 样品测定:用测定标准系列的操作条件测定样品和样品空白。测得的峰高或峰面积值后,由标准曲线得磷化氢的含量(μg)。

4.6 计算

按式(4)计算空气中磷化氢的浓度:

$$C = \frac{m}{V} \dots\dots\dots (4)$$

式中:

C——空气中磷化氢的浓度, mg/m^3 ;

m——测得样品气中磷化氢的含量(减去样品空白),ng;

V——进样体积,ml。

4.7 说明

4.7.1 本法的最低检出浓度为 $0.001\text{mg}/\text{m}^3$ (以进样 1ml 空气样品计)。测定范围为 $0.001\sim 1\text{mg}/\text{m}^3$ 。相对标准偏差为 4.0%~9.1%。

4.7.2 如用 100ml 注射器稀释标准气,应尽快测定,因磷化氢扩散很快,超过 2h,浓度会明显降低。浓标准气标定后,如采气袋不漏气,至少可保存 15d 浓度不变。

5 磷化氢的钼酸铵分光光度法

5.1 原理

空气中的磷化氢用酸性高锰酸钾溶液采集,生成的磷酸与钼酸铵和氯化亚锡反应生成磷钼蓝,在 680nm 波长下测量吸光度,进行定量。

5.2 仪器

5.2.1 多孔玻板吸收管。

5.2.2 空气采样器,流量 $0\sim 3\text{L}/\text{min}$ 。

5.2.3 具塞比色管,10ml。

5.2.4 恒温水浴。

5.2.5 分光光度计。

5.3 试剂

实验用水为去离子水,试剂为分析纯。

5.3.1 硫酸, $\rho_{20} = 1.84\text{g}/\text{ml}$ 。

5.3.2 吸收液:高锰酸钾溶液($0.1\text{mol}/\text{L}$)与硫酸溶液($1\text{mol}/\text{L}$)等体积混合。

5.3.3 硫酸溶液,5mol/L。

5.3.4 饱和亚硫酸钠溶液,临用前配制。

5.3.5 氯化亚锡溶液:溶解 2.5g 氯化亚锡于 100ml 丙三醇中,室温下可使用 1 个月。

5.3.6 钼酸铵溶液,50g/L。

5.3.7 标准溶液:准确称取 0.4002g 干燥过的磷酸二氢钾(KH_2PO_4 , 优级纯),溶于水中,定量转移入 100ml 容量瓶中,再稀释至刻度,此溶液为 1.0mg/ml 标准贮备液。临用前,用水稀释成 5.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 磷化氢标准溶液。或用国家认可的标准溶液配制。

5.4 样品的采集、运输和保存

现场采样按照 GBZ 159 执行。

5.4.1 样品采集:在采样点,将装有 10.0ml 吸收液的多孔玻板吸收管,以 1L/min 流量采集 15min 空气样品。

5.4.2 样品空白:将装有 10.0ml 吸收液的多孔玻板吸收管带至采样点,除不连接采样器采集空气样品外,其余操作同样品。

采样后,封闭吸收管进气口,置清洁的容器内运输和保存。样品尽量在当天测定。

5.5 分析步骤

5.5.1 样品处理:用采过样的吸收液洗涤吸收管进气管内壁 3 次,将吸收液吹入具塞比色管中,摇匀。取出 2.0ml 放入另一具塞比色管中,供测定。若样品液中待测物的浓度超过测定范围,可用吸收液稀释后测定,计算时乘以稀释倍数。

5.5.2 标准曲线的绘制:在 6 只具塞比色管中,分别加入 0.00、0.10、0.20、0.30、0.50、0.70ml 磷化氢标准溶液,加入吸收液至 2.0ml,制成 0.00、0.50、1.00、1.50、2.50、3.50 μg 磷化氢标准系列。向各标准管中滴加饱和亚硫酸钠溶液至高锰酸钾颜色褪尽,再多加 2 滴,加水至 5ml,混匀;加入 0.3ml 硫酸溶液,0.2ml 钼酸铵溶液,混匀;加 1 滴氯化亚锡溶液,摇匀;置 50 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中加热 10min。取出冷却至室温。于 680nm 波长下测量吸光度,每个浓度重复测定 3 次,以吸光度均值对相应的磷化氢含量(μg)绘制标准曲线。

