

· 监测与检验 ·

粉尘游离 SiO_2 含量检测中加标回收的应用及质控要点

Application of standard recovery method and main points of its quality control
in determination of free SiO_2 content in dust

汝玲, 张炯, 王海椒

RU Ling ZHANG Jiong WANG Hai-jiao

(四川省疾病预防控制中心职业与辐射卫生所, 四川 成都 610041)

摘要: 以焦磷酸质量法测定粉尘中游离 SiO_2 含量, 其过程时间长、步骤多, 极易导致误差。为提高方法的准确度, 控制检测质量, 通过向基底尘中加入标准石英尘进行加标回收检测, 分析影响检测结果的关键控制环节, 为评价及日常检测工作提供更加规范、准确的保障。

关键词: 粉尘; 游离 SiO_2 ; 加标回收检测; 质量控制

中图分类号: R134.4 **文献标识码:** B

文章编号: 1002-221X(2011)02-0142-03

粉尘中游离 SiO_2 含量是评价粉尘危害程度的重要依据。焦磷酸质量法是测定粉尘中游离二氧化硅的主要方法, 但该方法检测过程繁杂, 产生误差环节多。为控制检测过程的质量, 提高检测结果的准确度, 我们应用加标回收进行了比对检测。

1 材料与与方法

1.1 试剂与设备

石英尘 ($\text{SiO}_2 \geq 99\%$)、磷酸 (85%)、氢氟酸 (40%) 等, 均为 AR 级。分析天平 (感量为 0.1 mg)、铂坩埚 (带盖)、可调电炉 (1 000 W)、可控高温电炉 (额定温度 1 000 $^{\circ}\text{C}$) 及电热恒温干燥箱 (最高温度 200 $^{\circ}\text{C}$) 等。温度计 (0 ~ 300 $^{\circ}\text{C}$)、烧杯 (50 ml 和 200 ml) 及小玻棒、慢速定量滤纸 (Φ 110 mm)、玻璃干燥器 (内盛变色硅胶)、标准筛 (200 目)、长颈玻璃漏斗及漏斗架等。

1.2 检测方法

基本检测方法: GBZ/T 192.4-2007《工作场所空气中粉尘测定第 4 部分: 游离二氧化硅含量》中焦磷酸 (加氢氟酸) 质量法。

加标回收方法: 向基底尘中加入一定量标准石英尘, 通过测定加标混合尘中游离 SiO_2 的含量, 计算该样品回收率。

分组检测比对: 将 4 位检测人员分为 A、B 两组, 每组 2 人, 分别对未加标尘样 (基底尘) 和加标尘混合尘样进行检测, 每种样品有效检测 6 样次以上。

1.3 检测步骤

1.3.1 制备基底尘样 将采集的某公司的成品水泥用 200 目标准筛过筛 (除去大颗粒物及杂质) 于清洁容器中充分混

匀、缩分后, 105 $^{\circ}\text{C}$ 烘干 2 h 稍冷后装入称量瓶内保存。临用时现称量。

1.3.2 制备标准石英尘样 将分析纯石英尘 ($\text{SiO}_2 \geq 99\%$) 按 1.3.1 方法操作, 以此作为比对检测用的标准石英尘样。

1.3.3 制备加标混合尘样

每次检测前, 分别称取一定量基底尘样 ($G_{\text{基}}$) 及一定量标准石英尘 ($G_{\text{标}}$) 于小烧杯中, 使样品总量 (G) 达 0.1 ~ 0.2 g 混匀后待测。

1.3.4 制备焦磷酸 为保证检测条件的一致, 所用焦磷酸由同一批次磷酸制备: 将 500 ~ 1 000 ml 磷酸充分混匀, 加热至 245 $^{\circ}\text{C}$, 冷却后装瓶备用。

1.3.5 测尘样分散度 为了解尘样的细小程度, 在加标回收检测前, 先按照 GBZ/T 192.3-2007《工作场所空气中粉尘测定第 3 部分: 粉尘分散度》的方法测定按 1.3.1 处理好的基底尘 (水泥) 和按 1.3.2 处理好的标准石英尘样的分散度。

1.3.6 粉尘中游离 SiO_2 含量的测定 向装有基底尘 (水泥) 和加标混合尘样的小烧杯内加入 15 ml 焦磷酸及数毫克结晶硝酸铵, 于 1 000 W 可调电炉上迅速加热至 245 $^{\circ}\text{C}$, 保持 15 min 后取下, 于室温冷却至约 100 $^{\circ}\text{C}$, 将内容物转移至盛有 80 $^{\circ}\text{C}$ 左右热蒸馏水的烧杯中, 搅拌, 稀释至约 150 ml。

