

ICS 13.100
C52

GBZ

中华人民共和国国家职业卫生标准

GBZ/T 160.7—2004

工作场所空气有毒物质测定 铬及其化合物

Methods for determination of chromium 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铬及其化合物[包括铬酸盐(Chromates)、重铬酸盐(Dichromates)和三氧化铬(Chromium trioxide)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 16019—1995、GB/T 16020—1995。

本标准首次发布于1995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、江西省劳动卫生职业病防治研究所和广东省职业病防治院。

本标准主要起草人:徐伯洪、钱位成、叶能权和黄振依。

工作场所空气有毒物质测定 铬及其化合物

1 范围

本标准规定了监测工作场所空气中铬及其化合物浓度的方法。
本标准适用于工作场所空气中铬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

3 火焰原子吸收光谱法

3.1 原理

空气中铬及其化合物用微孔滤膜采集,消解后,在 357.9nm 波长下,用乙炔—空气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 电热板或电砂浴。
- 3.2.7 具塞刻度试管,10ml。
- 3.2.8 原子吸收分光光度计,配备乙炔—空气火焰燃烧器和铬空心阴极灯。

3.3 试剂

实验用水为去离子水,用酸为优级纯。

- 3.3.1 高氯酸, $\rho_{20}=1.67$ g/ml。
- 3.3.2 硝酸, $\rho_{20}=1.42$ g/ml。
- 3.3.3 消化液,高氯酸:硝酸=1:9。
- 3.3.4 硝酸溶液,1%(v/v)。
- 3.3.5 标准溶液:称取 0.2828g 重铬酸钾(光谱纯,于 105 $^{\circ}$ C 干燥 2h),溶于水中,加 1ml 硝酸,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,用硝酸溶液稀释成 10.0 μ g/ml 铬标准溶液;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。

GBZ/T 160.7—2004

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监测对象的前胸上部,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,除不连接空气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,放入清洁塑料袋或纸袋内,置于清洁的容器内运输和保存。在室温下样品可长期保存。

3.5 分析步骤

3.5.1 样品处理:将采过样的滤膜放入烧杯中,加入 5ml 消化液,在电热板上加热消解,保持温度在 160℃左右,待消化液基本挥发干时,取下稍冷后,用硝酸溶液溶解残渣,并定量转移入具塞刻度试管中,稀释至 10.0ml,摇匀,供测定。若样品液中铬浓度超过测定范围,可用硝酸溶液稀释测定,计算时乘以稀释倍数。

3.5.2 工作曲线的绘制:取 6 只烧杯,各加 1 张微孔滤膜,分别加入 0.0、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0ml 铬标准溶液,各加 5ml 消化液,然后同样品处理,制成 10.0ml 样品溶液,配成 0.0、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0μg/ml 铬浓度标准系列。将原子吸收分光光度计调节至最佳测定状态,在 357.9nm 波长下,用富燃气火焰分别测定标准系列,每个浓度重复测定 3 次,以吸光度均值对铬浓度(μg/ml)绘制工作曲线。

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,测得的吸光度值后,由工作曲线得铬浓度(μg/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:

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

式中:

V_0 ——标准采样体积,L;

V ——采样体积,L;

t ——采样点的温度,℃;

P ——采样点的大气压,kPa。

3.6.2 按式(2)计算空气中铬的浓度:

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

式中:

C ——空气中铬的浓度,mg/m³;

10——样品溶液的体积,ml;

c ——测得样品溶液中铬的浓度(减去样品空白),μg/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 0.1μg/ml;最低检出浓度为 0.013mg/m³(以采集 75L 空气样品计)。测定范围为 0.1~10μg/ml;平均相对标准偏差为 1%。

3.7.2 本法的平均采样效率为 95%。

3.7.3 消解温度对铬的回收率有影响,应控制温度在 200℃以下,挥发干时降至 160℃。平均消解回收率>95%。本法测定的是三价铬和六价铬的总量。

3.7.4 在标准和样品溶液中各加入 3ml 100g/L 硫酸钠溶液,加 1 滴酚酞指示剂,用 100g/L 氢氧化钠

溶液调至红色,再用 1+2 硫酸溶液褪去红色。然后用硝酸溶液稀释至 10ml。这样处理后, $1\ 000\mu\text{gCu}^{2+}$ 、 Ca^{2+} 、 Co^{2+} 、 Mo^{6+} 、 Ni^{2+} 、 SiO_3^{2-} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Zn^{2+} 、 $200\mu\text{gMn}^{2+}$ 、 Pb^{2+} 等不产生干扰。

