

中华人民共和国国家职业卫生标准

GBZ/T 300.46—2017
部分代替 GBZ/T 160.30—2004

工作场所空气有毒物质测定 第46部分：三氯化磷和三氯硫磷

Determination of toxic substances in workplace air—
Part 46: Phosphorus trichloride

2017-11-09 发布

2018-05-01 实施

中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会 发布

前 言

本部分为GBZ/T 300的第46部分。

本部分按照GB/T 1.1—2009给出的规则起草。

本部分由GBZ/T 160.30—2004《工作场所空气有毒物质测定 无机含磷化合物》中分出，单独成为本部分，并做了如下主要修改：

- 修改了标准的名称；
- 增加了待测物的基本信息；
- 改进了空气采样和标准系列浓度的表达；
- 补充了样品空白要求和方法性能指标。

本部分中的主要起草单位和主要起草人：

- 三氯化磷的溶液吸收-钼酸铵分光光度法

主要起草单位：广东省职业病防治院。

主要起草人：叶能权、杨晓忠。

- 三氯硫磷的溶液吸收-对氨基二甲基苯胺分光光度法

主要起草单位：湖北省疾病预防控制中心。

主要起草人：吴蓓华、梁禄。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

- GB 11516—89 附录A；
- GBZ/T 160.30—2004。

工作场所空气有毒物质测定

第46部分：三氯化磷和三氯硫磷

1 范围

GBZ/T 300的本部分规定了工作场所空气中三氯化磷的溶液吸收-钼酸铵分光光度法和三氯硫磷的溶液吸收-对氨基二甲基苯胺分光光度法。

本部分适用于工作场所空气中蒸气态和雾态三氯化磷和三氯硫磷浓度的检测。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GBZ 159 工作场所空气中有害物质监测的采样规范

GBZ/T 210.4 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的测定方法

3 三氯化磷和三氯硫磷的基本信息

三氯化磷和三氯硫磷的基本信息见表1。

表1 三氯化磷和三氯硫磷的基本信息

化学物质	化学文摘号 (CAS号)	分子式	相对分子质量
三氯化磷 (Phosphorus trichloride)	7719-12-2	PCl ₃	137.32
三氯硫磷 (Thiophosphoryl chloride)	3982-91-0	PSCl ₃	169.38

4 三氯化磷的溶液吸收-钼酸铵分光光度法

4.1 原理

空气中的蒸气态和气溶胶态三氯化磷用装有水的多孔玻板吸收管采集，生成的磷酸与钼酸铵反应，并被还原生成磷钼蓝，用分光光度计在680 nm 波长下测量吸光度，进行定量。

4.2 仪器

4.2.1 多孔玻板吸收管。

4.2.2 空气采样器，流量范围为0 L/min~1 L/min。

4.2.3 具塞试管，10 mL。

4.2.4 恒温水浴。

4.2.5 分光光度计，具 1 cm 比色皿。

4.3 试剂

4.3.1 实验用水为去离子水，试剂为分析纯。

4.3.2 硫酸肼溶液，15 g/L。

4.3.3 硫酸溶液，5 mol/L。

4.3.4 饱和溴水。

4.3.5 钼酸铵溶液，50 g/L。

4.3.6 标准溶液：用水稀释国家认可的标准溶液成 10.0 μg/mL 磷酸标准溶液。或准确称取 0.1389 g 磷酸二氢钾（ KH_2PO_4 ，经 105℃干燥 2 h），溶于水中，定量转移入 1000 mL 容量瓶中，再稀释至刻度，此溶液为 100.0 μg/mL 标准贮备液。临用前，用水稀释成 10.0 μg/mL 磷酸标准溶液。

4.4 样品的采集、运输和保存

4.4.1 现场采样按照 GBZ 159 执行。

4.4.2 短时间采样：在采样点，用装有 10.0 mL 水的多孔玻板吸收管，以 500 mL/min 流量采集 ≥15 min 空气样品。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。

