

ICS 13.100
C52

GBZ

中华人民共和国国家职业卫生标准

GBZ/T 160.29—2004

工作场所空气有毒物质测定 无机含氮化合物

Methods for determination of inorganic nitrogen compounds
in the air 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无机含氮化合物[包括一氧化氮(Nitrogen monoxide, Nitric oxide)、二氧化氮(Nitrogen dioxide)、氨(Ammonia)、氰化氢(Hydrogen cyanide)、氢氰酸(Cyanic acid)、氰化物(Cyanides)、叠氮酸(Hydrazoic acid)叠氮化钠(Sodium azide)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 16032—1995、GB/T 16031—1995、GB/T 16033—1995、GB 16187—1996附录A。

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:湖南省劳动卫生职业病研究所、南京市疾病预防控制中心、湖北省疾病预防控制中心、广东省职业病防治院、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:张肇平、成玉华、梁禄、叶能权和曾昭慧。

工作场所空气有毒物质测定

无机含氮化合物

1 范围

本标准规定了监测工作场所空气中无机含氮化合物浓度的方法。
本标准适用于工作场所空气中无机含氮化合物浓度的测定。

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 一氧化氮和二氧化氮的盐酸萘乙二胺分光光度法

3.1 原理

空气中的一氧化氮通过三氧化铬氧化管,氧化成二氧化氮;二氧化氮吸收于水中生成亚硝酸,再与对氨基苯磺酸起重氮化反应,与盐酸萘乙二胺偶合成玫瑰红色,在 540nm 波长下测量吸光度,进行测定。

用两只吸收管平行采样,一只带氧化管,另一只不带;通过氧化管测得一氧化氮和二氧化氮总浓度,不通过氧化管测得二氧化氮浓度,由两管测得的浓度之差,为一氧化氮浓度。

3.2 仪器

3.2.1 多孔玻板吸收管。

3.2.2 氧化管:双球形玻璃管,球内径为 15mm,内装约 8g 三氧化铬砂子,两端用玻璃棉塞紧。

3.2.3 空气采样器,流量范围 0~3L/min。

3.2.4 具塞比色管,10ml。

3.2.5 分光光度计,540nm。

3.3 试剂

实验用水为蒸馏水,试剂为分析纯。

3.3.1 吸收液:将 50ml 冰乙酸(优级纯)加入 900ml 水中,摇匀;加入 5g 对氨基苯磺酸,搅拌溶解后,加入 0.05g 盐酸萘乙二胺,溶解后,用水稀释至 1 000ml;为贮备液。置于棕色瓶中于冰箱内保存,可稳定 1 个月。临用前,取 4 份此液与 1 份水混合。吸收液在使用过程中应避免日光直接照射。

3.3.2 三氧化铬砂子:取 20~30 目砂子,用 6mol/L 盐酸溶液浸泡过夜,倾去盐酸溶液,用水清洗至中性,于 105℃ 干燥。称取 95g 处理后的砂子加到由 5g 三氧化铬和 2ml 水调成的糊中,搅拌均匀;滗去多余的溶液,在红外线灯下烤干。颜色应为暗红色。置于瓶内备用。

3.3.3 二氧化氮标准溶液:准确称取 0.1500g 亚硝酸钠(于 105℃ 干燥 2h,优级纯),溶于水,定量转移入 1 000ml 容量瓶中,稀释至刻度。此液为 0.10mg/ml 标准贮备液。置于冰箱内可保存 1 个月。临用前,用水稀释成 5.0 μ g/ml 氧化氮标准溶液。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 样品采集:在采样点,用两只各装有 5.0ml 吸收液的多孔玻板吸收管平行放置,一只进气口接氧化管,另一只不接,各以 0.5L/min 流量采集空气样品,直到吸收液呈现淡红色为止。(或采样点,用两只各装有 5.0ml 吸收液的多孔玻板吸收管用氧化管进行串联连接,以 0.5L/min 流量采集空气样品,直到吸收液呈现淡红色为止。)

3.4.2 样品空白:将装有 5.0ml 吸收液的多孔玻板吸收管带至采样点,除不连接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,置于清洁的容器内运输和保存。样品尽量在当天测定。

