

【论著】

工作场所空气中三氯氧磷的离子色谱测定法

范华锋, 赵士权, 查河霞

南京市疾病预防控制中心理化科, 江苏 210003

摘要:目的 建立工作场所空气中三氯氧磷的离子色谱测定法。方法 用水作吸收液采集空气中三氯氧磷, 离子色谱法测定吸收液中磷酸根浓度。结果 线性范围为 0.03~1.33 mg/m³ (以采集 7.5 L 空气计算), 回归方程 $y=0.274x-0.0094$, $r=0.9998$, 检出限 0.04 μg/ml, 精密度为 0.2%~3.3%, 样品在室温可保存 7 d。结论 该方法适用于工作场所空气中三氯氧磷的测定。

关键词: 三氯氧磷; 离子色谱法; 工作场所; 空气

中图分类号: O657.7 文献标志码: A 文章编号: 1001-5914(2011)09-0812-03

Determination of Phosphorus Oxychloride in Air of Workplaces by IC Chromatography Method FAN Hua-feng, ZHAO Shi-quan, ZHA He-xia. Physical and Chemical Department, Nanjing Center for Disease Control and Prevention, Nanjing, Jiangsu 210003, China

Corresponding author: ZHAO Shi-quan, E-mail: yes54zsq@163.com

Abstract Objective To establish an IC chromatography method for the determination of phosphorus oxychloride in air of workplaces. **Methods** The air samples were collected by water as the absorbing liquid, and phosphate in absorbing liquid was determined by IC chromatography. **Results** The linear range of this method was 0.03–1.33 mg/m³ (the air volume was 7.5 L). Regression equation was $y=0.274x-0.0094$. The correlation coefficients was 0.9998. The detection limit was 0.04 μg/ml. Relative standard deviations was 0.2%–3.3%. The sample stability was 7 days in room temperature. **Conclusion** This method is applicable to the determination of phosphorus oxychloride in air of workplaces.

Key words: Phosphorus oxychloride; IC chromatography; Workplace; Air

三氯氧磷为无色透明发烟液体, 有辛辣气味, 主要用作半导体掺杂剂和光导纤维原料, 且广泛用于农药、医药、染料、磷酸酯及阻燃剂、塑料增塑剂的生产。人接触三氯氧磷后立即有眼痛、流泪、咽痛、咳嗽、胸闷、气急、胸痛等症状, 严重者可出现气管炎、支气管炎以及肺水肿等^[1]。车间温度高及相对湿度低时, 易发生吸入中毒。我国国家标准规定工作场所空气中三氯氧磷的时间加权平均容许浓度(PC-TWA)为 0.3 mg/m³, 短时间接触容许浓度(PC-STEL)为 0.6 mg/m³。目前国内采用的检测方法为钼酸铵分光光度法^[2], 此法操作繁琐, 且磷钼络合物还原成磷钼蓝的酸度不易控制, 氯化亚锡甘油溶液加入量和温度对显色有影响, 影响了试验的准确性。美国职业安全与卫生管理局(OSHA)内部文件将离子色谱法作为推荐方法, 但方法的有效性未经验证。基于三氯氧磷溶于水生成盐酸和磷酸的原理, 王信宏等^[4-5]利用离子色谱法测定吸收液中的氯离子从而换算成三氯氧磷的含量, 然而在三氯氧磷的生产和使用场所中均会有盐酸的存在^[6], 盐酸溶于水后生成氯离子, 如以氯离子的浓度计算三氯氧磷的浓度, 会使测定结果远远高于三氯氧磷的实际浓度。由于三氯氧磷的生产和使用场所并没有磷酸的存在, 故本研究采用离子色谱法测定三氯氧磷水解生成的磷酸根离子, 进而得出三氯氧磷的含量。