4.4.3 样品空白：在采样点，打开装有 10.0 mL 水的多孔玻板吸收管的进出气口，并立即封闭，然后同样品一起运输、保存和测定。每批次样品不少于 2 个样品空白。

4.5 分析步骤

4.5.1 样品处理：用吸收管中的样品溶液洗涤进气管内壁 3 次，然后将样品溶液转移入具塞比色管中，用少量水洗涤吸收管，洗涤液并入具塞比色管，用水稀释至 10.0 mL，摇匀。取 5.0 mL 样品溶液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。

4.5.2 标准曲线的制备：取 16 支具塞比色管分成两组，一组为氧化组，另一组为不氧化组。分别加入 0.0 mL~3.0 mL 磷酸标准溶液，加水至 5.0 mL，制成 0.0 μg~30.0 μg 含量范围的磷酸标准系列。向氧化组各标准管中加入 0.5 mL 饱和溴水，摇匀；放置 1 min 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 0.5 mL 硫酸溶液，摇匀；加 0.2 mL 钼酸铵溶液，摇匀；加 1 滴氯化亚锡溶液，摇匀；加水至 10.0 mL，摇匀；放置 10 min 后，用分光光度计在 680 nm 波长下，分别测定两组标准系列各浓度的吸光度。以测得的吸光度对相应的磷酸含量（μg）绘制标准曲线或计算回归方程，其相关系数应 ≥0.999。

4.5.3 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（包括氧化管和不氧化管），测得的吸光度值分别由标准曲线或回归方程得样品溶液中磷酸的含量（μg）。

4.6 计算

4.6.1 按 GBZ 159 的方法和要求将空气采样体积换算成标准采样体积。

4.6.2 按式（1）计算空气中三氯化磷的浓度：

$$C = \frac{2M}{V_0} \times 1.4 \dots\dots\dots (1)$$

式中：

C ——空气中三氯化磷的浓度，单位为毫克每立方米 (mg/m^3)；

M ——测得的样品溶液中磷酸的含量（减去不氧化管和样品空白），单位为微克 (μg)；

V_0 ——标准采样体积，单位为升 (L)；

1.4 ——由磷酸换算为三氯化磷的系数。

4.6.3 空气中的时间加权平均接触浓度 (C_{TWA}) 按 GBZ 159 规定计算。

4.7 说明

4.7.1 本法按照 GBZ/T 210.4 的方法和要求进行研制。本法的定量下限为 $0.5 \mu\text{g}/\text{mL}$ ，定量测定范围为 $0.5 \mu\text{g}/\text{mL} \sim 6 \mu\text{g}/\text{mL}$ ；以采集 7.5 L 空气样品计，最低定量浓度为 $0.7 \text{ mg}/\text{m}^3$ ；平均相对标准偏差为 4.2% ，采样效率为 $93\% \sim 100\%$ 。

4.7.2 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 $0.4 \text{ mol}/\text{L} \sim 0.5 \text{ mol}/\text{L}$ ，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。

4.7.3 本法不是特殊反应。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。

5 三氯硫磷的溶液吸收-对氨基二甲基苯胺分光光度法

5.1 原理

空气中蒸气态三氯硫磷用装有乙酸锌溶液的多孔玻板吸收管采集，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，用分光光度计在 665 nm 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，流量范围为 $0 \text{ L}/\text{min} \sim 1 \text{ L}/\text{min}$ 。

5.2.3 具塞比色管， 10 mL 。

5.2.4 恒温水浴。

5.2.5 分光光度计，具 1 cm 比色皿。

5.3 试剂

5.3.1 实验用水为蒸馏水，试剂为分析纯。

5.3.2 吸收液（乙酸锌溶液）： 0.05 g 乙酸锌溶于水中，加入 1 mL 丙三醇，混匀，加水至 100 mL 。

5.3.3 硫酸溶液， 22% （体积分数）。

5.3.4 对氨基二甲基苯胺溶液： 50 mL 硫酸（ $\rho_{20} = 1.84 \text{ g}/\text{mL}$ ）慢慢加到 30 mL 水中， 12 g 对氨基二甲基苯胺盐酸盐溶于此溶液中。置于冰箱内可保存 1 个月。

