

两种采样材料对工作场所空气中氟化物的采样效率

黄燕玲¹, 林琼², 陈松根¹, 胡勤²

摘要: [目的] 比较不同采样材料对工作场所空气中氟化物的采样效率。[方法] 用磷酸氢二钾的浸渍玻璃纤维滤膜和氢氧化钠的浸渍玻璃纤维滤膜作为采样材料, 在同一作业岗位对空气中氟化物进行短时间采样, 检测短间接接触容许浓度, 滤膜以淋洗液碳酸钠-碳酸氢钠洗脱, 均用离子色谱法测定。[结果] 经 *t* 检验分析表明, 以蒸气态、气溶胶形式存在的氟化物用磷酸氢二钾浸渍的玻璃纤维滤膜采样, 其采样效率优于氢氧化钠浸渍滤膜采样方法, 在 0.10~1.60 $\mu\text{g/mL}$ 范围内线性关系良好, 相关系数为 0.999 2, 检出限为 0.02 $\mu\text{g/mL}$, 采用高、中、低 3 个浓度加标回收, 加标回收率为 99.1%~104.7%。[结论] 对两种采样材料的采样效率比较结果表明, 以利用磷酸氢二钾浸渍玻璃纤维滤膜对工作场所空气中氟化物采样并用离子色谱法检测的效率更高, 操作简单, 重复性好, 洗脱率、回收率、灵敏度均能满足工作场所空气中氟化物的检测要求。故该采样材料可推荐为工作场所空气中以气溶胶且是蒸气态为主的氟化物测定的采样材料。

关键词: 氟化物; 采样材料; 采样效率

Comparison of Sampling Efficiency between Monopotassium Phosphate and Sodium Hydroxide Soaked Filter Paper for the Determination of Fluorides in the Air of Workplace HUANG Yan-ling¹, LIN Qiong², CHEN Song-gen¹, HU Qin² (1.Foshan Institute of Occupational Disease Prevention and Control, Foshan, Guangdong 528000, China; 2.Foshan University, Foshan, Guangdong 528000, China) • The authors declare they have no actual or potential competing financial interests.

Abstract: [Objective] To compare the efficiency of different sampling materials for fluorides in the air of workplace. [Methods] Glass fiber membrane filters soaked in K_2HPO_4 and NaOH respectively were used for short time air sampling of fluorides at the same workplace with the requirement of permissible concentration-short term exposure limit (PC-STEL). After eluted with $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3$ solution, the samples were analyzed by ion chromatography. [Results] The results of *t*-test analysis showed better sampling efficiency in K_2HPO_4 soaked membrane filter for fluorides in vapor phase and in aerosols. The linearity was excellent within the range of 0.10-1.60 $\mu\text{g/mL}$, with a correlation coefficient of 0.999 2, and the detection limit was 0.02 $\mu\text{g/mL}$. The mean spike recovery was 99.1%-104.7%. [Conclusion] The study findings recommend K_2HPO_4 impregnated glass fiber membrane filter coupled with ion chromatography for air fluorides sampling at workplace, which meet the requirement of vaporous fluorides determination with simple operation, good repeatability, good elution rate, and excellence in recovery and sensitivity.

Key Words: fluoride; sampling materials; sampling effects

铝型材企业阳极氧化车间的酸蚀槽、抛光槽、封孔槽等岗位, 在生产过程中使用大量氟化氢铵(工业级)、氟化铵、氢氟酸等化学原料, 生产过程产生的无机氟化物以蒸气态(如氟化氢)和气溶胶(如氟铝酸钠)等形式存在于工作场所空气中, 人体在该环境中, 接触氟化氢会引起上呼吸道、骨骼和牙齿等受损, 严重者可导致氟骨症。其对作业工人的危害和对环境的污染, 已成为职业卫生和环境保护的重要内容。目前测定工作场所空气中氟化氢的国家标准方法有离子选择电极法和离子色谱法, 离子色谱技术是近年发展起来的一种微量离子分析技

