

【化学测定方法】

在线超滤-离子色谱法测定工作场所空气中的磷酸

杨志国 魏静 吕牧羊 赵晓杭

(江苏省仪征市疾病预防控制中心 江苏仪征 211400)

[摘要] 目的: 建立一种测定工作场所空气中磷酸含量的在线超滤-离子色谱方法。方法: 采用微孔滤膜采集工作场所空气中磷酸, 用电导检测-离子色谱仪, Metrosep A Supp 4-250 型分离柱, 1.8 mmol/L Na_2CO_3 /1.7 mmol/L NaHCO_3 为淋洗液, 流速为 1.0 ml/min。滤膜加纯水浸泡经微波超声, 进样、在线超滤、测定。结果: 方法的最低检测限为 0.043 mg/L, 最低检测浓度为 $5.73 \times 10^{-3} \text{ mg/m}^3$ (以采集 75 L 空气样品计), 线性范围为 0 mg/L ~ 20 mg/L, 相对标准偏差为 0.57% ~ 0.68%, 相关系数为 0.9999, 回收率为 92.8% ~ 100.7%。结论: 该方法操作简便、灵敏度高、选择性好, 适用于工作场所空气中磷酸含量的测定。

[关键词] 离子色谱法; 在线超滤; 工作场所空气; 磷酸

[中图分类号] O657.7⁺5

[文献标识码] A

[文章编号] 1004-8685(2011)08-1886-02

Determination of phosphoric acid in air of workplace by on-line ultrafiltration-Ion chromatography

YANG Zhi-guo, WEI Jing, LV Mu-yang, ZHAO Xiao-hang

(Yizheng Center for Disease Control and Prevention, Yizheng 211400, China)

[Abstract] **Objective:** To establish a method for determination of phosphoric acid in air of workplace by on-line ultrafiltration-Ion chromatography. **Methods:** Phosphoric acid in workplace air was collected by micropore filter membrane, Conductance-Ion chromatography and Metrosep A Supp 4-250 separation column were employed and 1.8 mmol/L Na_2CO_3 /1.7 mmol/L NaHCO_3 was used as the eluent, the flow rate was 1.0 ml/min. F^- in micropore filter membrane soaked in the purified water was extracted by ultrasonic microwave, then injected, on-line ultrafiltered, determined. **Results:** The detection limit was 0.043 mg/L, when the trapping volume was 75 liters, the lowest detecting concentration was $5.73 \times 10^{-3} \text{ mg/m}^3$, the linear range was 0 mg/L ~ 20 mg/L, relative standard deviation was 0.57% ~ 0.68%, $r = 0.9999$, the recovery rate was 92.8% ~ 100.7%. **Conclusion:** The method is simple, high sensitive, good selectivity and suitable for determination of phosphoric acid in workplace air.

[Key words] Ion chromatography; On-line ultrafiltration; Workplace air; Phosphoric acid

磷酸是最常见的化工原料, 它被广泛用于电镀、染料制造有机合成、分析试剂、食品加工等方面^[1]。对眼睛、鼻、喉、上呼吸道有刺激性, 导致流泪、结膜炎、咽喉痛、咳嗽等, 长期接触磷酸会导致鼻黏膜萎缩, 鼻中隔穿孔。因此测定工作场所空气中磷酸的含量, 对保护劳动者身体健康有极其重要的意义。当前工作场所空气中磷酸测定的标准方法是用钼酸铵分光光度法^[2]。随着离子色谱仪的广泛使用, 它可以同时测定分析多种无机阴离子, 具有简单、灵敏和准确等优点。本文采用抑制型离子色谱仪, 配备在线超滤单元, 对工作场所空气中磷酸含量进行了分析。

