

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铅及其化合物[包括金属铅(Lead)、氧化铅(Lead oxide)、硫化铅(Lead sulfide)和四乙基铅(Tetraethyl lead)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 16010—1995、GB/T 16011—1995、GB/T 16009—1995、WS/T 127—1999、WS/T 126—1999。

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:安徽省职业病防治研究所、中国疾病预防控制中心职业卫生与中毒控制所、陕西省疾病预防控制中心、武汉市劳动卫生职业病防治院、青岛市疾病预防控制中心。

本标准主要起草人:陈绯、裴镗、徐伯洪、徐方礼、宋为丽、李卫东、贺宝芝和刘钢柱。

工作场所空气有毒物质测定

铅及其化合物

1 范围

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

空气中铅尘、铅烟和硫化铅用微孔滤膜采集,消解后,在 283.3nm 波长下,用乙炔—空气火焰原子吸收光谱法测定铅含量。

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 表面皿,直径约 50mm。
- 3.2.7 电热板或电砂浴。
- 3.2.8 具塞刻度试管,5ml。
- 3.2.9 容量瓶,50ml。
- 3.2.10 原子吸收分光光度计,配备乙炔—空气火焰燃烧器和铅空心阴极灯。

3.3 试剂

实验用水为去离子水,用酸为优级纯或高纯。

- 3.3.1 高氯酸, $\rho_{20}=1.67\text{g/ml}$ 。
- 3.3.2 硝酸, $\rho_{20}=1.42\text{g/ml}$ 。
- 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 0.1598g 硝酸铅(光谱纯,在 105 $^{\circ}$ C 干燥 2h),用少量硝酸溶液溶解,定量转移入 100ml 容量瓶中,并定容至刻度。此溶液为 1.0mg/ml 标准贮备液。临用前,用硝酸溶液稀释成 100 μ g/ml 铅标准溶液;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,放入清洁容器中运输和保存。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,盖上表面皿,在电热板或电砂浴上缓缓加热消解,保持温度在 200℃ 左右,至溶液无色透明近干为止。用硝酸溶液将残液定量转移入具塞刻度试管中,并稀释至 5.0ml,摇匀,供测定。若样品液中铅浓度超过测定范围,用硝酸溶液稀释后测定,计算时乘以稀释倍数。
- 3.5.2 标准曲线的绘制:取 6 只 50ml 容量瓶,分别加入 0.00、1.25、2.50、5.00、7.50 和 10.0ml 铅标准溶液,各加硝酸溶液至 50.0ml,配成 0.00、2.50、5.00、10.0、15.0 和 20.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 铅浓度标准系列。将原子吸收分光光度计调节至最佳测定状态,在 283.3nm 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,以吸光度均值对铅浓度($\mu\text{g}/\text{ml}$)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,测得吸光度值后,由标准曲线得铅浓度($\mu\text{g}/\text{ml}$)。

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)计算空气中铅的浓度:

$$C = \frac{5c}{V_0} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

- C ——空气中铅的浓度, mg/m^3 ;
 5 ——消解后样品溶液的体积,ml;
 c ——测得样品溶液中铅的浓度(减去样品空白), $\mu\text{g}/\text{ml}$;
 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 0.06 $\mu\text{g}/\text{ml}$;最低检出浓度为 0.004 mg/m^3 (以采集 75L 空气样品计);测定范围为 0.5~20 $\mu\text{g}/\text{ml}$;平均相对标准偏差为 4.0%。
- 3.7.2 本法的平均采样效率 98.5%。铅尘、铅烟不能分别采集测定。
- 3.7.3 样品也可采用微波消解方法。
- 3.7.4 样品中含有 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ Sn^{4+} 或 Zn^{2+} 会产生一定的正干扰;在微酸性溶液中, W^{6+} 也有干扰,加入酒石酸可消除。

4 双硫脲分光光度法

4.1 原理

空气中铅尘、铅烟用微孔滤膜采集,硝酸溶液溶解后,铅离子在 pH 8.5~11.0 溶液中与双硫脲反应生成的双硫脲铅红色络合物,可被氯仿提取,在 520nm 波长下测量提取液的吸光度,进行定量。

根据分析步骤不同,可分为:

- 4.1.1 混色法:用双硫脲氯仿溶液提取后,在绿色双硫脲与红色双硫脲铅共存下比色定量。
- 4.1.2 单色法:在双硫脲氯仿溶液提取后,用洗除液洗去剩余的双硫脲后,比色定量。