3.5 分析步骤

3.5.1 样品处理:用采过样的吸收管中的吸收液洗涤进气管内壁 3 次,放置 15min,供测定。若样品液中待测物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、0.05、0.10、0.20、0.30、0.50、0.70ml 标准溶液,各加水至 1.0ml,加入 4.0ml 吸收液,配成 0.00、0.25、0.50、1.00、1.50、2.50、3.50 μg 氧化氮标准系列。将各标准管摇匀后,放置 15min;在 540nm 波长下测量吸光度。每个浓度重复测定 3 次,以吸光度均值对氧化氮含量(μg)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,测得的吸光度后由标准曲线得氧化氮的含量(μg)。

3.6 计算

3.6.1 按式(1)将采样体积换算成标准采样体积:

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

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。

3.6.2 按式(2)计算空气中二氧化氮的浓度:

$$C = \frac{m}{V_0} \times 1.32 \dots\dots\dots (2)$$

式中:

C ——空气中氧化氮的浓度, mg/m^3 ;

m ——测得样品溶液中氧化氮的含量(减去样品空白), μg ;

1.32——由气态二氧化氮换算成液态二氧化氮的系数;

V_0 ——标准采样体积,L。

3.6.3 不接氧化管的吸收管测得的是二氧化氮浓度,接氧化管的吸收管测得的是一氧化氮和二氧化氮的总浓度,由后者浓度减去前者浓度,即为一氧化氮浓度(或前吸收管测得的是二氧化氮浓度,后吸收管测得的是一氧化氮浓度)。

3.6.4 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 0.018 $\mu\text{g}/\text{ml}$;最低检出浓度为 0.0024 mg/m^3 (以采集 10L 空气样品计)。测定范围为 0.018~0.7 $\mu\text{g}/\text{ml}$;相对标准偏差 1.3%~3.4%。

3.7.2 本法的采样效率为 98.4%。

3.7.3 分别测定一氧化氮和二氧化氮进行平行采样时,平行管的进气口必须尽量靠近,采样的开始时间和结束时间一致。

4 氨的纳氏试剂分光光度法

4.1 原理

空气中氨用大型气泡吸收管采集,在碱性溶液中,氨与纳氏试剂反应生成黄色;于 420nm 波长下测量吸光度,进行测定。

4.2 仪器

- 4.2.1 大型气泡吸收管。
- 4.2.2 空气采样器,流量 0~3L/min。
- 4.2.3 具塞比色管,10ml。
- 4.2.4 分光光度计,420nm。

4.3 试剂

实验用水为无氨蒸馏水,试剂为分析纯。

- 4.3.1 硫酸, $\rho_{20} = 1.84\text{g/ml}$ 。
- 4.3.2 吸收液:硫酸溶液(0.005mol/L)。
- 4.3.3 纳氏试剂:溶解 17g 氯化汞于 300ml 水中;另溶解 35g 碘化钾于 100ml 水中;将前液慢慢加入后液中至生成红色沉淀为止。加入 600ml 氢氧化钠溶液(200g/L)和剩余的氯化汞溶液,混匀。贮存于棕色瓶中,于暗处放置数日,取出上清液置于另一棕色瓶中,用胶塞塞紧,避光保存。
- 4.3.4 标准溶液:准确称取 0.3879g 硫酸铵(优级纯,于 80℃干燥 1h),溶于吸收液中,定量转移入 100ml 容量瓶中,用吸收液稀释至刻度。此溶液为 1.0mg/ml 氨标准贮备液。临用前,用吸收液稀释成 20.0 $\mu\text{g/ml}$ 氨标准溶液。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 短时间样品采集:在采样点,串联两只各装有 5.0ml 吸收液的大型气泡吸收管,以 0.5L/min 流量采集 15min 空气样品。
- 4.4.2 样品空白:将装有 5.0ml 吸收液的大型气泡吸收管带至采样点,除不采集空气样品外,其余操作同样品。

