

中华人民共和国国家职业卫生标准

GBZ/T 160.1—2004

工作场所空气有毒物质测定 锑及其化合物

Methods for determination of antimony 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锑及其化合物[包括金属锑(Antimony)和氧化锑(Antimony oxide)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 17063—1997、GB 8773—88附录A。

本标准首次发布于1988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:四川省疾病预防控制中心、深圳市疾病预防控制中心。

本标准主要起草人:武皋绪、赵承礼、陈湘莹和丘红梅。

工作场所空气有毒物质测定

锑及其化合物

1 范围

本标准规定了监测工作场所空气中锑及其化合物浓度的方法。

本标准适用于工作场所空气中锑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 工作场所空气中有毒物质监测的采样规范

3 火焰原子吸收光谱法

3.1 原理

空气中气溶胶态锑及其化合物用微孔滤膜采集,消解后,在 217.6nm 波长下,用火焰原子吸收光谱法测定。

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 40mm。

3.2.3 小型塑料采样夹,滤料直径 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,直径 50mm。

3.2.7 电热板或电砂浴。

3.2.8 具塞刻度试管,10ml。

3.2.9 原子吸收分光光度计,配备乙炔—空气火焰燃烧器和锑空心阴极灯。

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 盐酸溶液,6mol/L。

3.3.4 盐酸溶液,0.12mol/L。

3.3.5 酒石酸溶液,100g/L。

3.3.6 锑标准溶液:称取 0.1000g 金属锑(光谱纯),置于烧杯中,加入 10ml 盐酸和 0.2ml 硝酸,加热溶解;当挥发到 1/3 时,再加 10ml 盐酸和 0.2ml 硝酸,继续加热至完全溶解。补加盐酸至约 10ml。用水定量转移至 100ml 容量瓶中,加入 1.5g 酒石酸,加水至刻度。此溶液为 1.0mg/ml 标准贮备液。临用前,用 0.12mol/L 盐酸溶液稀释成 100 μ g/ml 锑标准溶液;或用国家认可的锑标准溶液配制。

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,放入清洁的塑料袋或纸袋中,置于清洁容器内运输和保存。室温下,样品可长期保存。

3.5 分析步骤

3.5.1 样品处理:将采过样的微孔滤膜放入烧杯中,加入 2ml 硝酸,盖上表面皿,在电热板(140~160℃)上加热消解,待微孔滤膜分解、酸大部分挥发掉时,再加 2ml 硝酸,重复消解两次。酸余下约 0.5ml 时,加入 2ml 6mol/L 盐酸溶液;继续加热至约 0.5ml,再加 2ml 6mol/L 盐酸溶液,重复此操作两次。取下冷却后,加入 1ml 酒石酸溶液,用水定量转移入具塞刻度试管中,并稀释至 10.0ml 刻度,摇匀,供测定。若样品溶液中铈浓度超过测定范围,可用 0.12mol/L 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 只具塞刻度试管,依次加入 0.0、0.50、1.0、2.0、3.0 和 4.0ml 铈标准溶液,各加 0.12mol/L 盐酸溶液至 9.0ml,再加入 1.0ml 酒石酸溶液,摇匀,配成 0.0、5.0、10.0、20.0、30.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 和 40.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 铈标准系列。将原子吸收分光光度计调节至最佳测定状态,在 217.6nm 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,以吸光度均值对铈浓度($\mu\text{g}/\text{ml}$)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,测得的样品吸光度值后,由标准曲线得铈浓度($\mu\text{g}/\text{ml}$)。

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, °C;

p ——采样点的大气压, kPa。

3.6.2 按式(2)计算空气中铈的浓度:

$$C = \frac{10c}{V_0} \quad (2)$$

式中:

C ——空气中铈的浓度, mg/m^3 ;

10——样品溶液的体积, ml;

c ——测得样品溶液中铈的浓度(减去样品空白), $\mu\text{g}/\text{ml}$;

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 本法的检出限为 0.6 $\mu\text{g}/\text{ml}$;最低检出浓度为 0.08 mg/m^3 (以采集 75L 空气样品计)。测定范围

为 $0.6 \sim 40.0 \mu\text{g/ml}$; 相对标准偏差为 $1.0\% \sim 2.9\%$ 。

3.7.2 本法的采样效率为 $99.9\% \sim 100\%$ 。

3.7.3 样品也可采用微波消解方法。

3.7.4 样品含有 $1\,000 \mu\text{g/ml}$ Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 $100 \mu\text{g/ml}$ Al^{3+} 、 Zn^{2+} 、 As^{3+} 、 Cr^{6+} 、 Cu^{2+} 、 $50 \mu\text{g/ml}$ Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 等对 $20 \mu\text{g/ml}$ 锑不产生干扰。

