

中华人民共和国国家职业卫生标准

GBZ/T 300.9—2017
代替 GBZ/T 160.7—2004

工作场所空气有毒物质测定 第9部分：铬及其化合物

Determination of toxic substances in workplace air—
Part 9: Chromium 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9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 160.7—2004《工作场所空气有毒物质测定 铬及其化合物》。

本部分与GBZ/T 160.7—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：

——铬及其化合物的酸消解-火焰原子吸收光谱法

主要起草单位：江西省劳动卫生职业病防治研究所。

主要起草人：钱位成。

——六价铬的溶液吸收-二苯碳酰二肼分光光度法

主要起草单位：广东省职业病防治院。

主要起草人：叶能权、黄振依。

——三价铬和六价铬的分别测定

主要起草单位：中国疾病预防控制中心职业卫生与中毒控制所。

主要起草人：徐伯洪、肖宏瑞。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

——GB/T 16019—1995；

——GB/T 16020—1995；

——GBZ/T 160.7—2004。

工作场所空气有毒物质测定

第9部分：铬及其化合物

1 范围

GBZ/T 300的本部分规定了工作场所空气中铬及其化合物的酸消解-火焰原子吸收光谱法、溶液吸收-二苯碳酰二肼分光光度法、三价铬和六价铬分别测定法。

本部分适用于工作场所空气中气溶胶态铬及其化合物（包括三氧化铬、铬酸盐和重铬酸盐等六价铬化合物以及三价铬化合物）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 铬及其化合物的基本信息

铬及其化合物的基本信息见表1。

表1 铬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/ 分子式	相对原子质量/ 相对分子质量
铬 (Chromium)	7440-47-3	Cr	52.0
三氧化铬 (Chromium trioxide)	1333-82-0	CrO ₃	100.0
铬酸盐 (Chromates)	—	CrO ₄ ²⁻	—
重铬酸盐 (Dichromates)	—	Cr ₂ O ₇ ²⁻	—

4 铬及其化合物的酸消解-火焰原子吸收光谱法

4.1 原理

空气中的气溶胶态铬及其化合物用微孔滤膜采集，消解后，用乙炔-空气火焰原子吸收分光光度计在357.9 nm波长下测定吸光度，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，滤料直径为 37 mm 或 40 mm。
- 4.2.3 小采样夹，滤料直径为 25 mm。
- 4.2.4 空气采样器，流量范围 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 具塞刻度试管，10 mL。
- 4.2.8 原子吸收分光光度计，具乙炔-空气火焰燃烧器和铬空心阴极灯。

4.3 试剂

- 4.3.1 实验用水为去离子水，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 标准溶液：用硝酸溶液稀释国家认可的铬标准溶液成 10.0 $\mu\text{g/mL}$ 铬标准应用液。

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 5 mL 消解液，盖好表面皿，在控温电热器上 160 $^{\circ}\text{C}$ 左右消解，待消解液基本挥发干时，取下稍冷后，用硝酸溶液将残液定量转移入具塞刻度试管中，并稀释至 10.0 mL。样品溶液供测定。
- 4.5.2 工作曲线的制备：取 5 支~8 支烧杯，各加 1 张微孔滤膜，分别加入 0.0 mL~5.0 mL 铬标准应用液，各加 5 mL 消解液，然后同样品处理操作，制成 10.0 mL 溶液，为 0.0 $\mu\text{g/mL}$ ~5.0 $\mu\text{g/mL}$ 浓度范围的铬工作系列。将原子吸收分光光度计调节至最佳测定状态，在 357.9 nm 波长下，用乙炔-空气富燃气火焰分别测定工作系列各浓度的吸光度。以测得的吸光度对相应的铬浓度（ $\mu\text{g/mL}$ ）绘制工作曲线或计算回归方程，其相关系数应 ≥ 0.999 。
- 4.5.3 样品测定：用测定工作系列的操作条件测定样品溶液和样品空白溶液，测得的吸光度值由工作曲线或回归方程得样品溶液中铬的浓度（ $\mu\text{g/mL}$ ）。若样品溶液中铬浓度超过测定范围，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)计算空气中铬的浓度:

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

式中:

