

中华人民共和国国家职业卫生标准

GBZ/T 300.33—2017

工作场所空气有毒物质测定 第 33 部分：金属及其化合物

Determination of toxic substances in workplace air—
Part 33: Metals and their 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33部分。

本部分按照GB/T 1.1—2009给出的规则起草。

本部分主要起草单位：上海市化工职业病防治院、江苏省优联检测技术服务有限公司、广东省职业病防治院。

本部分主要起草人：仇建国、赵忠林、王翔、郭盈、郑家传、董银根、秦协、周剑峰、吴邦华、张爱华。

工作场所空气有毒物质测定

第33部分：金属及其化合物

1 范围

GBZ/T 300的本部分规定了工作场所空气中23种金属及其化合物(见表1)的电感耦合等离子体发射光谱法。

本部分适用于工作场所空气中23种气溶胶态金属及其化合物(见表1)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 23种金属及其化合物的基本信息

23种金属及其化合物的基本信息见表1。

表1 23种金属及其化合物的基本信息

序号	化学物质	化学文摘号 (CAS 号)	包含的化学物质	分析线 nm
1	锑及其化合物 (Antimony)	7440-36-0 (Sb)	金属锑、氧化锑 等	206.836
2	钡及其化合物 (Barium)	7440-39-3 (Ba)	可溶性钡 硫酸钡等	233.527
3	铋及其化合物 (Bismuth)	7440-69-9 (Bi)	金属铋、碲化铋 等	223.061
4	镉及其化合物 (Cadmium)	7440-43-9 (Cd)	金属镉、氧化镉 等	226.502
5	钙及其化合物 (Calcium)	7440-70-2 (Ca)	氧化钙等 氰氨化钙	317.933
6	铬及其化合物 (Chromium)	7440-47-3 (Cr)	铬酸盐、重铬酸 盐、三氧化铬等	267.716
7	钴及其化合物 (Cobalt)	7440-48-4 (Co)	金属钴、氧化钴 等	228.616

表 1 (续)

序号	化学物质	化学文摘号 (CAS 号)	包含的化学物质	分析线 nm
8	铜及其化合物 (Copper)	7440-50-8 (Cu)	金属铜、氧化铜 等	324.752
9	铟及其化合物 (Indium)	7440-74-6 (In)	金属铟、氧化铟 等	325.609
10	铅及其化合物 (Lead)	7439-92-1 (Pb)	铅烟、铅尘、氧化铅、硫化铅等	220.353
11	锂及其化合物 (Lithium)	7439-93-2 (Li)	金属锂、氯化锂 等	670.784
12	镁及其化合物 (Magnesium)	7439-95-4 (Mg)	金属镁、氧化镁 等	279.077
13	锰及其化合物 (Manganese)	7439-96-5 (Mn)	金属锰、二氧化锰等	257.610
14	钼及其化合物 (Molybdenum)	7439-98-7 (Mo)	不溶性钼	202.031
			可溶性钼	
15	镍及其化合物 (Nickel)	7440-02-0 (Ni)	难溶性镍	231.604
			可溶性镍	
16	钾及其化合物 (Potassium)	7440-09-7 (K)	氢氧化钾、氯化钾等	766.490
17	锶及其化合物 (Strontium)	7440-24-6 (Sr)	氧化锶、氯化锶 等	460.733
18	铊及其化合物 (Thallium)	7440-28-0 (Tl)	金属铊、氧化铊 等	190.801
19	锡及其化合物 (Tin)	7440-31-5 (Sn)	金属锡、二氧化锡等	189.927
20	钒及其化合物 (Vanadium)	7440-62-6 (V)	钒铁合金	292.402
			五氧化二钒	
21	钇及其化合物 (Yttrium)	7440-65-5 (Y)	金属钇、氧化钇 等	371.029
22	锌及其化合物 (Zinc)	7440-66-6 (Zn)	氧化锌	213.857
			氯化锌	
23	锆及其化合物 (Zirconium)	7440-67-7 (Zr)	金属锆、氧化锆 等	339.197

