

ICS 13.100
c52

GBZ

中华人民共和国国家职业卫生标准

GBZ/T 160.36—2004

工作场所空气有毒物质测定 氟化物

Methods for determination of fluorides
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氟化物[包括氟化氢(Hydrogen fluoride)和氟化物(Fluoride)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 16030—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:湖南省劳动卫生职业病研究所、江苏省扬州市疾病预防控制中心。

本标准主要起草人:张肇平、杨一超、赵丽生和徐莉。

工作场所空气有毒物质测定

氟化物

1 范围

本标准规定了监测工作场所空气中氟化物浓度的方法。

本标准适用于工作场所空气中氟化物浓度的测定。

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 离子选择电极法

3.1 原理

空气中氟化氢和氟化物用浸渍玻璃纤维滤纸采集,洗脱后,用离子选择电极测定氟离子的含量。

3.2 仪器

3.2.1 浸渍玻璃纤维滤纸:用镊子夹住滤纸,在浸渍液中浸渍 10s,稍稍沥干,放在大滤纸上,于 60~80℃下烘干;注意切勿烤焦!

3.2.2 采样夹,滤料直径为 40mm。

3.2.3 小型塑料采样夹,滤料直径为 25mm。

3.2.4 空气采样器,流量 0~3L/min 和 0~10L/min。

3.2.5 塑料烧杯,50ml。

3.2.6 磁力搅拌器。

3.2.7 氟离子选择性电极。

3.2.8 离子活度计或电极电位仪或精密 pH 计。

3.3 试剂

实验用水为蒸馏水,其他试剂均为分析纯。

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

3.3.2 氨水, $\rho_{25} = 0.9\text{g/ml}$ 。

3.3.3 浸渍液:溶解 8g 氢氧化钠于水中,加入 20ml 丙三醇,用水稀释至 1L。

3.3.4 盐酸溶液,0.5mol/L。

3.3.5 氨水溶液,6mol/L。

3.3.6 指示剂:0.1g 溴甲酚绿和 3ml 2g/L 氢氧化钠溶液一起研磨均匀,用水稀释至 250ml。

3.3.7 总离子强度缓冲液:称取 59g 枸橼酸钠和 11.6g 氯化钠,溶于水中,加入 2ml 指示剂和 11.4ml 冰乙酸,用 240g/L 氢氧化钠溶液中和至溶液刚变为蓝色;加 1~2 滴盐酸溶液,使溶液呈蓝绿色(pH 约为 5.8);用水稀释至 1L。

3.3.8 标准溶液:称取 0.2210g 氟化钠(优级纯,于 110℃干燥 2h),溶于水,定量转移入 1 000ml 容量瓶中,稀释至刻度。贮存在塑料瓶中。此溶液为 0.10mg/ml 标准贮备液。临用前,用水稀释成

10.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 氟标准溶液。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 2 张浸渍滤纸的采样夹,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 2 张浸渍滤纸的小型塑料采样夹,以 1L/min 流量采集 2~8h 空气样品。

3.4.3 个体采样:在采样点,将装好 2 张浸渍滤纸的小型塑料采样夹佩戴在采样对象的前胸上部,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:将装好浸渍玻璃纤维滤纸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,将接尘面朝里对折 2 次,置清洁的容器内运输和保存。在室温下,样品至少可稳定 7d。

3.5 分析步骤

3.5.1 样品处理:将采过样的滤纸放入塑料烧杯中,加入 16ml 盐酸溶液和 2ml 水;用玻璃棒将滤纸捣碎,放入 1 根铁芯塑料套搅拌子,于磁力搅拌器上搅拌 3~5min,将滤纸打成浆状。供测定。若样品液中待测物的浓度超过测定范围,可用盐酸溶液稀释后测定,计算时乘以稀释倍数。

3.5.2 工作曲线的绘制:取 8 只塑料烧杯,各放 2 张浸渍滤纸;分别加入 0.0、0.10、0.20、0.50、1.0ml 氟标准溶液和 0.20、0.50、1.0ml 标准贮备液,各加水至 2.0ml,配成 0.0、1.0、2.0、5.0、10.0、20.0、50.0、100.0 μg 氟标准系列。然后按样品处理操作。处理后,向标准系列各杯加入 1.3ml 氨水溶液和 2~3 滴指示剂,在搅拌下用盐酸溶液和氨水溶液调节溶液呈蓝绿色。加 5ml 总离子强度缓冲液,插入氟电极及饱和甘汞电极,继续搅拌 4~5min,停止后,测量溶液的电位(mV)值。再搅拌 1~2min,停止后,再测量电位值(mV)。如此操作直至读数不变为止。每个浓度重复测定 3 次。在半对数坐标纸上,以 mV 均值(等距离坐标)对相应的氟含量(μg ,对数坐标)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和样品空白溶液。测得电位值后,由标准曲线得氟的含量(μg)。

