

SN

中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 3401—2012

进出境植物检疫熏蒸处理后 熏蒸剂残留浓度检测规程

Rules for fumigants residue detection after plant quarantine fumigation

2012-12-12 发布

2013-07-01 实施

中华人民共和国
国家质量监督检验检疫总局 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本标准由国家认证认可监督管理委员会提出并归口。

本标准起草单位：中华人民共和国天津出入境检验检疫局。

本标准主要起草人：黄庆林、张瑞峰、程瑜、魏亚东、楼旭日、刘永胜、康芬芬。

进出境植物检疫熏蒸处理后 熏蒸剂残留浓度检测规程

1 范围

本标准规定了进出境植物检疫熏蒸处理后溴甲烷、硫酰氟和磷化氢空间残留浓度的要求及检测方法。

本标准适用于进出境植物检疫熏蒸处理后溴甲烷、硫酰氟和磷化氢空间残留浓度的检测。

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。

GB 7796 职业性急性溴甲烷中毒诊断标准及处理原则

GB 7797 职业性急性磷化氢中毒诊断标准及处理原则

GBZ 2.1 工业场所有害因素职业接触限值 化学有害因素

GBZ 160 工作场所空气有毒物质测定

GBZ 159 工作场所中有害物质监测的采样规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

熏蒸剂 fumigant

在所要求的温度和压力下能产生对有害生物致死的气体浓度的一种化学药剂。本标准主要指溴甲烷、硫酰氟和磷化氢。

3.2

熏蒸 fumigation

借助于熏蒸剂这样一类化合物,在一定的时间和可以密闭的空间内将有害生物杀灭的技术或方法。

3.3

熏蒸剂空间残留浓度最高限值 maximum allowable concentration of fumigant

在一个工作日内、任何时间熏蒸剂空间残留容许最高浓度均不应超过的浓度。

4 熏蒸剂残留限量要求

进出境植物检疫熏蒸处理后熏蒸剂空间残留浓度要求见表1。

表 1 进出境植物检疫熏蒸处理后空间残留浓度最高限值

序号	中文名称	英文名称	化学文摘号(CAS No.)	熏蒸处理后空间残留浓度最高限 ^a
1	溴甲烷	Methyl bromide	74-83-9	19.4 mg/m ³ (5 ppm)
2	硫酰氟	Sulfuryl fluoride	2699-79-8	20.9 mg/m ³ (5 ppm)
3	磷化氢	Phosphine	7803-51-2	0.3 mg/m ³ (0.3 ppm)

^a 表示在标准大气压下,25℃时将 mg/m³ 换算成 ppm。

5 基本要求

5.1 熏蒸剂浓度残留检测所需要的主要仪器设备有气相色谱仪、便携式红外检测仪、分光光度计、手持式溴甲烷气体检测仪、手持式磷化氢浓度检测仪等,以上仪器设备应按仪器使用说明定期进行校准计量。

5.2 对所有具有熏蒸证书或植物检疫证书中有熏蒸处理的集装箱或船舶进行残留检测,对无熏蒸证书或植物检疫证书中无熏蒸处理的集装箱或船舶进行抽查,发现残留超标的按照熏蒸处理的进行检测。

