

气相色谱法检测面粉中磷化氢残留量

林 晨¹, 刘 利¹, 王玉芹¹, 邹 斌²

(1. 中国广州分析测试中心 广东省化学危险应急检测技术重点实验室, 广东 广州 510070;
2. 宝洁技术有限公司, 北京 100009)

摘 要: 通过顶空气相色谱外标法快速、准确的测定粮食中残留的磷化氢含量。采用 Porapak-Q 填充柱, 火焰光度检测器(FPD) 进行分析测定。当磷化氢浓度在 2.5~25.0 ng/mL 范围内时, 呈现良好线性关系($R^2 = 0.9999$)。磷化氢含量为 0.01 和 0.10 $\mu\text{g/g}$ 时的平均加标回收率分别为 93.7% 和 96.5%。此方法的操作简便, 稳定性好, 对同一浓度样品 6 次平行测定的 RSD 为 0.9%。根据样品的质量, 此方法的检出限可达到 0.001 $\mu\text{g/g}$, 可作为粮食中磷化氢残留量快速测定。

关键词: 气相色谱法; 磷化氢

中图分类号: O657.32

文献标识码: B

文章编号: 1006-3757(2008)02-0092-04

磷化氢(PH_3)作为一种熏蒸剂用于防治储粮害虫已有近 50 年的历史了^[1], 目前国内外运用最多、最广泛的是通过磷化铝(AlP) 吸水后水解产生磷化氢从而杀灭粮食中的害虫, 此方法杀虫效果良好。由于磷化氢是有剧毒物质, 熏蒸过程中容易残留在密实的粮食中, 特别是颗粒较细的面粉当中。人接触磷化氢容易导致血磷增高, 影响机体的正常代谢, 可能导致神经衰弱综合症及呼吸道和消化道刺激症等^[2]。对于磷化氢的分析, 目前国内主要集中在空气中磷化氢含量的测定^[3,4], 应用最多的是钼酸铵比色法^[5], 此方法操作步骤繁多, 且灵敏度较低(0.02 $\mu\text{g/g}$)。而对于用磷化氢熏蒸后在储粮上残留量的分析, 国内的文献报道不多。国内尚未制定对食品中残留磷化氢测定的标准, 随着食品安全的重视, 迫切需要国家标准。本文通过带火焰光度检测器的气相色谱仪, 对面粉中磷化氢残留量的测定进行了研究。结果表明, 此方法具有简单、快速等优点。

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

仪器: 福立 GC9790(浙江温岭福立分析仪器有限公司), 火焰光度检测器(FPD); 1 000 mL 带密闭硅胶盖三角瓶一个, 40 mL 带密闭硅胶盖玻璃瓶若

干个; 5 mL 注射器若干支。

试剂: 氯化汞(广州试剂厂, AR)、氢氧化钠(广州试剂厂, AR)、草酸(广州试剂厂, AR)、水为二次蒸馏水, 面粉由宝洁公司提供。

1.2 实验方法

1.2.1 色谱条件

色谱柱: Porapak-Q (180~250 μm , Millipore corporation) 填充柱(2.0 m, \varnothing 3 mm), 载气(N_2) 流量: 30 mL/min, 氢气流量: 60 mL/min, 空气流量: 50 mL/min, 柱温: 100, 汽化室温度: 200, 检测器温度: 250。

1.2.2 磷化氢标准气体的制备方法

准确称取磷化铝片 1.000 0 g, 置于 1 000 mL 的密闭三角瓶中, 加水 10.0 mL, 摇动三角瓶使其反应完全(5 h 以上), 吸取三角瓶中的上层气体 2.0 mL 注入 40 mL 的密封瓶, 作为 PH_3 标准储备气。

1.2.3 磷化氢气体含量的测定

在一个可密封的 150 mL 试剂瓶中, 预先加入 10 mL 95% 的乙醇和 25 mL 1.5% 的氯化汞溶液。从 1000 mL 的密闭三角瓶中吸取 5.0 mL 上层气体注射到此瓶中, 充分摇动瓶子使其反应(约 2 min), 然后用甲基红做指示剂, 用事先标定好的 0.05 mol/L 的氢氧化钠标准溶液滴定至黄色终点。根据