5.5.3 样品测定:用测定标准系列的操作条件测定样品溶液和样品空白溶液。测得的吸光度值后,由标准曲线得磷化氢的含量(μg)。

5.6 计算

5.6.1 按式(1)将采样体积换算成标准采样体积。

5.6.2 按式(5)计算空气中磷化氢的浓度:

$$C = \frac{5m}{V_0} \dots\dots\dots (5)$$

式中:

C——空气中磷化氢的浓度,mg/m³;

m——测得样品溶液中磷化氢的含量(减去样品空白), μg ;

V₀——标准采样体积,L。

5.7 说明

5.7.1 本法的检出限为 0.1 $\mu\text{g}/\text{ml}$;最低检出浓度为 0.03mg/m³(以采集 15L 空气样品计)。测定范围为 0.1~1.75 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。相对标准偏差为 2.8%~8.5%。

5.7.2 本法的采样效率为 92%~100%。

5.7.3 磷钼络合物还原成磷钼蓝必须在一定的酸度下进行,酸度过低则空白管呈蓝色。以氯化亚锡为还原剂时,最适宜的硫酸溶液浓度为 0.80~0.95mol/L;加入的量应一致。显色达到稳定后,应尽快测定。

5.7.4 本法不是特殊反应。砷化氢可干扰磷化氢的测定。

6 五氧化二磷和三氯化磷的钼酸铵分光光度法

6.1 原理

空气中的五氧化二磷或三氯化磷用吸收液采集,生成的磷酸与钼酸铵和氯化亚锡反应生成磷钼蓝,在 680nm 波长下测量吸光度,进行定量。

6.2 仪器

- 6.2.1 多孔玻板吸收管。
- 6.2.2 空气采样器,流量 0~3L/min。
- 6.2.3 具塞试管,10ml。
- 6.2.4 恒温水浴。
- 6.2.5 分光光度计,680nm。

6.3 试剂

实验用水为去离子水,试剂为分析纯。

- 6.3.1 硫酸, $\rho_{20} = 1.84\text{g/ml}$
- 6.3.2 硫酸肼溶液,15g/L(用于三氯化磷测定)。
- 6.3.3 硫酸溶液,5mol/L。
- 6.3.4 饱和溴水(用于三氯化磷测定)。
- 6.3.5 吸收液:水。
- 6.3.6 氯化亚锡溶液:溶解 2.5g 氯化亚锡于 100ml 丙三醇中,室温下可使用 1 个月。(用于五氧化二磷测定)。
- 6.3.7 钼酸铵溶液,50g/L。
- 6.3.8 标准溶液:
 - 6.3.8.1 五氧化二磷标准溶液:准确称取 0.2454g 干燥过的磷酸氢二钾(K_2HPO_4 , 优级纯),溶于水中,定量转移入 1 000ml 容量瓶中,再稀释至刻度,此溶液为 100 $\mu\text{g/ml}$ 标准贮备液。临用前,用水稀释成 10.0 $\mu\text{g/ml}$ 五氧化二磷标准溶液。或用国家认可的标准溶液配制。
 - 6.3.8.2 磷酸标准溶液(用于三氯化磷测定):准确称取 0.1389g 干燥过的磷酸二氢钾(KH_2PO_4 , 优级纯),溶于水中,定量转移入 1 000ml 容量瓶中,再稀释至刻度,此溶液为 100 $\mu\text{g/ml}$ 磷酸标准贮备液。临用前,用水稀释成 10.0 $\mu\text{g/ml}$ 磷酸标准溶液。或用国家认可的标准溶液配制。

6.4 样品的采集、运输和保存

现场采样按照 GBZ 159 执行。

- 6.4.1 样品采集:在采样点,将装有 10.0ml 吸收液的多孔玻板吸收管,以 400ml/min 流量采集 15min 空气样品(用于三氯化磷);以 1L/min 流量采集 15min 空气样品(用于五氧化二磷)。
- 6.4.2 样品空白:将装有 10.0ml 吸收液的多孔玻板吸收管带至采样点,除不连接空气采样器采集空气样品外,其余操作同样品。