稀释液于电炉上加热至沸, 稍静置后趁热用盛有慢速定量滤纸的漏斗过滤。之后用 0.1 mol/L 盐酸洗涤残渣数次, 并移入漏斗, 再用热蒸馏水洗至无磷酸根反应。

过滤及洗涤过程中若滤出液有浑浊现象, 示意尘样有小颗粒物流失, 此时应及时向漏斗中加入纸浆。为明确加入纸浆对检测结果有无影响, 我们分别将尘样做了几批过滤时不加纸浆与加入纸浆的检测。

将洗净、带有残渣的滤纸放入铂坩锅中, 加盖, 于马弗炉内 900 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧 40 min 稍冷后取出放入干燥器中冷却, 称至恒重并记录质量 (m_1) 后, 置于通风柜内加 9 mol/L 硫酸数滴、40% 氢氟酸 5 ~ 10 ml 电炉上加热至不冒白烟为止, 再于马弗炉内灼烧至 900 $^{\circ}\text{C}$, 稍冷后取出放入干燥器中冷却, 称至恒重并记录质量 (m_2)。基底尘 (水泥) 和加标混合尘样均同批进行检测, 每批次每种尘样做 2 份平行样品。

1.4 结果计算

1.4.1 粉尘分散度 将各粒径区间测得的尘粒数分别计算百分率。

1.4.2 粉尘中游离 SiO_2 含量 (w)

收稿日期: 2010-09-28 修回日期: 2010-12-29

作者简介: 汝玲 (1959-) 女, 副研究员, 研究方向: 职业卫生。

$$w = \frac{(m_1 - m_2)}{G} \times 100\% \quad (1)$$

1.4.3 检测结果的均值 $\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$ (2)

1.4.4 标准差 $S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{(n-1)}}$ (3)

1.4.5 加标后样品回收率 (%)

$$P_{\text{样}} = C / (A + B) \times 100\% \quad (4)$$

式中: A为基底尘样中 SO₂ 含量 (g), B为加入的标准 SO₂ 量 (g), C为加标尘样中 SO₂ 的实测总量 (g)。

2 检测结果

2.1 粉尘分散度检测结果

表 1 可见, 基底尘 (水泥) 和标准石英尘样中 10 μm 以下的小颗粒均占 95% 以上。

2.2 基底尘 (水泥) 游离 SO₂ 含量的检测及计算

表 2 结果显示, 基底尘 (水泥) 的游离 SO₂ 含量以两组检测结果的均值 (%) 1.68 表示。

2.3 加标粉尘样在未加纸浆与加纸浆时的样品回收率

表 3 两组样品回收率及加标回收率的比较

项 目	未加纸浆		加纸浆	
	A组	B组	A组	B组
测定样次	6	6	6	6
尘样 SO ₂ 加标量范围 (g)	0.023 4~0.046 4	0.010 3~0.036 9	0.041 5~0.062 8	0.030 0~0.051 6
尘样加标部分 SO ₂ 含量理论值范围 (%)	11.20~20.76	7.68~26.59	27.01~32.97	18.82~24.53
尘样 SO ₂ 总含量理论值范围 (%)	12.69~22.09	9.23~27.81	28.23~34.09	20.18~25.80
尘样 SO ₂ 总含量测定值范围 (%)	11.40~19.83	8.05~23.76	28.39~34.09	20.77~26.18
样品回收率范围 (%)	87.02~91.98	85.42~87.28	97.89~100.56	98.70~102.90
合并样次	12		12	
均值 ± 标准差 (%)	88.00 ± 2.33		99.92 ± 1.39	

3 关键控制环节分析

3.1 焦磷酸质量法, 是以分析样品质量为依托的方法, 故一切涉及样品的称量、转移、过滤及洗涤过程, 都必须做到小心谨慎、完全彻底, 防止样品的质量损失; 尤其是容器壁上残留颗粒物的多少, 将直接影响检测结果的准确度; 另外, 过滤和洗涤时, 液面不超过滤纸高度的 2/3 亦能有效避免液面的细小尘粒随滤纸的缝隙流失。

3.2 严格控制焦磷酸制备及焦磷酸溶解尘样的温度于 245~250℃ 之间。过高极易形成胶状物, 导致过滤及洗涤困难^[2]; 过低则不能充分溶解尘样中的硅酸盐^[3], 使结果偏高。操作中水银球不能接触容器底部和边壁, 是保证准确测量液体温度的关键。另外, 保持过滤时液体的温度在 80℃ 左右, 亦能有效提高洗涤速度^[4]。