术, 该方法灵敏度好、检出限高、准确性优、操作简易, 在多种离子共存且各离子含量差异悬殊的混合样品中亦可同时测量, 是较先进、安全、理想的分析方法^[1-2]。本研究拟通过对离子色谱法测定氟化物的采样方法进行改良^[3-5], 比较不同采样材料对工作场所空气中氟化物的采样效果。

1 材料与方法

1.1 采样

浸渍滤膜采样法: 用 0.33 mol/L 磷酸氢二钾(K_2HPO_4)浸渍液滤膜和 0.20 mol/L 氢氧化钠(NaOH)浸渍液滤膜作为采样材料。在采样点, 将装好 2 张浸渍滤纸的采样夹, 以 5 L/min 流速采集 15 min 空气样品。

1.2 分析

1.2.1 仪器与试剂 实验用仪器采用美国 Dionex 公司 DX-500 型离子色谱仪、AG14 保护柱、AS14 分离柱、ED40 型电导检测

[基金项目] 广东省医学科研基金资助项目(编号: A2009669)

[作者简介] 黄燕玲(1965—), 女, 学士, 副主任技师; 研究方向: 职业卫生检测与评价; E-mail: 3278660@163.com

[作者单位] 1. 广东省佛山市职业病防治所, 广东 佛山 528000; 2. 广东省佛山科学技术学院, 广东 佛山 528000

器、Easy2000 色谱工作站。试剂碳酸钠 (Na_2CO_3) 和碳酸氢钠 (NaHCO_3) 为优级纯, 氟化钠 (NaF) 为分析纯。

1.2.2 色谱条件 淋洗液浓度: 1.0 mmol/L NaHCO_3 , 3.5 mmol/L Na_2CO_3 ^[6-8], 流速: 1.2 mL/min, 进样量为 50.0 μL , 以峰面积定量。

1.2.3 标准溶液 称取 0.2210 g NaF (光谱纯, 于 110℃ 干燥 2 h), 溶解于纯水中, 并稀释定容至 100 mL 容量瓶中, 贮存于聚乙烯瓶中。此溶液为 1 g/L 标准贮备液。临用前, 用纯水稀释成 10.0 $\mu\text{g/mL}$ 氟标准溶液 (或用国家认可的标准溶液配制)。

1.2.4 样品预处理 将采样后的玻璃纤维滤膜剪碎放入 150 mL 锥形瓶中, 加 50 mL 淋洗液浸没, 用玻棒将滤膜搅碎, 用磁力搅拌器搅拌 5 min、超声波清洗器提取处理 10 min。用定性滤纸将溶液过滤至 100 mL 容量瓶中, 用淋洗液洗涤残渣 5~6 次, 洗涤液并入容量瓶中, 用淋洗液稀释到标线、摇匀, 备用。

1.2.5 标准曲线的绘制 取 6 支具塞刻度试管, 分别加入 0.00、0.05、0.20、0.40、0.60、0.80 mL 氟标准溶液, 各加至 5.0 mL, 配制成 0.00、0.10、0.40、0.80、1.20、1.60 $\mu\text{g/mL}$ 氟标准系列。参照仪器操作条件, 将离子色谱仪调节至最佳测定条件, 进样 50 μL , 分别测定标准系列, 每个浓度重复测定 3 次, 以峰高或峰面积均值对相应的氟浓度 ($\mu\text{g/mL}$) 绘制标准曲线。

1.2.6 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。测得的样品峰高或峰面积值减去样品空白对照的峰高或峰面积值后, 由标准曲线得氟的浓度 ($\mu\text{g/mL}$)。

2 结果

2.1 采样材料的选择性实验

2.1.1 2 种采样材料对氟化物的采样效率 在铝型材企业阳极氧化车间的酸蚀槽、抛光槽、封孔槽及废水回收槽等岗位布点采样, 比较 2 种浸渍滤膜的采样效率, 见表 1。

表 1 2 种采样材料对氟化物的采样效率
(短时间接触容许浓度, $\mu\text{g/mL}$)

