

C 52

GBZ

中华人民共和国国家职业卫生标准

GBZ/T 160.24—2004

**工作场所空气有毒物质测定
钒及其化合物**

Methods for determination of vanadium and its compounds
in the air of workplace

2004年5月21日发布

2004年12月1日实施

中华人民共和国卫生部 发布

GBZ/T 116.24—2004

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钒及其化合物 [包括钒铁合金 (Ferrovanadium alloy) 和五氧化二钒 (Vanadium pentoxide) 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 16105—1995、GB 11722—89附录A。

本标准首次发布于1989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、华西医科大学。

本标准主要起草人:武皋绪、赵承礼、李寿祺和安庭士。

工作场所空气有毒物质测定

钒及其化合物

1 范围

本标准规定了监测工作场所空气中钒及其化合物浓度的方法。

本标准适用于工作场所空气中钒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

第一法 N-肉桂酰-邻-甲苯羟胺分光光度法

3 原理

空气中气溶胶态钒及其化合物用微孔滤膜采集，消解后，在盐酸溶液中，钒离子与N-肉桂酰-邻-甲苯羟胺反应生成红色络合物，用氯仿提取后；测量吸光度，进行定量。

4 仪器

- 4.1 微孔滤膜，孔径 0.8 μ m。
- 4.2 采样夹，滤料直径为40mm。
- 4.3 小型塑料采样夹，滤料直径为25mm。
- 4.4 空气采样器，流量 0~3L/min和0~10L/min。
- 4.5 烧杯，50ml。
- 4.6 电热板或电砂浴。
- 4.7 刻度分液漏斗，100ml。
- 4.8 具塞比色管，10ml。
- 4.9 分光光度计。

5 试剂

实验用水为去离子水，用酸为优级纯。

- 5.1 硝酸， $\rho_{20}=1.42\text{g/ml}$ 。
- 5.2 盐酸， $\rho_{20}=1.18\text{g/ml}$ 。
- 5.3 高氯酸， $\rho_{20}=1.67\text{g/ml}$ 。
- 5.4 硫酸， $\rho_{20}=1.84\text{g/ml}$ 。
- 5.5 磷酸， $\rho_{25}=1.68\text{g/ml}$ 。
- 5.6 高锰酸钾溶液，2.5g/L。
- 5.7 氨基磺酸溶液，0.5g/L。
- 5.8 饱和氟化钠溶液。
- 5.9 氢氧化钠溶液，50g/L。
- 5.10 硫酸溶液，9mol/L：100ml 硫酸慢慢加入100ml 水中。
- 5.11 N-肉桂酰-邻-甲苯羟胺氯仿溶液，2.5g/L。
- 5.12 标准溶液：称取0.1786g 五氧化二钒（于105℃干燥1h），溶于10ml 氢氧化钠溶液，并定量转移入100ml 容量瓶中，加入5ml 硫酸溶液，用水稀释至刻度。此溶液为1.0mg/ml 标准贮备液。临用前，用水稀释成10.0 μ g/ml 钒标准溶液。或用国家认可的标准标准溶液配制。

6 样品的采集、运输和保存

现场采样按照GBZ 159执行。

6.1 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。

6.2 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。

6.3 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。

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。

7 分析步骤

7.1 对照试验：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，作为样品的空白对照。

7.2 样品处理：将采过样的滤膜放入烧杯中，加 2.5ml 硫酸和 5ml 硝酸，在电热板上缓缓加热至溶液透明。取下稍冷，小心加入 5 滴高氯酸；继续加热至冒白烟时为止。取下放冷。加 2ml 磷酸和 5ml 水，加热至有气泡逸出，并冒白烟为止。用水定量转移入具塞比色管中，并稀释至 10ml，摇匀，取 5.0ml 样品溶液于刻度分液漏斗中，加 7ml 水，供测定。若样品液中钒浓度超过测定范围，可用水稀释后测定，计算时乘以稀释倍数。