4.2 仪器

- 4.2.1 微孔滤膜,孔径 0.8 μ m。
- 4.2.2 采样夹,滤料直径 40mm。
- 4.2.3 小型塑料采样夹,滤料直径 25mm。
- 4.2.4 空气采样器,流量 0~3L/min 和 0~10L/min。
- 4.2.5 烧杯,50ml。
- 4.2.6 电热板。
- 4.2.7 具塞比色管,25ml。
- 4.2.8 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 硝酸, $\rho_{20} = 1.42\text{g/ml}$ 。
- 4.3.2 硝酸溶液,1%(v/v)。
- 4.3.3 硝酸溶液,3%(v/v)。
- 4.3.4 氨水, $\rho_{25} = 0.9\text{g/ml}$ 。
- 4.3.5 氯仿。
- 4.3.6 双硫脲氯仿溶液,透光度为 60%:用氯仿溶解双硫脲,配成于 500nm 波长下测量透光度为 60% 的溶液,溶液应为翠绿色。储存在棕色瓶中,置于 4℃ 冰箱内保存。
- 4.3.7 酚红溶液,0.4g/L:称取 0.1g 酚红,放在小乳钵中,加少量水研磨溶解后,转移入 250ml 容量瓶中,加水至刻度。
- 4.3.8 柠檬酸铵溶液,500g/L:称取 50g 柠檬酸铵,溶于适量水中,倒入 250ml 分液漏斗中,加几滴酚红溶液,用氨水调节溶液为红色,再加几滴氨水,使 pH 为 8.5~11.0;用适量双硫脲氯仿溶液提取铅,直至双硫脲氯仿溶液绿色不变为止;再用氯仿提取溶液中残留的双硫脲,直至氯仿层无色为止;水层用水稀释至 100ml。
- 4.3.9 盐酸羟胺溶液,200g/L。
- 4.3.10 氰化钾溶液,100g/L。
- 4.3.11 洗除液:取 5ml 氰化钾溶液和 15ml 氨水混合后,用水稀释至 500ml。
- 4.3.12 标准溶液:称取 0.1598g 硝酸铅(光谱纯,在 105℃ 下干燥 2h),用少量水溶解,并定量转移入 100ml 容量瓶中,加入 1ml 硝酸,加水至刻度。此溶液为 1.0mg/ml 铅标准贮备液。临用前,用 1%(v/v)硝酸溶液稀释成 10.0 μ g/ml 铅标准溶液;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 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。
- 4.4.2 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。

4.4.3 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。

4.4.4 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,放入清洁的容器内运输和保存。室温下,样品可长期保存。

4.5 分析步骤

4.5.1 样品处理:将采过样的滤膜放入烧杯中,加入 20ml 3%(v/v)硝酸溶液,在电炉上缓缓煮沸约 30min。将溶液定量转移入具塞比色管中;滤膜留在烧杯内。待溶液冷却后,再用 3%(v/v)硝酸溶液稀释至 25.0ml。摇匀后,取 10.0ml 样品溶液于另一具塞比色管中,供测定。若样品液中铅浓度超过测定范围,用 3%(v/v)硝酸溶液稀释后测定,计算时乘以稀释倍数。

4.5.2 标准曲线的绘制:在 7 只具塞比色管中,分别加入 0.00、0.050、0.10、0.20、0.40、0.60、0.80ml 铅标准溶液,各加 3%(v/v)硝酸溶液至 10.0ml,配成 0.0、0.50、1.0、2.0、4.0、6.0、8.0 μg 铅含量标准系列。

4.5.2.1 混色法:向各标准管中加入 0.5ml 柠檬酸铵溶液、2 滴盐酸羟胺溶液和 1 滴酚红溶液,摇匀;用氨水调溶液呈红色,再多加 2~3 滴,使溶液 pH 为 9~10;加入 0.5ml 氰化钾溶液,摇匀;准确加入 5.0ml 双硫脲氯仿溶液,塞紧具塞比色管,振摇 100 次;放置 10min,弃去水层,取氯仿层,于 520nm 波长下测量吸光度,每个浓度重复测定 3 次,以吸光度均值对铅含量(μg)绘制标准曲线。