1 材料与方法

1.1 原理

工作场所空气中磷酸雾用微孔滤膜采集, 用纯水经超声洗脱, 在线超滤后, 经色谱柱分离, 电导检测器检测, 以保留时

间定性, 峰面积定量。

1.2 仪器和试剂

万通 861 型离子色谱仪(瑞士万通)配有电导检测器、化学抑制器、813 型自动进样器、833 型超滤单元(超滤膜 0.22 μm)、IC Net 2.3 色谱工作站; 超声波清洗器; Molecular 超纯水系统; 微孔滤膜(孔径 0.8 μm); 空气采样器(0 L/min ~ 3 L/min, 0 L/min ~ 10 L/min); 10 ml 具塞比色管。磷酸标准溶液: GBW(E) 080524, 1000 mg/L, 临用前稀释至 100 mg/L (国家标准物质研究中心); 碳酸钠(Na_2CO_3)、碳酸氢钠(NaHCO_3)均为分析纯(国药集团化学试剂有限公司); 淋洗液、再生液均用电阻率大于 18 M Ω 超纯水配制。

1.3 色谱条件

色谱柱: Metrosep A Supp 4-250 型阴离子分析柱(4 × 250 mm), Metrosep A Supp 4/5Guard 保护柱(50 × 4 mm); 淋洗液: 1.8 mmol/L Na_2CO_3 /1.7 mmol/L NaHCO_3 , 并经 0.22 μm 水相过滤膜真空抽滤, 流速: 1.0 ml/min; 抑制器再生液: 100 mmol/L H_2SO_4 ; 进样体积: 20 μL 。

[作者简介] 杨志国(1978-), 男, 本科, 主管技师, 主要从事色谱分析。

1.4 样品的采集、送检和保存^[2]

1.4.1 在采样点,将装有微孔滤膜的采样夹,短时间采样以 5 L/min 流量采集 15 min; 长时间采样以 1 L/min 流量采集 4 h ~ 8 h。记录采样时的温度和大气压强,同时做空白对照试验。

1.4.2 采样后,将滤膜接尘面朝里对折 2 次,置于具塞比色管内运输和保存。样品在室温下至少可保存 3 d。

1.5 分析步骤

1.5.1 样品处理 往装有采过样滤膜的具塞比色管中加入 10.0 ml 去离子水,超声洗脱 10 min 后将比色管放置于自动进样器样品盘上,由 IC Net 2.3 色谱工作站控制进样、在线超滤分析。若洗脱液中磷酸浓度超过测定范围,可用纯水稀释后测定,计算时乘以稀释倍数。

1.5.2 标准曲线的绘制 取 6 只具塞比色管,分别加入 0 ml、0.25 ml、0.50 ml、1.00 ml、1.50 ml、2.00 ml 磷酸标准溶液(100 mg/L),各加去离子水至 10 ml,配成 0.0 mg/L、2.5 mg/L、5.0 mg/L、10.0 mg/L、15.0 mg/L、20.0 mg/L 磷酸标准系列。按照色谱条件,将仪器调节至最佳测定状态,进样 20 μ l,测定各标准系列,每个浓度重复测定 3 次。以测得的峰面积对相应的磷酸浓度(mg/L)绘制标准曲线。

1.5.3 样品测定 按照测定标准系列的色谱条件测定样品和空白对照的洗脱液。测得的样品峰面积值减去空白对照峰面积值后,由标准曲线得磷酸的浓度(mg/L)。

1.5.4 计算公式

$$C = \frac{c \times 10}{V_0}$$

C - 工作场所空气中磷酸的浓度 μ g/m³; 10 - 洗脱液的体积 μ l; c - 测得样品洗脱液中磷酸的浓度 mg/L; V₀ - 标准采样体积 L。

2 结果与讨论

2.1 淋洗液浓度的选择

抑制型离子色谱仪测定阴离子时,一般采用 Na₂CO₃/NaHCO₃ 淋洗液。由于不同的淋洗液浓度及流速对分离效果有很大影响^[3],为了确保磷酸分析不受其他阴离子的干扰以及分析时间适中,通过多次实验最后选择淋洗液浓度为 1.8 mmol/L Na₂CO₃/1.7 mmol/L NaHCO₃,流速为 1.0 ml/min。