4 金属及其化合物的电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-AES)

4.1 原理

空气中气溶胶态金属及其化合物(表1中的一种或多种)用微孔滤膜采集, 酸消解后, 用电感耦合等离子体发射光谱仪测定发射光强度, 进行定量。

4.2 仪器

- 4.2.1 微孔滤膜, 孔径 0.8 μ m。
- 4.2.2 大采样夹, 滤料直径为 37mm 或 40mm。
- 4.2.3 小采样夹, 滤料直径为 25mm。
- 4.2.4 空气采样器, 流量范围为 0L/min~2L/min 和 0L/min~10L/min。
- 4.2.5 具塞刻度试管, 25mL。
- 4.2.6 微波消解仪。
- 4.2.7 电感耦合等离子体发射光谱仪, 各金属的分析线见表 1, 仪器操作参考条件:
- 入射功率: 1300W;
 - 冷却气流量: 15L/min;
 - 载气流量: 0.8L/min;
 - 辅助气流量: 0.2L/min;
 - 泵流量: 1.5mL/min。

4.3 试剂

- 4.3.1 实验用水为去离子水, 试剂为优级纯。
- 4.3.2 硝酸, $\rho_{20}=1.42\text{g/mL}$ 。
- 4.3.3 过氧化氢, 30%(体积分数)。
- 4.3.4 硝酸溶液, 5%(体积分数)。
- 4.3.5 盐酸溶液, 5%(体积分数)。
- 4.3.6 标准溶液: 用国家认可的标准溶液配制。23 种金属按照使用的溶剂不同分为 A 组和 B 组(见表 2)。临用前, 稀释成 50.0 $\mu\text{g/mL}$ 的标准应用液。

表 2 23 种金属及其化合物的标准溶液及标准系列的浓度范围

组别	溶剂	金属种类	标准系列浓度范围 $\mu\text{g/mL}$
A 组	硝酸溶液	钡、钙、镁、镍、钼、钾、锌	0.0~10.0
		镉、铬、钴、铜、钢、铅、锰、锶、铊	0.0~1.0
B 组	盐酸溶液	铋、铟、锡、钇、锆	0.0~10.0
		锂、钒	0.0~1.0

4.4 样品的采集、运输与保存

- 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 5.0L/min 流量采集 15min 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 1.0L/min 流量采集 2h~8h 空气样品。
- 4.4.4 采样后, 打开采样夹, 取出滤膜, 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。样品在常温下可保存 7d。

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：将微孔滤膜放入微波消解仪的消解罐中，依次加入2.5mL硝酸和1mL过氧化氢，加盖封闭后，放入微波消解仪中消解，消解条件参考表3。待消解结束，消解罐冷却后，将消解液定量转移至具塞刻度试管中，A组金属用硝酸溶液转移，B组金属用盐酸溶液转移，并定容至25.0mL刻度，样品溶液供测定。

表3 微波消解仪的参考条件

程序	消解功率 W	升温时间 min	消解温度 °C
第一步	1000	0~15	室温~180
第二步	1000	15~25	180

4.5.2 标准曲线的制备：取4支~7支容量瓶，根据测定需要，按照表2所列溶剂和浓度范围，配制一种或多种待测金属元素的标准系列。参照仪器操作条件，将电感耦合等离子体发射光谱仪调节至最佳测定状态，用表1所列的金属分析线，分别测定各标准系列各浓度的发射光强度，以测得的发射光强度对相应的金属浓度（ $\mu\text{g/mL}$ ）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，测得发射光强度由标准曲线或回归方程得样品溶液中金属的浓度（ $\mu\text{g/mL}$ ）。若样品溶液中待测金属浓度超过测定范围，分别用硝酸溶液或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）计算空气中金属及其化合物的浓度：

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

式中：

C ——空气中金属及其化合物的浓度，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 ——测得的样品溶液中金属的浓度（减去样品空白），单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