6.5 分析步骤

6.5.1 样品处理

6.5.1.1 五氧化二磷样品的处理:用采过样的吸收液洗涤吸收管进气管内壁 3 次,将吸收液倒入具塞比色管中,摇匀。于沸水浴中加热 15min,取出冷却。吸取 5.0ml 放入另一具塞比色管中,供测定。若样品液中五氧化二磷浓度超过测定范围,可用吸收液稀释后测定,计算时乘以稀释倍数。

6.5.1.2 三氯化磷样品的处理:用采过样的吸收液洗涤吸收管进气管内壁 3 次,将吸收液倒入具塞比色管中,用少量吸收液洗涤吸收管,洗涤液倒入具塞比色管,总体积至 10ml,摇匀。取出 5.0ml 放入另一具塞比色管中,为氧化管,余下的为不氧化管,供测定。

6.5.2 标准曲线的绘制

6.5.2.1 五氧化二磷标准曲线的绘制:在6只具塞比色管中,分别加入0.00、0.20、0.40、0.60、0.80、1.00ml五氧化二磷标准溶液,加入吸收液至5.0ml,配成0.0、2.0、4.0、6.0、8.0、10.0 μg 五氧化二磷标准系列。向各标准管中加入0.5ml硫酸溶液,摇匀;加0.2ml钼酸铵溶液,混匀;加1滴氯化亚锡溶液,摇匀;放置10min。于680nm波长下测量吸光度,每个浓度重复测定3次,以吸光度均值对相应的五氧化二磷含量(μg)绘制标准曲线。

6.5.2.2 三氯化磷标准曲线的绘制:各取16只具塞比色管,分成两组,一组为氧化组,另一组为不氧化组;各分别加入0.00、0.25、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00ml磷酸标准溶液,加水至5.0ml,制成0.0、2.5、5.0、10.0、20.0、30.0、40.0、50.0 μg 磷酸标准系列。向氧化组各标准管中加入0.5ml饱和溴水,摇匀;放置1min后,滴加硫酸肼溶液至橙黄色刚好消失,再多加1滴,摇匀。然后向两组标准管,加入0.5ml硫酸溶液,摇匀;加0.2ml钼酸铵溶液,混匀;加1滴氯化亚锡溶液,摇匀;加水至10ml,摇匀;放置10min后,于680nm波长下测量吸光度,每个浓度重复测定3次,以吸光度均值对相应的磷酸含量(μg)绘制标准曲线。

6.5.3 样品测定:用测定标准系列的操作条件测定样品和样品空白的吸收液。三氯化磷要测定氧化管和不氧化管。测得的吸光度值后,由标准曲线得五氧化二磷或磷酸的含量(μg)。

6.6 计算

6.6.1 按式(1)将采样体积换算成标准采样体积。

6.6.2 按式(6)计算空气中五氧化二磷的浓度:

$$C = \frac{2m}{V_0} \dots\dots\dots (6)$$

式中:

C——空气中五氧化二磷的浓度,mg/m³;

m——测得样品中五氧化二磷的含量(减去样品空白), μg ;

V₀——标准采样体积,L。

6.6.3 按式(7)计算空气中三氯化磷的浓度:

$$C = \frac{2m}{V_0} \times 1.4 \dots\dots\dots (7)$$

式中:

C——空气中三氯化磷的浓度,mg/m³;

1.4——由磷酸换算为三氯化磷的系数;

m——测得样品溶液中磷酸(减去不氧化管后)的含量(减去样品空白), μg ;

V₀——标准采样体积,L。

6.6.4 时间加权平均接触浓度按GBZ 159规定计算。

6.7 说明

6.7.1 本法的检测限:五氧化二磷为0.2 $\mu\text{g}/\text{ml}$,三氯化磷为0.5 $\mu\text{g}/\text{ml}$;最低检出浓度:五氧化二磷为0.05mg/m³(以采集7.5L空气样品计),三氯化磷为0.23mg/m³(以采集6L空气样品计)。测定范围为:五氧化二磷为0.2~2 $\mu\text{g}/\text{ml}$,三氯化磷为0.5~10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。相对标准偏差:五氧化二磷为9.7%,三氯化磷为4.2%。

