

ICS 13.100
C52

GBZ

中华人民共和国国家职业卫生标准

GBZ/T 192.4—2007

工作场所空气中粉尘测定 第4部分：游离二氧化硅含量

Determination of dust in the air of workplace—
Part 4: Content of free silica in dust

2007-06-18 发布

2007-12-30 实施



中华人民共和国卫生部 发布

前 言

根据《中华人民共和国职业病防治法》制定本标准。

根据工作场所空气中粉尘测定的特点,GBZ/T 192 分为以下五部分:

- 第1部分:总粉尘浓度;
- 第2部分:呼吸性粉尘浓度;
- 第3部分:粉尘分散度;
- 第4部分:游离二氧化硅含量;
- 第5部分:石棉纤维浓度。

本部分是GBZ/T 192的第4部分,是在GB 5748—85《作业场所空气中粉尘测定方法》,GB 16225—1996《车间空气中呼吸性砂尘卫生标准》的附录B《粉尘游离二氧化硅X线衍射测定法》,GB 16245—1996《作业场所呼吸性煤尘卫生标准》的附录B《呼吸性煤尘中游离二氧化硅红外光谱测定法》基础上修订而成的。本部分与GB 5748—85、GB 16225—1996、GB 16245—1996相比,修改了标准格式。

本部分自实施之日起,GB 5748—85、GB 16225—1996、GB 16245—1996同时废止。

本部分由卫生部职业卫生标准专业委员会提出。

本部分由中华人民共和国卫生部批准。

本部分起草单位:华中科技大学同济医学院公共卫生学院、中国疾病预防控制中心职业卫生与中毒控制所、东风汽车公司职业病防治研究所、湖北省疾病预防控制中心。

本部分主要起草人:杨磊、李涛、祁成、陈卫红、彭开良、刘家发、张敏、杜雯祎。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为:

- GB 5748—85;
- GB 16225—1996;
- GB 16245—1996。

工作场所空气中粉尘测定

第4部分:游离二氧化硅含量

1 范围

本部分规定了工作场所粉尘中游离二氧化硅含量的测定方法。

本部分适用于工作场所粉尘中游离二氧化硅含量的测定。

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

GBZ/T 192.1 工作场所空气中粉尘测定 第1部分:总粉尘浓度

GBZ/T 192.2 工作场所空气中粉尘测定 第2部分:呼吸性粉尘浓度

3 焦磷酸法

3.1 原理

粉尘中的硅酸盐及金属氧化物能溶于加热到245℃~250℃的焦磷酸中,游离二氧化硅几乎不溶,而实现分离。然后称量分离出的游离二氧化硅,计算其在粉尘中的百分含量。

3.2 仪器

3.2.1 采样器:同GBZ/T 192.1和GBZ/T 192.2。

3.2.2 恒温干燥箱。

3.2.3 干燥器:内盛变色硅胶。

3.2.4 分析天平,感量为0.1mg。

3.2.5 锥形瓶:50mL。

3.2.6 可调电炉。

3.2.7 高温电炉。

3.2.8 瓷坩埚或铂坩埚:25mL,带盖。

3.2.9 坩埚钳或铂尖坩埚钳。

3.2.10 玛瑙研钵。

3.2.11 慢速定量滤纸。

3.2.12 玻璃漏斗及其架子。

3.2.13 温度计:0℃~360℃。

3.3 试剂

实验用试剂为分析纯。

3.3.1 焦磷酸:将85%(w/w)的磷酸加热到沸腾,至250℃不冒泡为止,放冷,贮存于试剂瓶中。

3.3.2 氢氟酸:40%。

3.3.3 硝酸铵:结晶。

3.3.4 盐酸溶液:0.1mol/L。

3.4 样品的采集

GBZ/T 192.4—2007

现场采样按照 GBZ 159 执行。

本法需要的粉尘样品量一般应大于 0.1g, 可用直径 75mm 滤膜大流量采集空气中的粉尘, 也可在采样点采集呼吸带高度的新鲜沉降尘, 并记录采样方法和样品来源。