4 二苯碳酰二肼分光光度法

4.1 原理

空气中三氧化铬、铬酸盐和重铬酸盐用水采集,在酸性溶液中,六价铬离子与二苯碳酰二肼反应生成红色络合物,在 550nm 波长下测量吸光度,进行定量。

4.2 仪器

4.2.1 冲击式吸收管。

4.2.2 空气采样器,流量 0~5L/min。

4.2.3 具塞刻度试管,10ml。

4.2.4 分光光度计。

4.3 试剂

实验用水为去离子水,试剂和酸为优级纯或高纯。

4.3.1 硫酸, $\rho_{20} = 1.84\text{g/ml}$ 。

4.3.2 硫酸溶液,25% (v/v)。

4.3.3 二苯碳酰二肼溶液:称取 0.25g 二苯碳酰二肼 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2\text{CO}]$,溶于 100ml 丙酮中;于冰箱内保存可稳定 15d。

4.3.4 铬标准溶液:称取 0.2828g 重铬酸钾(光谱纯,于 105℃ 干燥 2h),溶于水中,并定量转移入 100ml 容量瓶中,并稀释至刻度。此溶液为 1.00mg/ml 标准贮备液。临用前,用水稀释成 10.0 $\mu\text{g/ml}$ 铬标准溶液;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 样品采样:在采样点,用一只装有 10.0ml 水的冲击式吸收管,以 3L/min 流量采集 15min 空气样品。

4.4.2 样品空白:将装有 10.0ml 水的冲击式吸收管带至采样点,除不连接空气采样器采集空气样品外,其余操作同样品。

采样后,封闭吸收管的进出气口,置清洁容器内运输和保存。样品尽快测定。

4.5 分析步骤

4.5.1 样品处理:将采过样的吸收液洗涤吸收管的进气管内壁 3 次,摇匀,取 5.0ml 于具塞刻度试管中,加 5.0ml 水,摇匀,供测定。若样品液中铬浓度超过测定范围,可用硝酸溶液稀释测定,计算时乘以稀释倍数。

4.5.2 标准曲线的绘制:取 6 只具塞刻度试管,分别加入 0.0、0.10、0.20、0.40、0.60、0.80、1.00ml 铬标准溶液,各加水至 10.0ml,配成 0.0、1.0、2.0、4.0、6.0、8.0、10.0 μg 铬标准系列。向各标准管中加入 0.2ml 硫酸溶液和 1.5ml 二苯碳酰二肼溶液,摇匀。放置 15min 后,于 550nm 波长下测量吸光度,每个浓度重复测定 3 次,以吸光度均值对铬含量(μg)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,测得的吸光度值后,由标准曲线得铬含量(μg)。

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)计算空气中铬的浓度:

$$C = \frac{2m}{V_0} \dots\dots\dots (3)$$

GBZ/T 160.7—2004

式中:

C——空气中铬的浓度, mg/m^3 ;

m——测得样品中铬的含量(减去样品空白), μg ;

V_0 ——标准采样体积, L。

4.6.3 时间加权平均接触浓度按 GBZ 159 规定计算。

4.7 说明

4.7.1 本法的检出限为 $0.05\mu\text{g}/\text{ml}$;最低检出浓度为 $0.01\text{mg}/\text{m}^3$ (以采集 45L 空气样品计)。测定范围为 $0.05\sim 1.0\mu\text{g}/\text{ml}$;相对标准偏差为 $1.4\%\sim 4.7\%$ 。

4.7.2 本法的平均采样效率为 95%。

4.7.3 本法 15min 显色完全,颜色可稳定 90min。最佳测量吸光度的时间为 $15\sim 30\text{min}$ 。

4.7.4 六价铬与二苯碳酰二肼反应酸度应控制在 $0.05\sim 0.3\text{mol}/\text{L}$ 硫酸溶液,最佳为 $0.2\text{mol}/\text{L}$ 。

4.7.5 Fe^{3+} 对本法干扰较大,少量 Cu^{2+} 、 Mo^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cr^{3+} 不干扰测定。

5 三价铬和六价铬的分别测定

5.1 原理

空气中可溶性三价铬和六价铬化合物,用碱性微孔滤膜采集,洗脱后,用二苯碳酰二肼分光光度法直接测定六价铬;经氧化后,测定六价铬与三价铬总量,再计算出三价铬的量。

5.2 仪器

5.2.1 碱性微孔滤膜,孔径 $0.8\mu\text{m}$ 。使用前,将微孔滤膜在水中煮沸 10min,换水后再煮沸 10min,取出晾干。再在甲酸钠—碳酸钠溶液中浸泡 1min,取出晾干。

