

中华人民共和国国家职业卫生标准

GBZ/T 300.19—2017

代替 GBZ/T 160.15—2004

工作场所空气有毒物质测定 第 19 部分：钼及其化合物

Determination of toxic substances in workplace air—

Part 19: Molybdenum 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19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 160.15—2004《工作场所空气有毒物质测定 钼及其化合物》。

本部分与GBZ/T 160.15—2004相比，主要修改如下：

——增加了钼及其化合物的酸消解-火焰原子吸收光谱法；

——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：

——钼及其化合物的酸消解-硫氰酸盐分光光度法

主要起草单位：陕西省疾病预防控制中心、中国疾病预防控制中心职业卫生与中毒控制所。

主要起草人：徐方礼、徐伯洪、鲁雁飞、肖宏瑞。

——钼及其化合物的酸消解-电感耦合等离子体发射光谱法

主要起草单位：上海市疾病预防控制中心。

主要起草人：李玉芬、李国强。

——钼及其化合物的酸消解-火焰原子吸收光谱法

主要起草单位：辽宁省疾病预防控制中心。

主要起草人：聂莉、曲宁。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

——GB/T 16103—1995；

——GB/T 17087—1997；

——GBZ/T 160.15—2004。

工作场所空气有毒物质测定

第 19 部分：钼及其化合物

1 范围

GBZ/T 300的本部分规定了工作场所空气中钼及其化合物的酸消解-火焰原子吸收光谱法、酸消解-电感耦合等离子体发射光谱法和酸消解-硫氰酸盐分光光度法。

本部分适用于工作场所空气中气溶胶态钼及其化合物（包括可溶性和不溶性化合物）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 钼及其化合物的基本信息

钼及其化合物的基本信息见表1。

表1 钼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	相对原子质量
钼及其化合物 (Molybdenum and compounds)	7439-98-7	Mo	95.94

4 钼及其化合物的酸消解-火焰原子吸收光谱法

4.1 原理

空气中气溶胶态钼及其化合物用微孔滤膜采集，酸消解后，用火焰原子吸收分光光度计在202.3 nm波长下测量吸光度，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，流量范围为 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 具塞比色管, 25 mL。
 4.2.8 原子吸收分光光度计, 具乙炔-空气火焰燃烧器和钼空心阴极灯。

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 ($\rho_{20}=1.67$ g/mL) 与 9 体积硝酸 ($\rho_{20}=1.42$ g/mL) 混合。
 4.3.3 盐酸溶液, 1%(体积分数)。
 4.3.4 标准溶液: 用盐酸溶液稀释国家认可的钼标准溶液成 100.0 $\mu\text{g/mL}$ 钼标准应用液。

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, 盖上表面皿, 置控温电热器上 200℃左右缓缓消解至溶液近干时, 取下稍冷, 再加入 2 mL 消解液, 重复消解。然后用盐酸溶液将消解液定量转移入具塞比色管中, 并定容至 25.0 mL, 样品溶液供测定。
 4.5.2 标准曲线的制备: 取 5 支~8 支 25 mL 容量瓶, 分别加入 0.0 mL~12.50 mL 钼标准应用液, 用盐酸溶液定容, 配成 0.0 $\mu\text{g/mL}$ ~50.0 $\mu\text{g/mL}$ 浓度范围的钼标准系列。将原子吸收分光光度计调节至最佳测定状态, 在 202.3 nm 波长下, 用乙炔-空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钼浓度($\mu\text{g/mL}$)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钼的浓度($\mu\text{g/mL}$)。若样品溶液中钼浓度超过测定范围, 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) 计算空气中钼的浓度:

$$C = \frac{25C_0}{V_0} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- C ——空气中钼的浓度, 单位为毫克每立方米 (mg/m^3);
 25 ——样品溶液的体积, 单位为毫升 (mL);
 C_0 ——测得的样品溶液中钼的浓度 (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）。

