

中华人民共和国国家职业卫生标准

GBZ/T 300.31—2017

代替 GBZ/T 160.25—2004

工作场所空气有毒物质测定 第 31 部分：锌及其化合物

Determination of toxic substances in workplace air—

Part 31: Zinc and its compounds

2017-11-09 发布

2018-05-01 实施

中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会 发布

前 言

本部分为GBZ/T 300的第31部分。

本部分按照GB/T 1.1—2009给出的规则起草。

本部分代替GBZ/T 160.25—2004《工作场所空气有毒物质测定 锌及其化合物》。

本部分与GBZ/T 160.25—2004相比，主要修改如下：

——增加了待测物的基本信息；

——改进了空气采样和标准系列浓度的表达；

——补充了样品空白要求和方法性能指标。

本部分中的主要起草单位和主要起草人：

——锌及其化合物的酸消解-火焰原子吸收光谱法

主要起草单位：中国疾病预防控制中心职业卫生与中毒控制所。

主要起草人：徐伯洪。

——锌及其化合物的溶剂洗脱-双硫脲分光光度法

主要起草单位：湖北省疾病预防控制中心。

主要起草人：梁禄。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

——GB/T 16013—1995；

——GB/T 16015—1995；

——GBZ/T 160.25—2004。

工作场所空气有毒物质测定

第31部分：锌及其化合物

1 范围

GBZ/T 300的本部分规定了工作场所空气中锌及其化合物的酸消解-火焰原子吸收光谱法和溶剂洗脱-双硫脲分光光度法。

本部分适用于工作场所空气中气溶胶态锌及其化合物（包括氧化锌和氯化锌等）浓度的检测。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GBZ 159 工作场所空气中有害物质监测的采样规范

GBZ/T 210.4 职业卫生标准制定指南 第4部分：工作场所空气中化学物质的测定方法

3 锌及其化合物的基本信息

锌及其化合物的基本信息见表1。

表1 锌及其化合物的基本信息

化学物质	化学文摘号 (CAS号)	元素符号/ 分子式	相对原子质量/ 相对分子质量
锌 (Zinc)	7440-66-6	Zn	65.38
氧化锌 (Zinc oxide)	1314-13-2	ZnO	81.39
氯化锌 (Zinc chloride)	7646-85-7	ZnCl ₂	136.30

4 锌及其化合物的酸消解-火焰原子吸收光谱法

4.1 原理

空气中气溶胶态锌及其化合物（包括氧化锌和氯化锌等）用微孔滤膜采集，酸消解后，用乙炔-空气火焰原子吸收分光光度计在213.8 nm波长下测量吸光度，进行定量。

4.2 仪器

4.2.1 微孔滤膜，孔径 0.8 μm。

- 4.2.2 大采样夹，滤料直径为 37 mm 或 40 mm。
- 4.2.3 小采样夹，滤料直径为 25 mm。
- 4.2.4 空气采样器，流量范围为 0 L/min~2 L/min 和 0 L/min~10 L/min。
- 4.2.5 烧杯，50 mL。
- 4.2.6 控温电热器。
- 4.2.7 具塞刻度试管，25 mL。
- 4.2.8 原子吸收分光光度计，具乙炔-空气火焰燃烧器和锌空心阴极灯。

4.3 试剂

- 4.3.1 实验用水为去离子水，用酸为优级纯。
- 4.3.2 消解液：1 体积高氯酸（ $\rho_{20}=1.67$ g/mL）与 9 体积硝酸（ $\rho_{20}=1.42$ g/mL）混合。
- 4.3.3 盐酸溶液，2%（体积分数）。
- 4.3.4 标准溶液：用盐酸溶液稀释国家认可的锌标准溶液成 10.0 $\mu\text{g/mL}$ 锌标准应用液。

4.4 样品的采集、运输和保存

- 4.4.1 现场采样按照 GBZ 159 执行。
- 4.4.2 短时间采样：在采样点，用装好微孔滤膜的大采样夹，以 5.0 L/min 流量采集 15 min 空气样品。
- 4.4.3 长时间采样：在采样点，用装好微孔滤膜的小采样夹，以 1.0 L/min 流量采集 2 h~8 h 空气样品。
- 4.4.4 采样后，打开采样夹，取出微孔滤膜，接尘面朝里对折两次，放入清洁的塑料袋或纸袋中，置清洁容器内运输和保存。样品在室温下可长时间保存。
- 4.4.5 样品空白：在采样点，打开装好微孔滤膜的采样夹，立即取出滤膜，放入清洁的塑料袋或纸袋中，然后同样品一起运输、保存和测定。每批次样品不少于 2 个样品空白。