1 材料与方法

1.1 原理 工作场所空气中的三氯氧磷用水作为吸收液, 以多

孔玻板吸收管采集, 三氯氧磷与水反应生成磷酸。磷酸根经色谱柱分离, 电导检测器检测, 保留时间定性, 峰高定量, 由磷酸根浓度换算出三氯氧磷的浓度。

1.2 仪器与试剂 ICS-2000 离子色谱仪 (美国 DIONEX 公司), 空气采样器 (流量 0~1 L/min, 江苏建湖电子仪器二厂), 纯水仪 (MILLIPORE 公司), 10 ml 容量瓶, 0.2 μm 针筒式微孔滤膜过滤器 (天津市腾达过滤器件厂)。25 mmol/L KOH 溶液 (称取 14.0275 g KOH (优级纯, 国药集团化学试剂有限公司), 用超纯水溶解并定容至 100 ml, 此液为 2.5 mol/L 的 KOH 溶液, 临用时用纯水稀释 100 倍 (或用自动淋洗液发生器在线发生)。三氯氧磷 (分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)。磷酸氢二钠 (分析纯, 南京化学试剂有限公司, 105 °C 干燥 2 h)。三氯氧磷标准溶液 (称取 0.1850 g 磷酸氢二钠 (于 105 °C 干燥 2 h), 溶于水, 定量转移入 100 ml 容量瓶中, 稀释至刻度, 贮存在塑料瓶中, 此溶液相当于 2 mg/ml 三氯氧磷标准贮备液, 临用前, 用水稀释成 10.0 μg/ml 三氯氧磷标准溶液。试验用水为 MILLIPORE 纯水仪制备的超纯水 (电导率为 0.055 μS/cm)。亚磷酸钾 (分析纯, 阿拉丁试剂)。

1.3 实验方法

1.3.1 样品采集 在采样点, 用一只装有 5.0 ml 水的多孔玻板吸收管, 以 0.5 L/min 流量采集 15 min 空气样品, 同时做空白对照。

采样后, 封闭吸收管的进口气口, 在清洁的容器中运输和保存。

1.3.2 色谱条件 Ionpac AS19 阴离子分离柱 (4 mm×250 mm)

作者简介 范华锋 (1972-) 男, 副主任技师, 从事卫生理化检验研究。

通讯作者 赵士权, E-mail: yes54zsq@163.com

和 Ionpac AG19 阴离子保护柱(4 mm×50 mm)柱温 30 ℃;ASRS ULTRAII 4 mm 抑制器,自动再生模式;淋洗液为 25 mmol/L KOH 溶液,流量为 1.0 ml/min;检测器为 DS6 电导检测器,温度为 30 ℃,进样体积为 50 μl。

1.3.3 标准系列的配制 取 6 支 10 ml 容量瓶,分别加入 0.0、0.25、0.50、1.00、1.50、2.00 ml 标准溶液(10.0 μg/ml),各加吸收液至 10.0 ml,配成 0.0、0.25、0.50、1.00、1.50、2.00 μg/ml 的标准系列。开启离子色谱仪,参照色谱条件,将仪器调节至最佳测定状态,分别进样 50 μl,测定标准系列各浓度点。每个浓度重复测定 3 次。分别以测得的峰高均值对浓度(μg/ml)绘制标准曲线。

1.3.4 样品处理 用吸收管中的吸收液洗涤吸收管进气管内壁 3 次,经微孔滤膜过滤后,加入具塞刻度试管中,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。

1.3.5 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对照溶液。测得的样品峰高值减去样品空白对照的峰高值后,由标准曲线得三氯氧磷的浓度(μg/ml)。

1.3.6 结果计算 结果计算见公式(1):

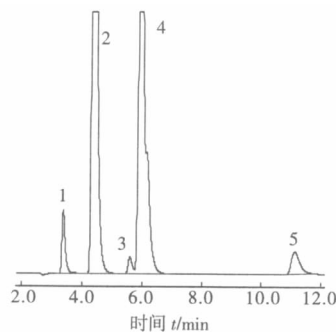
$$X=5C/V_0 \quad (1)$$

式中:X—空气中三氯氧磷的浓度,mg/m³;5—吸收液的体积,μl;C—测得样品溶液中三氯氧磷的浓度,μg/ml;V₀—标准采样体积,L。

时间加权平均接触浓度按照 GBZ 159—2004《工作场所空气中有害物质监测的采样规范》计算。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件的选择 三氯氧磷的生产工艺有三氯化磷氧化、氯化、水解 3 种方式,在三氯氧磷的生产和使用过程中,共存干扰物质主要有三氯化磷、氯气、盐酸、硫酸。空气样品经吸收液采集后,三氯化磷、氯气、盐酸、硫酸与水反应分别生成亚磷酸根、氯离子和硫酸根离子。氯离子和硫酸根离子因与磷酸根离子在阴离子交换树脂上的保留行为差别较大,通常不干扰磷酸根的测定。亚磷酸根与磷酸根的保留行为相似,在色谱柱柱容量较低及以淋洗能力较强的碳酸盐-碳酸氢盐作淋洗液时难于达到基线分离。笔者选用高容量的 Ionpac AS19 阴离子分析柱,对淋洗液种类、浓度、流速、进样量进行优化,确定了最佳的色谱条件:淋洗液为 25 mmol/L KOH 溶液,流量为 1.0 ml/min,进样量为 50 μl,检测器为 DS6 电导检测器,温度为 30 ℃,柱温为 30 ℃。在此条件下,亚磷酸根离子不干扰磷酸根离子的测定。色谱图见图 1。