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 0.3 $\mu\text{g/mL}$ ，定量下限为 1.0 $\mu\text{g/mL}$ ，定量测定范围为 1.0 $\mu\text{g/mL}$ ~50.0 $\mu\text{g/mL}$ ；以采集 75 L 空气样品计，最低检出浓度为 0.10 mg/m^3 ，最低定量浓度为 0.33 mg/m^3 ；相对标准偏差为 4.2%~5.3%，采样效率为 96.4%~99.7%，加标回收率为 98.9%~105%。

4.7.2 样品溶液中，在 30 $\mu\text{g/mL}$ 钼浓度下，15 $\mu\text{g/mL}$ 钙、镁、锶、钡对测定有负干扰。

5 钼及其化合物的酸消解-电感耦合等离子体发射光谱法

5.1 原理

空气中气溶胶态钼及其化合物用微孔滤膜采集，酸消解后，用电感耦合等离子体发射光谱仪在 202.3 nm 波长下测量发射强度，进行定量。

5.2 仪器

5.2.1 微孔滤膜，孔径 0.8 μm 。

5.2.2 大采样夹，滤料直径为 37 mm 或 40 mm。

5.2.3 小采样夹，滤料直径为 25 mm。

5.2.4 空气采样器，流量范围为 0 L/min~2 L/min 和 0 L/min~10 L/min。

5.2.5 烧杯，50 mL。

5.2.6 控温电热器。

5.2.7 具塞比色管，25 mL。

5.2.8 电感耦合等离子体发射光谱仪，仪器操作参考条件：

- a) 入射功率：1150 W；
- b) 雾化气（氩）流量：0.6 L/min；
- c) 辅助气（氩）流量：1.0 L/min；
- d) 冷却气（氩）流量：1.1 L/min。

5.3 试剂

5.3.1 实验用水为去离子水，用酸为优级纯。

5.3.2 消解液：1 体积高氯酸（ $\rho_{20}=1.67 \text{ g/mL}$ ）与 4 体积硝酸（ $\rho_{20}=1.42 \text{ g/mL}$ ）混合。

5.3.3 稀消解液：用水稀释 5 mL 消解液至 100 mL。

5.3.4 盐酸， $\rho_{20}=1.18 \text{ g/mL}$ 。

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

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。

5.4.3 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。

5.4.4 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。

5.4.5 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, 然后与样品一起运输、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: 将采过样的微孔滤膜放入烧杯中, 加入 5 mL 消解液和 1 mL 盐酸, 盖上表面皿, 在室温下放置 30 min 后, 置控温电热器上 120℃ 左右缓缓消解至溶液残留约 0.5 mL 时, 取下稍冷, 再加入 2 mL 消解液, 重复消解。然后, 加 10 mL 水, 加热挥发至约 0.5 mL。若还有不溶物, 可加入 1 mL 盐酸, 再加热 1 min。用稀消解液定量转移消解液入具塞比色管中, 并加至 25.0 mL, 摇匀。样品溶液供测定。

5.5.2 标准曲线的制备: 取 5 支~8 支 25 mL 容量瓶, 分别加入 0.0 mL~1.50 mL 钼标准应用液, 用稀消解液定容, 配成 0.0 μg/mL~0.60 μg/mL 浓度范围的钼标准系列。参照仪器操作条件, 将电感耦合等离子体发射光谱仪调节至最佳测定状态, 在 202.3 nm 波长下, 分别测定标准系列各浓度的发射强度。以测得的发射强度对相应的钼浓度(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, 测得的发射强度值由标准曲线或回归方程得样品溶液中钼的浓度(μg/mL)。若样品溶液中钼浓度超过测定范围, 用稀消解液稀释后测定, 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)计算空气中钼的浓度:

$$C = \frac{25C_0}{V_0} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

C ——空气中钼的浓度, 单位为毫克每立方米 (mg/m^3);

25——样品溶液的体积, 单位为毫升 (mL);

C_0 ——测得的样品溶液中钼的浓度(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。本法的检出限为 0.2 μg/mL, 定量下限为 0.7 μg/mL, 定量测定范围为 0.7 μg/mL~60 μg/mL; 以采集 75 L 空气样品计, 最低检出浓度为 0.07 mg/m^3 , 最低定量浓度为 0.22 mg/m^3 ; 相对标准偏差为 2.8%~2.9%, 采样效率为 96.4%~99.7%。

