

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钙及其化合物[包括氧化钙(Calcium oxide)和氰氨化钙(Calcium cyanamide)等]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:四川省疾病预防控制中心。

本标准主要起草人:武皋绪和赵承礼。

工作场所空气有毒物质测定

钙及其化合物

1 范围

本标准规定了监测工作场所空气中钙及其化合物浓度的方法。

本标准适用于工作场所空气中钙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 工作场所空气中有毒物质监测的采样规范

3 火焰原子吸收光谱法

3.1 原理

空气中钙及其化合物用微孔滤膜采集,消解后,在 422.7nm 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—空气火焰燃烧器和钙空心阴极灯。

3.3 试剂

实验用水为去离子水,试剂和酸为优级纯,其他试剂为分析纯。

3.3.1 硝酸, $\rho_{20}=1.42\text{g/ml}$ 。

3.3.2 盐酸, $\rho_{20}=1.18\text{g/ml}$ 。

3.3.3 高氯酸, $\rho_{20}=1.67\text{g/ml}$ 。

3.3.4 消化液,高氯酸:硝酸=1:9。

3.3.5 盐酸溶液,1%(v/v)。

3.3.6 铯溶液,10g/L:称取 1.47g 硝酸铯或 1.27g 氯化铯,溶于水,稀释至 100ml。

3.3.7 镧溶液,10g/L:称取 3.12g 硝酸镧[La(NO₃)₃·6H₂O],溶于水,稀释至 100ml。

3.3.8 标准溶液:称取 0.2498g 无水碳酸钙(光谱纯),溶于少量水中,加 2ml 盐酸,定量转移入 100ml 容量瓶中,用水稀释至刻度。此溶液为 1.0mg/ml 标准贮备液。临用前,用水稀释成 50.0 μ g/ml 钙标准溶液;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。
- 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,放入清洁的塑料袋或纸袋内,置清洁容器内运输和保存。样品在室温下可长期保存。

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 200℃ 左右,消解完全,至冒高氯酸浓烟。用盐酸溶液溶解残渣,定量转移入具塞刻度试管中,加入 1ml 铯溶液和 1ml 镧溶液,加盐酸溶液至 10.0ml。摇匀,供测定。若样品液中钙浓度超过测定范围,用盐酸溶液稀释后测定,计算时乘以稀释倍数。

3.5.2 标准曲线的绘制:取 6 只具塞刻度试管,分别加入 0.00、0.20、0.60、1.00、1.40、2.00ml 钙标准溶液,各加入 1ml 铯溶液和 1ml 镧溶液,加盐酸溶液至 10.0ml,配成 0.0、1.0、3.0、5.0、7.0、10.0 μg/ml 钙浓度标准系列。将原子吸收分光光度计调节至最佳测定状态,在 422.7nm 波长下,用贫燃气火焰分别测定标准系列,每个浓度重复测定 3 次,以吸光度均值对钙浓度(μg/ml)绘制标准曲线。

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,由标准曲线得钙浓度(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)计算空气中钙的浓度:

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

式中:

- C ——空气中钙的浓度,乘以 1.40 为氧化钙的浓度;乘以 2 为氰氨化钙,mg/m³;
 c ——测得样品溶液中钙的浓度(减去样品空白),μg/ml;
 10——样品溶液的体积,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 0.04 μg/ml;最低检出浓度为 0.005mg/m³(以采集 75L 空气样品计)。测定范围为 0.04~10 μg/ml,相对标准偏差为 0.9%~1.2%。

3.7.2 本法的平均采样效率为 99.8%。平均消解回收率为 99%。

3.7.3 在本法条件下,1 000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ Na^+ 、 K^+ ,125 $\mu\text{g}/\text{ml}$ Li^+ ,100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ PO_4^{3-} ,50 $\mu\text{g}/\text{ml}$ Al^{3+} ,25 $\mu\text{g}/\text{ml}$ Ca^{2+} ,不干扰测定。

3.7.4 样品也可采用微波消解方法。
