

ICS 13.100
C52

GBZ

中华人民共和国国家职业卫生标准

GBZ/T 160.14—2004

工作场所空气有毒物质测定 汞及其化合物

Methods for determination of mercury 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汞及其化合物[包括金属汞(Mercury)和氯化汞(Mercury chloride)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 16012—1995、GB/T 16013—1995和WS/T 128—1999。

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、武汉市劳动卫生职业病研究所、北京市疾病预防控制中心、中国疾病预防控制中心职业卫生与中毒控制所。

本标准主要起草人:徐方礼、宋为丽、李卫东、闫慧芳。

工作场所空气有毒物质测定

汞及其化合物

1 范围

本标准规定了监测工作场所空气中汞及其化合物浓度的方法。

本标准适用于工作场所空气中汞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 冷原子吸收光谱法

3.1 原理

空气中蒸气态汞及其化合物被吸收液吸收,汞氧化成汞离子;汞离子再还原成汞原子蒸气后,在253.7nm波长下,用测汞仪或原子吸收分光光度计测定汞含量。

3.2 仪器

3.2.1 大型气泡吸收管。

3.2.2 空气采样器,流量0~1L/min。

3.2.3 具塞比色管,10ml。

3.2.4 汞还原装置或氢化物发生装置,包括反应瓶和载气(空气或氮气)系统。

3.2.5 测汞仪或带石英原子化器的原子吸收分光光度计(带汞空心阴极灯)。

3.3 试剂

实验用水为去离子水,用试剂为优级纯。

3.3.1 硫酸, $\rho_{20}=1.84\text{g/ml}$ 。

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

3.3.3 高锰酸钾溶液,3.16g/L。

3.3.4 硫酸溶液 A,10%(v/v)。

3.3.5 硫酸溶液 B,1%(v/v)。

3.3.6 硝酸溶液,5%(v/v)。

3.3.7 汞吸收液:临用前,取100ml高锰酸钾溶液与100ml10%(v/v)硫酸溶液等体积混合。

3.3.8 氯化汞吸收液,0.5mol/L硫酸溶液:取26.6ml硫酸慢慢注入水中,定容至1000ml。

3.3.9 汞保存液:称取0.1g重铬酸钾,溶于1L硝酸溶液中。

3.3.10 盐酸羟胺溶液,200g/L。

3.3.11 氯化亚锡溶液:称取10g氯化亚锡,溶于1%(v/v)硫酸溶液中并稀释至50ml,临用前配制。

3.3.12 硼氢化钠溶液:称取1g硼氢化钠和0.5g氢氧化钠,溶于水,并定容至100ml。

3.3.13 标准溶液:称取0.1354g氯化汞(优级纯,在105℃下干燥2h),用少量汞保存液溶解,定量转移入100ml容量瓶中,并加至刻度。此溶液为1.0mg/ml标准贮备液,于冰箱保存。临用前,用吸收液稀

释成 $0.05\mu\text{g}/\text{ml}$ 汞标准溶液。或用国家认可的标准溶液配制。

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,串联 2 个各装 5.0ml 吸收液的大型气泡吸收管,以 500ml/min 流量采集 15min 空气样品。

3.4.2 样品空白:将装 5.0ml 吸收液的大型气泡吸收管带至采样点,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,采集氯化汞的空气样品,立即向每个吸收管加入 0.5ml 高锰酸钾溶液,摇匀。封闭吸收管进出气口,置清洁容器内运输和保存。样品应尽快测定。

3.5 分析步骤

3.5.1 样品处理:用吸收管中的吸收液洗涤进气管内壁 3 次,将后管吸收液倒入前管,摇匀,取 5.0ml 于具塞比色管中,供测定。若样品液中汞的浓度超过测定范围,可用吸收液稀释后测定,计算时乘以稀释倍数。

