

GBZ

中华人民共和国国家职业卫生标准

GBZ/T 160.4 - 2004

工作场所空气有毒物质测定 铋及其化合物

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

2004年5月21日发布

2004年12月1日实施

中华人民共和国卫生部 发布

GBZ/T 160.4 - 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铋及其化合物[包括碲化铋(Bismuth telluride)]的浓度。

本标准从2004年12月1日起实施。

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:深圳市宝安区疾病预防控制中心、云南省疾病预防控制中心。

本标准主要起草人:邹晓春和代建云等。

工作场所空气有毒物质测定

铋及其化合物

1 范围

本标准规定了监测工作场所空气中铋及其化合物浓度的方法。
本标准适用于工作场所空气中气溶胶态铋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 原子荧光光谱法

3 原理

空气中气溶胶态铋化铋用微孔滤膜采集，消解后，在酸性溶液中，与硼氢化钠反应生成铋化氢，由载气带入原子荧光光谱仪的原子化器中，在214.3nm 波长下，测定铋的含量，再换算为铋的含量。

4 仪器

- 4.1 微孔滤膜，孔径0.8 μ m。
- 4.2 采样夹，滤料直径为40mm。
- 4.3 小型塑料采样夹，滤料直径为25mm。
- 4.4 空气采样器，流量 0 ~ 3L/min。
- 4.5 烧杯，50ml。
- 4.6 表面皿。
- 4.7 电热板。
- 4.8 具塞刻度试管，10ml。
- 4.9 原子荧光光谱仪，配备氢化物发生器和铋空心阴极灯。

仪器操作条件

波长：214.3nm；

原子化温度：2000 。

5 试剂

实验用水为去离子水，用酸为优级纯或高纯。

- 5.1 硝酸， $\rho_{20} = 1.42\text{g/ml}$ 。
- 5.2 盐酸， $\rho_{20} = 1.18\text{g/ml}$ 。
- 5.3 高氯酸， $\rho_{20} = 1.67\text{g/ml}$ 。
- 5.4 消化液：100ml高氯酸加入到900ml 硝酸中。
- 5.5 盐酸溶液：10ml盐酸加水至100ml。
- 5.6 三氯化铁溶液：1g/L。
- 5.7 硼氢化钠溶液：称取10g 硼氢化钠和5g 氢氧化钠，溶于水并稀释至1000ml。
- 5.8 标准溶液：称取0.1000g 铋（纯度 > 99.99%）于50ml烧杯中，加2 ~ 3ml 盐酸和几滴硝酸，置水浴中加热溶解。然后，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 铋标准溶液。或用国家认可的标准溶液配制。

6 样品的采集、运输和保存

现场采样按照GBZ 159执行。

- 6.1 短时间采样：在采样点，用装好微孔滤膜的采样夹以2L/min 流量采集15min 空气样品。

6.2 长时间采样：在采样点，用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。
6.3 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。

采样后，将滤膜的接尘面朝里对折2次后，置于清洁容器内运输和保存。样品在室温下可保存7d。

7 分析步骤

7.1 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。

7.2 样品处理：将采过样的微孔滤膜放入烧杯中，加入 5ml 消化液，盖上表面皿，在电热板上缓缓加热消解，保持温度在 190 左右，至溶液基本挥发干时为止。用盐酸溶液溶解样品，并定量转移入具塞刻度试管中，加 1ml 三氯化铁溶液，再加盐酸溶液至 10.0ml，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。

7.3 工作曲线的绘制：取5只烧杯，各加入1 张微孔滤膜，分别加入0.0、0.050、0.10、0.20、0.40ml 铊标准溶液；然后，按样品处理操作，制成10.0ml 溶液，配成0.0、0.005、0.010、0.020、0.040 $\mu\text{g/ml}$ 铊标准系列。参照仪器操作条件，将原子荧光光谱仪和氢化物发生器调节至最佳测定状态，在214.3nm 波长下，分别测定标准系列；每个浓度重复测定3 次，以荧光强度的均值对相应的铊浓度（ $\mu\text{g/ml}$ ）绘制标准曲线。

7.4 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；样品的荧光强度值减去空白对照的荧光强度值后，由标准曲线得样品的铊浓度（ $\mu\text{g/ml}$ ）。

8 计算

8.1 按式（1）将采样体积换算成标准采样体积：

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

式中： V_0 — 标准采样体积，L；

V — 采样体积，L；

t — 采样点的温度， $^{\circ}\text{C}$ ；

P — 采样点的大气压，kPa。

8.2 按式（2）计算空气中铊的浓度：

$$C = \frac{10c}{V_0} \times 1.64 \dots\dots (2)$$

式中： C - 空气中铊的浓度， mg/m^3 ；

1.64—由铊浓度换算为铊浓度的系数；

10 - 消化后样品溶液体积，ml；

c - 测得样品溶液中铊的浓度， $\mu\text{g/ml}$ ；

V_0 - 标准采样体积，L。

8.3 时间加权平均浓度按GBZ 159规定计算。

9 说明

9.1 本法的检出限为 $1.0 \times 10^{-3} \mu\text{g/ml}$ ；最低检出浓度为 $3 \times 10^{-4} \text{mg/m}^3$ （以采集30L空气样品计）。测定范围为 $0.001 \sim 0.04 \mu\text{g/ml}$ ；平均相对标准偏差为6.8%。

