

工作场所空气有毒物质测定硒及其化合物 GBZ/T160.34-2004

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硒及其化合物[包括硒(Selenium)和二氧化硒(Selenium dioxide)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 16217-1996附录A、WS/T 130-1999。

本标准首次发布于1996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、上海市疾病预防控制中心、武汉市劳动卫生职业病防治院。

本标准主要起草人:闫慧芳、张敬、李玉芬和艾中原等。

GBZ/T 160.34-2004

工作场所空气中 硒及其化合物的测定方法

1 范围

本标准规定了监测工作场所空气中硒及其化合物浓度的方法。

本标准适用于工作场所空气中硒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

第一法 氢化物—原子荧光光谱法

3 原理

空气中气溶胶态硒及其化合物用微孔滤膜采集,消解后,硒被硼氢化钠还原成硒化氢,在原子化器中,生成的硒基态原子吸收196.0nm波长,发射出原子荧光,测定原子荧光定量。

4 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 微波消解器。

- 3.2.6 具塞刻度试管，25ml。
3.2.7 原子荧光光度计，具硒空心阴极灯。

仪器操作条件

原子化器高度：8mm；

原子化器温度：800℃；

载气（Ar）流量：600ml/min；

屏蔽气流量：1000ml/min。

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 过氧化氢（30%，优级纯）。
3.3.4 盐酸溶液，1.2mol/L：10ml 盐酸用水稀释至 100ml。
3.3.5 硼氢化钠（或钾）溶液：称取 7g 硼氢化钠或 10g 硼氢化钾和 2.5g 氢氧化钠，溶于水中并稀释至 500ml。
3.3.6 标准溶液：称取 0.1000g 硒粉（高纯），用 10ml 硝酸在水浴上加热溶解，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，取 1.0ml 标准贮备液于 1000ml 容量瓶中，加入 30ml 6mol/L 盐酸溶液，用水稀释至刻度，此溶液为 1.0g/ml 硒标准溶液。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：在采样点，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，尽量接近呼吸带，以 1L/min 流量采集 2~8h 空气。

采样后，将滤膜的接尘面朝里对折 2 次，置于清洁容器内运输和保存。样品在室温下可长期保存。

3.5 分析步骤

- 3.5.1 对照试验：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，作为样品的空白对照。
3.5.2 样品处理：将采过样的滤膜放入微波消解器的消化罐中，加入 3ml 硝酸和 2ml 过氧化氢后，置于微波消解器内消解，消解完成后，在水浴中挥发硝酸至近干。加入 5ml 6mol/L 盐酸溶液，用水定量转移入具塞比色管中，并定容至 10ml，混匀，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。
3.5.3 工作曲线的绘制：取 5 只消化罐，各放入一张微孔滤膜，分别加入 0.0、0.50、1.0、2.0、3.0ml 硒标准溶液，配成 0.0、0.05、0.1、0.2、0.3g/ml 硒标准系列。各加入 3ml 硝酸和 2ml 过氧化氢，按样品处理操作，制成 10ml 溶液，摇匀。参照仪器操作条件，将原子荧光光度计调节至最佳测定状态，分别测定标准系列，每个浓度重复测定 3 次，以吸光度均值对相应的硒浓度（g/ml）绘制标准曲线。
3.5.4 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，由标准曲线得硒浓度（g/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：

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

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)计算空气中硒的浓度:

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

式中: C — 空气中硒的浓度, mg/m³;
10 — 样品溶液的总体积, ml;
c — 测得样品溶液中硒的浓度, μg/ml;
V₀ — 换算成标准采样体积, L。

3.6.3 时间加权平均容许浓度按 GBZ 159 规定计算。

3.7 说明

3.7.1 本法的检出限为 0.005g/ml; 最低检出浓度为 0.0007mg/m³ (以采集 75L 空气样品); 测定范围为 0.005~0.3g/ml; 相对标准偏差为 2.1%~4.6%。

3.7.2 本法的平均采样效率为 99.6%。

3.7.3 本法只能采集空气中气溶胶态硒及其化合物, 不能用于硒化氢的采集。

3.7.4 样品消解方法也可以使用第二法的操作。

第二法 二氨基萘荧光分光光度法

4.1 原理

空气中的气溶胶态硒及其化合物用微孔滤膜采集, 消解后, 硒离子与 2,3-二氨基萘 (DAN) 反应生成荧光络合物; 测量荧光强度, 进行定量。

4.2 仪器

- 4.2.1 微孔滤膜, 孔径 0.8μm。
- 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 电热板或电砂浴。
- 4.2.7 表面皿。
- 4.2.8 具塞锥形瓶, 150ml。
- 4.2.9 分液漏斗, 60ml。
- 4.2.10 具塞比色管, 10ml。
- 4.2.11 荧光分光光度计