3.5.2 标准曲线的绘制:取 7 只具塞比色管,分别加入 0.00、0.20、0.40、0.60、0.80、1.00 和 1.40ml 汞标准溶液,各加吸收液至 5.0ml,配成 0.00、0.002、0.004、0.006、0.008、0.010 和 $0.014\mu\text{g}/\text{ml}$ 汞标准系列。向各标准管滴加盐酸羟胺溶液至颜色褪尽为止,用力振摇 100 次,放置 20min。将汞还原装置或氢化物发生装置安装好,通载气,流量为 1L/min。将测汞仪或原子吸收分光光度计调节至最佳测定状态;将标准溶液加入汞还原装置或氢化物发生装置的反应瓶中,用 1ml 水洗涤具塞比色管,并加入反应瓶中;加入 1ml 氯化亚锡溶液或硼氢化钠溶液。在 253.7nm 波长下,分别测定标准系列,每个浓度重复测定 3 次,以峰高均值对汞浓度($\mu\text{g}/\text{ml}$)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溶液和样品空白溶液,测得峰高值后,由标准曲线得汞浓度($\mu\text{g}/\text{ml}$)。

3.6 计算

3.6.1 按式(1)将采样体积换算成标准采样体积:

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

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。

3.6.2 按式(2)计算空气中汞或氯化汞的浓度:

$$C = \frac{10c}{V_0} \quad (2)$$

式中:

C ——空气中汞的浓度,乘以 1.354 为氯化汞的浓度, mg/m^3 ;

10——样品溶液的体积, ml;

c ——测得样品溶液中汞的浓度(减去样品空白), $\mu\text{g}/\text{ml}$;

V_0 ——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 $0.001\mu\text{g}/\text{ml}$;最低检出浓度为 $0.0013\text{mg}/\text{m}^3$ (以采集 7.5L 空气样品计)。测定范围为 $0.0013\sim 0.028\text{mg}/\text{m}^3$;相对标准偏差为 1.8%~3.4%。

3.7.2 本法的平均采样效率为 95.3%。

3.7.3 样品若出现二氧化锰沉淀,在用盐酸羟胺溶液退色时,应将沉淀和颜色彻底消除。

3.7.4 空气作为载气时,应经过活性炭净化。

4 原子荧光光谱法

4.1 原理

空气中蒸气态汞及其化合物被吸收液吸收,汞被硼氢化钠还原成汞蒸气,在原子化器中,汞原子吸收 193.7nm 波长,发射出原子荧光,测定原子荧光强度,以峰高或峰面积进行定量。

4.2 仪器

4.2.1 大型气泡吸收管。

4.2.2 空气采样器,流量 0~1L/min。

4.2.3 具塞比色管,10ml。

4.2.4 汞还原装置或氢化物发生装置,包括反应瓶和载气(空气或氮气)系统。

4.2.5 原子荧光光度计,具汞空心阴极灯和氢化物发生装置。

仪器操作参考条件:

原子化器高度:8mm

载气(Ar)流量:400ml/min

屏蔽气流量:1000ml/min

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 硫酸, $\rho_{20} = 1.84\text{g/ml}$ 。