1—氟离子;2—氯离子;3—亚磷酸根离子;4—硫酸根离子;
5—磷酸根离子

图 1 实际样品中磷酸盐的离子色谱图

2.2 线性范围 测定 0、0.25、0.50、1.00、1.50、2.00 μg/ml 的标准系列。每个浓度平行测定 3 次。以三氯氧磷浓度对测得峰高平均值绘制标准曲线,计算回归方程为 $y=0.274x-0.0094$, $r=0.9998$ 。连续测 12 次接近空白浓度的溶液(三氯氧磷浓度为 0.12 μg/ml),由测定值的 3 倍标准偏差计算检出限为 0.040 μg/ml,将检出限按浓度计算公式计算最低检出浓度为 0.03 mg/m³(以采集 7.5 L 空气样品计),测定范围为 0.03~1.33 mg/m³(以采集 7.5 L 空气样品计)。

2.3 精密度试验 配制 0.25、0.5、1.0、2.0 μg/ml 的三氯氧磷标准溶液,每种浓度平行测定 6 次,计算日内精密度,结果见表 1,日内精密度的 0.4%~1.8%。配制 0.5、1.0、2.0 μg/ml 标准溶液,在相同条件下重复测定 6 d,计算日间精密度,结果见表 2,日间精密度的 2.0%~3.3%。

表 1 空气中三氯氧磷离子色谱测定法的

日内精密度试验 (n=6)		
配制浓度(μg/ml)	测定浓度($\bar{x} \pm s$, μg/ml)	RSD(%)
0.25	0.275±0.005	1.8
0.50	0.493±0.006	1.2
1.00	0.974±0.010	1.0
2.00	2.012±0.008	0.4

表 2 空气中三氯氧磷离子色谱测定法的

日间精密度试验 (n=6)		
配制浓度(μg/ml)	测定浓度($\bar{x} \pm s$, μg/ml)	RSD(%)
0.50	0.519±0.017	3.3
1.00	1.117±0.031	2.8
2.00	2.058±0.042	2.0

2.4 采样方法选择和采样效率试验 三氯氧磷的蒸气压为 5.33 kPa(27.3 ℃),具有较强的挥发性,在潮湿的空气中水解生成盐酸和磷酸而发烟。所以三氯氧磷在干燥空气中主要以蒸气形式存在,在空气湿度较大时以蒸气和气溶胶形式共存。以水作吸收液,多孔玻板吸收管采样能同时采集蒸气态的三氯氧磷本品和气溶胶态的水解产物,从而得出逸散在空气中的三氯氧磷总量,使测定结果不受空气湿度的影响。

在实验室配制高、低两种浓度的实验用气,分别串联 2 支吸收管,以 0.5 L/min 流量采集 15 min。然后按测定方法测定前后 2 支吸收管中的三氯氧磷浓度,并计算采样效率。采样效率为 92%~100%。

2.5 准确度(回收率)试验 在实验室模拟现场,采集 24 份模拟空气样品,将样品溶液混合均匀作为本底,进行加标回收试验,加入标准的浓度分别为 0.50、1.00、1.50 μg/ml,结果见表 3。方法的平均回收率在 95%~96%。

表 3 空气中三氯氧磷离子色谱测定法的

加标回收试验 (n=6)			
本底值(μg/ml)	加标值(μg/ml)	测定值(μg/ml)	回收率(%)
0.258	0.50	0.734	95
0.258	1.00	1.208	95
0.258	1.50	1.702	96

2.6 样品的稳定性试验 配制实验用气,按采样方法采集 36 份样品,将样品混合均匀后室温下保存。然后分别于当天、第 1、3、5、7 天各进行 6 次测定,与当天所测得的结果比较,计算存放不同时间的样品下降率。结果表明采样后样品在室温保存,

【论著】

饮用水中马拉硫磷的快速溶剂萃取-气相色谱测定法

陈京闽

宁夏疾病预防控制中心理化科,宁夏 银川 750004

摘要:目的 建立饮用水中马拉硫磷的快速溶剂萃取-气相色谱测定法。方法 取样量为 25 ml,静态萃取 2 次,萃取时间为 6 min,溶剂为二氯甲烷-石油醚-丙酮(体积比为 3:1:1),无水硫酸钠使用量为 20 g。HP-5 毛细管柱(30 m×0.32 mm, 0.25 μm),分流比为 1:5,进行气相色谱测定。结果 在 1.0~500.0 μg/L 线性范围内,所得回归方程为 $y=0.1146x+0.0153$, $r=0.9996$,呈较好的线性关系。该方法的检出限、定量下限分别为 0.05、1.04 μg/L,平均回收率在 98.3%~100.9%之间, RSD 在 0.36%~4.23%之间。结论 该方法操作简捷,准确度和精密度均较高,可节约试剂,降低环境污染,适用于饮用水中马拉硫磷的测定。