3.5 测定步骤

3.5.1 将采集的粉尘样品放在 $105^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ 的烘箱内干燥 2h, 稍冷, 贮于干燥器备用。如果粉尘粒子较大, 需用玛瑙研钵研磨至手捻有滑感为止。

3.5.2 准确称取 0.1000g~0.2000g(m) 粉尘样品于 25mL 锥形瓶中, 加入 15mL 焦磷酸摇动, 使样品全部湿润。将锥形瓶放在可调电炉上, 迅速加热到 $245^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$, 同时用带有温度计的玻璃棒不断搅拌, 保持 15min。

3.5.3 若粉尘样品含有煤、其他碳素及有机物, 应放在瓷坩埚或铂坩埚中, 在 $800^{\circ}\text{C} \sim 900^{\circ}\text{C}$ 下灰化 30min 以上, 使碳及有机物完全灰化。取出冷却后, 将残渣用焦磷酸洗入锥形瓶中。若含有硫化矿物(如黄铁矿、黄铜矿、辉铜矿等), 应加数毫克结晶硝酸铵于锥形瓶中。再按照 3.5.2 加焦磷酸加热处理。

3.5.4 取下锥形瓶, 在室温下冷却至 $40^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$, 加 $50^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$ 的蒸馏水约至 40mL~45mL, 一边加蒸馏水一边搅拌均匀。将锥形瓶中内容物小心转移入烧杯, 并用热蒸馏水冲洗温度计、玻璃棒和锥形瓶, 洗液倒入烧杯中, 加蒸馏水约至 150mL~200mL。取慢速定量滤纸折叠成漏斗状, 置于漏斗中并用蒸馏水湿润。将烧杯放在电炉上煮沸内容物, 稍静置, 待混悬物略沉降, 趁热过滤, 滤液不超过滤纸的 2/3 处。过滤后, 用 0.1mol/L 盐酸溶液洗涤烧杯, 移入漏斗中, 并将滤纸上的残渣冲洗 3~5 次, 再用热蒸馏水洗至无酸性反应为止(用 pH 试纸试验)。如用铂坩埚时, 要洗至无磷酸根反应后再洗 3 次。上述过程应在当天完成。

3.5.5 将有残渣的滤纸折叠数次, 放入已称至恒量(m_1)的瓷坩埚中, 在电炉上干燥、炭化; 炭化时要加盖并留一小缝。然后放入高温电炉内, 在 $800^{\circ}\text{C} \sim 900^{\circ}\text{C}$ 灰化 30min; 取出, 室温下稍冷后, 放入干燥器中冷却 1h, 在分析天平上称至恒量(m_2), 并记录。

3.5.6 结果计算

粉尘中游离二氧化硅的含量按式(1)进行计算。

$$w = \frac{m_2 - m_1}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

w ——粉尘中游离二氧化硅含量, %;

m_1 ——坩埚质量数值, 单位为克(g);

m_2 ——坩埚加游离二氧化硅质量数值, 单位为克(g);

m ——粉尘样品质量数值, 单位为克(g)。

3.5.7 焦磷酸难溶物质的处理

若粉尘中含有焦磷酸难溶的物质时, 如碳化硅、绿柱石、电气石、黄玉等, 需用氢氟酸在铂坩埚中处理。方法如下:

将带有残渣的滤纸放入铂坩埚内, 如步骤 3.5.5 灼烧至恒量(m_2), 然后加入数滴 9mol/L 硫酸溶液, 使残渣全部湿润。在通风柜内加入 5mL~10mL 40% 氢氟酸, 稍加热, 使残渣中游离二氧化硅溶解, 继续加热至不冒白烟为止(要防止沸腾)。再于 900°C 下灼烧, 称至恒量(m_3)。氢氟酸处理后粉尘中游离二氧化硅含量按式(2)进行计算:

$$w = \frac{m_2 - m_3}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

w ——粉尘中游离二氧化硅含量, %;

m_2 ——氢氟酸处理前坩埚加游离二氧化硅和焦磷酸难溶物质的质量数值, 单位为克(g);

m_3 ——氢氟酸处理后坩埚加焦磷酸难溶物质的质量数值, 单位为克(g);

