

C 52

GBZ

中华人民共和国国家职业卫生标准

GBZ/T 160.15 - 2004

工作场所空气有毒物质测定 钼及其化合物

Methods for determination of molybdenum 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 160.15 - 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钼及其化合物 [包括金属钼 (Molybdenum) 和氧化钼 (Molybdenum oxide) 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 16103 - 1995、GB/T 17087 - 1997。

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:陕西省疾病预防控制中心、上海市疾病预防控制中心。

本标准主要起草人:徐方礼、李玉芬和李国强。

工作场所空气有毒物质测定

钼及其化合物

1 范围

本标准规定了监测工作场所空气中钼及其化合物浓度的方法。
本标准适用于工作场所空气中气溶胶态钼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 硫氰酸盐分光光度法

3 原理

空气中气溶胶态钼及其化合物用微孔滤膜采集，消解后，钼离子与硫氰酸离子反应生成橙红色络合物，在470nm波长下测量吸光度，进行定量。

4 仪器

- 4.1 微孔滤膜，孔径0.8 μm。
- 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 具塞比色管，25ml。
- 4.8 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 硫酸， $\rho_{20} = 1.84\text{g/ml}$ 。
- 5.2 硝酸， $\rho_{20} = 1.42\text{g/ml}$ 。
- 5.3 消化液：取100ml 硫酸，加入到400ml 硝酸中。
- 5.4 硫酸溶液，100ml 硫酸慢慢加入到900ml 水中。
- 5.5 硫氰酸钾溶液，250g/L。
- 5.6 硫酸铜溶液，0.4g/L。
- 5.7 抗坏血酸溶液，50g/L。
- 5.8 硝酸溶液，30ml 硝酸加入到50ml 水中。
- 5.9 显色溶液：各取100ml 硫氰酸钾溶液、抗坏血酸溶液、硫酸溶液（1+2）和5ml 硫酸铜溶液相混合，当天配制。
- 5.10 标准溶液：称取0.2522g 钼酸钠($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)，用硫酸溶液溶解，并定量转移入100 ml 容量瓶中，定容至刻度。此溶液为1.0mg/ml 标准贮备液。临用前，用硫酸溶液稀释成10.0 μg/ml 钼标准溶液。或用国家认可的标准溶液配制。

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，放入清洁的容器内运输和保存。在室温下，样品可长期保存。

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，加入 5ml 消化液，在电热板上加热消解，保持温度在200℃左右，待消化液基本挥发干时，取下稍冷后；再加入 2ml 消化液，重复上述操作。然后用硫酸溶液溶解，并定量转移入 50ml 容量瓶中，定容至刻度，摇匀，取 5.0ml 于具塞比色管中，供测定。若样品液中钼浓度超过测定范围，可用硫酸溶液稀释后测定，计算时乘以稀释倍数。

7.3 标准曲线的绘制：在6只具塞比色管中，分别加入0.0、0.5、1.0、2.0、3.0、5.0ml 钼标准溶液，各加硫酸溶液至5.0ml，配成0.0、5.0、10.0、20.0、30.0、50.0 μg 钼标准系列。向各标准管中加入6ml 显色溶液，摇匀，放置10min，于470nm 波长下测量吸光度，每个浓度重复测定3次，以吸光度均值对钼含量（ 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溶液和空白对照溶液。测得的样品吸光度值减去空白对照吸光度值后，由标准曲线得钼的含量（ 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）计算空气中钼的浓度：

$$C = \frac{10 m}{V_0} \dots\dots (2)$$

式中： C - 空气中钼的浓度， mg/m^3 ；

m - 测得样品溶液中钼的含量， 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0.13 mg/m^3 （以采集75L空气样品计）。测定范围为0.2~10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ ，相对标准偏差为1.7~2.8%。