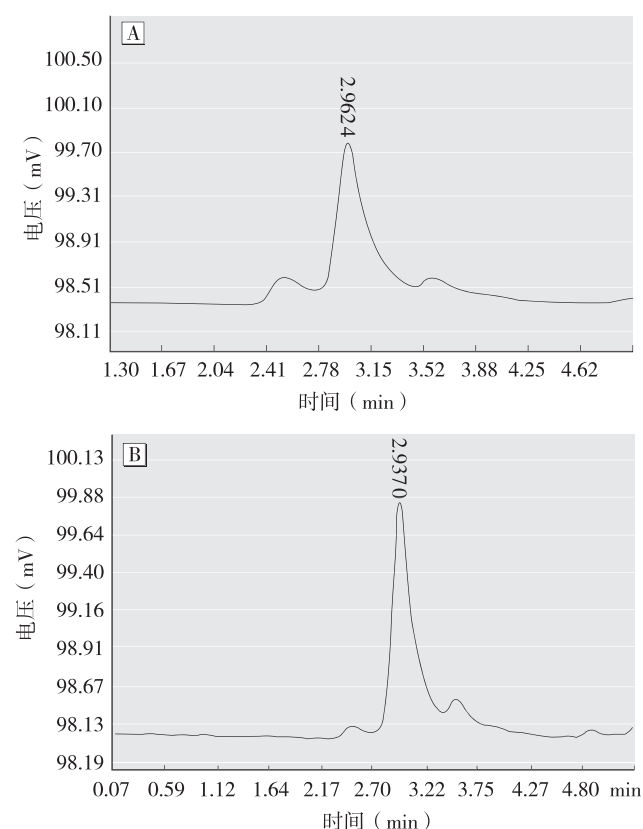
工作岗位	样品数 (<i>n</i>)	K ₂ HPO ₄ 浸渍滤膜		NaOH 浸渍滤膜	
		浓度范围	均值	浓度范围	均值
酸蚀槽	16	< 0.020~0.368	0.177	< 0.020~0.335	0.142
抛光槽	16	< 0.020~0.535	0.250	< 0.020~0.450	0.187
封孔槽	16	< 0.020~0.681	0.363	< 0.020~0.484	0.243
废水回收槽	10	< 0.020~0.211	0.121	< 0.020~0.173	0.096
合计	58	< 0.020~0.681	0.228	< 0.020~0.484	0.167

经 *t* 检验表明, K₂HPO₄ 浸渍滤膜与 NaOH 浸渍滤膜采样效果, 差异有统计学意义 ($t=2.6090$, $P<0.05$)。用 K₂HPO₄ 浸渍滤膜采样, 在同一采样点所收集的氟化物含量优于 NaOH 浸渍滤膜方法。同时 K₂HPO₄ 浸渍滤膜在长时间的采样中占有优势, K₂HPO₄ 浸渍滤膜比 NaOH 浸渍滤膜表面更柔韧, 不易破裂, 且吸收效率更好^[9]。

2.1.2 2 种采样材料对氟化物采样效率的离子色谱图 在同一时间同一地点对氟化物进行采样, 其离子色谱见图 1。色谱图显示, 同一采样点, NaOH 浸渍滤膜采样效果略低于 K₂HPO₄ 浸渍滤膜。

2.1.3 2 种采样材料的空白值 对 2 种不同溶液浸泡的玻璃纤维滤膜进行空白值的测定, 平行测定 6 次, K₂HPO₄ 浸渍滤膜 F⁻

均值为 0.039 $\mu\text{g/mL}$, NaOH 浸渍滤膜 F⁻ 均值为 0.067 $\mu\text{g/mL}$ 。实验表明, K₂HPO₄ 浸渍滤膜的空白值比 NaOH 浸渍滤膜要低。



[注] A: K₂HPO₄; B: NaOH。

图 1 K₂HPO₄ 和 NaOH 浸渍滤膜的氟化物采样效果色谱

2.1.4 2 种采样材料对不同浓度氟化物的洗脱率 添加相同浓度的氟化物标准液均匀地滴在 5 μm 浸渍滤膜上, 待干燥后剪碎, 以淋洗液 Na_2CO_3 - NaHCO_3 浸泡, 磁力搅拌器搅拌 5 min 和超声波清洗器提取 10 min, 按样品测定方法测定其氟含量, 平行测定 3 次。计算洗脱效率: $T=(m/M) \times 100\%$ 。式中, *m* 为扣除空白后的滤膜氟化物含量; *M* 为氟化物加入量^[10]。取 18 份滤膜, 6 份为 1 组, 各加入约 0.5、1.0 和 2.0 倍 F⁻ 最高容许浓度的标准液, 洗脱效率 *T* 见表 2。