5.3 熏蒸处理后溴甲烷空间残留浓度检测方法参见附录 A。

5.4 熏蒸处理后硫酰氟空间残留浓度检测方法参见附录 B。

5.5 熏蒸处理后磷化氢空间残留浓度检测方法参见附录 C。

6 熏蒸剂熏蒸空间残留浓度检测

6.1 集装箱熏蒸空间残留浓度检测

6.1.1 进境集装箱空间残留浓度检测

6.1.1.1 准备工作

查阅进境集装箱货物植物检疫证书或熏蒸证书,了解熏蒸剂种类、货物情况等。

6.1.1.2 需检测集装箱数量

确定待测残留集装箱数量,同批进境集装箱数量在 3 个(含 3 个)以下全部检测;超过 3 个的,每增加 5 个进境集装箱增加待测集装箱 1 个。

6.1.1.3 采样点选择

打开集装箱门前,在集装箱下部选取 1 个点作为取样点进行取样检测。

6.1.1.4 残留浓度检测及记录

采用手持式气体浓度检测仪或红外气体残留浓度检测仪等进行检测时,可在集装箱门下部 1 个点处插入测毒管至集装箱中间部位进行直接检测。采用气相色谱法或其他需要室内检测的方法时,可用气袋和采样泵在集装箱门下部 1 个点处取样后检测。

及时记录进境集装箱检测点的熏蒸剂空间残留浓度检测值,作为结果评定依据。

6.1.1.5 结果评定

根据检测结果对集装箱熏蒸空间残留浓度进行合格评定。检测合格的,再实施检验检疫;检测不合格的,需对同批集装箱全部进行检测,对检测不合格的,应在指定区域开箱实施 12 h~24 h 自然通风或者 4 h 机械通风散毒后,密闭集装箱 30 min 后再检测,直至合格为止。检测合格后的,再实施检验检疫。

6.1.2 出境集装箱空间残留浓度检测

6.1.2.1 准备工作

确定熏蒸剂种类、货物情况。

6.1.2.2 采样点选择

对经过熏蒸处理的出境集装箱,需经开箱自然通风 12 h~24 h 或机械通风 4 h 后,密闭集装箱 30 min 后再检测,在集装箱门下部 1 个点作为取样点进行检测。

6.1.2.3 残留浓度检测及记录

残留浓度检测及记录见 6.1.1.4。

6.1.2.4 结果评定

检测合格的,出具熏蒸消毒证书;检测不合格的,应经过上述自然或机械通风后再进行检测,直至合格为止。

6.1.3 转口的需要在口岸进行熏蒸处理的集装箱残留浓度检测

转口的需要在口岸进行熏蒸处理的集装箱空间残留浓度检测同 6.1.2。

6.2 船舶熏蒸空间残留浓度检测

6.2.1 准备工作

确定熏蒸剂种类、货物情况等。

6.2.2 基本要求

凡经过熏蒸处理的船舶,每个船舱均需进行熏蒸剂空间残留浓度检测。

6.2.3 采样点选择

凡经过熏蒸处理的进境船舶,每个船舱在舱盖打开前通过人孔(或通风孔)放入 2 根测毒管进行取样检测。

凡在口岸进行熏蒸处理的船舶,应先进行通风散毒,再密闭船舱 30 min,每个船舱在舱盖打开前通过人孔(或通风孔)放入 2 根测毒管进行取样检测。

6.2.4 残留浓度检测及记录方法

残留浓度检测及记录方法同 6.1.1.4。

6.2.5 结果评定

根据检测结果对船舶熏蒸空间残留浓度进行合格评定。检测合格的,再实施检验检疫;检测不合格的,应打开舱盖、通风孔和人孔进行通风散毒,密闭舱盖 30 min 后再检测空间残留浓度,直至合格为止。

附 录 A
(资料性附录)
溴甲烷空间残留浓度检测方法

A.1 直接进样——气相色谱法

A.1.1 原理

空气中的溴甲烷用注射器采集,直接进样,经色谱柱分离,氢焰离子化检测器检测,以保留时间定性,峰高或峰面积定量。

A.1.2 仪器

A.1.2.1 注射器,100 mL,1 mL。

A.1.2.2 微量注射器,10 μ L,50 μ L。

A.1.2.3 气相色谱仪,氢焰离子化检测器。

仪器操作参考条件如下:

a) 色谱柱:2 m \times 4 mm,聚乙二醇 6000:6201 红色担体=5:100;

b) 注温:90 $^{\circ}$ C;

c) 汽化室温度:120 $^{\circ}$ C;