3.3 焦磷酸溶解尘样后进行稀释时, 应待酸解液冷却至 100℃ 左右, 再将之缓慢加入 80℃ 左右的水中, 并及时、充分搅拌。温度过高酸遇水时产热剧烈易发生溅沸, 出现安全隐患并导致样品损失; 过低则易使稀释液出现胶状, 导致过滤困难。

3.4 尘样中小颗粒物较多时, 过滤、洗涤中易出现样品漏滤现象 (滤出液浑浊), 导致样品的损失, 此乃影响样品回收率的主要因素。为了确保过滤效率, 除了过滤操作时要防止

表 3 结果显示, 加与未加纸浆时, A B 两组合并后的样品回收率均值分别为 88.00% 和 99.92%, 检验结果 P < 0.000 1, 差异具有统计学意义。

表 1 粉尘分散度测定结果 %

粉尘类型	样次	分散度 (μm)			
		<2	2~	5~	≥ 10
标准石英尘	1	67.5	26.5	4.0	2.0
	2	70.5	22.5	6.0	1.0
基底尘 (水泥)	3	56.0	33.0	8.0	3.0
	4	51.5	35.5	9.0	4.0

表 2 基底粉尘样中游离 SO₂ 含量 %

组别	测定样次	结果范围	均值 ± 标准差
A组	7	1.6~1.9	1.70 ± 0.11
B组	6	1.5~1.8	1.65 ± 0.10

注: 基底粉尘样中 SO₂ 含量 (%) = A B 2组 SO₂ 含量之和 / 测定样次之和 = 1.68。

“漏滤”外, 选择使用优质的、质地均匀致密的慢速定量滤纸是关键, 在过滤前加纸浆也是有效的方法。及时向漏斗的滤纸中加入用同质滤纸制作的纤维分布均匀的纸浆, 能提高滤纸的阻留效果, 减少细小尘样的损失。

3.5 灼烧带有沉渣的滤纸时, 要从低温起升至 900℃ 并保持 40 min 以上, 确保灰化完全。

3.6 氢氟酸处理酸解后尘样残渣时, 电炉加热需分段控制火力。因为在后期赶尽硫酸时, 火力过大会引起铂坩埚内的残渣崩溅, 导致结果误差。因此, 火力一般按先大后小控制。

4 讨论

4.1 焦磷酸制备及焦磷酸溶解尘样的温度, 仅靠温度计的刻度显示, 并不准确。市售温度计均有不同程度的读数误差, 应另行校准。温度计除标有浸没线的校准时需按局浸 (300℃ 的一般浸没 8 mm) 操作外, 其余的按全浸没校准 (液体完全浸没至所需刻度)。而本法中使用的温度计一般仅能将水银头浸没在液体中, 即使用按局浸校准过的温度计, 也会产生一定的负误差。我们从检测中发现, 用校准后的温度计按温控下限 (245℃) 控制, 可有效避免胶状物的出现。

4.2 硅酸盐能溶于焦磷酸而游离二氧化硅几乎不溶, 是焦磷酸法的基本原理; 但当粉尘样品中含有除硅酸盐以外难溶于焦磷酸的物质时, 需用氢氟酸进一步处理样品, 以排除由这

些物质引起的结果误差。对于一般粉尘样品,无论是有机尘还是无机尘样,由于成分不清,原则上均应用氢氟酸进一步处理,以除去干扰物,提高检测结果的准确度。

4.3 GBZ/T 192.4—2007《工作场所空气中粉尘测定第4部分:游离二氧化硅含量》中,未对滤出液出现浑浊时提出处理意见,而仅凭肉眼观察滤出液浑浊与否,存在人为的主观差异。我们在加标回收检测中采取了加纸浆与未加纸浆间的对比,结果显示:对于分散度较大的尘样,过滤时加入纸浆,能明显改善样品回收率,提高方法准确度。

4.4 加标回收仅能从样品损失角度反映方法的准确度。对于焦磷酸质量法,只有当尘样与石英标准的形态大小(即分散度)基本一致时,其样品的加标回收率才能反映该尘样在此检测条件下的结果状况,否则,将不具代表性。因此,要以加标回收做此法的质控时,应该先测尘样及标准石英的分散度。本实验研究提示,只要掌握好本方法的操作,确保过滤

效率,就能得到准确的测定结果。

4.5 加入纸浆对检测结果的影响。国产双圈牌慢速定量滤纸,Φ110 mm的滤纸每张灰分为0.000 079 8 g(约0.08 mg)。检测过程中,加入纸浆量视滤出液浑浊程度而定。一般加入量为1/4~1张滤纸的量。此量纸浆的灰分相对于称样量在0.1~0.2%的检测样品,结果影响可以忽略不计。