6.7.2 本法的采样效率:五氧化二磷为89%~100%,三氯化磷为93%~100%。

6.7.3 磷钼络合物还原成磷钼蓝必须在一定的酸度下进行,酸度过低则空白管呈蓝色。以氯化亚锡为还原剂时,最适宜的硫酸溶液浓度为0.80~0.95mol/L;加入的量应该一致。显色达到稳定后,应尽快测定。在测定三氯化磷时,加入太多的硫酸肼溶液,会使吸光度降低。

6.7.4 本法不是特殊反应。共存的三价磷不干扰五氧化二磷的测定,但五价磷则有干扰。在测定三氯化磷时,采用氧化与不氧化,可以消除正磷酸、正磷酸盐和五氯化磷水解生成的磷酸的干扰。

7 五硫化二磷和三氯硫磷的对氨基二甲基苯胺分光光度法

7.1 原理

空气中五硫化二磷或三氯硫磷用吸收液采集,加热水解生成磷化氢,在强酸性溶液中,硫酸铁铵存在下,与对氨基二甲基苯胺反应生成亚甲蓝,在 665nm 波长下测量吸光度,进行定量。

7.2 仪器

- 7.2.1 多孔玻板吸收管。
- 7.2.2 空气采样器,流量 0~3L/min。
- 7.2.3 具塞比色管,10ml。
- 7.2.4 恒温水浴。
- 7.2.5 分光光度计,665nm。

7.3 试剂

实验用水为蒸馏水,试剂为分析纯。

- 7.3.1 硫酸, $\rho_{20}=1.84\text{g/ml}$ 。
- 7.3.2 吸收液 A(用于五硫化二磷的采集):将 15ml 三乙醇胺、4g 氢氧化钠、4gEDTA 和 1g 乙酸锌溶于刚煮沸过的水中,并稀释至 1L。
- 7.3.3 吸收液 B(用于三氯硫磷的采集):将 0.5g 乙酸锌溶于水中,加入 10ml 丙三醇,混匀;加水至 1L。
- 7.3.4 硫酸溶液 A:22%(v/v)。
- 7.3.5 硫酸溶液 B:60%(v/v)。
- 7.3.6 对氨基二甲基苯胺溶液:将 12g 对氨基二甲基苯胺盐酸盐溶于硫酸溶液 B 中,置于冰箱内可保存 1 个月。
- 7.3.7 硫酸铁铵溶液,90g/L。
- 7.3.8 显色剂:取 0.25ml 对氨基二甲基苯胺溶液,加硫酸溶液 A 至 10ml,加入 2ml 硫酸铁铵溶液,混匀。必须临用前配制。若出现沉淀,则不能使用。
- 7.3.9 标准溶液:
 - 7.3.9.1 五硫化二磷标准溶液:准确称取 0.1212g 五硫化二磷(含磷在 23% 以上),溶于吸收液 A 中,并定容至 100ml。此溶液为 1mg/ml 标准贮备液。临用前,用吸收液 A 稀释成 10 $\mu\text{g/ml}$ 五硫化二磷标准溶液。或用国家认可的标准溶液配制。
 - 7.3.9.2 三氯硫磷标准溶液:于 25ml 容量瓶中,加入约 10ml 丙酮,准确称量后,加入 2~3 滴三氯硫磷(优级纯),再准确称量,加丙酮至刻度。由 2 次称量之差计算溶液中三氯硫磷的浓度,此溶液为标准贮备液。临用前,用丙酮稀释成 40.0 $\mu\text{g/ml}$ 三氯硫磷标准溶液。或用国家认可的标准溶液配制。

7.4 样品的采集、运输和保存

现场采样按照 GBZ 159 执行。

- 7.4.1 样品采集:在采样点,将装有 10.0ml 吸收液的多孔玻板吸收管,以 0.5L/min 流量采集 15min 空气样品。
- 7.4.2 样品空白:将装有 10.0ml 吸收液的多孔玻板吸收管带至采样点,除不连接空气采样器采集空气样品外,其余操作同样品。

