

中华人民共和国国家职业卫生标准

GBZ/T 160.22—2004

工作场所空气有毒物质测定 锡及其化合物

Methods for determination of tin and its compounds
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锡及其化合物[包括金属锡(Tin)、二氧化锡(Tin dioxide)和二月桂酸二丁基锡(Dibutyltin dilaurate)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 17062—1997、GB 16216—1996附录A、GB 16199—1996附录A。

本标准首次发布于1996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:四川省疾病预防控制中心、上海医科大学公共卫生学院。

本标准主要起草人:武皋绪和赵承礼等。

工作场所空气有毒物质测定 锡及其化合物

1 范围

本标准规定了监测工作场所空气中锡及其化合物浓度的方法。

本标准适用于工作场所空气中锡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 工作场所空气中有害物质监测的采样规范

3 火焰原子吸收光谱法

3.1 原理

空气中气溶胶态锡及其化合物用微孔滤膜采集,消解后,在 224.6nm 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 烧杯,50ml。

3.2.6 表面皿,50mm。

3.2.7 电热板或电砂浴。

3.2.8 具塞刻度试管,10ml。

3.2.9 原子吸收分光光度计,配备乙炔—空气火焰燃烧器和锡元素空心阴极灯。

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 硫酸, $\rho_{20}=1.84$ g/ml。

3.3.2 硝酸, $\rho_{20}=1.42$ g/ml。

3.3.3 盐酸, $\rho_{20}=1.18$ g/ml。

3.3.4 盐酸溶液,10%(v/v)。

3.3.5 标准溶液:称取 0.5000g 金属锡(含量大于 99.9%)于烧杯中,加入 10ml 盐酸,加热溶解;当酸挥去 2/3 时,再加 10ml 盐酸,继续加热至完全溶解。补加盐酸至 25ml。用水定量转移至 250ml 容量瓶中,并加水至刻度。此溶液为 2.0mg/ml 标准贮备液。临用前,用水稀释成 500 μ g/ml 锡标准溶液。或用国家认可的锡标准溶液配制。

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采样对象的前胸上部,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,放入清洁塑料袋或纸袋内,置于清洁的容器内运输和保存。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 0.5ml 硫酸和 5ml 硝酸,盖上表面皿。在电热板(140~160℃)上加热消解至冒白烟为止;取下放冷后,用 5ml 水洗涤烧杯和表面皿,再加热,于 200℃挥发去硫酸。取下稍冷,沿烧杯内壁加入 5.0ml 盐酸溶液,溶解残渣。用干燥小滤纸过滤入具塞刻度试管中,供测定。若样品液中锡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 标准曲线的绘制:在 6 只具塞刻度试管,分别加入 0.00、0.40、0.80、1.60、2.40、3.20ml 锡标准溶液,各加盐酸溶液至 10.0ml,配成 0.0、20.0、40.0、80.0、120.0、160.0μg/ml 锡标准系列。将原子吸收分光光度计调节至最佳操作条件,在 224.6nm 波长下,用富燃气火焰分别测定标准系列,每个浓度重复测定 3 次,以吸光度均值对锡浓度(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和样品空白溶液,测得的吸光度值后,由标准曲线得锡浓度(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:
V₀——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 按公式(2)计算空气中锡的浓度:

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

式中:
C——空气中锡的浓度,乘以系数 1.28 为二氧化锡的浓度,mg/m³;
5——样品溶液的体积,ml;
c——测得样品溶液中锡的浓度(减去样品空白),μg/ml;
V₀——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 1.5μg/ml;最低检出浓度为 0.1mg/m³(以采集 75L 空气样品计)。测定范围为 1.5~160μg/ml;相对标准偏差为 0.9%~2.9%。
- 3.7.2 本法的采样效率为 98.9%~99.8%。
- 3.7.3 样品消化时,温度过高生成的难溶性焦硫酸盐或二氧化锡,以及未挥发尽的硫酸,都可使测定结果偏低。

3.7.4 样品中含有 $500\mu\text{g/ml}$ Ni^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} ， $100\mu\text{g/ml}$ Na^{+} 、 Al^{3+} 、 Mn^{2+} 、 As^{3+} 、 Cr^{6+} 、 Ca^{2+} ， $50\mu\text{g/ml}$ Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 对 $40\mu\text{g/ml}$ 锡测定不干扰。