4.5.2.2 单色法:向混色法所得的氯仿层中加入 15ml 洗除液,塞紧具塞比色管,振摇 50 次;放置 10min,弃去水层,必要时可再洗一次;取氯仿层,以下操作同混色法。

4.5.3 样品测定:用测定标准系列的操作条件测定样品和样品空白溶液,测得吸光度值由标准曲线得铅的含量(μg)。若浓度超过测定范围,用氯仿稀释后测定,计算时乘以稀释倍数。

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)计算空气中铅的浓度:

$$C = \frac{2.5m}{V_0} \dots\dots\dots (3)$$

式中:

C——空气中铅的浓度,mg/m³;

m——测得 10ml 样品溶液中铅的含量(减去样品空白), μg ;

V₀——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 0.02mg/m³(以采集 75L 空气样品计)。测定范围为 0.05~0.80 $\mu\text{g}/\text{ml}$,相对标准偏差为 0.9%~6.7%。

4.7.2 本法的平均采样效率 98.5%。铅尘、铅烟不能分别采集测定。

4.7.3 本法最适宜的 pH 为 8.5~11.0,必须调节溶液 pH 在此范围内。否则影响测定结果的准确性。

4.7.4 本法所用的试剂空白应低,否则必须提纯。特别是双硫脲,易被氧化。若不纯,按下法提纯:称取 0.1g 双硫脲,溶于 50ml 氯仿中,置于 250ml 分液漏斗中,每次用 30ml 1+100 氨水溶液提取 2~3 次,合并氨水溶液;经过滤,用盐酸酸化,析出双硫脲;用氯仿提取,得双硫脲氯仿溶液,储存在棕色瓶中,置于冰箱内保存。使用时用氯仿稀释成所需溶液。

4.7.5 在本法的 pH 条件下,加入氰化钾后,除 Bi、Sn、Tl 外,大多数金属离子不干扰测定;在 pH2~3 时,用双硫脲溶液预提取,可消除 Bi 和 Sn 的干扰;用强碱性溶液对双硫脲溶液进行反提取,可使 Pb 进入水层而与 Tl 分离。

5 氢化物—原子吸收光谱法

5.1 原理

空气中铅尘、铅烟用微孔滤膜采集,消解后,在酸性溶液中,与硼氢化钠反应生成铅化氢,由载气带入石英原子化器中,在 283.3nm 波长下,测定铅含量。

5.2 仪器

- 5.2.1 微孔滤膜,孔径 0.8 μ m。
- 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 0~3L/min 和 0~10L/min。
- 5.2.5 烧杯,50ml。
- 5.2.6 表面皿,直径约 50mm。
- 5.2.7 电热板或电砂浴。
- 5.2.8 具塞刻度试管,25ml。
- 5.2.9 微量进样器,25 μ l。
- 5.2.10 原子吸收分光光度计,配备氢化物发生器、石英原子化器和铅空心阴极灯。

5.3 试剂

实验用水为去离子水,试剂和酸为优级纯或高纯。

- 5.3.1 硝酸, $\rho_{20}=1.42\text{g/ml}$ 。
- 5.3.2 盐酸, $\rho_{20}=1.18\text{g/ml}$ 。
- 5.3.3 高氯酸, $\rho_{20}=1.67\text{g/ml}$ 。
- 5.3.4 过氧化氢,33%。
- 5.3.5 硝酸溶液,1%(v/v)。
- 5.3.6 消化液,高氯酸:硝酸=1:9。
- 5.3.7 盐酸溶液,2%(v/v)。
- 5.3.8 重铬酸钾溶液,6g/L。
- 5.3.9 硼氢化钠溶液:称取 3g 硼氢化钠和 0.5g 氢氧化钠,溶于水并稀释至 100ml。
- 5.3.10 标准溶液:称取 0.1598g 硝酸铅(光谱纯,在 105 $^{\circ}$ C 干燥 2h),用硝酸溶液溶解,定量转移入 100ml 容量瓶中,并定容至刻度。此溶液为 1.0mg/ml 铅标准贮备液。临用前,用硝酸溶液稀释成 1.0 μ g/ml 铅标准溶液;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,将装好微孔滤膜的采样夹,以 5L/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。
- 5.4.3 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。
- 5.4.4 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,放入清洁的容器内运输和保存。室温下,样品可长期保存。