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 5 mL 消解液，盖上表面皿，在控温电热器上 200℃ 左右缓缓消解，至溶液无色透明近干为止。取下稍冷后，用盐酸溶液将残液定量转移入具塞刻度试管中，并稀释至 25.0 mL。样品溶液供测定。
- 4.5.2 标准曲线的制备：取 5 支~8 支 25 mL 容量瓶，分别加入 0.00 mL~2.50 mL 锌标准应用液，用盐酸溶液定容，配成 0.0 $\mu\text{g/mL}$ ~1.0 $\mu\text{g/mL}$ 浓度范围的锌标准系列。将原子吸收分光光度计调节至最佳测定状态，在 213.8 nm 波长下，用乙炔-空气贫燃气火焰分别测定标准系列各浓度的吸光度。以测得的吸光度对相应的锌浓度（ $\mu\text{g/mL}$ ）绘制标准曲线或计算回归方程，其相关系数应 ≥ 0.999 。
- 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，测得的吸光度值由标准曲线或回归方程得溶液中锌的浓度（ $\mu\text{g/mL}$ ）。若样品溶液中锌浓度超过测定范围，用盐酸溶液稀释后测定，计算时乘以稀释倍数。

4.6 计算

- 4.6.1 按 GBZ 159 的方法和要求将采样体积换算成标准采样体积。
- 4.6.2 按式（1）计算空气中锌的浓度：

$$C = \frac{25C_0}{V_0} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

C ——空气中锌的浓度，乘以1.24或2.08分别为氧化锌和氯化锌的浓度，单位为毫克每立方米 (mg/m^3)；

25——样品溶液的体积，单位为毫升 (mL)；

C_0 ——测得的样品溶液中锌的浓度（减去样品空白），单位为微克每毫升 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)；

V_0 ——标准采样体积，单位为升 (L)。

4.6.3 空气中的时间加权平均接触浓度 (C_{TWA}) 按 GBZ 159 规定计算。

4.7 说明

4.7.1 本法按照 GBZ/T 210.4 的方法和要求进行研制。本法的检出限、定量下限、定量测定范围、最低检出浓度、最低定量浓度（以采集 75 L 空气样品计）、平均相对标准偏差、平均采样效率和平均消解回收率等方法性能指标见表 2。

表2 原子吸收光谱法的性能指标

性能指标	化合物	
	氧化锌	氯化锌
检出限（以 Zn 计）/ ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	0.04	0.04
定量下限（以 Zn 计）/ ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	0.13	0.13
定量测定范围（以 Zn 计）/ ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	0.13~1.	0.13~1
最低检出浓度（以 ZnO 计） (mg/m^3)	0.016	0.03
最低定量浓度（以 ZnO 计） (mg/m^3)	0.054	0.09
平均相对标准偏差/%	3.4	3.4
平均采样效率/%	92.9	92.9
平均消解回收率/%	>95	>95

4.7.2 本法检测的是空气中的总锌，当空气中共存多种锌化合物时，不能分别测定。

4.7.3 本法也可采用微波消解法。

5 锌及其化合物的溶剂洗脱-双硫腙分光光度法

5.1 原理

空气中气溶胶态锌及其化合物（包括氧化锌、氯化锌等）用微孔滤膜采集，酸洗脱后，锌离子在 pH 4.0~5.5 溶液中与双硫腙反应生成的双硫腙锌红色络合物，被四氯化碳萃取后，用分光光度计在 530 nm 波长下测定萃取液的吸光度，进行定量。

5.2 仪器

5.2.1 微孔滤膜，孔径 0.8 μm 。

5.2.2 大采样夹，滤料直径为 37 mm 或 40 mm。

5.2.3 小采样夹，滤料直径为 25 mm。

5.2.4 空气采样器，流量范围为 0 L/min~2 L/min 和 0 L/min~10 L/min。

5.2.5 烧杯，50 mL。

5.2.6 具塞比色管，25 mL。

5.2.7 容量瓶，100 mL。

5.2.8 分光光度计，具 1 cm 比色皿。

5.3 试剂

5.3.1 实验用水为去离子水，用酸为优级纯，试剂为分析纯。

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

5.3.3 盐酸溶液，12.5% (体积分数)。

5.3.4 甲基橙溶液，1g/L。

5.3.5 氨水溶液：氨水 ($\rho_{25}=0.9\text{g/mL}$) 与水等体积混合。

5.3.6 双硫脲溶液：一定量的双硫脲溶于四氯化碳中，并稀释成在 530 nm 波长下透光度为 50% 的溶液（以四氯化碳为对照）。

5.3.7 缓冲溶液：8.2 g 乙酸钠溶于水，稀释至 50mL；用水稀释 6.25 g 冰乙酸至 50 mL。将二溶液混合。若溶液中含锌，则用 5 mL 双硫脲溶液萃取锌，直至双硫脲层绿色不变为止。再用四氯化碳萃取溶液中残留的双硫脲，直至四氯化碳层无色为止，弃去四氯化碳层。