3.7.5 本法不能测定锡的氧化物及以气体或蒸气状态存在的锡化合物。若测定锡的氧化物，可采用二氧化锡柞精分光光度法中的样品处理方法。

3.7.6 本法可采用微波消解法，消化后应将硫酸挥发掉。

4 二氧化锡的柞精分光光度法

4.1 原理

空气中二氧化锡用微孔滤膜采集，灰化后，锡离子在酸性溶液中，硫脲存在下，与柞精反应生成黄色络合物；在 440nm 波长下测量吸光度，进行定量。

4.2 仪器

4.2.1 微孔滤膜，孔径 $0.8\mu\text{m}$ 。

4.2.2 采样夹，滤料直径为 40mm 。

4.2.3 小型塑料采样夹，滤料直径为 25mm 。

4.2.4 空气采样器，流量 $0\sim 3\text{L/min}$ 和 $0\sim 10\text{L/min}$ 。

4.2.5 铁坩埚或铂坩埚， 30ml 。

4.2.6 高温炉。

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，用酸为优级纯，其他试剂为分析纯。

4.3.1 柞精(槲皮素)乙醇溶液， 1g/L 。

4.3.2 硫脲溶液， 50g/L 。

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

4.3.4 盐酸溶液， 4mol/L 。

4.3.5 氢氧化钠溶液， 400g/L 。

4.3.6 氢氧化钠溶液， 40g/L 。

4.3.7 乙醇， $95\%(\text{v/v})$ 。

4.3.8 标准溶液：称取 0.1000g 二氧化锡于铁坩埚或铂坩埚中，加入 6ml 400g/L 氢氧化钠溶液，在电炉上加热除去水分后，移入 300°C 高温炉内加热，升温至 700°C ，保持 15min ，取出冷却。熔物用 80ml 沸水分次溶解，溶液煮沸至体积留下约 $1/2$ 时，用双层慢速定量滤纸过滤入 100ml 容量瓶中，用 20ml 沸水洗涤铁坩埚和沉淀，洗涤液过滤入容量瓶中，向滤液中加入 30ml 盐酸，放冷后，用水稀释至刻度。储存在塑料瓶中。此溶液为 1.0mg/ml 标准贮备液。临用前，取 2.0ml 标准贮备液，用 1mol/L 盐酸溶液稀释至 100ml ，配成 $20.0\mu\text{g/ml}$ 二氧化锡标准溶液。或用国家认可的锡标准溶液配制。

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 $2\sim 8\text{h}$ 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采样对象的前胸上部，进气口尽量接近呼吸带，以 1L/min 流量采集 $2\sim 8\text{h}$ 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,放入清洁塑料袋或纸袋内,置于清洁的容器内运输和保存。样品在室温下可长期保存。

4.5 分析步骤

4.5.1 样品处理:将采过样的滤膜放入铁坩埚或铂坩埚中,在电炉上加热炭化后,加入 1.5ml 400g/L 氢氧化钠溶液,在电炉上加热除去水份,移入 300℃ 高温炉内加热,升温至 700℃,保持 15min,取出冷却;熔物用 8ml 水煮沸溶解,溶液煮沸至体积留下约 1/2 时,用慢速定量滤纸过滤入具塞比色管中,用 2ml 沸水洗涤坩埚和沉淀,洗涤液过滤入比色管中,放冷后,用水稀释至 10.0ml。摇匀,供测定。若样品液中待测物的浓度超过测定范围,可用水稀释后测定,计算时乘以稀释倍数。

4.5.2 标准曲线的绘制:在 6 只具塞比色管中,分别加入 0.0、0.05、0.25、0.50、0.75、1.0ml 标准溶液,各加 1mol/L 盐酸溶液至 1.0ml,配成 0.0、1.0、5.0、10.0、15.0、20.0μg 二氧化锡标准系列。向各标准管中加入 0.5ml 40g/L 氢氧化钠溶液,2ml 硫脲溶液,2ml 乙醇,摇匀;加入 1.0ml 柞精溶液,摇匀;放置 15min,于 440nm 波长下测量吸光度,每个浓度重复测定 3 次,以吸光度均值对二氧化锡含量(μg)绘制标准曲线。

4.5.3 样品测定:分别取 1.0ml 样品溶液和样品空白溶液,加 0.5ml 4mol/L 盐酸溶液,2ml 硫脲溶液,2ml 乙醇,摇匀;加入 1.0ml 柞精溶液,摇匀;放置 15min,于 440nm 波长下测量吸光度,测得的吸光度值后,由标准曲线得二氧化锡的含量(μg)。

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 按公式(3)计算空气中二氧化锡的浓度:

$$C=\frac{10m}{V_0} \dots\dots\dots (3)$$

式中:
C——空气中二氧化锡的浓度,mg/m³;
m——测得样品溶液中二氧化锡的含量(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 0.8μg/ml;最低检出浓度为 0.1mg/m³(以采集 75L 空气样品计);测定范围为 0.8~20μg/ml;相对标准偏差为 1.8%~6.7%。