7.3 标准曲线的绘制：在 6 只刻度分液漏斗中，分别加入 0.0、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0ml 钒标准溶液，各加水至 10.0ml，再加入 1.0ml 硫酸和 1.0ml 磷酸，配成 0.0、10.0、20.0、30.0、40.0、50.0 μg 钒标准系列。向各标准管中滴加高锰酸钾溶液，至溶液呈稳定的淡红色，放置 2min。加入 2ml 氨基磺酸溶液和 2ml 饱和氟化钠溶液，随即加入 8ml 盐酸，使最后溶液浓度为 4mol/L 盐酸，再加水稀释至 25ml，摇匀。加入 5ml N-肉桂酰-邻-甲苯羟胺氯仿溶液，振摇 2min，放置分层后，用滤纸条擦去分液漏斗下口管内水分；将氯仿层放入比色杯中，于 530nm 波长下测量吸光度，每个浓度重复测定 3 次。以吸光度均值对钒含量 (μg) 绘制标准曲线。

7.4 样品测定：用测定标准系列的操作条件测定样品和空白对照溶液。测得的样品吸光度值减去空白对照吸光度值后，由标准曲线得钒的含量 (μg)。

8 计算

8.1 按式 (1) 将采样体积换算成标准采样体积：

$$V_0 = V \times \frac{293}{273 + t} \times \frac{P}{101.3} \dots\dots (1)$$

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。

8.2 按式 (2) 计算空气中钒的浓度：

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

式中： C — 空气中钒的浓度， mg/m^3 ；

m — 测得样品溶液中钒的含量， μg ；

V_0 — 标准采样体积，L。

8.3 时间加权平均容许浓度按GBZ 159规定计算。

9 说明

9.1 本法的检出限为 0.2 $\mu\text{g}/\text{ml}$ ；最低检出浓度为 0.027 mg/m^3 （以采集 75L 空气样品计）。测定范围为 0.2~5 $\mu\text{g}/\text{ml}$ ；相对标准偏差为 0.6%~5.0%。

