

GBZ

中华人民共和国国家职业卫生标准

GBZ/T 160.25—2004

工作场所空气有毒物质测定 锌及其化合物

Methods for determination of zinc and its compounds
in the air of workplace

2004-05-21 发布

2004-12-01 实施

中华人民共和国卫生部 发布

前 言

为贯彻执行《工业企业设计卫生标准》(GBZ 1)和《工作场所有害因素职业接触限值》(GBZ 2),特制定本标准。本标准是为工作场所有害因素职业接触限值配套的监测方法,用于监测工作场所空气中锌及其化合物[包括金属锌(Zinc)、氧化锌(Zinc oxide)和氯化锌(Zinc chloride)等]的浓度。本标准是总结、归纳和改进了原有的标准方法后提出。这次修订将同类化合物的同种监测方法和不同种监测方法归并为一个标准方法,并增加了长时间采样和个体采样方法。

本标准从2004年12月1日起实施。同时代替GB/T 16013—1995、GB/T 16015—1995。

本标准首次发布于1995年,本次是第一次修订。

本标准由全国职业卫生标准委员会提出。

本标准由中华人民共和国卫生部批准。

本标准起草单位:中国疾病预防控制中心职业卫生与中毒控制所、湖北省疾病预防控制中心。

本标准主要起草人:徐伯洪和梁禄。

工作场所空气有毒物质测定 锌及其化合物

1 范围

本标准规定了监测工作场所空气中锌及其化合物浓度的方法。

本标准适用于工作场所空气中锌及其化合物浓度的测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款,通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GBZ 159 工作场所空气中有害物质监测的采样规范

3 火焰原子吸收光谱法

3.1 原理

空气中气溶胶态锌及其化合物用微孔滤膜采集,消解后,在 213.8nm 波长下,用乙炔—空气火焰原子吸收光谱法测定锌含量。

3.2 仪器

3.2.1 微孔滤膜,孔径 0.8 μ m。

3.2.2 采样夹,滤料直径为 40mm。

3.2.3 小型塑料采样夹,滤料直径为 25mm。

3.2.4 空气采样器,流量 0~3L/min 和 0~10L/min。

3.2.5 烧杯,50ml。

3.2.6 表面皿。

3.2.7 电热板或电砂浴。

3.2.8 具塞刻度试管,25ml。

3.2.9 容量瓶,100ml。

3.2.10 原子吸收分光光度计,配备乙炔—空气火焰燃烧器和锌空心阴极灯。

3.3 试剂

实验用水为去离子水,用酸为优级纯或高纯。

3.3.1 硝酸, $\rho_{20}=1.42\text{g/ml}$ 。

3.3.2 盐酸, $\rho_{20}=1.18\text{g/ml}$ 。

3.3.3 高氯酸, $\rho_{20}=1.67\text{g/ml}$ 。

3.3.4 消化液,高氯酸:硝酸=1:9。

3.3.5 盐酸溶液,2%(v/v)。

3.3.6 标准溶液:称取 0.1000g 金属锌(光谱纯),溶于 10ml 盐酸中,用水定量转移入 100ml 容量瓶中,并稀释至刻度。此溶液为 1.0mg/ml 标准贮备液。临用前,用盐酸溶液稀释成 1.0 μ g/ml 锌标准溶液。或用国家认可的标准溶液配制。

3.4 样品的采集、运输和保存

现场采样按照 GBZ 159 执行。

- 3.4.1 短时间采样:在采样点,将装好微孔滤膜的采样夹,以 5L/min 流量采集 15min 空气样品。
- 3.4.2 长时间采样:在采样点,将装好微孔滤膜的小型塑料采样夹,以 1L/min 流量采集 2~8h 空气样品。
- 3.4.3 个体采样:将装好微孔滤膜的小型塑料采样夹佩戴在采样对象的前胸上部,进气口尽量接近呼吸带,以 1L/min 流量采集 2~8h 空气样品。
- 3.4.4 样品空白:将装好微孔滤膜的采样夹带至采样点,除不连接空气采样器采集空气样品外,其余操作同样品。

采样后,将滤膜的接尘面朝里对折 2 次,放入清洁的容器中运输和保存。在室温下,样品可长时间保存。

3.5 分析步骤

3.5.1 样品处理:将采过样的滤膜放入烧杯中,加入 5ml 消化液,盖上表面皿,在电热板或电砂浴上缓缓加热消解,保持温度在 200℃ 左右。至溶液无色透明近干为止。用盐酸溶液定量转移入具塞刻度试管中,并稀释至 25ml,摇匀,供测定。若样品液中待测物的浓度超过测定范围,可用盐酸溶液稀释后测定,计算时乘以稀释倍数。