收稿日期: 2008-02-18; 修订日期: 2008-03-28。

作者简介: 林晨(1979-), 男, 硕士, 主要从事食品和化学品的的气相色谱检测。

氢氧化钠的消耗量计算磷化氢的浓度。

1.2.4 样品的制备方法

经熏蒸后的面粉装在密封瓶中,用一硬胶管迅速取出密封瓶中部面粉 1~10 g,置于 40 mL 的顶空瓶中,在 60 °C 水浴中加热 1 min,冷却到室温后,取样品上层的气体进样测定。

2 结果与讨论

2.1 标准工作曲线

配制 PH₃ 含量为 0.01、0.02、0.03、0.05、0.10 μg 的标准气(在 40 mL 的顶空瓶中: 2.5~25.0 ng/mL),每个浓度点平行进样 3 次,以各浓度的峰面积平均值 Y 对含量 x 作线性拟合,得 PH₃ 线性方程 $Y = 493615x + 124$; $R^2 = 0.9999$,说明当 PH₃ 浓度在 0.01~0.10 μg(在 40 mL 的顶空瓶中)时,峰面积与含量线性关系良好。见图 1。

2.2 回收率实验

在空白样品中,按样品质量加入 0.10 μg/g 和 0.01 μg/g 的磷化氢气体,各测定 4 次,0.10 μg/g 的回收率在 96.1%~97.4%之间,0.01 μg/g 的回收率在 91.1%~95.2%之间。见表 1。

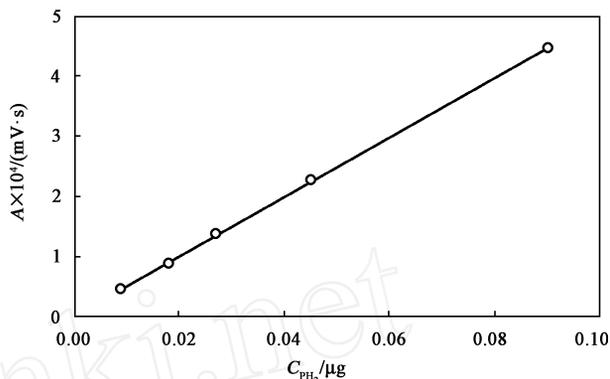


图 1 PH₃ 工作曲线

Fig. 1 Standard line of PH₃

2.3 精密度实验

为了考察方法的重复性,对含量为 0.1 μg/g 的样品进行了 6 次平行测定,相对标准偏差(RSD)为 0.9%(表 2)。

2.4 检测限测定

此实验采用 GC9790,其噪声值为 0.2 mV。当样品含量为 0.001 μg/g,进样量 2 mL 时,峰高为 1.1 mV(见图 2),此含量的峰高 噪声大于 3 σ ,满足检测限要求。

表 1 PH₃ 回收率实验结果

Table 1 Results of PH₃ recovery

浓度	0.10 μg/g				0.01 μg/g			
	1	2	3	4	1	2	3	4
称样量/g	1.001 3	1.000 5	1.000 7	1.000 9	2.001 6	2.000 2	2.001 3	2.000 4
峰面积/(mV·s)	43 307	42 415	42 727	43 355	8 462	8 325	8 576	8 394
实测值/μg	0.087 66	0.085 85	0.086 48	0.087 76	0.01693	0.016 65	0.017 16	0.016 79
理论值/μg	0.090 08	0.090 08	0.090 08	0.090 08	0.018 02	0.018 02	0.018 02	0.018 02
回收率/%	97.31	95.30	96.01	97.42	93.93	92.39	95.21	93.16
平均回收率/%	96.5				93.7			

