



中华人民共和国国家职业卫生标准

GBZ/T 300.7—2017

代替 GBZ/T 160.6—2004

工作场所空气有毒物质测定 第7部分：钙及其化合物

Determination of toxic substances in workplace air—

Part 7: Calcium 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7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 160.6—2004《工作场所空气有毒物质测定 钙及其化合物》。

本部分与GBZ/T 160.6—2004相比，主要修改如下：

——增加了氰氨化钙的溶剂洗脱-氨基亚铁氰化钠分光光度法；

——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：

——钙及其化合物的酸消解-火焰原子吸收光谱法

主要起草单位：四川省疾病预防控制中心。

主要起草人：武皋绪、赵承礼。

——氰氨化钙的溶剂洗脱-氨基亚铁氰化钠分光光度法

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、四川省疾病预防控制中心、宁夏回族自治区疾病预防控制中心、北京市疾病预防控制中心。

主要起草人：赵玮、闫慧芳、雍莉、吴惠忠、宋景平。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

——GBZ/T 160.6—2004。

工作场所空气有毒物质测定

第7部分：钙及其化合物

1 范围

GBZ/T 300的本部分规定了工作场所空气中钙及其化合物的酸消解-火焰原子吸收光谱法和氰氨化钙的溶剂洗脱-氨基亚铁氰化钠分光光度法。

本部分适用于工作场所空气中气溶胶态钙及其化合物（包括氧化钙和氰氨化钙等）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 钙及其化合物的基本信息

钙及其化合物的基本信息见表1。

表1 钙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
钙 (Calcium)	7440-70-2	Ca	40.08
氧化钙 (Calcium oxide)	1305-78-8	CaO	56.08
氰氨化钙 (Calcium cyanamide)	156-62-7	CaCN ₂	80.10

4 钙及其化合物的酸消解-火焰原子吸收光谱法

4.1 原理

空气中气溶胶态钙及其化合物（包括氧化钙和氰氨化钙等）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422.7nm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 0.8μm。

- 4.2.2 大采样夹，滤料直径为 37mm 或 40mm。
- 4.2.3 小采样夹，滤料直径为 25mm。
- 4.2.4 空气采样器，流量范围 0L/min~2L/min 和 0L/min~10L/min。
- 4.2.5 烧杯，50mL。
- 4.2.6 控温电热器。
- 4.2.7 具塞刻度试管，10mL。
- 4.2.8 原子吸收分光光度计，具乙炔-空气火焰燃烧器和钙空心阴极灯。
- 4.2.9 电子天平，感量 0.001g。

4.3 试剂

- 4.3.1 实验用水为去离子水，试剂和酸为优级纯。
- 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 盐酸溶液，1%（体积分数）。
- 4.3.4 铯溶液，10g/L：1.47g 硝酸铯或 1.27g 氯化铯溶于水，稀释至 100mL。
- 4.3.5 镧溶液，10g/L：3.12g 硝酸镧 $[\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 溶于水，稀释至 100mL。
- 4.3.6 标准溶液：用水稀释国家认可的钙标准溶液成 50.0 $\mu\text{g/mL}$ 钙标准应用液。

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 5.0L/min 流量采集 15min 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 1.0L/min 流量采集 2h~8h 空气样品。
- 4.4.4 采样后，打开采样夹，取出滤膜，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：将微孔滤膜放入烧杯中，加入 5mL 消解液，盖上表面皿，在控温电热器上约 200℃ 消解至冒高氯酸浓烟。取下稍冷，用盐酸溶液将残液定量转移入具塞刻度试管中，加入 1mL 铯溶液和 1mL 镧溶液，加盐酸溶液至 10.0mL。摇匀，样品溶液供测定。
- 4.5.2 标准曲线的制备：取 5 支~8 支 10.0mL 容量瓶，分别加入 0.0mL~2.0mL 钙标准应用液，各加入 1mL 铯溶液和 1mL 镧溶液，加盐酸溶液至刻度，配成 0.0 $\mu\text{g/mL}$ ~10.0 $\mu\text{g/mL}$ 浓度范围的钙标准系列。将原子吸收分光光度计调节至最佳测定状态，在 422.7nm 波长下，用乙炔-空气贫燃气火焰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钙浓度（ $\mu\text{g/mL}$ ）绘制标准曲线或计算回归方程，其相关系数应 ≥ 0.999 。
- 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，测得的吸光度值由标准曲线或回归方程得样品溶液中钙的浓度（ $\mu\text{g/mL}$ ）。若样品溶液中钙浓度超过测定范围，用盐酸溶液稀释后测定，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）计算空气中钙的浓度：

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

式中：
C——空气中钙的浓度，乘以1.4为氧化钙的浓度，乘以2为氰氨化钙的浓度，单位为毫克每立方米（mg/m³）；
10——样品溶液的体积，单位为毫升（mL）；
C₀——测得样品溶液中钙的浓度（减去样品空白），单位为微克每毫升（μg/mL）；
V₀——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 0.04μg/mL，定量下限为 0.13 μg/mL，定量测定范围为 0.13μg/mL~10μg/mL（按 Ca 计）；以采集 75L 空气样品计，最低检出浓度为 0.007mg/m³，最低定量浓度为 0.02mg/m³（按 CaO 计）；相对标准偏差为 0.9%~1.2%，平均采样效率为 99.8%，平均消解回收率为 99%。
- 4.7.2 本法测定的是总钙，在多种钙化合物共存下，不能分别测定。在没有其他钙化合物共存的情况下，可以用于测定各种钙的化合物，但需要换算，例如钙浓度乘以 1.4 为氧化钙的浓度，乘以 2 为氰氨化钙的浓度。
- 4.7.3 在本法条件下，样品溶液中 1000μg/mL Na⁺、K⁺，125μg/mL Li⁺，100μg/mL PO₄³⁻，50μg/mL Al³⁺，不干扰测定。
- 4.7.4 本法也可采用微波消解法。