5.3.5 硫酸铁铵溶液， $90 \text{ g}/\text{L}$ 。

5.3.6 显色剂：临用前，取 0.25 mL 对氨基二甲基苯胺溶液，加硫酸溶液至 10 mL ，加入 2 mL 硫酸铁铵溶液，混匀。若出现沉淀，则不能使用。

5.3.7 标准溶液：容量瓶中加入丙酮，准确称量后，加入一定量的三氯硫磷，再准确称量，加丙酮至刻度。由两次称量之差计算溶液的浓度，为标准贮备液。临用前，用丙酮稀释成 $40.0 \mu\text{g}/\text{mL}$ 三氯硫磷标准溶液。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

5.4.1 现场采样按照 GBZ 159 执行。

5.4.2 短时间采样：在采样点，用装有 10.0 mL 吸收液的多孔玻板吸收管，以 500 mL/min 流量采集 ≤ 15 min 空气样品。采样后，立即封闭吸收管的进口气口，置清洁的容器内运输和保存。样品在室温下可保存 2 d。

5.4.3 样品空白：在采样点，打开装有 10.0 mL 吸收液的多孔玻板吸收管的进口气口，并立即封闭然后同样品一起运输、保存和测定。每批次样品不少于 2 个样品空白。

5.5 分析步骤

5.5.1 样品处理：用吸收管中的样品溶液洗涤进气管内壁 3 次，然后将样品溶液吹入具塞比色管中，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 10.0 mL，摇匀。分别取出 4.0 mL 样品溶液，放入两支具塞比色管中，为 A、B 管；各加 1 mL 丙酮，供测定。

5.5.2 标准曲线的制备：取 5 支~8 支具塞比色管，分别加入 0.0 mL~1.0 mL 标准溶液，各加丙酮至 1.0 mL，再各加 4.0 mL 吸收液，配成 0.0 μg/mL~8.0 μg/mL 浓度范围的三氯硫磷标准系列。将各标准管置 60℃ 恒温水浴中 50 min；取出冷却后，加入 0.50 mL 显色剂，摇匀；用分光光度计在 665 nm 波长下，分别测定标准系列各浓度的吸光度。以测得的吸光度对相应的三氯硫磷浓度 (μg/mL) 绘制标准曲线或计算回归方程，其相关系数应 ≥ 0.999。

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，但 A 管经加热水解，B 管不经加热水解。测得的吸光度值由标准曲线或回归方程得样品溶液中三氯硫磷的浓度 (μg/mL)。若样品溶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。

5.6 计算

5.6.1 按 GBZ 159 的方法和要求将空气采样体积换算成标准采样体积。

5.6.2 按式 (2) 计算空气中三氯硫磷的浓度：

$$C = \frac{10(C_A - C_B)}{V_0} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

C ——空气中三氯磷硫的浓度，单位为毫克每立方米 (mg/m³)；

10 ——样品溶液的总体积，单位为毫升 (mL)；

C_A 、 C_B ——测得 A、B 管样品溶液中三氯磷硫的浓度 (减去样品空白)，单位为微克每毫升 (μg/mL)；

V_0 ——标准采样体积，单位为升 (L)。

5.7 说明

5.7.1 本法按照 GBZ/T 210.4 的方法和要求进行研制。本法的定量下限为 0.93 μg/mL，定量测定范围为 0.93 μg/mL~8.0 μg/mL；以采集 7.5 L 空气样品计，最低定量浓度为 1.2 mg/m³；相对标准偏差为 3.6%~7.5%，平均采样效率为 98.7%。

5.7.2 本法不是特异反应。若吸收液中硫化氢浓度超过 0.8 μg/mL 时，将干扰测定；这时，应测定 A、B 管，以扣除硫化氢的值。