采样后,立即封闭吸收管的进出气口,置清洁的容器内运输和保存。样品在室温下可保存 2d。

7.5 分析步骤

- 7.5.1 样品处理:用采过样的吸收液洗涤吸收管进气管内壁 3 次,将吸收液倒入具塞比色管中;用少量吸收液洗涤吸收管,洗涤液倒入具塞比色管;并加吸收液至 10.0ml,摇匀。分别取出 4.0ml 放入两只具塞比色管中,为 A、B 管;测定五硫化二磷加 1ml 吸收液;测定三氯硫磷加 1ml 丙酮。若样品液中待测物

的浓度超过测定范围,可用吸收液稀释后测定,计算时乘以稀释倍数。

7.5.2 标准曲线的绘制:

7.5.2.1 五硫化二磷的标准曲线:用7只具塞比色管,分别加入0.00、0.05、0.10、0.30、0.50、1.00、1.50ml五硫化二磷标准溶液,各加吸收液至5.0ml,配成0.0、0.10、0.20、0.60、1.0、2.0、3.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 五硫化二磷标准系列。向各标准管中加入0.5ml显色剂,摇匀;在50 $^{\circ}\text{C}$ 恒温水浴15min。取出,用冷水冷却10min后,于665nm波长下测量吸光度。每个浓度重复测定3次,以吸光度均值对相应的五硫化二磷浓度($\mu\text{g}/\text{ml}$)绘制标准曲线。

7.5.2.2 三氯硫磷的标准曲线:用7只具塞比色管,分别加入0.00、0.10、0.20、0.50、0.60、0.80、1.00ml三氯硫磷标准溶液,各加丙酮至1.0ml,再各加4.0ml吸收液B,配成0.0、0.80、1.60、3.20、4.80、6.40、8.00 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 三氯硫磷标准系列。将各标准管在60 $^{\circ}\text{C}$ 恒温水浴中加热50min;冷却后,加入0.5ml显色剂,摇匀;于665nm波长下测量吸光度。每个浓度重复测定3次,以吸光度均值对三氯硫磷浓度($\mu\text{g}/\text{ml}$)绘制标准曲线。

7.5.3 样品测定:用测定标准系列的操作条件测定样品溶液和样品空白溶液,A管经加热水解,B管不经加热水解。测得的吸光度值后,由标准曲线得五硫化二磷或三氯硫磷的浓度($\mu\text{g}/\text{ml}$)。

7.6 计算

7.6.1 按式(1)将采样体积换算成标准采样体积。

7.6.2 按式(8)计算空气中五硫化二磷或三氯硫磷的浓度:

$$C = \frac{10(c_A - c_B)}{V_0} \dots\dots\dots (8)$$

式中:

C——空气中五硫化二磷或三氯磷硫的浓度, mg/m^3 ;

10——吸收液的总体积,ml;

c_A 、 c_B ——测得A、B管中五硫化二磷或三氯磷硫的浓度(减去样品空白), $\mu\text{g}/\text{ml}$;

V_0 ——标准采样体积,L。

7.6.3 时间加权平均接触浓度按GBZ 159规定计算。

7.7 说明

7.7.1 本法的检测限:五硫化二磷为0.2 $\mu\text{g}/\text{ml}$,三氯磷硫为0.93 $\mu\text{g}/\text{ml}$;最低检测浓度:五硫化二磷为0.3 mg/m^3 ,三氯磷硫为1.2 mg/m^3 (以采集7.5L空气样品计)。测定范围:五硫化二磷为0.2~3.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$,三氯磷硫为0.93~8.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。相对标准偏差:五硫化二磷为2.1%~5.5%,三氯磷硫3.6%~7.5%。

7.7.2 本法的平均采样效率:五硫化二磷为96%,三氯磷硫为98.7%。

7.7.3 本法不是特异反应。若吸收液中硫化氢浓度超过0.8 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 时,将干扰测定;这时,应测定A、B管,以扣除硫化氢的值。