5.5 分析步骤

- 5.5.1 样品处理:将采过样的滤膜放入烧杯中,加入 5ml 消化液,盖上表面皿,置于电热板上 200 $^{\circ}$ C 左右缓缓消解,至溶液基本挥发干时为止。加盐酸溶液溶解样品,并定量转移入具塞刻度试管中,加

0.5ml 过氧化氢,再加盐酸溶液至 25ml,摇匀,取 3.0ml 溶液于反应瓶中,供测定。若样品液中铅浓度超过测定范围,用盐酸溶液稀释后测定,计算时乘以稀释倍数。

5.5.2 工作曲线的绘制:取 6 只烧杯,各加入 1 张微孔滤膜,分别加入 0.00、0.25、0.50、1.00、1.50 和 2.00ml 标准溶液。然后,同样品消解处理。稀释成 25.0ml 后,铅的浓度分别为 0.00、0.01、0.02、0.04、0.06 和 0.08 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 标准系列。按仪器说明书安装好氢化物发生器;将原子吸收分光光度计调节至最佳测定状态,分别取 3.0ml 标准系列溶液于反应瓶中,加 1ml 重铬酸钾溶液,盖好瓶塞,加入 1ml 硼氢化钠溶液,以 0.8L/min 流量的载气(氮或氩气)将发生的铅化氢带至用乙炔—空气火焰加热的石英原子化器中,在 283.3nm 波长下,分别测定标准系列,每个浓度重复测定 3 次,以吸光度均值对铅浓度($\mu\text{g}/\text{ml}$)绘制标准曲线。

5.5.3 样品测定:用测定标准系列的操作条件测定样品和样品空白溶液,测得吸光度值后,由标准曲线得铅浓度($\mu\text{g}/\text{ml}$)。

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)计算空气中铅的浓度:

$$C = \frac{25c}{V_0} \dots\dots\dots (4)$$

式中:

C——空气中铅的浓度,mg/m³;

25——样品溶液的体积,ml;

c——测得样品溶液中铅的浓度(减去样品空白), $\mu\text{g}/\text{ml}$;

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 0.001 $\mu\text{g}/\text{ml}$;最低检出浓度为 0.0003mg/m³(以采集 75L 空气样品计);测定范围为 0.001~0.08 $\mu\text{g}/\text{ml}$;相对标准偏差为 2.3%~4.6%。

5.7.2 本法的平均采样效率 98.5%。铅尘、铅烟不能分别采集测定。

5.7.3 样品中 25 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 以下的 Fe³⁺ 和 Zn²⁺,10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ Mn²⁺、0.01 $\mu\text{g}/\text{ml}$ Sn²⁺ 不干扰测定。

5.7.4 样品消化时一定要将酸挥发干,否则影响测定结果。硼氢化钠溶液加入量要准确,操作要一致,否则会影响结果的精密度。

5.7.5 样品也可采用微波消解方法。

6 微分电位溶出法

6.1 原理

空气中铅尘、铅烟用微孔滤膜采集,洗脱后,铅离子用微分电位溶出法测定。

6.2 仪器

6.2.1 微孔滤膜,孔径 0.8 μm 。

6.2.2 采样夹,滤料直径 40mm。

6.2.3 小型塑料采样夹,滤料直径 25mm。

6.2.4 空气采样器,流量 0~3L/min 和 0~10L/min。

6.2.5 高型烧杯,50ml。

6.2.6 电热板或电砂浴。

6.2.7 容量瓶,50ml。

6.2.8 微分电位溶出仪,配旋转玻碳电极、饱和甘汞电极、铂电极和 50ml 烧杯(作电解池)。

玻碳电极预镀汞膜:将乙醇溶液滴在滤纸上,在旋转下抛擦电极,用水冲净,参照下表设定仪器镀汞条件;取 20ml 镀汞液加入电解池内,插入三只电极,进行镀汞和溶出操作,重复 4 次。镀汞结束后,经检查汞膜完整均匀,即可应用于测定。

表:仪器操作参考条件

顺序	操作条件	镀汞	测定
1	清洗时间	T=00s	T=20s
2	搅拌富集时间	T=40s	T=40s
3	灵敏度	N=20	N:取值在 1~225 之间,一般为 10~80 之间,数值越大,峰越小
4	恒电流	I=000.0 μ A	I=002.0 μ A
5	上限电位	E ₁ =0.90V	E ₁ =0.90V
6	下限电位	E ₂ =-0.10V	E ₂ =-0.10V
7	富集电位	E=-1.10V	E=-1.10V
8	清洗电位	E ₃ =-0.00V	E ₃ =+0.05V
9	电极转速	2 000	2 000