采样后,立即封闭吸收管进出气口,置清洁的容器内运输和保存。样品尽量在当天测定。

4.5 分析步骤

- 4.5.1 样品处理:将采过样的吸收液洗涤吸收管内壁 3 次。前后管分别取出 1.0ml 样品溶液于具塞比色管中,加吸收液至 10ml,摇匀,供测定。若浓度超过测定范围,用吸收液稀释后测定,计算时乘以稀释倍数。
- 4.5.2 标准曲线的绘制:取 7 只具塞比色管,分别加入 0.00、0.10、0.30、0.50、0.70、0.90、1.20ml 氨标准溶液,各加吸收液至 10.0ml,配成 0.0、2.0、6.0、10.0、14.0、18.0、24.0 μg 氨标准系列。向各标准管加入 0.5ml 纳氏试剂,摇匀;放置 5min,于 420nm 波长下测量吸光度;每个浓度重复测定 3 次,以吸光度均值对氨含量(μg)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,测得吸光度后,由标准曲线得氨含量(μg)。

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)计算空气中氨的浓度:

$$C = \frac{5(m_1 + m_2)}{V_0} \dots\dots\dots (3)$$

式中:

C——空气中氨的浓度,mg/m³;

m₁, m₂——测得前后样品管中氨的含量(减去样品空白),μg;

V₀——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 0.2μg/ml;最低检出浓度为 0.13mg/m³(以采集 7.5L 空气样品计)。测定范围为 0.2~2.4μg/ml;相对标准偏差为 2.4%。

4.7.2 本法前管的采样效率>80%。

4.7.3 甲醛和硫化氢对测定有干扰。在吸收管前加醋酸铅棉花管可消除硫化氢的干扰。

5 氰化氢和氰化物的异菸酸钠—巴比妥酸钠分光光度法

5.1 原理

空气中氰化氢用氢氧化钠溶液采集,氰化物用微孔滤膜采集,在弱酸性溶液中,与氯胺 T 反应生成氯化氰,再与异菸酸钠反应并水解生成戊烯二醛酸,再与巴比妥酸缩合成紫色化合物,在 600nm 波长下测量吸光度,进行测定。

5.2 仪器

5.2.1 小型气泡吸收管。

5.2.2 微孔滤膜,孔径 0.8μm。

5.2.3 小型塑料采样夹,滤料直径 25mm。

5.2.4 空气采样器,流量 0~3L/min。

5.2.5 具塞刻度试管,10ml。

5.2.6 恒温水浴。

5.2.7 分光光度计。

5.3 试剂

实验用水为蒸馏水,试剂为分析纯。

5.3.1 吸收液:氢氧化钠溶液(40g/L)。

5.3.2 酚酞溶液:溶解 0.1g 酚酞于 50ml 乙醇(95%)中,用水稀释至 100ml。

5.3.3 乙酸溶液,5%(v/v)。

5.3.4 缓冲液,pH=5.8:溶解 68.0g 磷酸二氢钾和 7.6g 磷酸氢二钠(Na₂HPO₄·12H₂O)于 1 000ml 水中。

5.3.5 氯胺 T 溶液,10g/L,临用前配制。

5.3.6 显色溶液:溶解 1g 异菸酸和 1g 巴比妥酸于 100ml 吸收液中,若有沉淀,需过滤。置于棕色瓶中在冰箱内保存。

5.3.7 标准溶液:溶解 0.2g 氰化钾于 100ml 吸收液中。用下法标定。此溶液为 CN⁻ 标准贮备液。于冰箱内保存。临用前,用吸收液稀释成 1.0μg/ml CN⁻ 标准溶液。或用国家认可的标准溶液配制。

标定方法:取 10.0ml 此溶液于 250ml 锥形瓶中,加入 1ml 试银灵指示剂[溶解 0.02g 试银灵(玫瑰红酸银)于 100ml 丙酮中],用 0.0200mol/L 硝酸银溶液滴定至溶液由黄色变成浑浊的橙红色为止。根据硝酸银溶液的用量计算出 CN⁻ 的浓度,1.0ml 硝酸银溶液(0.0200mol/L)相当于 1.08mg CN⁻。

$$\text{CN}^- \text{ 的浓度}(\text{mg/ml}) = \frac{1.08(\text{mg/ml}) \times \text{硝酸银溶液的用量}(\text{ml})}{10(\text{ml})}$$