m ——粉尘样品质量数值, 单位为克(g)。

3.6 说明

- 3.6.1 焦磷酸溶解硅酸盐时温度不得超过 250℃, 否则容易形成胶状物。
 3.6.2 酸与水混合时应缓慢并充分搅拌, 避免形成胶状物。
 3.6.3 样品中含有碳酸盐时, 遇酸产生气泡, 宜缓慢加热, 以免样品溅失。
 3.6.4 用氢氟酸处理时, 必须在通风柜内操作, 注意防止污染皮肤和吸入氢氟酸蒸气。
 3.6.5 用铂坩埚处理样品时, 过滤残渣必须洗至无磷酸根反应, 否则会损坏铂坩埚。

磷酸根检验方法如下:

原理: 磷酸和钼酸铵在 pH4.1 时, 用抗坏血酸还原成蓝色。

试剂: ①乙酸盐缓冲液 (pH4.1): 0.025mol/L 乙酸钠溶液与 0.1mol/L 乙酸溶液等体积混合, ②1% 抗坏血酸溶液 (于 4℃ 保存), ③钼酸铵溶液: 取 2.5g 钼酸铵, 溶于 100mL 0.025mol/L 硫酸溶液中; 用试剂①分别将试剂②和③稀释 10 倍 (临用时配制)。

检验方法: 取 1mL 样品处理的过滤液, 加上述稀释试剂各 4.5mL, 混匀, 放置 20min, 若有磷酸根离子, 溶液呈蓝色。

4 红外分光光度法

4.1 原理

α -石英在红外光谱中于 12.5 μm (800 cm^{-1}), 12.8 μm (780 cm^{-1}) 及 14.4 μm (694 cm^{-1}) 处出现特异性强的吸收带, 在一定范围内, 其吸光度值与 α -石英质量成线性关系。通过测量吸光度, 进行定量测定。

4.2 仪器

- 4.2.1 瓷坩埚和坩埚钳。
 4.2.2 箱式电阻炉或低温灰化炉。
 4.2.3 分析天平, 感量为 0.01mg。
 4.2.4 干燥箱及干燥器。
 4.2.5 玛瑙乳钵。
 4.2.6 压片机及锭片模具。
 4.2.7 200 目粉尘筛。
 4.2.8 红外分光光度计。以 X 轴横坐标记录 900 cm^{-1} ~600 cm^{-1} 的谱图, 在 900 cm^{-1} 处校正零点和 100%, 以 Y 轴纵坐标表示吸光度。

4.3 试剂

- 4.3.1 氯化钾: 优级纯或光谱纯, 过 200 目筛后, 用湿式法研磨, 于 150℃ 干燥后, 贮于干燥器中备用。
 4.3.2 无水乙醇: 分析纯。
 4.3.3 标准 α -石英尘: 纯度在 99% 以上, 粒度 < 5 μm 。

4.4 样品的采集

现场样品采集按 GBZ 159 执行, 总尘的采样方法按 GBZ/T 192.1 执行, 呼吸性粉尘的采样方法按 GBZ/T 192.2 执行。滤膜上采集的粉尘量大于 0.1mg 时, 可直接用于本法测定游离二氧化硅含量。

4.5 测定

4.5.1 样品处理: 准确称量采样后滤膜上粉尘的质量 (m)。然后放在瓷坩埚内, 置于低温灰化炉或电阻炉 (低于 600℃) 内灰化, 冷却后, 放入干燥器内待用。称取 250mg 氯化钾和灰化后的粉尘样品一起放入玛瑙乳钵中研磨混匀后, 连同压片模具一起放入干燥箱 (110℃ \pm 5℃) 中 10min。将干燥后的混合样品置于压片模具中, 加压 25MPa, 持续 3min, 制备出的锭片作为测定样品。同时, 取空白滤膜一张, 同上处理, 制成样品空白锭片。

4.5.2 石英标准曲线的绘制: 精确称取不同质量 (0.01mg~1.00mg) 的标准 α -石英尘, 分别加入 250mg 氯化钾, 置于玛瑙乳钵中充分研磨均匀, 同样品处理, 制成标准系列锭片。将标准系列锭片置于