表 2 PH₃ 重复性实验结果

Table 2 Results of RSD

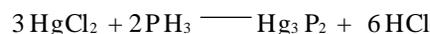
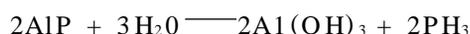
测定次数	PH ₃ 峰面积/(mV·s)	RSD/%
1	43 839	0.9
2	44 895	
3	44 417	
4	44 885	
5	44 510	
6	44 716	

见图 3。

样品 1 为食品熏蒸当天采样,样品 2、3 分别为熏蒸后第二天、第三天采样。经计算可得,样品 1 中 PH₃ 含量为 0.019 μg/g;样品 2 中 PH₃ 含量为 0.003 7 μg/g;样品 3 中未检出 PH₃。

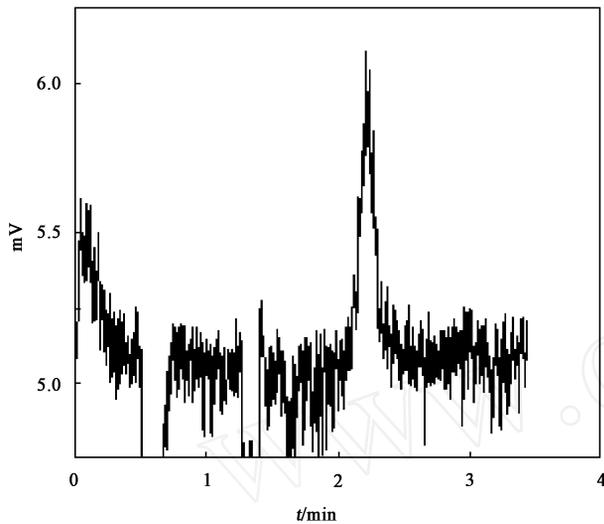
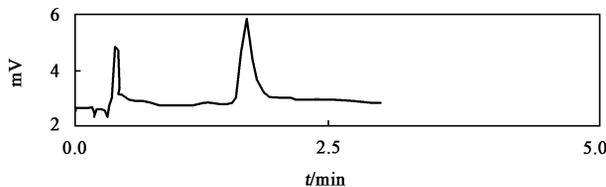
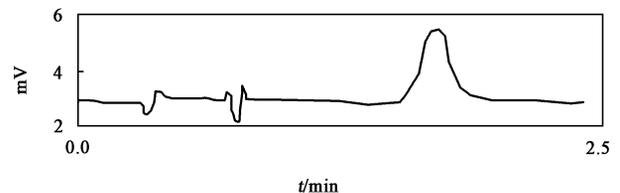
2.6 PH₃ 浓度的标定

AIP 遇水发生反应,释放出 PH₃,用氯化汞溶液吸收气体,反应生成 HCl,用标准 NaOH 标定即可。相关反应式如下:

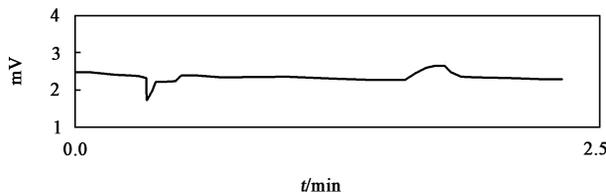


2.5 实际样品测定

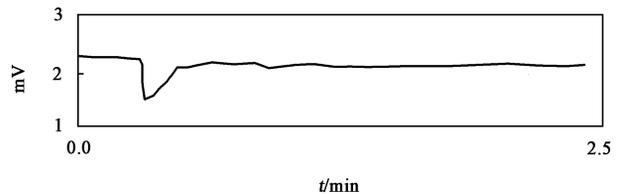
根据客户要求,对送检的 3 个样品进行了测定。

图 2 PH_3 为 $0.001 \mu\text{g/g}$ 时的谱图Fig. 2 Chromatograms of PH_3 (content is $0.001 \mu\text{g/g}$)(a) PH_3 标准