3.5.2 标准曲线的绘制:取 6 只 25ml 容量瓶,分别加入 0.0、2.50、7.50、15.0、20.0、25.0ml 锌标准溶液,各加盐酸溶液至 25ml,配成 0.0、0.10、0.30、0.60、0.80、1.0μg/ml 锌标准系列。将原子吸收分光光度计调节至最佳操作条件,在 213.8nm 波长下,用贫燃气火焰分别测定标准系列,每个浓度重复测定 3 次,以吸光度均值对锌浓度(μg/ml)绘制标准曲线。

3.5.3 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,测得的吸光度值后,由标准曲线得锌浓度(μg/ml)。

3.6 计算

3.6.1 按式(1)将采样体积换算成标准采样体积:

$$V_0 = V \times \frac{293}{273+t} \times \frac{P}{101.3} \quad (1)$$

式中:

V_0 ——标准采样体积, L;

V ——采样体积, L;

t ——采样点的温度,℃;

P ——采样点的大气压, kPa。

3.6.2 按式(2)计算空气中锌的浓度;

$$C = \frac{25c}{V_0} \quad (2)$$

式中:

C ——空气中锌的浓度,乘以 1.24 或 2.084 分别为氧化锌和氯化锌的浓度, mg/m³;

25——消解后样品溶液的体积, ml;

c ——测得样品溶液中锌的浓度(减去样品空白), μg/ml;

V_0 ——标准采样体积, L。

3.6.3 时间加权平均接触浓度按 GBZ 159 规定计算。

3.7 说明

3.7.1 本法的检出限:氧化锌为 0.025μg/ml,氯化锌为 0.042μg/ml;最低检出浓度:氧化锌为 0.008mg/m³,氯化锌为 0.014mg/m³(以采集 75L 空气样品计);测定范围为 0.02~1μg/ml;平均相对标准偏差为 3.4%。

3.7.2 本法的平均采样效率为 92.9%。平均消解回收率>95%。

3.7.3 本法可采用微波消解法。

4 双硫腙分光光度法

4.1 原理

空气中锌及其化合物用微孔滤膜采集,酸洗脱后,锌离子在 pH 4~5.5 溶液中与双硫腙反应生成的双硫腙锌红色络合物,被四氯化碳提取后,在 530nm 波长下测量提取液的吸光度,进行定量。

4.2 仪器

- 4.2.1 微孔滤膜,孔径 $0.8\mu\text{m}$ 。
- 4.2.2 采样夹,滤料直径为 40mm。
- 4.2.3 小型塑料采样夹,滤料直径为 25mm。
- 4.2.4 空气采样器,流量 0~3L/min 和 0~10L/min。
- 4.2.5 烧杯,50ml。
- 4.2.6 具塞比色管,25ml。
- 4.2.7 分光光度计 530nm。

4.3 试剂

实验用水为去离子水,用酸为优级纯或高纯,其余试剂为分析纯。

- 4.3.1 盐酸, $\rho_{20} = 1.18\text{g/ml}$ 。
- 4.3.2 氨水, $\rho_{25} = 0.9\text{g/ml}$ 。
- 4.3.3 盐酸溶液,12.5%(v/v)。
- 4.3.4 甲基橙溶液,1g/L。
- 4.3.5 氨水溶液,50%(v/v)。
- 4.3.6 双硫腙溶液:称取一定量提纯的双硫腙,溶于四氯化碳中,并稀释成于 530nm 波长下透光度为 50% 的溶液(以四氯化碳为对照)。
- 4.3.7 缓冲溶液:溶解 82g 乙酸钠于水中,并稀释至 500ml;另取 62.5g 冰乙酸,用水稀释至 500ml。将二溶液混合。分别用 10ml 双硫腙溶液提取锌,直至双硫腙层绿色不变为止。再用四氯化碳提取溶液中残留的双硫腙,直至四氯化碳层无色为止,弃去四氯化碳层。
- 4.3.8 硫代硫酸钠溶液,250g/L:若含锌,必须用双硫腙溶液提取除锌后使用。
- 4.3.9 标准溶液:称取 0.1000g 金属锌(光谱纯),溶于 10ml 盐酸中,用水定量转移入 100ml 容量瓶中,并稀释至刻度。此溶液为 1.0mg/ml 标准贮备液。临用前,用盐酸溶液稀释成 $10.0\mu\text{g/ml}$ 锌标准溶液。或用国家认可的标准溶液配制。