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 氰化氢的采集:

5.4.1.1 短时间采样:在采样点,串联两只装有 2.0ml 吸收液的小型气泡吸收管,以 200ml/min 流量采集 10min 空气样品。

5.4.1.2 样品空白:将装有 2.0ml 吸收液的小型气泡吸收管带至采样点,除不采集空气样品外,其余操作同样品。

采样后,立即封闭吸收管进出气口,置清洁的容器内运输和保存。样品尽量在当天测定。

5.4.2 氰化物的采集:

5.4.2.1 短时间采样: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 5min 空气样品。

5.4.2.2 样品空白:将装有微孔滤膜的小型塑料采样夹带至采样点,除不采集空气样品外,其余操作同样品。

采样后,将滤膜放入具塞刻度试管内运输和保存。在室温下,样品至少可保存 7d。

5.5 分析步骤

5.5.1 样品处理:

5.5.1.1 氰化氢样品处理:用采过样的吸收管中的吸收液洗涤进气管内壁 3 次;前后管取出 1.0ml 样品溶液置于一个具塞刻度试管中,加入 3.0ml 水,摇匀,供测定。若浓度超过测定范围,用吸收液稀释后测定,计算时乘以稀释倍数。

5.5.1.2 氰化物样品处理:向装有滤膜的具塞刻度试管中加入 10.0ml 水,洗脱 10min。取出 5.0ml,置于另一具塞刻度试管中,供测定。若浓度超过测定范围,用水稀释后测定。

5.5.2 标准曲线的绘制:取 6 只具塞刻度试管,分别加入 0.00、0.10、0.50、1.00、1.50、2.00ml CN^- 标准溶液,各加水至 5.0ml,配成 0.00、0.10、0.50、1.00、1.50、2.00 μg CN^- 标准系列。向各标准系列管加 1 滴酚酞溶液,用乙酸溶液中和至酚酞退色;加 1.5ml 缓冲液和 0.2ml 氯胺 T 溶液,摇匀后,盖塞放置 5min;加 2.5ml 显色溶液,加水至刻度,摇匀;在 25 $^{\circ}\text{C}$ ~40 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中放置 40min;取出,冷却后,在 600nm 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 CN^- 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,测得的吸光度后,由标准曲线得 CN^- 的含量(μg)。

5.6 计算

5.6.1 按式(1)将采样体积换算成标准状况下的体积。

5.6.2 按式(4)计算空气中 CN^- 的浓度:

$$C = \frac{2m}{V_0} \dots\dots\dots (4)$$

式中:

C——空气中 CN^- 的浓度,mg/ m^3 ;

m——测得样品溶液中 CN^- 含量(减去样品空白), μg ;

V_0 ——换算成标准状况下的采样体积,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 0.1 $\mu\text{g}/\text{ml}$;氰化氢最低检出浓度为 0.1mg/ m^3 (以采集 2L 空气样品计)氰化物最低检出浓度为 0.02mg/ m^3 (以采集 5L 空气样品计)。测定范围为 0.1~2 $\mu\text{g}/\text{ml}$;相对标准偏差 1.8%~3.1%。

5.7.2 本法的平均采样效率为 99.7%。

5.7.3 加入氯胺 T 时,溶液应是中性。一定要盖紧塞子振摇,否则,生成的氯化氰可能挥发。显色反应需在 pH 5.4~5.8 范围内。异菸酸钠用量对测定影响很大,其浓度不能低于 10g/L。

5.7.4 硫氰酸根干扰测定。

6 叠氮酸和叠氮化物的三氯化铁分光光度法

6.1 原理

空气中的叠氮酸或叠氮化物用氢氧化钾溶液采集,与三价铁反应生成红色络合物,在 454nm 波长下测量吸光度,进行测定。

6.2 仪器

- 6.2.1 多孔玻板吸收管。
- 6.2.2 空气采样器,流量 0~3L/min。
- 6.2.3 具塞比色管,10ml。
- 6.2.4 分光光度计,454nm。