d) 检测室温度:150 $^{\circ}$ C;

e) 载气(氮气)流量:40 mL/min。

A.1.3 试剂

A.1.3.1 邻苯二甲酸二壬酯和聚乙二醇 6000,色谱固定液。

A.1.3.2 102 担体和 6201 红色担体,60~80 目。

A.1.3.3 标准气:用微量注射器准确取一定量的溴甲烷(色谱纯:在 20 $^{\circ}$ C 时,1 mL 溴甲烷的质量为 3.94 mg),加入 100 mL 注射器中。用清洁空气稀释至 100 mL,配成一定浓度的标准气。或用国家认可的标准气配制。

A.1.4 样品的采集、运输和保存

A.1.4.1 样品采集

现场采集按照 GBZ 159 执行。在采集点,用样品空气抽洗 100 mL 注射器 3 次后,抽 100 mL 空气样品。

A.1.4.2 样品空白

样品采集前,将充满清洁空气或氮气的注射器带至现场,并随样品同时运输和保存,作为样品空白。采样后,立即封闭注射器进气口,垂直放置于清洁容器内运输和保存。样品应尽快测定。

A.1.5 分析步骤

A.1.5.1 样品处理

将采过样的注射器放在测定标准系列的实验室内,垂直放置,供测定。若浓度超过测定范围,可用

清洁空气稀释后测定,计算时乘以稀释倍数。

A. 1.5.2 标准曲线的绘制

用清洁空气稀释溴甲烷标准气成 0.0、0.000 5、0.001、0.005、0.010 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 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,分别进样 1.0 mL,进行测定。每个浓度重复测定 3 次。以测得的峰高或峰面积均值对溴甲烷含量(μg)绘制标准曲线。

A. 1.5.3 样品测定

用测定标准系列的操作条件测定样品气和样品空白对照气,测得峰高或峰面积值后,由标准曲线得溴甲烷的含量(μg)。

A. 1.6 计算

按式(A.1)计算空气中溴甲烷的浓度:

$$c = \frac{m}{V} \times 1\,000 \quad \dots\dots\dots(\text{A.1})$$

式中:

c ——空气中溴甲烷的浓度,单位为毫克每立方米(mg/m^3);

m ——测得样品中溴甲烷的含量(减去样品空白),单位为微克(μg);

V ——样品进样体积,单位为毫升(mL)。

A. 1.7 说明

A. 1.7.1 本法的检出限、最低检出浓度(以进样 1 mL 空气样品计)、规定范围和相对标准偏差列于表 A.1。

表 A.1 方法性能指标

化合物	检出限 $\mu\text{g}/\text{mL}$	最低检出浓度 mg/m^3	测定范围 mg/m^3	相对标准偏差 %
溴甲烷	5×10^{-4}	0.5	0.5~10	<10

A. 1.7.2 因溴甲烷易挥发,在配制标准气时,宜采用下法配制:先将 2 mL 安瓿准确称量,加入约 0.1 mL 溴甲烷,熔封后,再准确称量。由 2 次称量之差计算溴甲烷的量。将它放入体积为 1 000 mL 盐水瓶中,密封后,振摇以打破安瓿。计算瓶中溴甲烷的浓度,为标准气。

A. 1.7.3 本法可以应用相应的毛细管色谱柱测定。

A.2 手持式溴甲烷气体检测仪检测(仪器直读法)

A.2.1 原理

高能量的紫外辐射将空气中溴甲烷电离,但仍保持空气中的基本成分 N_2 、 O_2 、 CO_2 、 H_2O 、 CO 及 CH_4 等不被电离。溴甲烷电离后产生的正、负离子,在电场的作用下,形成微弱电流,该电流大小与溴甲烷在空气中的含量成正比。通过测量该电流大小,确定溴甲烷的浓度。