8 黄磷的吸收液采集—气相色谱法

8.1 原理

空气中黄磷用吸收液采集,直接进样,经SE-30和QF-1混合柱分离,用火焰光度检测器检测,以保留时间定性,峰面积定量。

8.2 仪器

8.2.1 多孔玻板吸收管。

8.2.2 空气采样器,流量0~3L/min。

8.2.3 具塞比色管,10ml。

8.2.4 微量注射器,1 μl ,10 μl 。

8.2.5 气相色谱仪,火焰光度检测器(磷滤光片,526nm)。

仪器操作参考条件

色谱柱:1.5m×3mm 玻璃柱,SE-30 : QF-1 : Chromosorb WAW DMCS=3 : 2 : 100;

柱温:70℃;

汽化室温度:190℃;

检测室温度:200℃;

载气(氮气)流量:30ml/min。

8.3 试剂

8.3.1 吸收液:100ml 苯和 150ml 无水乙醇混合。

8.3.2 SE-30 和 QF-1:色谱固定液。

8.3.3 Chromosorb WAW DMCS:色谱担体,60~80 目。

8.3.4 标准溶液:于 25ml 容量瓶中,加入 10ml 苯(优级纯),准确称量后,加入一粒经滤纸吸干水份的黄磷,再准确称量,用苯(优级纯)定容。由 2 次称量之差计算溶液中黄磷的浓度。此溶液为标准贮备液。置于冰箱内保存。临用前,用吸收液稀释成 1.0μg/ml 黄磷标准溶液。或用国家认可的标准溶液配制。

8.4 样品的采集、运输和保存

现场采样按照 GBZ 159 执行。

8.4.1 样品采集:在采样点,用一支装有 5.0ml 吸收液的多孔玻板吸收管,置于冰浴内,以 0.5L/min 流量采集 15min 空气样品。

8.4.2 样品空白:将装有 5.0ml 吸收液的多孔玻板吸收管带至采样点,除不连接空气采样器采集空气样品外,其余操作同样品。

采样后,封闭吸收管进出气口,置清洁的容器内运输和保存。样品应尽快测定。

8.5 分析步骤

8.5.1 样品处理:用采过样的吸收液洗涤吸收管进气管内壁 3 次,将吸收液倒入具塞比色管中;用少量吸收液洗涤吸收管,洗涤液倒入具塞比色管,加吸收液至 5.0ml,摇匀。供测定。若样品液中待测物的浓度超过测定范围,可用吸收液稀释后测定,计算时乘以稀释倍数。

8.5.2 标准曲线的绘制:用吸收液稀释标准溶液成 0.00、0.05、0.10、0.20、0.30、0.50μg/ml 标准系列;参照仪器操作条件,将气相色谱仪调节至最佳测定状态,进样 5.0μl,测定各标准管;每个浓度重复测定 3 次,以峰面积均值对相应的黄磷浓度(μg/ml)绘制标准曲线。

8.5.3 样品测定:用测定标准系列的操作条件测定样品溶液和样品空白溶液;测得的峰面积值后,由标准曲线得黄磷的浓度(μg/ml)。

8.6 计算

8.6.1 按式(1)将采样体积换算成标准采样体积。

8.6.2 按式(9)计算空气中黄磷的浓度:

$$C = \frac{5c}{V_0} \dots\dots\dots (9)$$

式中:

C——空气中黄磷的浓度,mg/m³;

5——吸收液的总体积,ml;

c——测得吸收液中黄磷的浓度(减去样品空白),μg/ml;

V₀——标准采样体积,L。

8.6.3 时间加权平均接触浓度按 GBZ 159 规定计算。

8.7 说明

- 8.7.1 本法的检出限为 $0.04\mu\text{g}/\text{ml}$;最低检出浓度为 $0.03\text{mg}/\text{m}^3$ (以采集 7.5L 空气样品计)。测定范围为 $0.04\sim 0.50\mu\text{g}/\text{ml}$ 。平均相对标准偏差为 8.2%。
- 8.7.2 本法的平均采样效率为 93%。
- 8.7.3 在配制标准溶液时,手不可直接接触黄磷,必须用镊子取出黄磷,在装有水的平皿中,用热水浸过的刀子去除表面氧化物,并将黄磷切割成小块;当黄磷发生自燃时,应尽快用水浇灭。
- 8.7.4 磷化氢、五氧化二磷和红磷不干扰测定。
-