9.2 本法的平均采样效率 >95%，平均消化回收率为 93.9%。在样品处理时，加入磷酸后，加热温度

不能过高，消化不能过久，否则易出现胶状物质，影响测定。

9.3 盐酸浓度对络合物的提取有很大影响，合适酸度为4mol/L盐酸浓度。

9.4 四价钒不干扰测定。20 μg六价铬和200 μg三价铁干扰测定。加入2ml 100g/L六偏磷酸钠，可消除铁的干扰。

9.5 本法可采用微波消解法。

第二法 催化极谱法

10 原理

空气中气溶胶态的钒及其化合物用微孔滤膜采集，消解后，在pH3.7~4.2范围内，钒离子在铜铁试剂-苦杏仁酸底液中产生一个灵敏的催化极谱波，根据波高测定钒的含量。

11 仪器

11.1 微孔滤膜，孔径0.8 μm。

11.2 采样夹，滤料直径为40mm。

11.3 小型塑料采样夹，滤料直径为25mm。

11.4 空气采样器，流量0~3L/min和0~10L/min。

11.5 烧杯，50ml。

11.6 电热板或电砂浴。

11.7 具塞比色管，25ml。

11.8 示波极谱仪，采用三电极系统：滴汞电极为阴极，饱和甘汞电极为参比电极，铂电极为辅助电极。

12 试剂

实验用水为去离子水，用酸为优级纯。

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

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

12.3 高氯酸， $\rho_{20}=1.67\text{g/ml}$ 。

12.4 磷酸， $\rho_{25}=1.68\text{g/ml}$ 。

12.5 消化液：取100ml 高氯酸，加入到900ml 硝酸中。

12.6 磷酸溶液，0.3mol/L：取2ml 磷酸，用水稀释至100ml。

12.7 氟化钠溶液，40g/L。

12.8 溴酚蓝乙醇溶液：称取0.05g 溴酚蓝，溶于50ml 乙醇(95%)中。

12.9 饱和氢氧化钠溶液。

12.10 氢氧化钠溶液，50g/L。

12.11 盐酸溶液：取5ml 盐酸，用水稀释至100ml。

12.12 乙酸-乙酸钠缓冲液：称取50g 无水乙酸钠，溶于水中，加入60ml 冰乙酸，用水稀释至1000ml，用酸度计调pH至4.5。

12.13 苦杏仁酸溶液，100g/L：称取10g 苦杏仁酸，加微热溶于水中，稀释至100ml。

12.14 铜铁试剂溶液，3g/L。置于冷暗处保存，可用1个月。

12.15 标准溶液：称取0.1786g 五氧化二钒(于105℃干燥1h)，溶于10ml 氢氧化钠(100g/L)溶液中，并定量转移入100ml 容量瓶中，用水稀释至刻度。此溶液为1.0mg/ml 标准贮备液。取1.0ml 于100ml 容量瓶中，加约80ml 水和5ml 硫酸磷酸混合液(1+1)，再加水至刻度。再用水稀释成1.0 μg/ml 钒标准溶液。也可用国家认可的标准溶液配制。

13 样品的采集、运输和保存

现场采样按照GBZ 159执行。

13.1 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。

13.2 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。

13.3 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，以1L/min 流量采

集2~8h 空气样品。

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。

14 分析步骤

14.1 对照试验：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，作为样品的空白对照。

14.2 样品处理：将采过样的滤膜放入烧杯中，加入5ml 消化液，在电热板上加热消解，保持温度在200°C左右，挥发至干。加入5ml 磷酸溶液，加热溶解残渣。取下，用磷酸溶液定量转移至具塞比色管中，并稀释至25ml，摇匀，取5.0ml 于另一具塞比色管中，供测定。若样品液中待测物的浓度超过测定范围，可用磷酸溶液稀释后测定，计算时乘以稀释倍数。

14.3 标准曲线的绘制：取 7 只具塞比色管，分别加入 0.0、0.10、0.20、0.40、0.60、0.80、1.0ml 钒标准溶液，各加 5ml 磷酸溶液，配成 0.0、0.10、0.20、0.40、0.60、0.80、1.0 μ g 钒标准系列。加入 1ml 氟化钠溶液，1 滴溴酚蓝乙醇溶液；用氢氧化钠溶液和盐酸溶液调节 pH，使溶液的黄色刚消失略呈蓝色为止。加 1ml 乙酸-乙酸钠缓冲液，摇匀；准确加入 0.5ml 苦杏仁酸溶液和 0.4ml 铜铁试剂溶液，摇匀；用水定容至 10ml。摇匀。用示波极谱仪，置原点电位- 0.6V，作阴极导数扫描测定标准系列，记录波高。每个浓度重复测定 3 次。减去空白，以波高均值对钒含量(μ g)绘制标准曲线。

14.4 样品测定：用测定标准系列的操作条件测定样品溶液和空白对照溶液；测得的样品波高值减去空白对照波高值后，由标准曲线得钒含量(μ g)。

15 计算

15.1 按式（1）将采样体积换算成标准采样体积。

15.2 按式（3）计算空气中钒的浓度：

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

式中：C — 空气中钒的浓度，mg/m³；

m — 测得样品溶液中钒的含量， μ g；

V₀ — 标准采样体积，L。

15.3 时间加权平均容许浓度按GBZ 159规定计算。

16 说明

16.1 本法的检出限为0.02 μ g/ml；最低检出浓度为0.007mg/m³（以采集75L空气样品计）。测定范围为 0.02~0.2 μ g/ml。

16.2 样品消化温度不应太高，否则结果偏低。

16.3 溶液的pH对波高影响较大，应严格控制。

16.4 铜铁试剂溶液易氧化，氧化产物难溶于水，故放置后会出现少量沉淀，用时可取上清液。

16.5 样品中70倍的铁、铝，30倍的钛和铬，100倍的硒，不干扰测定。

16.6 本法可采用微波消解法。