A.2.2 仪器

A.2.2.1 手持式溴甲烷气体检测仪,测量范围 0 mg/m^3 ~2 500 mg/m^3 ,测量灵敏度 4 mg/m^3 。响应

时间 60 s, 10.6 eV 或 11.7 eV 无极紫外放电灯。

A. 2. 2. 2 充电电池和充电器。

A. 2. 2. 3 碱性电池适配器。

A. 2. 2. 4 水阱过滤器。

A. 2. 2. 5 远程气体采样管。

A. 2. 3 校准试剂

校正标准气体: 异丁烯, 229.5 mg/m³ (标准大气压, 25 °C 时气体浓度)。

A. 2. 4 分析步骤

开机, 启动内置泵, 预热, 将感应头对准被测点, 采集气体, 测定结果直接显示。

A. 2. 5 说明

由于手持式溴甲烷气体检测仪的检测器是非特异性的, 因此在长期使用后需要校正。溴甲烷校正系数 1.7 或 1.3 (分别对应 10.6 eV 或 11.7 eV 无极紫外放电灯)。

附录 B
(资料性附录)

硫酰氟空间残留浓度检测方法

B.1 直接进样——气相色谱法

B.1.1 原理

空气中的硫酰氟用注射器采集,直接进样,经三氟氯乙烯蜡柱分离,电子捕获检测器检测,以保留时间定性,峰高或峰面积定量。

B.1.2 仪器

B.1.2.1 注射器,100 mL,50 mL,1 mL。

B.1.2.2 气相色谱仪

仪器操作参考条件如下:

- a) 色谱柱:3 m×4 mm,聚三氟氯乙烯蜡:401 有机担体=2:100;
- b) 检测器:电子捕获检测器;
- c) 柱温:60 ℃;
- d) 汽化室温度:180 ℃;
- e) 检测室温度:180 ℃;
- f) 载气(高纯氮)流量:50 mL/min。

B.1.3 试剂

B.1.3.1 癸二酸异二辛酯和聚三氟氯乙烯蜡,色谱固定液。

B.1.3.2 Porapak Q 和 401 有机担体,色谱担体,60~80 目。

B.1.3.3 6402 硅胶,80~100 目。

B.1.3.4 硫酰氟标准气:取一定量的硫酰氟纯气(在 20 ℃时,1 mL 硫酰氟为 4.252 mg),注入 100 mL 注射器中,用清洁空气稀释至 100 mL,配成 0.1 μg/mL 标准气。或用国家认可的标准气配制。

B.1.4 样品的采集、运输和保存

现场采样按照 GBZ 159 执行。

在采样点,用空气样品抽洗 100 mL 注射器 3 次,然后抽 100 mL 空气样品,用橡胶帽封闭注射器口,垂直放置,置清洁的容器内运输和保存。样品应当天尽快测定。

B.1.5 分析步骤

B.1.5.1 对照试验

将注射器带至采样点,除采集清洁空气外,其余操作同样品,作为样品的空白对照。

B.1.5.2 样品处理

将采过样的注射器放在测定标准系列的同样环境中,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。

B.1.5.3 标准曲线的绘制

用清洁空气稀释硫酰氟标准气成 0.0、0.01、0.03、0.05 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 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,硫酰氟进样 0.4 mL,分别测定各标准管,每个浓度重复测定 3 次。以测得的峰高或峰面积均值对相应的硫酰氟含量(μg)绘制标准曲线。

B.1.5.4 样品测定

用测定标准管的操作条件测定样品气和空白对照气,测得的样品峰高或峰面积值减去空白对照的峰高或峰面积值后,由标准曲线得硫酰氟含量(μg)。

B.1.6 计算

按式(B.1)计算空气中硫酰氟的浓度。

$$c = \frac{m}{V} \times 1000 \quad \dots\dots\dots(\text{B.1})$$

式中:

c ——空气中硫酰氟的浓度,单位为毫克每立方米(mg/m^3);

m ——测得样品中硫酰氟的含量(减去样品空白),单位为微克(μg);