(b) 样品 1



(c) 样品 2



(d) 样品 3

图 3 PH_3 标准(a)和样品(b)、(c)、(d)Fig. 3 Chromatograms of PH_3 standard(a) and Sample 1(b)、2(c)、3(d)

3 结论

本文对利用气相色谱仪(FPD)测定食品中磷化氢含量的方法做了详细的研究:当磷化氢浓度在 $2.5 \sim 25.0 \text{ ng/mL}$ 范围内时,呈现良好线性关系 ($R^2 = 0.9999$).磷化氢含量为 0.01 和 $0.10 \mu\text{g/g}$ 时的加标回收率分别为 $91.1\% \sim 95.2\%$ 和 $96.1\% \sim 97.4\%$.对同一浓度样品 6 次平行测定的 RSD 为 0.9% .与传统的钼酸铵比色法相比,此方法具有快速、简便、检测范围广、检出限可达到 $0.001 \mu\text{g/g}$ 、



由于磷化氢有剧毒,且在空气中浓度达到一定比例时会爆炸,所以,在制备标气时,一定要在通风橱中进行,并注意观察其变化.在用氯化汞溶液吸收磷化氢气体时,由于会产生磷化汞沉淀,使得溶液浑浊而影响滴定终点的判断,因此采用甲基红做指示剂比用酚酞更易于等当点观察.

火焰光度检测器(FPD)对磷有很好的选择性及高响应性,因此此实验采用的是 FPD 检测器,若采用其他检测器则干扰较多且无法达到较低的检测限;磷化氢本身是气体,不易保存,且要直接得到浓度准确的标准物质较难,所以其浓度的标定十分重要,直接影响到样品含量的计算.待检样品的封存十分重要,必须密封好,取样时要十分迅速,采集中间的样品.对于粉末状的样品,由于其对磷化氢有一定的吸附性,所以需要稍作加热,待冷却后进样.

准确度与精密度高等优点.通过对实际样品的测定可知,此方法适宜作为企业对熏蒸食品质量控制.

参考文献:

- [1] 张来林,陆亨久,尚科旗.磷化氢熏蒸杀虫存在的问题及改进措施[J].粮食科技与经济,2005,5:38-39.
- [2] 张太江,王怀忠.磷化氢作业对工人健康影响的调查[J].工业卫生与职业病,2003,29(1):50-51.
- [3] 薛改样,崔法曾,杨叔乐.地下粮库空气中磷化氢浓度检测分析[J].职业与健康,2002,18(12):22.
- [4] 耿金菊,王强,牛晓君.冷阶温度和激活电压对气相

色谱分析痕量磷化氢的影响[J]. 色谱, 2005, 23(6): 686. [5] 鲁莉, 刘雅萍, 徐萍. 车间空气中磷化氢测定方法研究[J]. 职业与健康, 2004, 20(11): 3.

Determination of Phosphine in Flour by Gas Chromatography

LIN Chen¹, LIU Li¹, WANG Yu-qing¹, ZHOU Bin²

(1. Guangdong Provincial Key Laboratory of Emergency Test for Dangerous Chemicals, China National Analytical Center, Guangzhou 510070, China;

2. Proctor and Gamble Technology (Beijing) Ltd, Beijing 100009, China)

Abstract: Content of PH₃ in food supplies is determined by external method of gas chromatography promptly and accurately. In this study, FPD and Porapak-Q packed column were used. Good linearity was achieved ($R^2 = 0.9999$) when content of PH₃ is between 2.5 ~ 25.0 ng/mL. standard addition recovery of PH₃ was 91.1% ~ 95.2 and 96.1% ~ 97.4% when its content was 0.01 μg/g and 0.10 μg/g respectively. Comparing to traditional method, this method is more simple and stable and has been proved as a kind of reliable method to determine the content of PH₃ promptly, RSD of 6 parallel determinations of the same sample could be as low as 0.9%. Determination limit of this method could amount to 0.001 μg/g depending on the quality of samples.

Key words: gas chromatography; hydrogen phosphide

Classifying number: O657.32