V_0 ——标准采样体积，单位为升（L）；

k ——金属与金属化合物的换算系数，以金属计， $k=1$ ；以金属化合物计， k =金属化合物的分子量/金属元素的原子量。

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。本法中金属及其化合物（以金属计）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75L空气样品计）、回收率、相对标准偏差等方法性能指标见表4。本法的平均采样效率均 $>90\%$ 。

4.7.2 本法可能存在的干扰主要为光谱干扰，可通过选择分析该金属的其他发射谱线来降低干扰。

4.7.3 本法使用的微波消解法不能对不溶性钡化合物、锡和某些金属的氧化物进行消解。锡的氧化物可采用 GBZ/T 300.26 的样品处理方法，其他金属氧化物可使用相应的样品处理方法，如用电器法消解。不溶性钡化合物如硫酸钡，可用浓硫酸加热溶解。

4.7.4 本法可以同时检测多种金属及其化合物，但是，检测的是每种金属元素的总浓度。在工作场所空气中有这种金属的多种化合物共存时，不能进行分别检测。只有存在某种金属的一种化合物时，才能按式（1）计算该种金属化合物的浓度。

表 4 方法的性能指标

金属名称	检出限 μg/mL	定量下限 μg/mL	定量测定范围 μg/mL	最低检出浓度 mg/m ³	最低定量浓度 mg/m ³	回收率 %	相对标准偏差 %
铈	0.005	0.017	0.017~10.0	0.002	0.006	96.5	0.57~1.36
钡	0.002	0.007	0.007~10.0	0.0007	0.002	100.8	0.31~0.80
铋	0.029	0.097	0.097~10.0	0.01	0.03	98.7	1.28~1.83
镉	0.001	0.0033	0.0033~1.00	0.0003	0.001	100.1	0.40~0.76
钙	0.009	0.03	0.03~10.0	0.003	0.01	99.8	0.79~1.08
铬	0.001	0.0033	0.0033~1.00	0.0003	0.001	99.1	0.38~0.54
钴	0.001	0.0033	0.0033~1.00	0.0003	0.001	99.7	0.41~0.60
铜	0.001	0.0033	0.0033~1.00	0.0003	0.001	98.6	0.41~1.25
铟	0.008	0.027	0.027~1.00	0.003	0.009	96.5	0.93~1.52
铅	0.005	0.017	0.017~1.00	0.002	0.006	98.7	0.62~0.96
锂	0.002	0.007	0.007~1.00	0.0007	0.002	93.9	2.56~3.85
镁	0.005	0.017	0.017~10.0	0.002	0.006	98.9	0.22~0.42
锰	0.001	0.0033	0.0033~1.00	0.0003	0.001	99.9	0.41~0.82
钼	0.002	0.007	0.007~10.0	0.0007	0.002	99.5	0.47~0.68
镍	0.002	0.007	0.007~10.0	0.0007	0.002	100.0	0.34~0.75
钾	0.009	0.03	0.03~10.0	0.003	0.01	93.9	0.67~1.81
锶	0.002	0.007	0.007~1.00	0.0007	0.002	94.7	0.66~1.33
铊	0.010	0.033	0.033~1.00	0.003	0.01	95.0	0.53~3.07
锡	0.004	0.013	0.013~10.0	0.001	0.004	98.7	0.57~1.05
钒	0.001	0.0033	0.0033~1.00	0.0003	0.001	98.8	0.54~0.74

表 4 (续)

金属名称	检出限 μg/mL	定量下限 μg/mL	定量测定范围 μg/mL	最低检出浓度 mg/m ³	最低定量浓度 mg/m ³	回收率 %	相对标准偏差 %
钇	0.001	0.0033	0.0033~10.0	0.0003	0.001	98.8	1.68~3.01
锌	0.001	0.0033	0.0033~10.0	0.0003	0.001	102.1	0.40~0.87
锆	0.002	0.007	0.007~10.0	0.0007	0.002	97.7	1.59~2.96