C ——空气中铬的浓度,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 ——测得样品溶液中铬的浓度(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。本法的检出限为 $0.10 \mu\text{g}/\text{mL}$, 定量下限为 $0.33 \mu\text{g}/\text{mL}$, 定量测定范围为 $0.33 \mu\text{g}/\text{mL} \sim 10 \mu\text{g}/\text{mL}$; 以采集 75 L 空气样品计, 最低检出浓度为 $0.013 \text{ mg}/\text{m}^3$, 最低定量浓度为 $0.044 \text{ mg}/\text{m}^3$; 平均相对标准偏差为 1% , 平均采样效率为 $\geq 95\%$, 平均消解回收率 $\geq 95\%$ 。

4.7.2 消解温度对铬的回收率有影响, 应控制在 200°C 以下, 接近挥发干时降至 160°C , 不能烧干。

4.7.3 本法测定的是空气中的总铬, 包括六价铬和三价铬。若要测定水溶性六价铬化合物, 可用碱性滤膜(6.2.1)采集, 然后, 用水洗脱滤膜上的六价铬化合物, 直接配制标准系列, 进行测定。若共存有水溶性三价铬化合物, 则不能分别测定。

4.7.4 在标准和样品溶液中各加入 3 mL $100 \text{ g}/\text{L}$ 硫酸钠溶液, 加 1 滴酚酞指示剂, 用 $100 \text{ g}/\text{L}$ 氢氧化钠溶液调至红色, 再用 $1+2$ 硫酸溶液褪去红色。然后用硝酸溶液稀释至 10 mL 。这样处理后, 样品溶液中 $1000 \mu\text{g Cu}^{2+}$ 、 Ca^{2+} 、 Co^{2+} 、 Mo^{6+} 、 Ni^{2+} 、 SiO_3^{2-} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Zn^{2+} , $200 \mu\text{g Mn}^{2+}$ 、 Pb^{2+} 等不干扰测定。

5 六价铬的溶液吸收-二苯碳酰二肼分光光度法

5.1 原理

空气中的气溶胶态水溶性六价铬化合物(包括三氧化铬、铬酸盐和重铬酸盐等)用装有水的冲击式吸收管采集, 在酸性溶液中, 六价铬离子与二苯碳酰二肼反应生成红色络合物, 用分光光度计在 550 nm 波长下测量吸光度, 进行定量。

5.2 仪器

5.2.1 冲击式吸收管。

5.2.2 空气采样器, 流量范围为 $0 \text{ L}/\text{min} \sim 5 \text{ L}/\text{min}$ 。

5.2.3 具塞刻度试管, 10 mL 。

5.2.4 分光光度计, 具 1 cm 比色皿。

5.3 试剂

5.3.1 实验用水为去离子水, 酸为优级纯, 试剂为分析纯。

5.3.2 硫酸溶液, 25% (体积分数)。

5.3.3 二苯碳酰二肼溶液, 2.5 g/L: 0.25 g 二苯碳酰二肼溶于丙酮中, 稀释至 100 mL 于冰箱内密封保存可稳定 15 d。

5.3.4 标准溶液: 用水稀释国家认可的铬标准溶液成 10.0 μg/mL 铬标准应用液。

5.4 样品的采集、运输和保存

5.4.1 现场采样按照 GBZ 159 执行。

5.4.2 短时间采样: 在采样点, 用装有 10.0 mL 水的冲击式吸收管, 以 3.0 L/min 流量采集 ≥15 min 空气样品。采样后, 立即封闭进出气口, 置清洁容器内运输和保存。样品应在 48 h 内测定。

5.4.3 样品空白: 在采样点, 打开装有 10.0 mL 水的冲击式吸收管的进出气口, 并立即封闭, 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。

5.5 分析步骤

5.5.1 样品处理: 用吸收管中的样品溶液洗涤进气管内壁 3 次, 然后取 5.0 mL 样品溶液置具塞刻度试管中, 加 5.0 mL 水, 供测定。

5.5.2 标准曲线的制备: 取 5 支~8 支具塞刻度试管, 分别加入 0.0 mL~1.0 mL 铬标准应用液, 各加水至 10.0 mL, 配成 0.0 μg/mL~1.0 μg/mL 浓度范围的铬标准系列。向各标准管中加入 0.2 mL 硫酸溶液和 1.5 mL 二苯碳酰二肼溶液, 摇匀。放置 15 min 后, 用分光光度计于 550 nm 波长下, 分别测量标准系列各浓度二苯碳酰二肼的吸光度。以测得的吸光度对相应的六价铬浓度 (μg/mL) 绘制标准曲线或计算回归方程, 其相关系数应 ≥0.999。