5.7.2 样品溶液中 200 倍量的钨不干扰测定。

6 钼及其化合物的酸消解-硫氰酸盐分光光度法

6.1 原理

空气中气溶胶态钼及其化合物用微孔滤膜采集，消解后，钼离子与硫氰酸离子反应生成橙红色络合物，用分光光度计在470 nm 波长下测量吸光度，进行定量。

6.2 仪器

- 6.2.1 微孔滤膜，孔径 0.8 μm 。
- 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 L/min~2 L/min 和 0 L/min~10 L/min。
- 6.2.5 烧杯，50 mL。
- 6.2.6 控温电热器。
- 6.2.7 容量瓶，50 mL。
- 6.2.8 具塞比色管，25 mL。
- 6.2.9 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 消解液：1 体积硫酸（ $\rho_{20}=1.84\text{ g/mL}$ ）与 4 体积硝酸（ $\rho_{20}=1.42\text{ g/mL}$ ）混合。
- 6.3.3 硫酸溶液，10%（体积分数）。
- 6.3.4 显色溶液：临用前，各取 100 mL 250 g/L 硫氰酸钾溶液、50 g/L 抗坏血酸溶液和 50%（体积分数）硫酸溶液与 5 mL 0.4 g/L 氯化亚铜溶液相混合。
- 6.3.5 标准溶液：用硫酸溶液稀释国家认可的钼标准溶液成 10.0 $\mu\text{g/mL}$ 钼标准应用液。

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，用装好微孔滤膜的大采样夹，以 5.0 L/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。
- 6.4.4 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。
- 6.4.5 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，然后与样品一起运输、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：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 200℃左右消解至消解液残余约 0.5 mL 时，立即取下，稍冷后，再加入 2 mL 消解液，重复消解。然后用硫酸溶液将残液定量转移入 50 mL 容量瓶中，定容至刻度。取 5.0 mL 样品溶液于具塞比色管中，供测定。
- 6.5.2 标准曲线的制备：取 5 支~8 支具塞比色管，分别加入 0.0 mL~5.0 mL 钼标准应用液，各加硫酸溶液至 5.0 mL，配成 0.0 $\mu\text{g/mL}$ ~10.0 $\mu\text{g/mL}$ 浓度范围的钼标准系列。向各标准管中加入 6.0 mL 显色溶液，摇匀；放置 10 min 后，用分光光度计在 470 nm 波长下，分别测量标准系列浓度的吸光度。以测得的吸光度对相应的钼浓度（ $\mu\text{g/mL}$ ）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：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钼的浓度($\mu\text{g}/\text{mL}$)。若样品溶液中钼浓度超过测定范围，用硫酸溶液稀释后测定，计算时乘以稀释倍数。

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)计算空气中钼的浓度：

$$C = \frac{50C_0}{V_0} \dots\dots\dots (3)$$

式中：

C ——空气中钼的浓度，单位为毫克每立方米 (mg/m^3)；

50——样品溶液的体积，单位为毫升 (mL)；

C_0 ——测得的样品溶液中钼的浓度(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)。

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。本法的检出限为 $0.2 \mu\text{g}/\text{mL}$ ，定量下限 $0.7 \mu\text{g}/\text{mL}$ ，定量测定范围为 $0.7 \mu\text{g}/\text{mL} \sim 10 \mu\text{g}/\text{mL}$ ；以采集 75 L 空气样品计，最低检出浓度为 $0.13 \text{ mg}/\text{m}^3$ ，最低定量浓度为 $0.44 \text{ mg}/\text{m}^3$ ；相对标准偏差为 $1.7\% \sim 2.8\%$ ，平均采样效率为 96.8% ，平均回收率为 95.7% 。

6.7.2 抗坏血酸的还原作用较缓和，亚铜离子能够促进抗坏血酸的还原作用。

6.7.3 本法条件下，样品溶液中 $1000 \mu\text{g}$ 钨、硅、铅， $100 \mu\text{g}$ 铁、铬、钒、钴不干扰测定。