V ——样品进样体积,单位为毫升(mL)。

B.1.7 说明

本法的最低检出浓度:硫酰氟为 0.04 mg/m^3 (以进样 0.4 mL 计)。测定范围:硫酰氟为 0.04 $\text{mg}/\text{m}^3 \sim 50 \text{ mg}/\text{m}^3$,相对标准偏差为 1.1%。

B.2 快速残留检测——便携式红外分析检测法

B.2.1 原理

红外检测仪基于气体对不同波长的红外线辐射能具有选择性吸收的特性进行检测。当混合气体通过红外线时,气体中的被测组分吸收特定波长的红外线辐射能,使光的强度发生变化,根据出射光的强度与浓度成正比关系,确定被测组分的浓度。

B.2.2 仪器

B.2.2.1 硫酰氟残留红外分析仪主机,测量精度为 4.17 mg/m^3 (在 25 $^{\circ}\text{C}$ 标准大气压下),灵敏度 4.17 mg/m^3 ,量程 1 $\text{mg}/\text{m}^3 \sim 417 \text{ mg}/\text{m}^3$ 。

B.2.2.2 水分过滤器。

B.2.2.3 可充电锂电池。

B.2.2.4 锂电池充电器。

B.2.2.5 采样软管。

B.2.3 分析步骤

B.2.3.1 开机

按下电源开关后,仪器进行预热。然后向纯净空气袋中充装清洁的新鲜的空气,空气的温湿度需与检测气体区域的温湿度一致。充装的空气不能含有硫酰氟气体。

B.2.3.2 测量

按测量键对环境气体中硫酰氟残留气体进行检测。

B.2.3.3 调零

当仪器正在重置红外传感器时,将其零点数值校准至0。校准时仪器使用气袋中的新鲜空气,气袋被抽空后,把仪器放置在新鲜的清洁空气环境中,重新充装气袋。

附 录 C

(资料性附录)

磷化氢空间残留浓度检测方法

C.1 直接进样——气相色谱法

C.1.1 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。

C.1.2 仪器

C.1.2.1 铝塑采气袋,体积 1.5 L。

C.1.2.2 双联橡皮球。

C.1.2.3 磷化氢气体发生瓶,1 000 mL 锥形瓶,配一带玻璃三通的橡皮塞。

C.1.2.4 注射器,1、2、5、50、100 mL。

C.1.2.5 气相色谱仪,火焰光度检测器(磷滤光片,波长 526 nm)。

仪器操作条件如下:

a) 色谱柱:1 m×4 mm 玻璃柱,GDX-101;

b) 柱温:100 ℃;

c) 汽化室温度:150 ℃;

d) 检测室温度:150 ℃;

e) 载气(氮气)流量:40 mL/min。

C.1.3 试剂

实验用水为去离子水。

C.1.3.1 磷化铝片。

C.1.3.2 GDX-101,40~60 目。

C.1.3.3 乙酸溶液,20%(体积分数)。

C.1.3.4 标准气:取 2 片磷化铝,放入磷化氢发生瓶内,加入约 50 mL 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。所有操作应在通风柜内进行。

C.1.3.5 吸收液:高锰酸钾溶液(0.1 mol/L)与硫酸溶液(1 mol/L)等体积混合。

C.1.3.6 硫酸溶液,5 mol/L:28.8 mL 硫酸慢慢注入水中,定容至 100 mL。

C.1.3.7 饱和亚硫酸钠溶液,临用前配制。

C.1.3.8 氯化亚锡溶液:溶解 2.5 g 氯化亚锡于 100 mL 丙三醇中,室温下可使用 1 个月。

C.1.3.9 钼酸铵溶液,50 g/L。

C.1.3.10 磷化氢标准溶液:准确称取 0.400 2 g 干燥过的磷酸二氢钾(KH_2PO_4),溶于水中,定量转移入 100 mL 容量瓶中,再稀释至刻度,此溶液为 1.0 mg/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。