5 氰氨化钙的溶剂洗脱-氨基亚铁氰化钠分光光度法

5.1 原理

空气中的气溶胶态氰氨化钙用超细玻璃纤维滤纸采集，盐酸溶液洗脱后，生成氨腈，用氢氧化钠溶液调节pH至中性，再与氨基亚铁氰化钠反应生成红棕色络合物，用分光光度计在530nm波长下测量吸光度，进行定量。

5.2 仪器

- 5.2.1 超细玻璃纤维滤纸。
- 5.2.2 大采样夹，滤料直径为 37mm 或 40mm。
- 5.2.3 小采样夹，滤料直径为 25mm。
- 5.2.4 空气采样器，流量范围 0L/min~5L/min。
- 5.2.5 具塞比色管，10mL。
- 5.2.6 微孔滤膜，孔径 0.45μm。
- 5.2.7 分光光度计，具 1cm 比色皿。
- 5.2.8 电子天平，0.001g、0.0001g 感量。

5.3 试剂

- 5.3.1 实验用水为去离子水，试剂为分析纯。

5.3.2 氢氧化钠溶液, 1.0mol/L。

5.3.3 盐酸溶液, 0.2mol/L。

5.3.4 氨水, $\rho_{25}=0.9\text{g/mL}$ 。

5.3.5 碳酸钠溶液, 0.2mol/L。

5.3.6 氨基亚铁氰化钠溶液, 0.2mol/L: 临用前, 6g 氨基亚铁氰化钠 $\{\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]\}$ 溶于水, 稀释至 100mL。

5.3.7 标准溶液: 准确称取 0.0200g 氰化钙于 100mL 容量瓶中, 加入 20mL 盐酸溶液, 充分振荡, 用氢氧化钠溶液调节 pH 至 7.0 左右, 用水稀释至刻度, 混匀, 此液为 200.0 $\mu\text{g/mL}$ 氰化钙标准溶液。必要时用微孔滤膜过滤。临用前, 用水稀释成 100.0 $\mu\text{g/mL}$ 氰化钙标准应用液。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

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, 用装好超细玻璃纤维滤纸的大采样夹, 以 4.0L/min 流量采集 15min 空气样品。

5.4.3 长时间采样: 在采样点, 用装好超细玻璃纤维滤纸的小采样夹, 以 2.0L/min 流量采集 2h~8h 空气样品。

5.4.4 采样后, 打开采样夹, 取出滤纸, 接尘面朝里对折, 放入具塞比色管中, 置清洁容器内运输和保存。样品在室温下可保存 7d。

5.4.5 样品空白: 在采样点, 打开装好超细玻璃纤维滤纸的采样夹, 立即取出滤纸, 放入具塞比色管中, 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。

5.5 分析步骤

5.5.1 样品处理: 向装有超细玻璃纤维滤纸的具塞比色管中, 加入 5mL 盐酸溶液, 洗脱 10min, 不时轻轻振荡; 用氢氧化钠溶液调节 pH 至 7.0 左右, 加水定容至 10.0mL; 混匀, 取 2.0mL 样品溶液, 供测定。必要时用微孔滤膜过滤。

5.5.2 标准曲线的制备: 取 5 支~8 支具塞比色管, 分别加入 0.0mL~1.60mL 氰化钙标准应用液, 各加水至 2.0mL, 配成 0.0 $\mu\text{g/mL}$ ~80.0 $\mu\text{g/mL}$ 浓度范围的氰化钙标准系列。各加 3.0mL 碳酸钠溶液, 充分混匀后, 各加 0.50mL 氨基亚铁氰化钠溶液, 摇匀, 室温静置 1h。用分光光度计在 530nm 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氰化钙浓度 ($\mu\text{g/mL}$) 绘制标准曲线或计算回归方程, 其相关系数应 ≥ 0.999 。

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氰化钙的浓度 ($\mu\text{g/mL}$)。若样品溶液中氰化钙浓度超过测定范围, 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) 计算空气中氰化钙的浓度:

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

式中:

C ——空气中氰化钙的浓度, 单位为毫克每立方米 (mg/m^3);

C_0 ——测得样品溶液中的氰氨化钙浓度（减去样品空白），单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

10——样品溶液的体积，单位为毫升（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。本法的检出限为 $0.7\mu\text{g/mL}$ ，定量下限为 $2.3\mu\text{g/mL}$ ，定量测定范围为 $2.3\mu\text{g/mL}\sim 80\mu\text{g/mL}$ ；以采集 60L 空气样品计，最低检出浓度为 0.12mg/m^3 ，最低定量浓度为 0.4mg/m^3 ；相对标准偏差为 2.1%~8.9%，平均采样效率为 95.0%。

5.7.2 本法测定的是氰氨化钙，现场可能共存的其他钙及其化合物不干扰测定。

5.7.3 氨基亚铁氰化钠的制备：称取 45g 亚硝基铁氰化钠于 500mL 具塞三角瓶中；在通风柜内，缓慢加入 140mL 氨水，边加边摇，至全部溶解。将此瓶放入 4°C 左右的冰箱内过夜。加入 250mL 甲醇即析出氨基亚铁氰化钠黄色结晶；[※]结晶抽滤至干，再用甲醇洗 1 次。所得结晶放入装有氯化钙的棕色干燥器中，干燥 4h~6h。干燥后的氨基亚铁氰化钠装入棕色细口瓶中，密封后于暗处干燥保存，有效期 1 个月。氨基亚铁氰化钠需要充分干燥成黄色粉末，于暗处干燥保存。如发现粉末颜色变深，则需重新制备。