5.5.3 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, 测得的吸光度值由标准曲线或回归方程得样品溶液中六价铬的浓度 (μg/mL)。若样品溶液中六价铬浓度超过测定范围, 用水稀释后测定, 计算时乘以稀释倍数。

5.6 计算

5.6.1 按 GBZ 159 的方法和要求将采样体积换算成标准采样体积。

5.6.2 按式 (2) 计算空气中六价铬的浓度:

$$C = \frac{10C_0}{V_0} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

C ——空气中六价铬的浓度, 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 ——测得样品溶液中六价铬的浓度 (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)。

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

5.7 说明

5.7.1 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 0.05 μg/mL, 定量测定范围为 0.05 μg/mL~1.00 μg/mL; 以采集 45 L 空气样品计, 最低定量浓度为 0.011 mg/m^3 ; 相对标准偏差为 1.4%~4.7%, 平均采样效率 ≥95%。

5.7.2 Cr^{6+} 与二苯碳酰二肼反应酸度应控制在 0.05 mol/L~0.30 mol/L 硫酸溶液, 最佳为 0.20 mol/L。15 min 显色完全, 颜色可稳定 90 min。最佳测量吸光度的时间为 15 min~30 min。

5.7.3 本法测定的是水溶性六价铬。

5.7.4 Fe^{3+} 对本法干扰较大,少量 Cu^{2+} 、 Mo^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cr^{3+} 不干扰测定。

6 三价铬和六价铬的分别测定

6.1 原理

空气中的气溶胶态水溶性三价铬和六价铬化合物,用碱性滤膜采集,水洗脱后,用二苯碳酰二肼直接测定六价铬;经氧化后,测定六价铬与三价铬总量,再计算出三价铬的量。

6.2 仪器

6.2.1 碱性滤膜:使用前,将微孔滤膜(孔径 $0.8\ \mu\text{m}$)在水中煮沸 10 min,换水后再煮沸 10 min,取出晾干。再在甲酸钠-碳酸钠溶液(6.3.2)中浸泡 1 min,取出晾干。

6.2.2 大采样夹,滤料直径为 37 mm 或 40 mm。

6.2.3 小采样夹,滤料直径为 25 mm。

6.2.4 空气采样器,流量范围为 $0\ \text{L}/\text{min}\sim 2\ \text{L}/\text{min}$ 和 $0\ \text{L}/\text{min}\sim 5\ \text{L}/\text{min}$ 。

6.2.5 具塞刻度试管,10 mL。

6.2.6 分光光度计,具 1 cm 比色皿。

6.3 试剂

6.3.1 实验用水为去离子水,用酸为优级纯,试剂为分析纯。

6.3.2 甲酸钠-碳酸钠溶液:50 g/L 甲酸钠溶液和 50 g/L 碳酸钠溶液等体积混合。

6.3.3 硫酸溶液,25%(体积分数)。

6.3.4 高锰酸钾溶液:40 g/L。

6.3.5 叠氮化钠溶液:40 g/L。

6.3.6 二苯碳酰二肼溶液:0.25 g 二苯碳酰二肼溶于 100 mL 丙酮中,于冰箱内密封保存可稳定 15 d。

6.3.7 标准溶液:用水稀释国家认可的铬标准溶液成 $10.0\ \mu\text{g}/\text{mL}$ 铬标准应用液。

6.4 样品的采集、运输和保存

6.4.1 现场采样按照 GBZ 159 执行。

6.4.2 短时间采样:在采样点,用装好碱性滤膜的大采样夹,以 $3.0\ \text{L}/\text{min}$ 流量采集 15 min 空气样品。

6.4.3 长时间采样:在采样点,用装好碱性滤膜的小采样夹,以 $1.0\ \text{L}/\text{min}$ 流量采集 2 h~8 h 空气样品。

6.4.4 采样后,打开采样夹,取出碱性滤膜,接尘面朝里对折,放入具塞刻度试管中,置清洁容器内运输和保存。样品在室温下可保存 3 d。

6.4.5 样品空白:在采样点,打开装好碱性滤膜的采样夹,立即取出滤膜,放入具塞刻度试管中,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。