参考文献:

- [1] 徐伯洪, 闫慧芳. 工作场所有害物质检测方法 [M]. 北京: 中国人民公安大学出版社, 2003. 398-402, 411-415
- [2] 潘瑞峰, 陈晓琴. 焦磷酸重量法测定粉尘中游离二氧化硅含量影响因素的探讨 [J]. 应用预防医学杂志, 2006, 12(3): 178-179
- [3] 李凤苏. 影响粉尘中游离二氧化硅含量测定的主要因素及改进 [J]. 中国卫生检验杂志, 2008, 18(9): 1914-1939.
- [4] 李德洁, 宁玉华. 粉尘中游离二氧化硅测定方法的改进 [J]. 中华劳动卫生职业病杂志, 2006, 24(9): 566-567

串联采样同时测定工作场所空气中一氧化氮和二氧化氮

Simultaneous determination of NO and NO₂ in workplace air by tandem sampling

孙荣斌¹, 张耕¹, 凌瑞杰²

SUN Rongbin, ZHANG Geng, LING Ruijie

(1. 十堰市东风职业病防治所, 湖北 十堰 442000 2. 湖北省职业病医院, 湖北 武汉 430015)

摘要: 采样时2支吸收管中间串联氧化管, 样品采用盐酸萘乙二胺分光光度法进行分析; 检测结果与使用 GBZ/T 160.29—2004检测的结果进行比较。结果2种采样方式的检测结果基本相同, 差异无统计学意义 ($P > 0.05$)。串联采样法可以一次采样同时测定工作场所空气中一氧化氮和二氧化氮, 前管为二氧化氮、后管为一氧化氮, 与使用 GBZ/T 160.29—2004的检测方法相比, 可以减少使用一台采样仪器, 排除分别采样时采样时间、位置、仪器不同而产生的误差, 提高检测质量和效率。

关键词: 工作场所; 一氧化氮; 二氧化氮; 分光光度法

中图分类号: R134.4 **文献标识码:** B

文章编号: 1002-221X(2011)02-0144-02

氮氧化物包括多种化合物, 除二氧化氮以外, 其他氮氧化物均极不稳定, 遇光、湿或热变成二氧化氮及一氧化氮, 一氧化氮又变为二氧化氮。职业环境中接触的氮氧化物主要是一氧化氮和二氧化氮, 并以二氧化氮为主。氮氧化物都具有不同程度的毒性, 生产过程中吸入氮氧化物可损伤呼吸道并刺激肺部, 引起相关疾病。

《工作场所有害因素职业接触限值化学有害因素》GBZ

2.1—2007中对一氧化氮和二氧化氮分别规定了限值, 工作场所空气中两种物质的检测依据是《工作场所空气中无机含氮化合物的测定方法》GBZ/T 160.29—2004。采样时需要进行平行采样, 由于平行采样时使用的采样仪流量、采样进气口位置、采样时间等可能会有差异, 导致检测误差。串联采样法可以使用一台采样仪器, 避免上述误差, 检测结果与标准方法差异无统计学意义, 现将本方法介绍如下。

1 材料与方 法

1.1 仪器与试剂

多孔玻板吸收管、氧化管、空气采样器 (QC-4防爆型大型气采样仪, 北京市劳动保护科学研究所)、具塞比色管 (10 ml)、721分光光度计 (四川分析仪器厂)。吸收液、三氧化铬砂子、氧化氮标准溶液。

1.2 样品的采集

1.2.1 在采样点 (某汽车公司总装厂调整工区) 用2个装有5.0 ml吸收液的多孔玻板吸收管, 中间串联1支氧化管, 以0.5 L/min流量采集空气样品, 直到吸收液呈现淡红色为止。

1.2.2 在同一地点, 按照 GBZ/T 160.29—2004规定的方法在同一地点采集样品, 用于结果比对。

1.2.3 在同一地点, 用2个装有5.0 ml吸收液的多孔玻板吸收管进行串联采样, 用于计算二氧化氮的吸收效率。

1.3 实验步骤

与 GBZ/T 160.29—2004相同。

1.4 计算

收稿日期: 2010-10-12 修回日期: 2011-01-12

作者简介: 孙荣斌 (1974—), 男, 主管技师, 主要从事职业卫生监测工作。

通讯作者: 凌瑞杰, 教授, 硕士研究生导师, E-mail: lnq240@sina.com