4.4 样品的采集、运输和保存

现场采样按照 GBZ 159 执行。

- 4.4.1 短时间采样:在采样点,将装好微孔滤膜的采样夹,以 5L/min 流量采集 15min 空气样品。
- 4.4.2 长时间采样:在采样点,将装好微孔滤膜的小型塑料采样夹,以 1L/min 流量采集 2~8h 空气样品。
- 4.4.3 个体采样:将装好微孔滤膜的小型塑料采样夹佩戴在采样对象的前胸上部,进气口尽量接近呼吸带,以 1L/min 流量采集 2~8h 空气样品。
- 4.4.4 样品空白:将装好微孔滤膜的采样夹带至采样点,除不连接空气采样器采集空气样品外,其余操作同样品。

采样后,将滤膜的接尘面朝里对折 2 次,放入清洁的容器内运输和保存。在室温下,样品可长期保存。

4.5 分析步骤

- 4.5.1 样品处理:将采过样的滤膜放入烧杯中,加入 10ml 盐酸溶液,在电炉上加热至沸,然后浸泡 30min。将溶液转移入 100ml 容量瓶中。用 10ml 水,分 3 次洗涤滤膜和烧杯,洗液并入容量瓶中。待

溶液冷却后,再用水稀释至刻度。摇匀后,取出 0.5ml 于具塞刻度试管中,加水至 5.0ml,供测定。若样品液中待测物的浓度超过测定范围,可用水稀释后测定,计算时乘以稀释倍数。

4.5.2 标准曲线的绘制:在 6 只具塞刻度试管中,分别加入 0.00、0.10、0.20、0.30、0.40、0.50ml 锌标准溶液,各加水至 5.0ml,配成 0.0、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0 μg 锌标准系列。向各标准管加 1 滴甲基橙溶液,用氨水调溶液呈黄色,加入 5ml 缓冲溶液和 1ml 硫代硫酸钠溶液,摇匀;准确加入 5.0ml 双硫脲溶液,塞紧具塞刻度试管,用力振摇 2min;放置分层后,取四氯化碳层,于 530nm 波长下测量吸光度,每个浓度重复测定 3 次,以吸光度均值对锌含量(μg)绘制标准曲线。

4.5.3 样品测定:用测定标准系列的操作条件测定样品和样品空白溶液,测得的吸光度值后,由标准曲线得锌的含量(μg)。

4.6 计算

4.6.1 按式(1)将采样体积换算成标准采样体积。

4.6.2 按式(3)计算空气中锌的浓度。

$$C=\frac{200m}{V_0} \dots\dots\dots (3)$$

式中:
C——空气中锌的浓度,乘以 1.24 或 2.084 分别为氧化锌和氯化锌的浓度,mg/m³;
m——测得样品溶液中锌的含量(减去样品空白), μg ;
V₀——标准采样体积,L。

4.6.3 时间加权平均接触浓度按 GBZ 159 规定计算。

4.7 说明

4.7.1 本法的检出限:氧化锌为 0.04 $\mu\text{g}/\text{ml}$,氯化锌为 0.07 $\mu\text{g}/\text{ml}$;最低检出浓度:氧化锌为 0.05mg/m³,氯化锌为 0.09mg/m³(以采集 75L 空气样品计)。测定范围为 0.03~1 $\mu\text{g}/\text{ml}$,相对标准偏差为 0.6%~8.3%。

4.7.2 本法的平均采样效率为 92.5%。平均洗脱效率为 95.9%。

4.7.3 样品管和标准管的振摇时间或次数应一致。避免在日光下操作。

4.7.4 所用的试剂空白应低,否则必须提纯。特别是双硫脲,易被氧化。

双硫脲提纯方法:称取 0.1g 双硫脲,溶于 50ml 四氯化碳中,置于 250ml 分液漏斗中,每次用 30ml 1%(v/v)氨水溶液提取 2~3 次,合并氨水溶液;经过滤,用盐酸酸化,析出双硫脲;用四氯化碳提取,得双硫脲四氯化碳溶液,贮存在棕色瓶中,置于冰箱内保存。使用时用四氯化碳稀释成所需溶液。

4.7.5 在本法的 pH 条件下,加入硫代硫酸钠后,铜、铅、汞、镉、钴、铋、镍、银、钯、金和锡等离子不干扰测定。