C.1.3.11 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、1.00 mL 磷

化氢标准溶液,加入吸收液至 2.0 mL,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 5 mL,混匀。加入 0.3 mL 硫酸溶液,0.2 mL 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 10 min。取出至室温。于 680 nm 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。

C. 1. 3. 12 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 100 mL 缓慢注入 2.0 mL 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(C. 1)计算标准气中磷化氢的浓度:

$$c = \frac{m}{V} \times f \quad \dots\dots\dots(\text{C. 1})$$

式中:

c ——空气中磷化氢的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

m ——测得吸收液中磷化氢的含量,单位为微克(μg);

V ——测定时所取标准气的体积,单位为毫升(mL);

f ——稀释倍数。

C. 1. 4 样品的采集、运输和保存

现场采样按照 GBZ 159 执行。

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 7 d。

C. 1. 5 分析步骤

C. 1. 5. 1 对照试验

将铝塑采气袋带至采样点,除采集清洁空气外,其余操作同样品,作为样品的空白对照。

C. 1. 5. 2 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。

C. 1. 5. 3 标准曲线的绘制

在 4 只 100 mL 注射器中,用清洁空气逐级稀释标准气成 0.010、0.050、0.20、1.0 ng/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 1.0 mL,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。

C. 1. 5. 4 样品测定

用测定标准系列的操作条件测定样品和空白对照。测得的样品峰高或峰面积值减去空白对照峰高或峰面积值后,由标准曲线得磷化氢的含量(μg)。

C. 1. 6 计算

按式(C. 2)计算空气中磷化氢的浓度:

$$c = \frac{m}{V} \quad \dots\dots\dots(\text{C. 2})$$

式中:

c ——空气中磷化氢的浓度,单位为毫克每立方米(mg/m^3);

m ——测得样品气中磷化氢的含量,单位为纳克(ng);

V ——进样体积,单位为毫升(mL)。

C.1.7 说明

C.1.7.1 本法的最低检出浓度为 0.001 mg/m^3 (以进样 1 mL 空气样品计)。测定范围为 $0.001 \text{ mg/m}^3 \sim 1 \text{ mg/m}^3$ 。相对标准偏差为 $4.0\% \sim 9.1\%$ 。

C.1.7.2 如用 100 mL 注射器稀释标准气,应尽快测定,因磷化氢扩散很快,超过 2 h ,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 15 d 浓度不变。

C.2 钼酸铵分光光度法

C.2.1 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 680 nm 波长下测量吸光度,进行定量。

C.2.2 仪器

C.2.2.1 多孔玻板吸收管。

C.2.2.2 空气采样器,流量 $0 \text{ L/min} \sim 3 \text{ L/min}$ 。

C.2.2.3 具塞比色管, 10 mL 。

C.2.2.4 恒温水浴。

C.2.2.5 分光光度计。

C.2.3 试剂

实验用水为去离子水。

C.2.3.1 硫酸, $\rho_{20} = 1.84 \text{ g/mL}$ 。

C.2.3.2 吸收液:高锰酸钾溶液 (0.1 mol/L) 与硫酸溶液 (1 mol/L) 等体积混合。

C.2.3.3 硫酸溶液, 5 mol/L : 28.8 mL 硫酸慢慢注入水中,定容至 100 mL 。

C.2.3.4 饱和亚硫酸钠溶液,临用前配制。

C.2.3.5 氯化亚锡溶液:溶解 2.5 g 氯化亚锡于 100 mL 丙三醇中,室温下可使用 1 个月。

C.2.3.6 钼酸铵溶液, 50 g/L 。

C.2.3.7 标准溶液:准确称取 0.4002 g 干燥过的磷酸二氢钾 (KH_2PO_4),溶于水中,定量转移入 100 mL 容量瓶中,再稀释至刻度,此溶液为 1.0 mg/mL 标准贮备液。临用前,用水稀释成 5.0 g/mL 磷化氢标准溶液。或用国家认可的标准溶液配制。