5.2.2 采样夹,滤料直径 40mm。

5.2.3 小型塑料采样夹,滤料直径 25mm。

5.2.4 空气采样器,流量 $0\sim 5\text{L}/\text{min}$ 。

5.2.5 具塞刻度试管,10ml。

5.2.6 水浴锅。

5.2.7 分光光度计。

5.3 试剂

实验用水为去离子水,用酸为优级纯。

5.3.1 硫酸, $\rho_{20} = 1.84\text{g}/\text{ml}$ 。

5.3.2 甲酸钠—碳酸钠溶液:取 50g/L 甲酸钠溶液和 50g/L 碳酸钠溶液等体积混合。

5.3.3 硫酸溶液, 25%(v/v)。

5.3.4 高锰酸钾溶液, 40g/L。

5.3.5 叠氮化钠溶液, 40g/L。

5.3.6 二苯碳酰二肼溶液:称取 0.25g 二苯碳酰二肼 $[(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH})_2\text{CO}]$,溶于 100ml 丙酮中;于冰箱内保存可稳定 15d。

5.3.7 标准溶液:称取 0.2828g 重铬酸钾(光谱纯,于 105°C 干燥 2h),溶于水中,加 1ml 硝酸,用水定量转移入 100ml 容量瓶中,并稀释至刻度。此溶液为 $1.0\text{mg}/\text{ml}$ 标准贮备液。临用前,用水稀释成 $10.0\mu\text{g}/\text{ml}$ 铬标准溶液;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,将装好碱性微孔滤膜的采样夹,以 $3\text{L}/\text{min}$ 流量采集 15min 空气样品。

5.4.2 长时间采样:在采样点,将装好碱性微孔滤膜的小型塑料采样夹,以 $1\text{L}/\text{min}$ 流量采集 2~8h 空气样品。

5.4.3 个体采样:将装好碱性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。

5.4.4 样品空白:将装好碱性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。

采样后,将滤膜的接尘面朝里对折 2 次,放入清洁的具塞刻度试管内运输和保存。样品应在 3d 内测定。

5.5 分析步骤

5.5.1 样品处理:往装有采过样滤膜的具塞刻度试管内加入 10.0ml 水,浸泡 30min,并不时振摇,取出滤膜后,取出 5.0ml 溶液置于另一只具塞刻度试管中,供测定。若洗脱液中铬浓度超过测定范围,用水稀释后测定,计算时乘以稀释倍数。

5.5.2 标准曲线的绘制:取 6 只具塞刻度试管,分别加入 0.0、0.10、0.20、0.40、0.60、0.80、1.00ml 铬标准溶液,各加水至 10.0ml,配成 0.0、1.0、2.0、4.0、6.0、8.0、10.0 μg 铬标准系列。向各标准管中加入 0.2ml 硫酸溶液和 1.5ml 二苯碳酰二肼溶液,摇匀。放置 15min 后,于 550nm 波长下测量吸光度,每个浓度重复测定 3 次,以吸光度均值对铬含量(μg)绘制标准曲线。

5.5.3 样品测定:

5.5.3.1 六价铬的测定:在一只样品管中,加水至 10.0ml;用测定标准系列的操作条件进行测定。测得的吸光度由标准曲线得六价铬含量(μg)。

5.5.3.2 三价铬的测定:在另一只样品管中,加入数滴高锰酸钾溶液,摇匀,在沸水浴中加热 30min;若红色褪去,则补加高锰酸钾溶液,确保红色保持到加热完。滴加叠氮化钠溶液至红色褪去。取出冷却,加水至 10.0ml。用测定标准系列的操作条件进行测定。测得的吸光度值由标准曲线得铬总含量(μg)。用铬总含量减去六价铬含量,即为三价铬含量。

5.6 计算

5.6.1 按式(1)将采样体积换算成标准采样体积。

5.6.2 按式(4)计算空气中六价铬或三价铬的浓度:

$$C = \frac{2 \cdot m}{V_0} \dots\dots\dots (4)$$

式中:

C——空气中六价铬或三价铬的浓度,mg/m³;

m——测得样品溶液中六价铬或三价铬的含量(减去样品空白), μg ;

V₀——标准采样体积,L。

5.6.3 时间加权平均接触浓度按 GBZ 159 规定计算。

5.7 说明

5.7.1 本法的检出限为 0.05 $\mu\text{g}/\text{ml}$;最低检出浓度为 0.002mg/m³(以采集 45L 空气样品计)。测定范围为 0.05~1.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$,相对标准偏差为 1.4%~4.7%。

5.7.2 本法的平均采样效率>95%。平均洗脱效率>96%。

5.7.3 本法 15min 显色完全,颜色可稳定 90min。最佳测量吸光度的时间为 15~30min。

5.7.4 Fe³⁺ 对本法干扰较大,少量 Cu²⁺、Mo²⁺、Cd²⁺ 不干扰测定。