仪器操作条件

激发光波长: 378nm, 狭缝 10nm;
发射光波长: 520nm, 狭缝 8nm。

4.3 试剂

实验用水为去离子水, 用酸为优级纯。

- 4.3.1 硝酸, ρ₂₀=1.42g/ml。
- 4.3.2 盐酸, ρ₂₀=1.18g/ml。
- 4.3.3 高氯酸, ρ₂₀=1.67g/ml。
- 4.3.4 氨水, ρ₂₅=0.9g/ml。
- 4.3.5 消化液: 高氯酸+硝酸=1+9。
- 4.3.6 荧光红钠溶液: 溶解 50mg 荧光红钠于水中并稀释至 1000ml。临用前, 再稀释成 0.2g/ml, 用以调节荧光计的荧光强度为 100%。
- 4.3.7 环己烷。

- 4.3.8 乙二胺四乙酸二钠溶液，74g/L。
- 4.3.9 盐酸羟胺溶液：10g/L。
- 4.3.10 甲酚红溶液：称取 20mg 甲酚红，加入 1ml 氢氧化钠溶液(2g/L)和 2ml 乙醇(95%)，温热溶解，用乙醇溶液(20%)稀释至 100ml。
- 4.3.11 氨水溶液，7.2mol/L。
- 4.3.12 盐酸溶液，6mol/L。
- 4.3.13 DAN 溶液，1g/L：称取 0.1g DAN 于具塞锥形瓶中，加入 100ml 盐酸溶液(0.1mol/L)，振摇 15min 至完全溶解。加入 20ml 环己烷，振摇 5min，移入分液漏斗中。分层后，下层溶液再用环己烷提取 3~4 次，直到环己烷中荧光杂质降至最低为止。将下层放入棕色瓶中，加环己烷至形成约 0.5cm 层厚，以隔离空气。保存在冰箱内。
- 4.3.14 无水硫酸钠。
- 4.3.15 标准溶液：称取 0.1634g 亚硒酸(H_2SeO_3)，用 20ml 水溶解，并定量转移入 100ml 容量瓶中，稀释至刻度。此溶液为 1.0mg/ml 标准贮备液。临用前，用水稀释成 1.0g/ml 硒标准溶液。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：在采样点，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，尽量接近呼吸带，以 1L/min 流量采集 2~8h 空气样品。

采样后，将滤膜的接尘面朝里对折 2 次，置于清洁容器内运输和保存。样品在室温下可长期保存。

4.5 分析步骤

- 4.5.1 对照试验：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，作为样品的空白对照。
- 4.5.2 样品处理：将采过样的滤膜放入烧杯中，加入 5ml 消化液，在电热板上缓缓加热直至大量冒白烟时为止。用水洗涤表面皿和烧杯内壁，再加热至冒白烟。取下，用水定量转移样品入具塞比色管中，稀释至 10.0ml，摇匀，取 1.0ml 样品溶液，加水至 20ml，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。

4.5.3 标准曲线的绘制：在 6 只具塞锥形瓶中，分别加入 0.00、0.10、0.30、0.50、0.70、1.00ml 硒标准溶液，各加水至 20ml，配成 0.00、0.10、0.30、0.50、0.70、1.00g 硒标准系列。向各标准管中加入 1ml 乙二胺四乙酸二钠溶液，1ml 盐酸羟胺溶液，2 滴甲酚红溶液。用氨水溶液和盐酸溶液调节 pH 至 1.5~2.0，溶液呈浅橙色（必要时用精密 pH 试纸校对）。于暗室中，加入 1.5ml DAN 溶液，摇匀。在沸水浴中加热 5min；取出用水冷却。加入 5ml 环己烷，加塞，置振荡器上振摇 4min。将溶液定量转移入分液漏斗中，分层后，弃去水层，环己烷通过无水硫酸钠放入具塞比色管。测量荧光强度，每个浓度重复测定 3 次，以荧光强度均值对相应的硒含量(g)绘制标准曲线。

4.5.4 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，由标准曲线得硒含量(g)。

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)计算空气中硒的浓度。

$$C = \frac{10 \cdot m}{V_0} \dots\dots (3)$$

式中：C — 空气中硒的浓度，mg/m³；

m — 测得样品溶液中硒的含量，g；

V_0 — 标准采样体积, L。

4.6.3 时间加权平均容许浓度按 GBZ 159 规定计算。

4.7 说明

4.7.1 本法的检出限为 0.002g/ml; 最低检出浓度为 0.0003mg/m³ (以采集 75L 空气样品计); 测定范围为 0.002~0.05g/ml; 平均相对标准偏差为 1.2%。