C.2.4 样品的采集、运输和保存

现场采样按照 GBZ 159 执行。

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

采样后,封闭吸收管进出气口,置清洁的容器内运输和保存。样品尽量在当天测定。

C.2.5 分析步骤

C.2.5.1 对照试验

将装有 10.0 mL 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,作为样品的空白对照。

C.2.5.2 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2.0 mL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。

C.2.5.3 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、0.70 mL磷化氢标准溶液,加入吸收液至2.0 mL,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5 mL,混匀;加入0.3 mL硫酸溶液,0.2 mL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10 min。取出冷却至室温。于680 nm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。

C.2.5.4 样品测定

用测定标准系列的操作条件测定样品溶液和空白对照溶液。测得的样品吸光度值减去空白对照吸光度值后,由标准曲线得磷化氢的含量(μg)。

C.2.6 计算

C.2.6.1 按式(C.3)将采样体积换算成标准采样体积:

$$V_0 = V \times \frac{293}{273 + T} \times \frac{p}{101.3} \quad \dots\dots\dots (C.3)$$

式中:

V_0 ——标准采样体积,单位为升(L);

V ——采样体积,单位为升(L);

T ——采样点的气温,单位为摄氏度($^{\circ}\text{C}$);

p ——采样点的大气压,单位为千帕(kPa)。

C.2.6.2 按式(C.4)计算空气中磷化氢的浓度:

$$c = \frac{5m}{V_0} \quad \dots\dots\dots (C.4)$$

式中:

c ——空气中磷化氢的浓度,单位为毫克每立方米(mg/m^3);

m ——测得样品溶液中磷化氢的含量,单位为微克(μg);

V_0 ——标准采样体积,单位为升(L)。

C.2.7 说明

C.2.7.1 本法的检出限为0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$;最低检出浓度为0.07 mg/m^3 (以采集15 L空气样品计)。测定范围为0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ~1.75 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。相对标准偏差为2.8%~8.5%。

C.2.7.2 本法的采样效率为92%~100%。

C.2.7.3 磷钼络合物还原成磷钼蓝应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 mol/L~0.95 mol/L;加入的量应一致。显色达到稳定后,应尽快测定。

C.2.7.4 本法不是特殊反应。砷化氢可干扰磷化氢的测定。

C.3 最高容许浓度检测——手持式仪器现场检测法

C.3.1 原理

高能量的紫外辐射将空气中磷化氢电离,但仍保持空气中的基本成分 N_2 、 O_2 、 CO_2 、 H_2O 、 CO 及 CH_4 等不被电离。磷化氢电离后产生的正、负离子,在电场的作用下,形成微弱电流,该电流大小与磷化氢在空气中的含量成正比。通过测量该电流大小,确定磷化氢的浓度。

C.3.2 仪器

C.3.2.1 手持式磷化氢气体检测仪,测量范围 $0\text{ mg/m}^3\sim 7\text{ mg/m}^3$,测量精度 0.14 mg/m^3 , 10.6 eV 或 11.7 eV 无极紫外放电灯。

C.3.2.2 充电电池和充电器。

C.3.2.3 碱性电池适配器。

C.3.2.4 水阱过滤器。

C.3.2.5 远程气体采样管。

C.3.3 校准试剂

校正标准气体:异丁烯, 229.5 mg/m^3 (在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 标准大气压下)。

C.3.4 分析步骤

开机,启动内置泵,预热,将感应头对准被测点,采集气体,测定结果直接显示。

C.3.5 说明

由于手持式磷化氢气体检测仪的检测器是非特异性的,因此在长期使用后需要校正。磷化氢校正系数 3.9 或 1.1(分别对应 10.6 eV 或 11.7 eV 无极紫外放电灯)。