4 石墨炉原子吸收光谱法

4.1 原理

空气中气溶胶态锑及其化合物用微孔滤膜采集, 消解后, 加入基体改进剂, 在 217.6 nm 波长下, 用石墨炉原子吸收光谱法测定。

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 40 mm 。

4.2.3 小型塑料采样夹, 滤料直径 25 mm 。

4.2.4 空气采样器, 流量 $0 \sim 3 \text{ L/min}$ 和 $0 \sim 10 \text{ L/min}$ 。

4.2.5 烧杯, 50 ml 。

4.2.6 表面皿, 50 mm 。

4.2.7 电热板或电砂浴。

4.2.8 具塞刻度试管, 50 ml 。

4.2.9 原子吸收分光光度计, 配备石墨炉原子化器和锑空心阴极灯。

4.3 试剂

实验用水为去离子水, 用酸为优级纯或高纯, 其他试剂为分析纯。

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

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

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

4.3.4 混合酸, 硝酸: 盐酸 = $1:3$ 。

4.3.5 消化液, 高氯酸: 硝酸 = $1:9$ 。

4.3.6 盐酸溶液, 0.12 mol/L 。

4.3.7 酒石酸溶液, 50 g/L 。

4.3.8 基体改进剂: 称取 1 g 氯化钼, 溶于 5 ml 混合酸中, 用 $5\% (\text{v/v})$ 硝酸溶液稀释至 100 ml , 为试剂 A。另称取 0.4 g 硝酸镁(优级纯), 溶于 100 ml 水中, 为试剂 B。将试剂 A 和 B 等体积混合。

4.3.9 锑标准溶液: 称取 0.1000 g 金属锑(光谱纯), 置于烧杯中, 加入 10 ml 盐酸和 0.2 ml 硝酸, 加热溶解; 当挥发到 $1/3$ 时, 再加 10 ml 盐酸和 0.2 ml 硝酸, 继续加热至完全溶解。补加盐酸至约 10 ml 。用水定量转移至 100 ml 容量瓶中, 加入 1.5 g 酒石酸, 加水至刻度。此溶液为 1.0 mg/ml 标准贮备液。临用前, 用盐酸溶液稀释成 $100 \mu\text{g/ml}$ 锑标准溶液; 或用国家认可的锑标准溶液配制。

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 5 L/min 流量采集 15 min 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 1 L/min 流量采集 $2 \sim 8 \text{ h}$ 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 1 L/min 流量采集 $2 \sim 8 \text{ h}$ 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。室温下,样品可长期保存。

4.5 分析步骤

4.5.1 样品处理:将采过样的微孔滤膜放入烧杯中,加入2ml消化液,盖上表面皿。在电热板(140~160℃)上加热消解,消解至透明近干时取下冷却;加入1ml酒石酸溶液,用盐酸溶液定量转移入具塞刻度试管中,并稀释至50.0ml。摇匀,供测定。若样品溶液中铈浓度超过测定范围,用盐酸溶液稀释后测定,计算时乘以稀释倍数。

4.5.2 工作曲线的绘制:取6只烧杯,各放入1张微孔滤膜,分别加入0.00、0.75、1.50、2.50、3.50、5.00ml铈标准溶液,同样品处理操作,制成50ml样品溶液;配成0.0、1.5、3.0、5.0、7.0、10.0μg/ml铈标准系列。将原子吸收分光光度计调节至最佳测定状态,在217.6nm波长下,进样20μl,分别测定标准系列,每个浓度重复测定3次,以吸光度均值对铈浓度(μg/ml)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溶液和样品空白溶液,测得吸光度值后,由标准曲线得铈浓度(μg/ml)。

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)计算空气中铈的浓度:

$$C = \frac{50c}{V_0} \dots\dots\dots (3)$$

式中:

C——空气中铈的浓度,mg/m³;

50——样品溶液的体积,ml;

c——测得样品溶液中铈的浓度(减去样品空白),μg/ml;

V₀——标准采样体积,L。

4.6.3 时间加权平均接触浓度按GBZ159规定计算。

4.7 说明

4.7.1 本法的检出限为 1.8×10^{-3} μg/ml;最低检出浓度为 1.2×10^{-3} mg/m³(以采集75L空气样品计)。测定范围为0.0018~10μg/ml;相对标准偏差为4.4%。

4.7.2 本法的采样效率99.9%~100%。

4.7.3 样品中含有2000μg/ml K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Fe³⁺,20μg/ml Pb²⁺、Zn²⁺、Cd²⁺、Ni²⁺等对铈不产生干扰;100μg/ml Pb²⁺可产生干扰。