

中华人民共和国国家职业卫生标准

GBZ/T 300.4—2017
代替GBZ/T 160.3—2004

工作场所空气有毒物质测定 第4部分：铍及其化合物

Determination of toxic substances in workplace air—
Part 4: Beryllium and its compounds

2017-11-09 发布

2018-05-01 实施

中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会 发布

前 言

本部分为GBZ/T 300的第4部分。

本部分按照GB/T 1.1—2009给出的规则起草。

本部分代替GBZ/T 160.3—2004《工作场所空气有毒物质测定 铍及其化合物》。

本部分与GBZ/T 160.3—2004相比，主要修改如下：

——增加了待测物的基本信息；

——改进了空气采样和标准系列浓度的表达；

——补充了样品空白要求和方法性能指标。

本部分中的主要起草单位和主要起草人：

——铍及其化合物的酸消解-桑色素荧光光谱法

主要起草单位：湖南省劳动卫生职业病防治研究所。

主要起草人：张肇平、陈桂贻。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

——GB/T 16023—1995；

——GBZ/T 160.3—2004。

工作场所空气有毒物质测定

第4部分：铍及其化合物

1 范围

GBZ/T 300的本部分规定了工作场所空气中铍及其化合物的酸消解-桑色素荧光光谱法。本部分适用于工作场所空气中气溶胶态铍及其化合物浓度的检测。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GBZ 159 工作场所空气中有害物质监测的采样规范

GBZ/T 210.4 职业卫生标准制定指南 第4部分：工作场所空气中化学物质的测定方法

3 铍及其化合物的基本信息

铍及其化合物的基本信息见表1。

表1 铍及其化合物的基本信息

化学物质	化学文摘号 (CAS号)	元素 符号	相对原子质量
铍及其化合物 (Beryllium and compounds)	7440-41-7 (Be)	Be	9.01

4 铍及其化合物的酸消解-桑色素荧光光谱法

4.1 原理

空气中气溶胶态铍及其化合物用微孔滤膜采集，酸消解后，生成的铍离子与桑色素反应生成黄绿色荧光络合物，用荧光分光光度计测量荧光强度，进行定量。

4.2 仪器

4.2.1 微孔滤膜，孔径 0.8 μm 。

4.2.2 大采样夹，滤膜直径为 37 mm 或 40 mm。

4.2.3 小采样夹，滤膜直径为 25 mm。

4.2.4 空气采样器，流量范围为 0 L/min~2 L/min 和 0 L/min~10 L/min。

4.2.5 烧杯，50 mL。

4.2.6 控温电热器。

- 4.2.7 具塞比色管, 10 mL。
- 4.2.8 离心管, 5 mL。
- 4.2.9 荧光分光光度计, 具 1 cm 比色皿, 激发光波长 415 nm, 狭缝 10 nm, 发射光波长 540 nm, 狭缝 8 nm。

4.3 试剂

- 4.3.1 实验用水为去离子水, 试剂和酸为优级纯。
- 4.3.2 消解液: 1 体积高氯酸 ($\rho_{20}=1.67$ g/mL) 与 9 体积硝酸 ($\rho_{20}=1.42$ g/mL) 混合。
- 4.3.3 盐酸溶液 A, 0.6 mol/L。
- 4.3.4 盐酸溶液 B, 2 mol/L。
- 4.3.5 氢氧化钠溶液, 160 g/L。
- 4.3.6 刚果红试纸, 变色范围: pH3.0~5.2。
- 4.3.7 乙二胺四乙酸二钠 (EDTA) 溶液, 10 g/L。
- 4.3.8 缓冲液: 8 g 氢氧化钠和 6.2 g 硼酸溶于水, 稀释至 100 mL。
- 4.3.9 桑色素溶液: 0.05 g 桑色素溶于 100 mL 无水乙醇中, 置棕色瓶中于冰箱内保存, 第二天开始使用, 可稳定两个月。临用前, 用无水乙醇稀释 10 倍。
- 4.3.10 标准溶液: 用盐酸溶液 A 稀释国家认可的铍标准溶液成 0.010 $\mu\text{g/mL}$ 铍标准应用液。