GBZ/T 192.4—2007

样品室光路中进行扫描,分别以 800cm^{-1} 、 780cm^{-1} 和 694cm^{-1} 三处的吸光度值为纵坐标,以石英质量为横坐标,绘制三条不同波长的 α -石英标准曲线,并求出标准曲线的回归方程式。在无干扰的情况下,一般选用 800cm^{-1} 标准曲线进行定量分析。

4.5.3 样品测定:分别将样品镜片与样品空白镜片置于样品室光路中进行扫描,记录 800cm^{-1} (或 694cm^{-1}) 处的吸光度值,重复扫描测定 3 次,测定样品的吸光度均值减去样品空白的吸光度均值后,由 α -石英标准曲线得样品中游离二氧化硅的质量。

4.5.4 结果计算

粉尘中游离二氧化硅的含量按式(3)进行计算。

$$w = \frac{m_1}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

w ——粉尘中游离二氧化硅(α -石英)的含量,%;

m_1 ——测得的粉尘样品中游离二氧化硅(α -石英)的质量数值,单位为毫克(mg);

m ——粉尘样品质量数值,单位为毫克(mg)。

4.6 说明

4.6.1 本法的 α -石英检出量为 0.01mg ;相对标准差(RSD)为 $0.64\% \sim 1.41\%$ 。平均回收率为 $96.0\% \sim 99.8\%$ 。

4.6.2 粉尘粒度大小对测定结果有一定影响,因此,样品和制作标准曲线的石英尘应充分研磨,使其粒度小于 $5\mu\text{m}$ 者占 95% 以上,方可进行分析测定。

4.6.3 灰化温度对煤矿尘样品定量结果有一定影响,若煤尘样品中含有大量高岭土成分,在高于 600°C 灰化时发生分解,于 800cm^{-1} 附近产生干扰,如灰化温度小于 600°C 时,可消除此干扰带。

4.6.4 在粉尘中若含有粘土、云母、闪石、长石等成分时,可在 800cm^{-1} 附近产生干扰,则可用 694cm^{-1} 的标准曲线进行定量分析。

4.6.5 为降低测量的随机误差,实验室温度应控制在 $18^\circ\text{C} \sim 24^\circ\text{C}$,相对湿度小于 50% 为宜。

4.6.6 制备石英标准曲线样品的分析条件应与被测样品的条件完全一致,以减少误差。

5 X 线衍射法

5.1 原理

当 X 线照射游离二氧化硅结晶时,将产生 X 线衍射;在一定的条件下,衍射线的强度与被照射的游离二氧化硅的质量成正比。利用测量衍射线强度,对粉尘中游离二氧化硅进行定性和定量测定。

5.2 仪器

5.2.1 测尘滤膜。

5.2.2 粉尘采样器。

5.2.3 滤膜切取器。

5.2.4 样品板。

5.2.5 分析天平;感量为 0.01mg 。

5.2.6 镊子、直尺、秒表、圆规等。

5.2.7 玛瑙乳钵或玛瑙球磨机。

5.2.8 X 线衍射仪。

5.3 试剂

实验用水为双蒸馏水。

5.3.1 盐酸溶液; 6mol/L 。

5.3.2 氢氧化钠溶液; 100g/L 。

5.4 样品的采集

根据测定目的,现场样品采集按 GBZ 159 执行,总尘的采样方法按 GBZ/T 192.1 执行,呼吸性粉尘的采样方法按 GBZ/T 192.2 执行。滤膜上采集的粉尘量大于 0.1mg 时,可直接用于本法测定游离二氧化硅含量。

5.5 测定步骤

5.5.1 样品处理:准确称量采样后滤膜上粉尘的质量(m)。按旋转样架尺度将滤膜剪成待测样品 4~6 个。

5.5.2 标准曲线

5.5.2.1 标准 α -石英粉尘制备:将高纯度的 α -石英晶体粉碎后,首先用盐酸溶液浸泡 2h,除去铁等杂质,再用水洗净烘干。然后用玛瑙乳钵或玛瑙球磨机研磨,磨至粒度小于 $10\mu\text{m}$ 后,于氢氧化钠溶液中浸泡 4h,以除去石英表面的非晶形物质,用水充分冲洗,直到洗液呈中性($\text{pH}=7$),干燥备用。或用符合本条要求的市售标准 α -石英粉尘制备。