9.2 本法的平均采样效率为96.8%，平均回收率为95.7%。

9.3 本法条件下，1000 μg 钨、硅、铅，100 μg 铁、铬、钒、钴不干扰测定。

9.4 本法可采用微波消解法。

第二法 等离子体发射光谱法

10 原理

空气中气溶胶态钼及其化合物用微孔滤膜采集，消解后，用等离子体发射光谱仪在202.03nm 波长下进行定量测定。

11 仪器

- 11.1 微孔滤膜，孔径 $0.8\mu\text{m}$ 。
- 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 $0\sim 3\text{L}/\text{min}$ 和 $0\sim 10\text{L}/\text{min}$ 。
- 11.5 烧杯，50ml。
- 11.6 电热板或电砂浴。
- 11.7 具塞比色管，25ml。
- 11.8 电感耦合等离子体发射光谱仪。

仪器操作条件

发射波长： 202.03nm ；
入射功率： 1150W ；
雾化气流量： $0.6\text{L}/\text{min}$ ；
辅助气流量： $1.0\text{L}/\text{min}$ ；
冷却气流量： $1.1\text{L}/\text{min}$ 。

12 试剂

实验用水为去离子水，用酸为优级纯。

- 12.1 硝酸， $\rho_{20} = 1.42\text{g}/\text{ml}$ 。
- 12.2 高氯酸， $\rho_{20} = 1.67\text{g}/\text{ml}$ 。
- 12.3 盐酸， $\rho_{20} = 1.18\text{g}/\text{ml}$ 。
- 12.4 消化液：100ml 高氯酸加入400ml 硝酸中。
- 12.5 稀消化液：取50ml 消化液用水稀释至1L。
- 12.6 标准溶液：称取 1.5000g 三氧化钼，用少量 $50\text{g}/\text{L}$ 氢氧化钠溶液溶解，用盐酸中和，再加20ml 盐酸；用水定量转移入500ml 容量瓶中，并稀释至刻度。此溶液为 $2.0\text{mg}/\text{ml}$ 标准贮备液。临用前，用水稀释成 $1.0\text{mg}/\text{ml}$ 钼标准溶液。或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 $5\text{L}/\text{min}$ 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 $1\text{L}/\text{min}$ 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监测对象的前胸上部，进气口尽量接近呼吸带，以 $1\text{L}/\text{min}$ 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，放入清洁的容器内运输和保存。在室温下，样品可长期保存。

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 消化液和1ml 盐酸，盖上表面皿，在室温下放置30min 后，置电热板上缓缓加热消解，保持温度在 120°C 左右。至溶液残留0.5ml左右时取下稍冷，再加入2ml 消化液，重复上述操作。然后，加10ml 水，加热挥发至0.5ml左右。若还有不溶物，可加入1ml 盐酸，再加热1min。用稀消化液定量转移入具塞比色管中，并加至25ml 刻度，摇匀，供测定。若样品液中钼浓度超过测定范围，可用稀消化液稀释后测定，计算时乘以稀释倍数。
- 14.3 标准曲线的绘制：取5只具塞比色管，分别加入0.00、0.25、0.50、1.00、1.50ml 钼标准溶液，各加稀消化液至25.0ml，配成0.0、250、500、1000、1500 μg 钼标准系列。参照仪器操作条件，将电感耦合等离子体发射光谱仪调节至最佳测定状态，在 202.03nm 波长下分别测定标准系列，每个浓度重复测定3次，以发射光强度均值对钼含量(μg)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；测得的样品发射光强度值减去空白对照发射光强度值后，由标准曲线得钼含量(μg)。

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)计算空气中钼的浓度：

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

式中：C - 空气中钼的浓度， mg/m^3 ；

m - 测得样品溶液中钼的含量， μg ；

V_0 - 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 $0.17\ \mu\text{g}/\text{ml}$ ；最低检出浓度为 $0.06\text{mg}/\text{m}^3$ （以采集75L空气样品计）。测定范围为 $0.17\sim 60\ \mu\text{g}/\text{ml}$ ；相对标准偏差为 $2.8\% \sim 2.9\%$ 。

16.2 本法的采样效率为 $96.4\% \sim 99.7\%$ 。

16.3 200倍量的钨不干扰测定。

16.4 本法可采用微波消解法。