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

4.3.3 高锰酸钾溶液,3.16g/L。

4.3.4 硫酸溶液 A,10%(v/v)。

4.3.5 硫酸溶液 B,1%(v/v)。

4.3.6 硝酸溶液,5%(v/v)。

4.3.7 汞吸收液:临用前,取 100ml 高锰酸钾溶液与 100ml 10%(v/v)硫酸溶液等体积混合。

4.3.8 氯化汞吸收液:0.5mol/L 硫酸溶液。

4.3.9 汞保存液:称取 0.1g 重铬酸钾,溶于 1L 硝酸溶液中。

4.3.10 盐酸羟胺溶液,200g/L。

4.3.11 氯化亚锡溶液:称取 10g 氯化亚锡,溶于 1%(v/v)硫酸溶液中并稀释至 50ml,临用前配制。

4.3.12 硼氢化钠溶液:称取 1g 硼氢化钠和 0.5g 氢氧化钠,溶于水,并定容至 100ml。

4.3.13 标准溶液:称取 0.1354g 氯化汞(优级纯,在 105°C 下干燥 2h),用少量汞保存液溶解,定量转移入 100ml 容量瓶中,并加至刻度。此溶液为 1.0mg/ml 标准贮备液,于冰箱保存。临用前,用吸收液稀释成 0.05 $\mu\text{g/ml}$ 汞标准溶液。或用国家认可的标准溶液配制。

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,串联 2 个各装 5.0ml 吸收液的大型气泡吸收管,以 500ml/min 流量采集 15min 空气样品。

4.4.2 样品空白:将装 5.0ml 吸收液的大型气泡吸收管带至采样点,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,采集氯化汞的空气样品,立即向每个吸收管加入 0.5ml 高锰酸钾溶液,摇匀。封闭吸收管进出气口,置清洁容器内运输和保存。样品应尽快测定。

4.5 分析步骤

4.5.1 样品处理:用吸收管中的吸收液洗涤进气管内壁3次,将后管吸收液倒入前管,摇匀,取5.0ml于具塞比色管中,供测定。若样品液中汞的浓度超过测定范围,可用吸收液稀释后测定,计算时乘以稀释倍数。

4.5.2 工作曲线的绘制:取7只具塞比色管,分别加入0.00、0.20、0.40、0.60、0.80、1.00和1.40ml汞标准溶液,各加吸收液至5.0ml,配成0.0、2.0、4.0、6.0、8.0、10.0和14.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 汞标准系列。向各标准管滴加盐酸羟胺溶液至颜色褪尽为止,用力振摇100次,放置20min。将仪器调节到最佳操作状态,分别测定标准系列,每个浓度重复测定3次,以峰高或峰面积均值对汞浓度($\mu\text{g}/\text{ml}$)绘制标准曲线。

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,测得样品峰高或峰面积值后由标准曲线得汞浓度($\mu\text{g}/\text{ml}$)。

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 按式(3)计算空气中汞或氯化汞的浓度:

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

式中:

C——空气中汞的浓度,乘以1.354为氯化汞的浓度, mg/m^3 ;

10——样品溶液的体积,ml;

c——测得样品溶液中汞的浓度(减去样品空白), $\mu\text{g}/\text{ml}$;

V_0 ——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0.001 $\mu\text{g}/\text{ml}$;最低检出浓度为0.0013 mg/m^3 (以采集7.5L空气样品计)。测定范围为0.001~0.014 $\mu\text{g}/\text{ml}$;相对标准偏差为1.8%~3.4%。

4.7.2 本法的平均采样效率为95.3%。

4.7.3 样品若出现二氧化锰沉淀,在用盐酸羟胺溶液退色时,应将沉淀和颜色彻底消除。

5 双硫腙分光光度法

5.1 原理

空气中的汞蒸气用酸性高锰酸钾溶液采集,并氧化成汞离子;氯化汞用硫酸溶液采集。生成的汞离子在酸性溶液中与双硫腙反应生成双硫腙汞橙红色络合物,被氯仿提取后,在490nm波长下测量吸光度,进行定量。