2.2 标准曲线及检出限

在上述色谱条件下测定磷酸标准系列,线性关系良好,回归方程 A = 2.486C - 0.9415,相关系数 r = 0.9999。以 3 倍信噪比计算,本方法的最低检测限为 0.043 mg/L,最低检测浓度为 5.73 $\times 10^{-3}$ mg/m³(以采集 75 L 空气样品计)。

2.3 精密度试验

在相同色谱条件下,对高、中、低 3 种不同浓度的磷酸标准溶液连续进样 6 次,测定其峰面积,计算得出峰面积的相对标准偏差(RSD)为 0.57% ~ 0.68%,见表 1。

表 1 测定结果的精密度

磷酸浓度 (mg/L)	峰面积(μ S/cm ² ·sec)						\bar{x} (μ S/cm ² ·sec)	RSD (%)
2.5	5.403	5.382	5.417	5.426	5.373	5.458	5.410	0.57
23.740	0.61	10.0	23.877	23.516	23.742	23.911	23.731	23.663
20.0	48.679	48.112	48.863	48.009	48.521	48.472	48.443	0.68

2.4 准确度试验(洗脱效率试验)

取 4 张微孔滤膜,进行编号并按下表加入磷酸标准,置于具塞比色管中过夜,次日按分析步骤进样测定、计算回收率,见表 2。磷酸的回收率(洗脱效率)在 92.8% ~ 100.7% 之间。

表 2 回收率测定结果

样品编号	加标量(μ g)	加标后测定值(μ g)	回收值(μ g)	回收率(%)
0	0	0.00	-	-
1	25.0	25.17	25.17	100.7
2	50.0	46.39	46.39	92.8
3	100.0	94.82	94.82	94.8

2.5 干扰试验

考虑到实际工作场所空气中可能同时存在 HF、HCl、HNO₃、H₂SO₄ 等物质,通过现场模拟试验,确定在上述色谱分析条件下,以上几种共存物质不干扰磷酸的测定,见图 1。

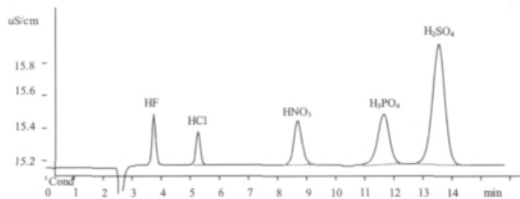


图 1 现场模拟试验色谱图

2.6 在线超滤技术^[4]

本实验采用在线超滤技术,该技术核心是超滤池,首先将被处理的样品引入到超滤池的下半仓,在蠕动泵的作用下,超滤池的上半仓近似真空,从而使样品穿过超滤膜进入到样品环中,由于超滤槽呈螺旋状,过滤沉淀物会被不断冲走,因此不会堵塞分离柱。

3 小结

本文采用在线超滤-离子色谱法测定工作场所空气中磷酸含量,由于配备了 833 型超滤单元,因而微孔滤膜加纯水超声洗脱后无需过滤,直接进样测定,这样不仅提高了洗脱效率,而且缩短了样品分析时间。方法检出限为 0.043 mg/L,相对标准偏差为 0.57% ~ 0.68%,回收率(洗脱效率)为 92.8% ~ 100.7%。该方法操作简便、灵敏度高、选择性好,能满足工作场所空气中磷酸含量日常检测的要求。

[参考文献]

[1] 徐伯洪, 闫慧芳. 工作场所有害物质监测方法[M]. 北京: 中国人民公安大学出版社, 2003: 99 - 100.
[2] GBZ/T 160. 30 - 2004. 中华人民共和国卫生部. 工作场所空气中无机含磷化合物的测定方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2004: 1 - 12.
[3] 丁明玉, 田松柏. 离子色谱原理与应用[M]. 北京: 清华大学出版社, 2001: 157 - 591.
[4] 裴子建. 蓝蓝超滤技术助力离子色谱分析[J]. 食品安全导刊, 2008, 7(5): 56.

(收稿日期: 2011 - 04 - 20)