6.3 试剂

实验用水为去离子水,试剂和酸为优级纯或高纯。

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

6.3.2 硝酸溶液,3%(v/v)。

6.3.3 硝酸溶液,1%(v/v)。

6.3.4 硝酸钾溶液,101g/L。

6.3.5 乙醇溶液,50%乙醇/水溶液(v/v)。

6.3.6 镀汞液:称取 0.0685g 硝酸汞和 25.3g 硝酸钾,溶于水中,加入 0.63ml 硝酸,用水稀释至 1 000ml。

6.3.7 标准溶液:称取 0.1598g 硝酸铅(优级纯,在 105℃下干燥 2h),用 1%(v/v)硝酸溶液溶解,定量转移入 100ml 量瓶中,并稀释至刻度。此溶液为 1.0mg/ml 铅标准贮备液。临用前,用 1%(v/v)硝酸溶液稀释成 100.0 μ g/ml 铅标准溶液;或用国家认可的标准溶液配制。

6.4 样品的采集、运输和保存

现场采样按照 GBZ 159 执行。

6.4.1 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。

6.4.2 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。

6.4.3 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。

6.4.4 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,放入清洁的容器内运输和保存。室温下,样品可长期保存。

6.5 分析步骤

6.5.1 样品处理:将采过样的滤膜放入高型烧杯中,加入 10ml 1%(v/v)硝酸溶液,在电热板上缓缓煮沸 5min,放置 30min 后,将洗脱液转移入 50ml 容量瓶中,用 6ml 热的 3%(v/v)硝酸溶液洗涤滤膜和烧

杯,再用水洗涤,洗涤液都倒入容量瓶中,然后,用水稀释至刻度,混匀,供测定。若浓度超过测定范围,用1%(v/v)硝酸溶液稀释后测定,计算时乘以稀释倍数。

6.5.2 工作曲线的绘制:在6只高型烧杯中,各加一张微孔滤膜,依次加入0.0、5.0、10.0、20.0、40.0和60.0 μl 铅标准溶液;按照样品处理进行洗脱和转移入容量瓶中,混匀,所得标准系列的铅浓度为0.00、0.010、0.020、0.040、0.080和0.120 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。分别取25.0ml标准系列洗脱液于电解池中,参照仪器操作条件,将仪器调节至最佳测定状态,进行测定。先测定标准系列的0管几次,直至读数不变后,依次测定标准系列其他各管。每个浓度重复测定3次,以峰值均值对铅浓度($\mu\text{g}/\text{ml}$)绘制标准曲线。

6.5.3 样品测定:用测定标准系列的操作条件测定样品和样品空白溶液,测得的样品峰值后,由标准曲线得铅的浓度($\mu\text{g}/\text{ml}$)。

6.6 计算

6.6.1 按式(1)将采样体积换算成标准采样体积。

6.6.2 按式(5)计算空气中铅的浓度:

$$C = \frac{50c}{V_0} \dots\dots\dots (5)$$

式中:

C——空气中铅的浓度, mg/m^3 ;

c——测得样品溶液中铅的浓度(减去样品空白), $\mu\text{g}/\text{ml}$;

50——样品溶液的体积, ml ;

V_0 ——标准采样体积, L 。

6.6.3 时间加权平均接触浓度按 GBZ 159 规定计算。

6.7 说明

6.7.1 本法的检出限为0.0038 $\mu\text{g}/\text{ml}$;最低检出浓度为0.0025 mg/m^3 (以采集75L空气样品计);测定范围为0.0038~0.12 $\mu\text{g}/\text{ml}$,相对标准偏差为0.6%~2.3%。

6.7.2 本法的平均采样效率98.5%。铅尘、铅烟不能分别采集测定。

6.7.3 电解液的酸度应在pH0.8左右,既能保证体系的氧化剂正常有效,又能保证不产生氢气溢出。酸度太高,汞膜容易溶蚀脱落。清洗电位不能超过+0.20V,否则,汞膜开始氧化溶解。

6.7.4 在硝酸介质中, Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 不干扰测定; Sn^{2+} 可产生正干扰,加入 Cu^{2+} 可抑制其干扰,0.4 $\mu\text{g}/\text{ml}$ Pb^{2+} 可消除1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ Sn^{2+} 的干扰。