5.3.8 硫代硫酸钠溶液，250 g/L。若溶液中含锌，需用双硫脲溶液萃取除锌后使用，方法同 5.3.7。

5.3.9 标准溶液：用盐酸溶液稀释国家认可锌标准溶液成 10.0 $\mu\text{g/mL}$ 锌标准应用液。

5.4 样品的采集、运输和保存

5.4.1 现场采样按照 GBZ 159 执行。

5.4.2 短时间采样：在采样点，用装好微孔滤膜的大采样夹，以 5.0 L/min 流量采集 15 min 空气样品。

5.4.3 长时间采样：在采样点，用装好微孔滤膜的小采样夹，以 1.0 L/min 流量采集 2 h~8 h 空气样品。

5.4.4 采样后，打开采样夹，取出微孔滤膜，接尘面朝里对折两次，放入清洁的塑料袋或纸袋中，置清洁容器内运输和保存。样品在室温下可长期保存。

5.4.5 样品空白：在采样点，打开装好微孔滤膜的采样夹，立即取出滤膜，放入清洁的塑料袋或纸袋中，然后同样品一起运输、保存和测定。每批次样品不少于 2 个样品空白。

5.5 分析步骤

5.5.1 样品处理：将采过样的微孔滤膜放入烧杯中，加入 10 mL 盐酸溶液，在电炉上加热至沸，然后浸泡 30 min。取下冷却后，用水将溶液定量转移入 100 mL 容量瓶中，并稀释至刻度。取 5.0 mL 样品溶液于具塞刻度试管中，供测定。

5.5.2 标准曲线的制备：取 5 支~8 支具塞刻度试管，分别加入 0.00 mL~0.50 mL 锌标准应用液，各加水至 5.0 mL，配成 0.0 $\mu\text{g/mL}$ ~1.0 $\mu\text{g/mL}$ 浓度范围的锌标准系列。向各标准管加 1 滴甲基橙溶液，用氨水溶液调节溶液呈黄色，加入 5 mL 缓冲溶液和 1 mL 硫代硫酸钠溶液，摇匀；准确加入 5.0 mL 双硫脲溶液，塞紧具塞刻度试管，用力振摇 2 min；放置分层后，取四氯化碳层，用分光光度计在 530 nm 波长下，分别测定标准系列各浓度的吸光度。以测得的吸光度对相应的锌浓度 ($\mu\text{g/mL}$) 绘制标准曲线或计算回归方程，其相关系数应 ≥ 0.999 。

5.5.3 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，测得的吸光度值由标准曲线或回归方程得样品溶液中锌的浓度 ($\mu\text{g/mL}$)。若样品溶液中锌浓度超过测定范围，用水稀释后测定，计算时乘以稀释倍数。

5.6 计算

5.6.1 按 GBZ 159 的方法和要求将采样体积换算成标准采样体积。

5.6.2 按式(2)计算空气中锌的浓度。

$$C = \frac{100C_0}{V_0} \times k \dots \dots \dots (2)$$

式中:

C ——空气中锌的浓度,乘以1.24或2.08分别为氧化锌和氯化锌的浓度,单位为毫克每立方米(mg/m^3);

100——样品洗脱溶液的体积,单位为毫升(mL);

K ——稀释倍数,本法的稀释倍数为10;

C_0 ——测得的样品洗脱溶液中锌的浓度(减去样品空白),单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);

V_0 ——标准采样体积,单位为升(L)。

5.6.3 空气中的时间加权平均接触浓度(C_{TWA})按GBZ 159规定计算。

5.7 说明

5.7.1 本法按照GBZ/T 210.4的方法和要求进行研制。本法的定量下限、定量测定范围、最低定量浓度(以采集75L空气样品计)、相对标准偏差、平均采样效率、平均洗脱效率等方法性能指标见表3。

表3 分光光度法的性能指标

性能指标	化合物	
	氧化锌	氯化锌
定量下限(以Zn计)/($\mu\text{g}/\text{mL}$)	0.07	0.07
定量测定范围(以Zn计)/($\mu\text{g}/\text{mL}$)	0.07~1.00	0.07~1.00
最低定量浓度(以 ZnCl_2 计)/(mg/m^3)	0.13	0.20
相对标准偏差/%	0.6~8.3	0.6~8.3
平均采样效率/%	92.9	92.9
平均洗脱效率/%	95.9	95.9

5.7.2 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。

5.7.3 本法检测的是空气中能够溶于12.5%(体积分数)盐酸溶液的总锌,当空气中共存多种锌化合物时,不能分别测定。

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

5.7.5 所用的试剂空白应低,否则应提纯,特别是双硫脲,易被氧化。

5.7.6 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氨水溶液(1+100)提取2次~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。

5.7.7 用四氯化碳提取操作和测量吸光度,应在通风柜内进行,并注意个人防护。