9.2 本法的平均采样效率为98.5%。消解回收率为96.8%~102.3%，

9.3 样品中共存的钙、钾、镁、铁等元素不干扰本法；砷和锑也影响测定，可在消解时加几滴氢溴酸，即可除去。

第二法 火焰原子吸收光谱法

10 原理

空气中气溶胶态铊化铊用微孔滤膜采集，消解后，在214.3nm 波长下，用乙炔—空气火焰原子吸收光谱法测定铊的含量，再换算为铊的含量。

11 仪器

- 11.1 微孔滤膜，孔径0.8μm。
- 11.2 采样夹，滤料直径为40mm。
- 11.3 小型塑料采样夹，滤料直径为25mm。
- 11.4 空气采样器，流量0~3L/min。
- 11.5 烧杯，50ml。
- 11.6 表面皿。
- 11.7 电热板。
- 11.8 具塞刻度试管，10ml。
- 11.9 原子吸收分光光度计，配备乙炔-空气火焰燃烧器和铈空心阴极灯。

12 试剂

实验用水为去离子水，用酸为优级纯或高纯。

- 12.1 硝酸， $\rho_{20} = 1.42\text{g/ml}$ 。
- 12.2 盐酸， $\rho_{20} = 1.18\text{g/ml}$ 。
- 12.3 高氯酸， $\rho_{20} = 1.67\text{g/ml}$ 。
- 12.4 消化液：100ml高氯酸加入到900ml 硝酸中。
- 12.5 盐酸溶液，10ml盐酸加水至1000ml。
- 12.6 氢溴酸。
- 12.7 标准溶液：称取0.1000g 铈（纯度>99.99%）于50ml 烧杯中，加2~3ml 盐酸和几滴硝酸，置水浴中加热溶解。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，用盐酸溶液稀释成1.0μg/ml 铈标准溶液。或用国家认可的标准溶液配制。

13 样品的采集、运输和保存

现场采样按照GBZ 159执行。

- 13.1 短时间采样：在采样点，用装好微孔滤膜的采样夹以2L/min 流量采集15min 空气样品。
- 13.2 长时间采样：在采样点，用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。
- 13.3 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。

采样后，将滤膜的接尘面朝里对折2次后，置于清洁容器内运输和保存。样品在温室下至少可保存7d。

14 分析步骤

- 14.1 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。
- 14.2 样品处理：将采过样的微孔滤膜放入烧杯中，加入3ml 消化液，盖上表面皿，在电热板上缓缓加热消解，保持温度在190 左右。滤膜完全消解后，加5 滴氢溴酸，继续消解至溶液透明为止。将样品溶液用水定量转移入具塞刻度试管中，并稀释至10.0ml，摇匀。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。
- 14.3 工作曲线的绘制：取8 只烧杯，各加入1 张微孔滤膜，分别加入0.0、0.50、1.0、2.0、4.0、6.0、8.0、10.0ml 铈标准溶液，然后，按样品处理操作，制成10.0ml 溶液。配成0.0、0.05、0.10、0.20、0.40、0.60、0.80、1.0μg/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，使用背景校正，在214.3nm 波长下，分别测定标准系列；每个浓度重复测定3 次。以吸光度的均值对相应的铈浓度（μg/ml）绘制标准曲线。
- 14.4 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，样品的吸光度值减去空白对照的吸光度值后，由标准曲线得样品的铈浓度（μg/ml）。

15 计算

- 15.1 按式（1）将采样体积换算成标准采样体积。
- 15.2 按式（3）计算空气中铈的浓度：

$$C = \frac{10 c}{V_0 D} \times 1.64 \dots\dots (3)$$

式中：C - 空气中铈的浓度，mg/m³；

- 1.64 — 由碲浓度换算为铋浓度的系数；
10 - 消化后样品溶液体积，ml；
c - 测得样品溶液中碲的浓度， $\mu\text{g/ml}$ ；
 V_0 - 标准采样体积，L；
D - 消解回收率。

15.3 时间加权平均容许浓度按GBZ 159规定计算。

16 说明

16.1 本法的检出限为 $0.01\mu\text{g/ml}$ ；最低检出浓度为 0.003mg/m^3 (以采集30L空气样品计)。测定范围为 $0.01 \sim 1.0\mu\text{g/ml}$ ；平均相对标准偏差为6.8%。

16.2 本法的平均采样效率98.5%。消解回收率为78% ~ 96%。

16.3 样品中共存的元素不干扰本法；样品溶液中如有白色沉淀，可离心除去。