

中华人民共和国国家职业卫生标准

GBZ/T 300.34—2017

工作场所空气中有毒物质测定 第 34 部分：稀土金属及其化合物

Determination of toxic substances in workplace air—
Part 34: Rare earth metals and their 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34部分。

本部分按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本部分主要起草单位：广东省职业病防治院、广东省东莞市疾病预防控制中心、广东省深圳市宝安区疾病预防控制中心、湖南省职业病防治院、广东出入境检验检疫局检验检疫技术中心。

本部分主要起草人：张爱华、董明、吴邦华、彭寨玉、徐小作、尹江伟、付胜、易海艳、刘江晖、潘巧裕、崔凡、杨展鸿。

工作场所空气有毒物质测定

第 34 部分：稀土金属及其化合物

1 范围

GBZ/T 300的本部分规定了工作场所空气中16种稀土金属及其化合物的酸消解-电感耦合等离子质谱法。

本部分适用于工作场所空气中气溶胶态16种稀土金属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 16种稀土金属的基本信息

16种稀土金属的基本信息见表1。

表1 16种稀土金属的基本信息

序号	稀土金属	化学文摘号 (CAS号)	元素符号	相对原子 质量	分析质量数
1	钪 (Scandium)	7440-20-2	Sc	44.95	45
2	钇 (Yttrium)	7440-65-5	Y	88.91	89
3	镧 (Lanthanum)	7439-91-0	La	138.91	139
4	铈 (Cerium)	7440-45-1	Ce	140.12	140
5	镨 (Praseodymium)	7440-10-0	Pr	140.91	141
6	钕 (Neodymium)	7440-00-8	Nd	144.24	146
7	钐 (Samarium)	7440-19-9	Sm	150.36	147
8	铕 (Europium)	7440-53-1	Eu	151.96	153

表 1 (续)

序号	稀土金属	化学文摘号 (CAS号)	元素符号	相对原子 质量	分析质量数
9	钆 (Gadolinium)	7440-54-2	Gd	157.25	157
10	铽 (Terbium)	7440-27-9	Tb	158.93	159
11	镝 (Dysprosium)	7429-91-6	Dy	162.50	163
12	铈 (Holmium)	7440-60-0	Ho	164.93	165
13	铒 (Erbium)	7440-52-0	Er	167.26	166
14	铥 (Thulium)	7440-30-4	Tm	168.93	169
15	镱 (Ytterbium)	7440-64-4	Yb	173.04	172
16	镱 (Lutecium)	7439-94-3	Lu	174.97	175

4 16种稀土金属及其化合物的酸消解-电感耦合等离子体质谱法

4.1 原理

空气中气溶胶态稀土金属(见表1)及其化合物用微孔滤膜采集,酸消解后,用电感耦合等离子体质谱仪测定元素的响应值,进行定量。

4.2 仪器

- 4.2.1 微孔滤膜,孔径 0.8 μ m。
- 4.2.2 大采样夹,滤料直径 37mm 或 40mm。
- 4.2.3 小采样夹,滤料直径 25mm。
- 4.2.4 空气采样器,流量范围为 0L/min~2L/min 和 0L/min~10L/min。
- 4.2.5 具塞刻度试管,25mL。
- 4.2.6 容量瓶,100mL。
- 4.2.7 控温电热器。
- 4.2.8 电感耦合等离子体质谱仪。分析质量数见表 1。仪器操作参考条件:
 - a) 入射功率: 1400W;
 - b) 冷却气(氩)流量: 15 L/min;
 - c) 载气(氩)流量: 0.9 L/min;
 - d) 辅助气(氩)流量: 0.2 L/min;
 - e) 积分时间: 0.1s;
 - f) 镍采样锥和镍截取锥。

4.3 试剂

- 4.3.1 实验用水为超纯水，用酸为优级纯。
- 4.3.2 消解液，1 体积高氯酸（ $\rho_{20}=1.67\text{g/mL}$ ）与 9 体积硝酸（ $\rho_{20}=1.42\text{g/mL}$ ）混合。
- 4.3.3 硝酸溶液，1%（体积分数）。
- 4.3.4 调谐溶液（锂、钇、铈和铈混合溶液），用国家认可的或仪器生产厂家推荐的调谐溶液。
- 4.3.5 内标（铟）溶液， $10.0\mu\text{g/L}$ ，用国家认可的标准溶液配制。
- 4.3.6 标准溶液：用硝酸溶液稀释国家认可的稀土金属标准溶液成 $1.0\mu\text{g/mL}$ 单元素或多元素稀土金属标准应用液。