6.5 分析步骤

6.5.1 样品处理:向装有碱性滤膜的具塞刻度试管内加入 10.0 mL 水,洗脱 30 min,不时振摇,取出滤膜,弃去。取 5.0 mL 样品溶液,置于另一支具塞刻度试管中,两管分别供测定。

6.5.2 标准曲线的制备:取 5 支~8 支具塞刻度试管,分别加入 $0.0\ \text{mL}\sim 1.0\ \text{mL}$ 铬标准应用液,各加水至 10.0 mL,配成 $0.0\ \mu\text{g}/\text{mL}\sim 1.0\ \mu\text{g}/\text{mL}$ 浓度范围的铬标准系列。向各标准管中加入 0.2 mL 硫酸溶液和 1.5 mL 二苯碳酰二肼溶液,摇匀。放置 15 min 后,用分光光度计于 550 nm 波长下,分别测定标

准系列各浓度的吸光度。以测得的吸光度对相应的铬浓度 ($\mu\text{g/mL}$) 绘制标准曲线或计算回归方程, 其相关系数应 ≥ 0.999 。

6.5.3 样品测定

6.5.3.1 六价铬的测定: 在一支样品管中, 加水至 10.0 mL, 用测定标准系列的操作条件进行测定, 测得的吸光度值由标准曲线或回归方程得样品溶液中六价铬的浓度 ($\mu\text{g/mL}$)。若样品溶液中铬浓度超过测定范围, 用水稀释后测定, 计算时乘以稀释倍数。

6.5.3.2 三价铬的测定: 在另一支样品管中, 加入数滴高锰酸钾溶液, 摇匀, 置沸水浴中 30 min。若红色褪去, 则补加高锰酸钾溶液, 确保红色保持到加热完。滴加叠氮化钠溶液至红色褪去。取出冷却, 加水至 10.0 mL, 摇匀后, 用测定标准系列的操作条件进行测定。测得的吸光度值由标准曲线或回归方程得样品溶液中总铬的浓度 ($\mu\text{g/mL}$)。用总铬浓度减去六价铬浓度 (6.5.3.1), 即为样品溶液中三价铬浓度。

6.6 计算

6.6.1 按 GBZ 159 的方法和要求将采样体积换算成标准采样体积。

6.6.2 按式 (3) 计算空气中六价铬或三价铬的浓度:

$$C = \frac{10C_0}{V_0} \dots\dots\dots (3)$$

式中:

C ——空气中六价铬或三价铬的浓度, 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 ——测得样品溶液中六价铬或三价铬的浓度 (减去样品空白), 单位为微克每毫升 ($\mu\text{g/mL}$);

V_0 ——标准采样体积, 单位为升 (L)。

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

6.7 说明

6.7.1 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 $0.05 \mu\text{g/mL}$, 定量测定范围为 $0.05 \mu\text{g/mL} \sim 1.00 \mu\text{g/mL}$; 以采集 45 L 空气样品计, 最低定量浓度为 0.011mg/m^3 ; 相对标准偏差为 $1.4\% \sim 4.7\%$, 平均采样效率 $\geq 95\%$, 平均洗脱效率 $\geq 96\%$ 。

6.7.2 Cr^{6+} 与二苯碳酰二肼反应酸度应控制在 $0.05 \text{mol/L} \sim 0.30 \text{mol/L}$ 硫酸溶液, 最佳为 0.20mol/L 。15 min 显色完全, 颜色可稳定 90 min。最佳测量吸光度的时间为 15 min \sim 30 min。

6.7.3 Fe^{3+} 对本法干扰较大, 少量 Cu^{2+} 、 Mo^{2+} 、 Cd^{2+} 不干扰测定。

6.7.4 本法用于空气中水溶性六价铬、三价铬和总铬的分别测定。因六价铬在微孔滤膜或滤纸上很容易被还原成三价铬, 而在碱性滤料上则不易还原, 可保存 3 d。