关键词: 色谱法;气相;快速溶剂萃取;饮用水;马拉硫磷

中图分类号:O657.6 文献标志码:A 文章编号:1001-5914(2011)09-0814-02

Determination of Malathion in Drinking Water by Rapid Solvent Extraction-Gas Chromatography CHEN Jing-min. Ningxia Centers for Disease Control and Prevention, Yinchuan, Ningxia 750004, China

Abstract Objective To establish a method for the determination of malathion in drinking water by rapid solvent extraction-gas chromatography. **Methods** The sample volume was 25 ml, static extraction for 2 times, extraction time was 6 min, the solvent was methylene chloride-petroleum ether-acetone (volume ratio of 3:1:1), the mass of anhydrous sodium sulfate was 20 g. HP-5 capillary column(30 m × 0.32 mm, 0.25 μm) was used, split ratio was 1:5, gas chromatography was used for the determination. **Results** A good linear relationship was seen in the concentration of 1.0~500.0 μg/L, the regression equation was $y=0.1146x+0.0153$, r value was 0.9996, the lowest detection limit was 0.05 μg/L, the quantitative referrals was 1.04 μg/L, the rate of recovery ranged from 98.3% to 100.9%. $RSDs$ was 0.36% to 4.23%. **Conclusion** This method is simple, accurate, precise and applicable to the determination of malathion in drinking water.

Key words: Chromatography; gas; Rapid solvent extraction; Drinking water; Malathion

近年来,国内关于饮用水中有机磷农药残留检测方法研究的报道已较多^[1-4],我国 GB 5749—2006《生活饮用水卫生标准》已将有机磷农药列入水质监测范围。GB/T 5750.8—2006《生活饮用水标准检验方法》^[5]中对饮用水中有机磷的萃取主要是开放式萃取(即利用液-液萃取)。目前,使用较多的是固相微萃取技术和超临界流体萃取等技术^[6]。其缺点是(1)在进微萃取柱之前对含有有机磷样品的提取或活化、净化微萃取柱时,使用有机溶剂,还未做到全封闭式,既污染环境,也对检验者的身体

健康造成一定的伤害;(2)萃取率低,造成测定结果偏低,检测限偏高。本研究以马拉硫磷为例,摸索有机磷农药由液体向固体转化的快速溶剂萃取方法,建立了饮用水中马拉硫磷的快速溶剂萃取-气相色谱测定法。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂 安捷伦 6890N 型气相色谱仪(美国安捷伦公司,附 FPD 检测器),HP-5 毛细管柱(30 m×0.32 mm, 0.25 μm, 美国安捷伦公司),戴安 ASE200 型快速溶剂萃取仪(美国戴安公司),K-D 浓缩器(上海越磁电子科技有限公司)。

作者简介 陈京闽(1967-)男,副主任技师,从事理化、毒理、消杀检测研究。

第 7 天的下降率小于 10%。说明样品在室温保存可稳定 7 d。

2.7 干扰试验 三氯氧磷生产或使用现场中主要共存物有三氯化磷、盐酸、硫酸、氯气,采样后分别转化为氯离子、亚磷酸根离子、硫酸根离子。在选定的试验条件下,氯离子、亚磷酸根离子、硫酸根离子与磷酸根离子分离很好,不干扰测定。

3 小结

实验结果表明,工作场所空气中三氯氧磷用水作吸收液采集,离子色谱法测定,具有操作简单、灵敏度高、选择性好、抗干扰能力强、结果准确等特点,易于推广。方法的线性范围、检出限、回收率和精密度等技术指标均符合《职业卫生标准制定指南 第 4 部分:工作场所空气中化学物质测定方法》(GBZ/T 210.4—2008)要求,是测定工作场所空气中三氯氧磷的理想分

析方法。

参考文献:

- [1] 乔赐彬,张树来,刘毅,等.车间空气中三氯氧磷卫生标准的研制[J].劳动医学,1998,15(2):100-101.
- [2] GBZ 2.1—2007 工作场所所有有害因素职业接触限值第 1 部分:化学有害因素[S].
- [3] GB 18536—2001 车间空气中三氯氧磷职业接触限值[S].
- [4] 王信宏,周晓军,张仁忠.离子色谱法测定工作场所空气中三氯氧磷[J].中国卫生检验杂志,2007,17(11):2011-2012.
- [5] 王信宏.测定工作场所空气中三氯氧磷方法的比较[J].江苏预防医学,2008,19(2):67-68.
- [6] 曾少行,孙勤.三氯氧磷及其衍生产品的生产及应用综述[J].氯碱工业,2002,2:28-31.

(收稿日期:2011-03-02 修回日期:2011-08-20)

(本文编辑:杜宇欣)