4.4 样品的采集、运输和保存

- 4.4.1 现场采样按照 GBZ 159 执行。
- 4.4.2 短时间采样: 在采样点, 用装好微孔滤膜的大采样夹, 以 5.0 L/min 流量采集 15 min 空气样品。
- 4.4.3 长时间采样: 在采样点, 用装好微孔滤膜的小采样夹, 以 1.0 L/min 流量采集 2 h~8 h 空气样品。
- 4.4.4 采样后, 打开采样夹, 取出微孔滤膜, 接尘面朝里对折两次, 放入清洁的塑料袋或纸袋中, 置清洁容器内运输和保存。样品在室温下可长期保存。
- 4.4.5 样品空白: 在采样点, 打开装好微孔滤膜的采样夹, 立即取出滤膜, 放入清洁的塑料袋或纸袋中, 然后同样品一起运输、保存和测定。每批次样品不少于 2 个样品空白。

4.5 分析步骤

- 4.5.1 样品处理: 将采过样的微孔滤膜放入烧杯中, 加入 2.0 mL 消解液, 盖上表面皿, 在控温电热器上 150℃左右缓缓消解, 至滤膜炭化后再升温; 保持消解液在烧杯壁上有缓慢回流, 待产生大量白色烟雾时, 取下稍冷后, 用盐酸溶液 A 将残液定量转移入具塞比色管中, 并稀释至 10.0 mL, 摇匀。取 2.0 mL 样品溶液于离心管中, 供测定。
- 4.5.2 标准曲线的制备: 取 5 支~8 支离心管, 分别加入 0.0 mL~1.0 mL 铍标准应用液, 各加水至 2.0 mL, 为 0.0 $\mu\text{g/mL}$ ~0.0050 $\mu\text{g/mL}$ 浓度范围的铍标准系列。向各标准管加入 1 mL 氢氧化钠溶液, 摇匀; 以 2000 r/min 离心 5 min; 转动离心管 180°, 再离心 5 min。将上清液倾入具塞比色管中, 加入 1 小片刚果红试纸, 用盐酸溶液 B 和盐酸溶液 A 调节至试纸由鲜红转为紫红色; 加 1 mL 缓冲液和 0.4 mL EDTA 溶液, 摇匀; 临测量荧光强度前, 加入 0.1 mL 桑色素溶液, 加水至 10.0 mL 刻度, 摇匀。于 1 h 内, 用荧光分光光度计, 在激发光波长 415 nm, 发射光波长 540 nm 下, 分别测量标准系列各浓度的荧光强度。以测得的荧光强度对相应的铍浓度 ($\mu\text{g/mL}$) 绘制标准曲线或计算回归方程, 其相关系数应 ≥ 0.999 。
- 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, 测得的荧光强度值由标准曲线或回归方程得样品溶液中铍的浓度 ($\mu\text{g/mL}$)。若样品溶液中铍浓度超过测定范围, 用盐酸溶液 A 稀释后测定, 计算时乘以稀释倍数。

4.6 计算

4.6.1 按 GBZ 159 的方法和要求将采样体积换算成标准采样体积。

4.6.2 按式(1)计算空气中铍的浓度:

$$C = \frac{10C_0}{V_0} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

C ——空气中铍的浓度,单位为毫克每立方米(mg/m^3);

10 ——样品溶液的体积,单位为毫升(mL);

C_0 ——测得的样品溶液中铍的浓度(减去样品空白),单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);

V_0 ——标准采样体积,单位为升(L)。

4.6.3 空气中的时间加权平均接触浓度(C_{TWA})按 GBZ 159 规定计算。

4.7 说明

4.7.1 本法按照 GBZ/T 210.4 的方法和要求进行研制。本法的定量下限为 $0.001 \mu\text{g}/\text{mL}$, 定量测定范围为 $0.001 \mu\text{g}/\text{mL} \sim 0.005 \mu\text{g}/\text{mL}$; 以采集 75 L 空气样品计, 最低定量浓度为 $0.00013 \text{ mg}/\text{m}^3$; 相对标准偏差为 $3.9\% \sim 7.5\%$, 平均采样效率为 99.3% , 平均洗脱效率为 95.7% 。

4.7.2 铍-桑色素络合物的荧光强度与溶液酸碱度有关, 在 $\text{pH}3.0 \sim 5.2$ 溶液中, 荧光强度最大最稳定。

4.7.3 本法条件下, 样品溶液中含有 $1000 \mu\text{g Zn}^{2+}$ 、 As^{3+} 、 Pb^{2+} 、 SO_4^{2-} , $500 \mu\text{g Cu}^{2+}$, $100 \mu\text{g Fe}^{3+}$ 、 Sn^{2+} , $10 \mu\text{g Ca}^{2+}$ 、 Mg^{2+} , 不干扰测定。