6.3 试剂

实验用水为蒸馏水,试剂为分析纯。

- 6.3.1 吸收液:氢氧化钾溶液,0.04g/L。
- 6.3.2 氨基磺酸铵溶液,50g/L,用吸收液配制。
- 6.3.3 三氯化铁溶液:称取 5g 三氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),溶于 25ml 0.1mol/L 盐酸溶液中,用水稀释至 100ml。
- 6.3.4 标准溶液:准确称取 0.1548g 叠氮化钠,溶于吸收液中,定量转移入 100ml 容量瓶中,用吸收液稀释至刻度。此溶液为 1.0mg/ml N_3^- 标准贮备液。临用前,用吸收液稀释成 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ N_3^- 标准溶液。

6.4 样品的采集、运输和保存

现场采样按照 GBZ 159 执行。

- 6.4.1 短时间采样:在采样点,用一只装有 10.0ml 吸收液的多孔玻板吸收管,以 1L/min 流量采集 10min 空气样品。
- 6.4.2 样品空白:将装有 10.0ml 吸收液的多孔玻板吸收管带至采样点,除不连接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,置清洁的容器内运输和保存。样品尽量在当天测定。

6.5 分析步骤

- 6.5.1 样品处理:用采过样的吸收管中的吸收液洗涤进气管内壁 3 次,取出 5.0ml 于具塞比色管中,供测定。若浓度超过测定范围,用吸收液稀释后测定,计算时乘以稀释倍数。
- 6.5.2 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、1.20ml N_3^- 标准溶液,各加吸收液至 5.0ml,配成 0.00、20.0、40.0、60.0、80.0、100.0、120.0 μgN_3^- 标准系列。向各标准管加入 0.5ml 氨基磺酸铵溶液,摇匀;加 0.5ml 三氯化铁溶液,摇匀;在 454nm 波长下测量吸光度。每个浓度重复测定 3 次,以吸光度均值对相应的叠氮酸含量(μg)绘制标准曲线。
- 6.5.3 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,测得的吸光度后,由标准曲线得 N_3^- 的含量(μg)。

6.6 计算

- 6.6.1 按式(1)将采样体积换算成标准采样体积。
- 6.6.2 按式(5)计算空气中叠氮酸和叠氮化钠的浓度:

$$C = \frac{2mK}{V_0} \dots\dots\dots (5)$$

式中:

- C——空气中叠氮酸或叠氮化钠的浓度,mg/m³;
- m——测得样品溶液中 N_3^- 的含量(减去样品空白), μg ;
- K——由 N_3^- 换算成叠氮酸的系数为 1.024,换算成叠氮化钠为 1.548;

V_0 ——标准采样体积,L。

6.6.3 时间加权平均接触浓度按 GBZ 159 规定计算。

6.7 说明

6.7.1 本法的检出限:叠氮酸为 $0.4\mu\text{g}/\text{ml}$,叠氮化钠为 $0.6\mu\text{g}/\text{ml}$;最低检出浓度:叠氮酸为 $0.08\text{mg}/\text{m}^3$,叠氮化钠为 $0.12\text{mg}/\text{m}^3$ (以采集 10L 空气样品计)。测定范围:叠氮酸为 $0.4\sim 12\mu\text{g}/\text{ml}$,叠氮化钠为 $0.6\sim 12\mu\text{g}/\text{ml}$;相对标准偏差 2.3%~6.5%。

6.7.2 本法的平均采样效率为 98.4%。当叠氮化钠以粉尘状态存在于空气中时,应用微孔滤膜采样,采样夹以 5L/min 流量采集 10min 空气样品,小型塑料采样夹以 1L/min 流量采集 10min 空气样品。采样后,滤膜置具塞比色管中,加 10ml 吸收液,于 60°C 水浴内加热洗脱 15~20min,摇匀,放冷后,取出 5.0ml 洗脱液,按本法标准系列操作进行测定。计算时的换算系数为 1.548。

6.7.3 二氧化氮可使溶液褪色,加热氨基磺酸铵可消除 1mg 二氧化氮的干扰。