5.2 仪器

5.2.1 大型气泡吸收管。

5.2.2 空气采样器,流量0~2L/min。

5.2.3 具塞比色管,25ml。

5.2.4 分光光度计。

5.3 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。

5.3.1 硫酸, $\rho_{20} = 1.84\text{g}/\text{ml}$ 。

5.3.2 高锰酸钾溶液:3.16g/L。

5.3.3 硫酸溶液,10%(v/v)。

5.3.4 汞吸收液:临用前,取高锰酸钾溶液与硫酸溶液等体积混合。

5.3.5 氯化汞吸收液:0.5mol/L硫酸溶液。

- 5.3.6 盐酸羟胺溶液,200g/L。
- 5.3.7 乙二胺四乙酸(EDTA)二钠盐溶液,20g/L。
- 5.3.8 氯仿溶液:每100ml氯仿加入1ml乙醇。
- 5.3.9 双硫脲氯仿溶液:用氯仿溶液溶解双硫脲并稀释成透光度为70%(于500nm波长下测量)的溶液,溶液应为翠绿色。贮存在棕色瓶中,置于4℃冰箱内保存。
- 5.3.10 双硫脲洗除液:取19体积8g/L氢氧化钠溶液和1体积50g/L乙二胺四乙酸二钠溶液混合,临用前配制。
- 5.3.11 标准溶液:称取0.1354g氯化汞(在105℃下干燥2h),用少量汞保存液溶解,定量转移入100ml容量瓶中,并加至刻度。此溶液为1.0mg/ml标准贮备液,于冰箱保存。临用前,用汞吸收液稀释成5.0μg/ml汞标准溶液。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,串联2个各装10.0ml吸收液的大型气泡吸收管,以1L/min流量采集15min空气样品。
- 5.4.2 样品空白:将装10.0ml吸收液的大型气泡吸收管带至采样点,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,置清洁容器内运输和保存。样品应尽快测定。

5.5 分析步骤

- 5.5.1 样品处理:用吸收管中的吸收液洗涤进气管内壁3次,将吸收液分别倒入具塞比色管中;氯化汞样品加0.5ml高锰酸钾溶液,摇匀;供测定。若样品液中汞浓度超过测定范围,可用吸收液稀释后测定,计算时乘以稀释倍数。
- 5.5.2 标准曲线的绘制:在7只具塞比色管中,分别加入0.00、0.10、0.20、0.40、0.60、0.80、1.00ml汞标准溶液,各加汞吸收液至10.0ml,配成0.0、0.5、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0μg汞标准系列。向各标准管中加入2滴盐酸羟胺溶液,摇匀;使高锰酸钾颜色褪去;放置20min;加入0.5ml EDTA二钠溶液,摇匀;加入5.0ml双硫脲氯仿溶液,塞紧具塞比色管,振摇100次;放置10min,弃去水层,向氯仿层中加入15ml双硫脲洗除液,塞紧具塞比色管,振摇50次;放置10min,弃去水层;必要时可再洗一次。氯仿层若有浑浊,加少量无水硫酸钠使澄清后,于490nm波长下测量吸光度,每个浓度重复测定3次,以吸光度均值对汞含量(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溶液和样品空白溶液,测得样品吸光度值后,由标准曲线得汞含量(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)计算空气中汞或氯化汞的浓度:

$$C = \frac{m_1 + m_2}{V_0} \dots\dots\dots (4)$$

式中:

- C——空气中汞的浓度,乘以1.354为氯化汞的浓度,mg/m³;
- m₁, m₂——测得前后样品管中汞的含量(减去样品空白),μg;
- V₀——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0.05μg/ml;最低检出浓度为0.03mg/m³(以采集15L空气样品计)。测定范围:0.05~5μg/ml;相对标准偏差为0.6%~6.8%。

5.7.2 本法的平均采样效率为 99.1%。

5.7.3 氯化汞在 0.5mol/L 硫酸溶液中易损失,采样后应尽快加入高锰酸钾溶液,使汞稳定。当现场有汞和氯化汞共存时,可串联 2 个大型气泡吸收管,前 1 个装汞吸收液,后 1 个装氯化汞吸收液,然后分别测定。

5.7.4 酸度对测定有一定影响,在 0.5~0.9mol/L 硫酸溶液中较好。

5.7.5 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 氨水溶液 1%(v/v)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。

5.7.6 双硫脲洗除液也可用 0.2mol/L 氢氧化钠溶液与浓氨水等体积的混合液。