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, $^{\circ}\text{C}$;

P ——采样点的大气压,kPa。

3.6.2 按式(2)计算空气中氟的浓度:

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

式中:

C ——空气中氟的浓度, mg/m^3 ;

m ——测得样品溶液中氟的含量(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 0.014 mg/m^3 (以采集 75L 空气样品计)。测定范围为 0.06~5.5 $\mu\text{g}/\text{ml}$;平均相对标准偏差为 4.6%。

3.7.2 本法的平均采样效率为 96%。

3.7.3 溶液的 pH 应控制在 5~8 之间。测定要在同一温度下进行。

3.7.4 若分别测定氟化氢和氟化物时,采样时,前一张用玻璃纤维滤纸,用于采集氟化物,后一张用浸渍滤纸,用于采集氟化氢。

4 氟化氢的离子色谱法

4.1 原理

空气中氟化氢用装有碱性溶液的多孔玻板吸收管采集,经色谱柱分离,电导检测器检测,保留时间定性,峰高或峰面积定量。

4.2 仪器

4.2.1 多孔玻板吸收管。

4.2.2 空气采样器,流量 0~1L/min。

4.2.3 微孔滤膜,孔径 0.2 μ m。

4.2.4 过滤装置。

4.2.5 具塞刻度试管,5ml。

4.2.6 离子色谱仪。

仪器操作参考条件

色谱柱:Ionpac AS 4A 阴离子色谱柱和 Ionpac AG 4A 阴离子保护柱,或同类型的柱;

流动相:吸收液;

流动相流量:1.5ml/min。

4.3 试剂

实验用水为去离子水。

4.3.1 吸收液(流动相):称取 1.908g 碳酸钠和 1.428g 碳酸氢钠溶于 100ml 水中,置冰箱内备用。临用前,取出 10ml,用水稀释至 1L。

4.3.2 标准溶液:称取 0.2210g 氟化钠(光谱纯,于 110℃干燥 2h),溶于水,定量转移入 1 000ml 容量瓶中,稀释至刻度。贮存在塑料瓶中。此溶液为 100 μ g/ml 标准贮备液。临用前,用吸收液稀释成 10.0 μ g/ml 氟标准溶液。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 样品采集:在采样点,用一只装有 5.0ml 吸收液的多孔玻板吸收管,以 1L/min 流量采集 15min 空气样品。

4.4.2 样品空白:将一只装有 5.0ml 吸收液的多孔玻板吸收管带至采样点,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,立即封闭吸收管的进出气口;置清洁容器内运输和保存,在室温下样品可保存 7d。

4.5 分析步骤

4.5.1 样品处理:用吸收管中的吸收液洗涤吸收管进气管内壁 3 次,用微孔滤膜过滤入具塞刻度试管中,供测定。若样品液中待测物的浓度超过测定范围,可用吸收液稀释后测定,计算时乘以稀释倍数。

4.5.2 标准曲线的绘制:取 4 只具塞刻度试管,分别加入 0.0、0.25、0.50、1.0ml 氟标准溶液,各加吸收液至 5.0ml,配成 0.0、0.50、1.00、2.00 μ g/ml 氟标准系列。参照仪器操作条件,将离子色谱仪调节至最佳测定条件,进样 50 μ l,分别测定标准系列,每个浓度重复测定 3 次,以峰高或峰面积均值对相应的氟浓度(μ g/ml)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和样品空白溶液。测得峰高或峰面积值后,由标准曲线得氟的浓度(μ g/ml)。

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)计算空气中氟的浓度：

$$C = \frac{5c}{V_0} \dots\dots\dots (3)$$

式中：

C——空气中氟的浓度，mg/m³；

5——吸收液的体积，ml；

c——测得样品溶液中氟的浓度(减去样品空白)，μg/ml；

V₀——标准状况下的采样体积，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 0.05μg/ml；最低检出浓度为 0.017mg/m³(以采集 15L 空气样品计)。测定范围为 0.05~2μg/ml；相对标准偏差为 3.0%~6.1%。

4.7.2 本法的采样效率为 94%~99%。

4.7.3 本法可以同时测定空气中的 HF、HCl 和 H₂SO₄。