7 四乙基铅的石墨炉原子吸收光谱法

7.1 原理

空气中四乙基铅用活性炭管采集,酸洗脱后,在283.3nm波长下,用石墨炉原子吸收光谱法测定四乙基铅含量。

7.2 仪器

7.2.1 活性炭管,热解吸型,内装100mg活性炭。

7.2.2 空气采样器,流量0~500 ml/min 。

7.2.3 具塞刻度试管,5 ml 。

7.2.4 烧杯,50 ml 。

7.2.5 电热板或电砂浴。

7.2.6 原子吸收分光光度计,配备石墨炉原子化器和铅空心阴极灯。

7.3 试剂

实验用水为去离子水,用酸为优级纯或高纯。

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

7.3.2 硝酸溶液,1%(v/v)。

7.3.3 标准溶液:称取 0.1598g 硝酸铅(光谱纯,在 105℃干燥 2h),用少量硝酸溶液溶解,定量转移入 100ml 容量瓶中,并稀释至刻度。此溶液为 1.0mg/ml 铅标准贮备液。临用前,用硝酸溶液稀释成 0.10μg/ml 铅标准溶液;或用国家认可的标准溶液配制。

7.4 样品的采集、运输和保存

现场采样按照 GBZ 159 执行。

7.4.1 短时间采样:在采样点,打开活性炭管两端,以 300ml/min 流量采集 15min 空气样品。

7.4.2 长时间采样:在采样点,打开活性炭管两端,以 50ml/min 流量采集 2~8h 空气样品。

7.4.3 个体采样:打开活性炭管两端,佩戴在监测对象的前胸上部,进气口尽量接近呼吸带,以 50ml/min 流量采集 2~8h 空气样品。

7.4.4 样品空白:将活性炭管带至采样点,除不连接空气采集器采集空气样品外,其余操作同样品。

采样后,立即封闭活性炭管两端,置清洁的容器内运输和保存,样品应尽快测定。

7.5 分析步骤

7.5.1 样品处理:将采过样的活性炭管直立于具塞刻度试管中,加入 2~3ml 硝酸浸泡消解 100min。将浸泡液移入烧杯中,用硝酸洗涤活性炭管和试管 4 次,每次 1ml;洗涤液合并入烧杯中。置电热板上加热至近干;加 5ml 水,再蒸发至约 0.5ml。用硝酸溶液定量转移入具塞刻度试管中,并定容至 2.0ml。摇匀后,供测定。若浓度超过测定范围,用硝酸溶液稀释后测定,计算时乘以稀释倍数。

7.5.2 标准曲线的绘制:取 6 只具塞刻度试管,分别加入 0.0、0.10、0.30、0.50、0.75、1.0ml 铅标准溶液,各加硝酸溶液至 1.0ml,配成 0.0、0.01、0.03、0.05、0.075、0.10μg/ml 铅浓度标准系列。将原子吸收分光光度计调节至最佳操作条件,在 283.3nm 波长下,进样 20μl,分别测定标准系列,每个浓度重复测定 3 次,以吸光度均值对铅浓度(μg/ml)绘制标准曲线。

7.5.3 样品测定:用测定标准系列的操作条件测定样品和样品空白洗脱溶液,测得的吸光度值后,由标准曲线得铅浓度(μg/ml)。

7.6 计算

7.6.1 按式(1)将采样体积换算成标准采样体积。

7.6.2 按式(6)计算空气中四乙基铅的浓度:

$$C = \frac{2c}{V_0} \times 1.56 \dots\dots\dots (6)$$

式中:

C——空气中四乙基铅的浓度,mg/m³;

2——样品溶液的体积,ml;

c——测得样品溶液中铅的浓度(减去样品空白),μg/ml;

1.56——换算成四乙基铅的系数;

V₀——标准采样体积,L。

7.6.3 时间加权平均接触浓度按 GBZ 159 规定计算。

7.7 说明

7.7.1 本法的检出限为 0.004μg/ml;最低检出浓度为 0.002mg/m³(以采集 4.5L 空气样品计);测定范围为 0.004~0.10μg/ml;平均相对标准偏差为 8.2%。

7.7.2 100mg 活性炭的穿透容量为 0.063mg(对汽油中的四乙基铅)。本法的采样效率为 97.1%~100%。平均回收率为 96.4%。