表 2 K₂HPO₄ 和 NaOH 浸渍滤膜对不同浓度氟化物的洗脱率

序号	K ₂ HPO ₄ 浸渍滤膜			NaOH 浸渍滤膜		
	加入 F ⁻ (μg)	实测 F ⁻ 量 (μg)	洗脱效率 <i>T</i> (%)	加入 F ⁻ (μg)	实测 F ⁻ 量 (μg)	洗脱效率 <i>T</i> (%)
1~6	10	9.92~10.08	99.2~100.8	10	9.47~9.91	94.7~99.1
7~12	20	19.94~20.03	99.7~100.1	20	18.52~19.01	92.6~95.1
13~18	40	39.92~40.15	99.8~100.4	40	36.23~38.32	90.6~95.8

实验结果表明, 2 种浸渍滤膜以淋洗液 Na_2CO_3 - NaHCO_3 浸泡洗脱后, K₂HPO₄ 浸渍滤膜洗脱效率可达 99.2%~100.8%, 而 NaOH 浸渍滤膜洗脱效率为 90.6%~99.1%。文献说明碱性滤膜的洗脱, 当酸的浓度和超声时间增加, 则回收率就高^[9], 在同酸度、同时间的洗脱液浸洗下, 由于浸渍液 K₂HPO₄ 的碱性弱于 NaOH 溶液的碱性, 因此 K₂HPO₄ 浸渍滤膜比 NaOH 浸渍滤膜

的洗脱效率高。

2.2 采样材料的确定性实验

通过以上各组采样材料的选择实验,确定选择K₂HPO₄浸渍玻璃纤维滤膜作为最终的采样材料。

2.2.1 线性范围及检出限 以0.10~1.60 μg/mL之间5个氟离子浓度标准溶液做标准曲线,线性良好,标准曲线拟合方程为 $\hat{y}=17.263\ 28x+0.103\ 59$ (x 为氟离子的质量浓度 μg/L, $\hat{y}$ 为峰面积),其中 $r=0.999\ 2$ 。根据3倍于基线噪音计算氟离子检出限为0.02 μg/mL(根据检测校准曲线的范围,以0.10 μg为有效准确检出量,以采集75 L空气样品计,最低检出浓度为0.0013 mg/m³)。工作场所空气中氟化物的接触限值为2 mg/m³, HF的最高容许浓度为2 mg/m³,因此本方法能满足检测要求。

2.2.2 K₂HPO₄浸渍玻璃纤维滤膜方法精密度实验 以浓度为1.4 mg/L 氟标准液分别加在氟本底值相同的每张膜中,按样品预处理的方式洗脱后用离子色谱法进行测定,重复6次,其相对标准偏差为1.94%,表明该方法的精密度高。

2.2.3 K₂HPO₄浸渍玻璃纤维滤膜加标回收实验 分别在氟本底值相同的每张膜中加入高、中、低3种浓度的F⁻标准溶液,进行加标回收试验,每种浓度平行测定3次,试验结果见表3。由表3可知,加标回收率在99.1%~104.7%之间,表明回收率比较理想,本方法测量准确度较高。

表3 K₂HPO₄浸渍玻璃纤维滤膜加标回收实验

序号	本底值(μg)	加入量(μg)	实测量(μg)	回收率(%)	回收率平均值(%)
1	0.613	0.5	1.110	99.7	100.0
2	0.613	0.5	1.098	98.7	
3	0.613	0.5	1.132	101.7	
4	0.613	1.0	1.625	100.7	99.1
5	0.613	1.0	1.589	98.5	
6	0.613	1.0	1.604	99.4	
7	0.613	1.5	2.124	100.5	104.7
8	0.613	1.5	2.310	109.3	
9	0.613	1.5	2.205	104.4	