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 5.0L/min 流量采集 15min 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 1.0L/min 流量采集 2h~8h 空气样品。
- 4.4.4 采样后，打开采样夹，取出滤膜，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。样品在室温下可以保存 7d。
- 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：将微孔滤膜放入烧杯中，加入 5 mL 消解液，盖好表面皿，在控温电热器上 160°C 左右消解，至溶液无色透明近干为止。取下稍冷后，用硝酸溶液定量转移残液至 25mL 具塞刻度试管中，并稀释至刻度。样品溶液供测定。
- 4.5.2 标准曲线的制备：取 4 支~7 支容量瓶，用硝酸溶液稀释标准应用液成 $0.0\mu\text{g/mL}$ ~ $1.0\mu\text{g/mL}$ 浓度范围的稀土金属标准系列。参照仪器操作条件，用调谐溶液调节电感耦合等离子体质谱仪至最佳测定状态，观测内标响应值；待内标测定稳定后，分别测定标准系列各浓度的待测稀土金属响应值与内标金属响应值的比值（R）。以测得的 R 值对相应的待测稀土金属浓度（ $\mu\text{g/mL}$ ）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，测得的待测稀土金属的 R 值由标准曲线或回归方程得样品溶液中稀土金属的浓度。若样品溶液中稀土金属的浓度超过测定范围，用硝酸溶液稀释后测定，计算时乘以稀释倍数。

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）计算工作场所空气中稀土金属的浓度：

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

式中：

- C——空气中稀土金属的浓度，单位为毫克每立方米（ mg/m^3 ）；
- C_0 ——测得样品溶液中稀土金属的浓度（减去样品空白），单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；
- v——样品溶液的体积，单位为毫升（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 16 种稀土金属及其化合物在选定的 0.0 $\mu\text{g/mL}$ ~1.0 $\mu\text{g/mL}$ 范围内具有良好的线性关系。各元素的检出限、定量下限、最低检出浓度和最低定量浓度（以采集 75 L 空气样品计）、消解回收率、相对标准偏差等方法性能指标见表 2。本法的平均采样效率均 >90%。

表2 方法的性能指标

元素名称	检出限 $\mu\text{g/L}$	定量下限 $\mu\text{g/L}$	最低检出浓度 mg/m^3	最低定量浓度 mg/m^3	消解回收率 %	相对标准偏差 %
钪	0.8	2.7	3.0×10^{-4}	1.0×10^{-3}	97~106	1.0~3.8
钇	0.12	0.4	4.0×10^{-5}	1.3×10^{-4}	98~106	0.7~2.8
镧	0.24	0.8	8.0×10^{-5}	2.6×10^{-4}	99~106	0.8~3.7
铈	0.25	0.8	8.0×10^{-5}	2.6×10^{-4}	100~105	0.9~3.4
镨	0.10	0.33	3.0×10^{-5}	1.0×10^{-4}	100~106	0.8~3.0
钕	0.10	0.33	3.0×10^{-5}	1.0×10^{-4}	99~105	0.8~2.4
钐	0.11	0.37	3.7×10^{-5}	1.2×10^{-4}	99~107	0.9~2.2
铈	0.10	0.33	3.0×10^{-5}	1.0×10^{-4}	99~105	0.9~3.3
钆	0.11	0.37	3.7×10^{-5}	1.2×10^{-4}	99~105	0.9~2.9
铽	0.10	0.33	3.0×10^{-5}	1.0×10^{-4}	99~104	1.0~3.4
镱	0.10	0.33	3.0×10^{-5}	1.0×10^{-4}	100~105	1.1~2.9
铟	0.10	0.33	3.0×10^{-5}	1.0×10^{-4}	100~105	1.0~3.2
铪	0.10	0.33	3.0×10^{-5}	1.0×10^{-4}	100~104	1.0~2.2
铥	0.10	0.33	3.0×10^{-5}	1.0×10^{-4}	99~104	1.0~3.2
镱	0.10	0.33	3.0×10^{-5}	1.0×10^{-4}	97~104	0.9~3.1
镱	0.10	0.33	3.0×10^{-5}	1.0×10^{-4}	100~107	1.1~3.5

4.7.2 样品预处理也可采用微波消解方法。

4.7.3 样品溶液中待测稀土元素浓度为 50.0 $\mu\text{g/L}$ 时，1.0 mg/L 的 Pb、Cd、Mn、Cu、Zn、Ni、Cr、Ba、Cs、Sb、Ca、Mg、Tl 等元素对测定无干扰。

4.7.4 本法可以同时检测一种或多种稀土金属。