4.7.2 本法的平均采样效率为 99.6%。

4.7.3 本法只能采集空气中气溶胶态硒及其化合物, 不能用于硒化氢的采集。

4.7.4 要严格控制样品消化的温度和时间以及测定的操作条件。可以使用第一法的微波消解法。

4.7.5 在本法条件下, 100g 锌、铅、铜、铁、锡、钙、锰、铬、镉、铝、镍, 10g 钒, 不干扰测定。

第三法 氢化物 - 原子吸收光谱法

5.1 原理

空气中气溶胶态硒及其化合物用微孔滤膜采集, 消解后, 硒被硼氢化钠还原成硒化氢, 在 196.0nm 波长下, 测量硒基态原子的吸收强度, 定量测定。

5.2 仪器

5.2.1 微孔滤膜, 孔径 0.8 μ m。

5.2.2 采样夹, 滤料直径为 40mm。

5.2.3 小型塑料采样夹, 滤料直径为 25mm。

5.2.4 空气采样器, 流量 0~3L/min 和 0~10L/min。

5.2.5 烧杯, 50ml。

5.2.6 电热板或电砂浴。

5.2.7 表面皿。

5.2.8 具塞刻度试管, 25ml。

5.2.9 微量进样器, 10 μ l。

5.2.10 原子吸收分光光度计, 带氢化物发生装置、石英原子化器和硒空心阴极灯。

5.3 试剂

实验用水为去离子水, 用酸为优级纯或高纯。

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

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

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

5.3.4 消化液: 高氯酸+硝酸=1+9。

5.3.5 盐酸溶液, 0.96mol/L: 8ml 盐酸用水稀释至 100ml。

5.3.6 硼氢化钠溶液: 称取 6g 硼氢化钠 (NaBH_4) 和 5g 氢氧化钠, 溶于水中并稀释至 1L。如有沉淀, 过滤后使用。

5.3.7 标准溶液: 称取 0.1634g 亚硒酸 (H_2SeO_3), 用 20ml 水溶解, 并定量转移入 100ml 容量瓶中, 稀释至刻度。此溶液为 1.0mg/ml 硒标准贮备液。临用前, 用水稀释成 1.0g/ml 硒标准溶液。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

现场采样按照 GBZ 159 执行。

5.4.1 短时间采样: 在采样点, 将装好微孔滤膜的铝合金采样夹以 5L/min 流量采集 15min 空气样品。

5.4.2 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。

5.4.3 个体采样: 在采样点, 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, 尽量接近呼吸带, 以 1L/min 流量采集 2~8h 空气样品。

采样后，将滤膜的接尘面朝里对折 2 次，置于清洁容器内运输保存。样品在室温下可长期保存。

5.5 分析步骤

5.5.1 对照试验：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，作为样品的空白对照。

5.5.2 样品处理：将采过样的滤膜放入烧杯中，加入 5ml 消化液，在电热板上缓缓加热，温度控制在 200℃左右，直至大量冒白烟时为止。用水洗涤表面皿和烧杯内壁，再加热至冒白烟。取下，用盐酸溶液定量转移样品入具塞刻度试管中，稀释至 25.0ml，摇匀。取 5.0ml 于氢化物发生器的反应瓶中，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。

5.5.3 工作曲线的绘制：在 5 只烧杯中，各放入 1 张微孔滤膜，分别加入 0.00、0.10、0.25、0.50、0.75ml 硒标准溶液，配成 0.00、0.004、0.010、0.020、0.030g/ml 硒标准系列（硒浓度为稀释成 25ml 时的浓度）。按样品处理操作，制成 25ml 样品溶液。将原子吸收分光光度计调节至最佳操作条件；按仪器说明书连接好氢化物发生器和石英原子化器。先用水洗涤反应瓶 3 次，每次 5ml；然后取 5.0ml 标准系列溶液于反应瓶中盖好瓶塞，加入 1ml 硼氢化钠溶液；5s 后，以 0.8L/min 流量的载气将生成的硒化氢通入用乙炔—空气火焰加热的石英原子化器中；在 196.0nm 波长下，分别测定标准系列，每个浓度重复测定 3 次，以吸光度均值对相应的硒浓度 (g/ml) 绘制标准曲线。

5.5.4 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；测得的样品吸光度值减去空白对照吸光度值后，由标准曲线得硒浓度 (g/ml)。

5.6 计算

5.6.1 按式 (1) 将采样体积换算成标准状况下的体积。

5.6.2 按式 (4) 计算空气中硒的浓度。

$$C = \frac{25c}{V_0} \dots\dots (4)$$

式中：C — 空气中硒的浓度，mg/ m³；

25 — 样品溶液的总体积，ml；

c — 测得样品溶液中硒的浓度，μg/ml；

V₀ — 标准状况下的采样体积，L。

5.6.3 时间加权平均容许浓度按 GBZ 159 规定计算。

5.7 说明

5.7.1 本法的检出限为 0.004g/ml；最低检出浓度为 0.0013mg/m³（以采集 75L 空气样品）；测定范围为 0.004~0.030g/ml；相对标准偏差分别为 4.6%、2.7%和 1.6%。

5.7.2 样品消解温度不能过高，不能将溶液蒸干，应留约 0.2ml。也可以使用微波消解法。

5.7.3 5000 倍的铁、铅对 20ng/ml 硒不干扰；100 倍的锡、钴，10 倍的砷、铬和 0.01g/ml 铜、镍，对 0.01g/ml 硒不干扰。

5.7.4 本法只能采集空气中气溶胶态硒及其化合物。平均采样效率为 99.6%。