5.5.2.2 标准曲线的制作:将标准 α -石英粉尘在发尘室中发尘,用与工作场所采样相同的方法,将标准石英粉尘采集在已知质量的滤膜上,采集量控制在 0.5mg~4.0mg 之间,在此范围内分别采集 5~6 个不同质量点,采尘后的滤膜称量后记下增量值,然后从每张滤膜上取 5 个标样,标样大小与旋转样台尺寸一致。在测定 α -石英粉尘标样前,首先测定标准硅在(111)面网上的衍射强度(CPS)。然后分别测定每个标样的衍射强度(CPS)。计算每个点 5 个 α -石英粉尘样的算术平均值,以衍射强度(CPS)均值对石英质量绘制标准曲线。

5.5.3 样品测定

5.5.3.1 定性分析 在进行物相定量分析之前,首先对采集的样品进行定性分析,以确认样品中是否有 α -石英存在。仪器操作参考条件:

靶:CuK α ;	扫描速度:2°/min;
管电压:30kV;	记录纸速度:2cm/min;
管电流:40mA;	发散狭缝:1°;
量程:4 000CPS;	接收狭缝:0.3mm;
时间常数:1s;	角度测量范围:10° $\leq 2\theta \leq$ 60°

物相鉴定:将待测样品置于 X 线衍射仪的样架上进行测定,将其衍射图谱与《粉末衍射标准联合委员会(JCPDS)》卡片中的 α -石英图谱相比较,当其衍射图谱与 α -石英图谱相一致时,表明粉尘中有 α -石英存在。

5.5.3.2 定量分析

X 线衍射仪的测定条件与制作标准曲线的条件完全一致。

首先测定样品(101)面网的衍射强度,再测定标准硅(111)面网的衍射强度,测定结果按式(4)进行计算:

$$I_B = I_i \times \frac{I}{I'} \dots\dots\dots (4)$$

式中:

I_B ——粉尘中石英的衍射强度;

I_i ——采尘滤膜上石英的衍射强度;

I_B ——在制定石英标准曲线时,标准硅(111)面网的衍射强度;

I ——在测定采尘滤膜上石英的衍射强度时,测得的标准硅(111)面网衍射强度。

如仪器配件没有配标准硅,可使用标准石英(101)面网的衍射强度表示 I 值。

由计算得到的 I_B 值,从标准曲线查出滤膜上粉尘中 α -石英的质量。

5.5.4 结果计算

粉尘中游离二氧化硅(α -石英)含量按式(5)进行计算。

GBZ/T 192.4—2007

$$w = \frac{m_1}{m} \times 100 \dots\dots\dots (5)$$

式中:

w ——粉尘中游离二氧化硅(α -石英)含量, %;

m_1 ——滤膜上粉尘中游离二氧化硅(α -石英)的质量数值,单位为毫克(mg);

m ——粉尘样品质量数值,单位为毫克(mg)。

5.6 说明

5.6.1 本法测定的粉尘中游离二氧化硅系指 α -石英,其检出限受仪器性能 and 被测物的结晶状态影响较大;一般X线衍射仪中,当滤膜采尘量在0.5mg时, α -石英含量的检出限可达1%。

5.6.2 粉尘粒径大小影响衍射线的强度,粒径在 $10\mu\text{m}$ 以上时,衍射强度减弱;因此制作标准曲线的粉尘粒径应与被测粉尘的粒径相一致。

5.6.3 单位面积上粉尘质量不同,石英的X线衍射强度有很大差异。因此滤膜上采尘量一般控制在2mg~5mg范围内为宜。

5.6.4 当有与 α -石英衍射线相干扰的物质或影响 α -石英衍射强度的物质存在时,应根据实际情况进行校正。