4.7.2 本法的平均采样效率为 96.9%。

4.7.3 本法的最适反应条件:酸度为 0.01~0.1mol/L 盐酸溶液,柞精溶液用量为 1.0~2.0ml,硫脲溶液用量在 0~2.5ml 时,对显色反应无影响。

4.7.4 1 倍的锑稍有干扰。

4.7.5 新铁坩埚应经灼烧,除去油污后洗净,用盐酸溶液 25%(v/v)浸泡除锈,再用硝酸溶液 50%(v/v)和 5%(v/v)硫酸溶液浸泡 5min 后,洗净晾干,在 700℃钝化处理 5~10min。

4.7.6 本法可采用微波消解法。

5 二月桂酸二丁基锡的双硫腙分光光度法

5.1 原理

空气中二月桂酸二丁基锡用多孔玻板吸收管采集,在 pH8.4 的硼酸缓冲液中,可与双硫腙作用生成红色络合物,在 500nm 波长下测量吸光度,进行定量。

5.2 仪器

5.2.1 多孔玻板吸收管。

5.2.2 空气采样器,流量 0~3L/min。

5.2.3 具塞比色管,15ml。

5.2.4 分光光度计。

5.3 试剂

实验用水为去离子水,试剂为分析纯。

5.3.1 双硫脲溶液,60%透光度。临用前用氯仿配制。

5.3.2 吸收液(硼酸缓冲液,pH8.4):取 19g 四硼酸钠($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)、2.5g 乙二胺四乙酸钠和 12g 硼酸溶于水中,并定容至 1 000ml。

5.3.3 氯仿。

5.3.4 标准溶液:准确称取 0.0200g 二月桂酸二丁基锡,溶于氯仿中,并定容至 100ml,为 200.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 标准贮备液。临用前,再稀释成 10.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 二月桂酸二丁基锡标准溶液。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,将装有 4.0ml 吸收液的多孔玻板吸收管,以 1.0L/min 流量采集 15min 空气样品。

5.4.2 样品空白:将装有 4.0ml 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,立即封闭吸收管进出气口,置清洁容器内避光运输和保存,应尽快测定。

5.5 分析步骤

5.5.1 样品处理:用采过样的吸收液洗涤吸收管的进气管 3 次,然后转移吸收液入具塞比色管中;用 1ml 吸收液分 2 次洗涤吸收管,洗涤液并入具塞比色管中,并定容至 5.0ml,加入 2ml 双硫脲溶液和 5.0ml 氯仿,供测定。若氯仿提取液中待测物的浓度超过测定范围,可用氯仿稀释后测定,计算时乘以稀释倍数。

5.5.2 标准曲线的绘制:在 6 只具塞比色管中,分别加入 0.0、0.10、0.50、1.00、1.50、2.00ml 二月桂酸二丁基锡标准溶液,各加氯仿至 5.0ml,配成 0.0、1.0、5.0、10.0、15.0、20.0 μg 二月桂酸二丁基锡标准系列。各加 5.0ml 吸收液和 2ml 双硫脲溶液,用力振摇 50 次后,放置 20min;吸去上层吸收液,取氯仿提取液置比色杯中,于 500nm 波长下测量吸光度,每个浓度重复测定 3 次,以吸光度均值对二月桂酸二丁基锡含量(μg)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。测得的吸光度值后,由标准曲线得二月桂酸二丁基锡的含量(μg)。

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)计算空气中二月桂酸二丁基锡的浓度:

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

式中:

- C——空气中二月桂酸二丁基锡的浓度, mg/m^3 ;
- m——测得样品溶液中二月桂酸二丁基锡的含量(减去样品空白), μg ;
- V_0 ——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 0.2 $\mu\text{g}/\text{ml}$;最低检出浓度为 0.07 mg/m^3 (以采集 15L 空气样品计);测定范围为 0.2~4.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。

- 5.7.2 双硫脲氯仿溶液和二月桂酸二丁基锡标准溶液应置于冰箱内避光保存。
- 5.7.3 其他有机锡类化合物对本法有干扰。
- 5.7.4 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。含有氧化物的氯仿应处理后方可使用。

氯仿的提纯方法:氯仿用 200g/L 盐酸羟胺溶液洗提 1 次,再用水洗去残留在氯仿中的盐酸羟胺。

双硫脲提纯方法: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%(v/v)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,贮存在棕色瓶中,置于冰箱内保存。