2.2.4 K₂HPO₄浸渍玻璃纤维滤膜采样稳定性实验 在铝型材厂阳极氧化车间封孔槽附近,于采样夹前后串联2张K₂HPO₄浸渍滤膜,以5 L/min 的流速采集15 min 空气样品24个,在室温下放置,分别测当天、第3天、第5天、第7天、第9天各6个样品,计算下降率。下降率=[(当天测定值-保存天数的值)/当天测定值]×100%^[10],见表4。

表4 K₂HPO₄浸渍滤膜采样稳定性($n=6$)

天数	氟化物实测结果(μg)		下降率(%)
	范围	均值	
0	9.45~32.85	21.75	—
3	9.44~32.85	21.75	0.000
5	9.47~32.83	21.76	0.005
7	9.45~32.87	21.74	-0.004
9	9.43~32.81	21.73	0.009

实验结果表明,K₂HPO₄浸渍玻璃纤维滤膜采集的样品在室温下至少可保存1周。

3 讨论

利用K₂HPO₄的浸渍玻璃纤维滤膜和NaOH的浸渍玻璃纤维滤膜2种不同的采样材料,在同一作业岗位对空气中氟化物分别进行短时间采样,滤膜以淋洗液Na₂CO₃-NaHCO₃洗脱,均用离子色谱法测定。实验结果表明,NaOH浸渍滤膜采样效率略低于K₂HPO₄浸渍滤膜,且其滤膜经长时间采样后易碎,空白值较高。同时还对比了2种浸渍滤膜的洗脱率,K₂HPO₄浸渍玻璃纤维滤膜比NaOH浸渍玻璃纤维滤膜在同酸度、同时时间的洗脱液浸洗下,洗脱效率明显要高。在确定以K₂HPO₄浸渍玻璃纤维滤膜作为采样材料后,以0.10~1.60 μg/mL之间5个氟离子浓度标准溶液做标准曲线,线性关系良好,相关系数为0.999 2,检出限为0.02 μg/ml,相对标准偏差为1.94%,采用高、中、低3个浓度加标回收,加标回收率为99.1%~104.7%,K₂HPO₄浸渍玻璃纤维滤膜采集的样品在室温下至少可保存1周,达到了国家标准方法的要求,可推荐为工作场所空气中以气溶胶且是蒸气态为主的氟化物测定的采样材料。

·作者声明本文无实际或潜在的利益冲突。

参考文献:

[1] 张弦,李明.工作场所空气中氟化氢的离子色谱测定法[J]. 职业与健康,2010,26(20): 2314-2315.
[2] 黄捷玲,老倩群,陈伟东,等.工作场所空气中盐酸、硫酸和氟化物的离子色谱同时测定法[J]. 职业与健康,2010,26(1): 40-41.
[3] 白云,周伟峰,贾小成,等.离子色谱法测定环境空气样品中的氟化物[J]. 河南科学,2003,21(2): 167-169.
[4] 程远琼.滤膜法测定空气中氟化物的改进[J]. 四川环境,2003,22(5): 28-29.
[5] 罗军,王敬贤,刘华波,等.过氯乙烯滤膜采样-酸消解-钼蓝光度法测定磷酸雾[J]. 环境监测管理与技术,2000,12(4): 26-28.
[6] 王永根,陈淑莎,王剑波,等.离子色谱-电导检测法测定饮用水中13种阴离子的研究[J]. 中国卫生检验杂志,2012,22(7): 1495-1501.
[7] 王万童.离子色谱测氟离子与负水峰对其的影响及改善措施[J]. 广州化工,2012,40(8): 40-42.
[8] 高峰,刘建东,陈之贵,等.离子色谱法测定烟气中的生态氟环境[J]. 科学与管理,2010,35(4): 145-146.
[9] 龙智翔,谢涛,周琳,等.离子色谱法测定环境空气中可溶性氟化物含量[J]. 广西科学院学报,2010,26(3): 273-276, 279.
[10] 徐伯洪,闫慧芳.作业场所有害物质监测方法[M]. 北京: 中国人民公安大学出版社,2004: 398-402.

(收稿日期: 2012-06-19)

(英文编审: 金克峙; 编辑: 张晶; 校对: 葛宏妍)