

中华人民共和国国家职业卫生标准

GBZ/T 192.4—XXXX
代替 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

Determination of dust in the air of workplace—

Part 4: Content of free silica

(征求意见稿)

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

中华人民共和国国家卫生健康委员会 发布

前 言

本标准代替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》，与GBZ/T 192.4—2007相比，主要技术变化如下：

- 提高了分析天平的感量要求（见3.2.5，2007年版3.2.4）；
- 增加了可调电炉和马弗炉的要求（见3.2.7和3.2.8，2007年版3.2.6和3.2.7）；
- 增加了过滤过程中“滤透现象”的解决办法（见3.5.4，2007年版3.5.4）；
- 延长了灰化的时间（见3.5.5，2007年版3.5.5）；
- 增加了制备焦磷酸过程中对温度控制的要求（见3.6.1，2007年版3.3.1）；
- 明确了“恒量”的标准（见3.6.7）；
- 增加了滤纸纸浆的制备方法（见3.6.8）。

请注意本标准的某些内容可能涉及专利。本标准的发布机构不承担识别专利的责任。

本标准由国家卫生健康标准委员会职业健康标准专业委员会负责技术审查和技术咨询，由中国疾病预防控制中心负责协调性和格式审查，由国家卫生健康委职业健康司负责业务管理，法规司负责统筹管理。

本标准起草单位：中国疾病预防控制中心职业卫生与中毒控制所、广东省妇幼保健院（广东省职业病防治院）、山东省职业病防治院、鞍钢集团公司劳动卫生研究所、北京市化工职业病防治院、北京市劳动保护科学研究所、中国石油集团石油职业卫生技术服务中心。

本标准主要起草人：汉锋、陈永青、严月、黄汉林、邵华、徐彦、康宁、李珏、汪彤、王丹。

本标准及其所代替标准的历次版本发布情况为：

——1985年首次发布为GB 5748—85；GB 16225—1996和GB 16248—1996第一次修订；GBZ/T 192.4—2007第二次修订；

——本次为第三次修订。

工作场所空气中粉尘测定 第4部分：游离二氧化硅含量

1 范围

本标准规定了工作场所粉尘中游离二氧化硅含量的测定方法。
本标准适用于工作场所粉尘中游离二氧化硅含量的测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本标准必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本标准；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。

- GBZ 159 工作场所空气中有害物质监测的采样规范
- GBZ/T 192.1 工作场所空气中粉尘测定 第1部分：总粉尘浓度
- GBZ/T 192.2 工作场所空气中粉尘测定 第2部分：呼吸性粉尘浓度
- GBZ/T 224 职业卫生名词术语

3 术语和定义

GBZ/T 224 界定的术语和定义适用于本标准。

4 焦磷酸法

4.1 原理

粉尘中的硅酸盐及金属氧化物能溶于加热到245℃~250℃的焦磷酸中，游离二氧化硅几乎不溶，而实现分离。然后称量分离出的游离二氧化硅，计算其在粉尘中的百分含量。

4.2 仪器

- 4.2.1 滤膜：过氯乙烯滤膜或其它测尘滤膜，直径为75 mm，孔径小于1.0 μm。
- 4.2.2 粉尘采样器：流量范围应为5 L/min~80 L/min，需要防爆的工作场所应使用防爆型采样器。
- 4.2.3 恒温干燥箱。
- 4.2.4 干燥器：内盛变色硅胶。
- 4.2.5 分析天平：感量为0.01 mg。
- 4.2.6 锥形瓶：50 mL。
- 4.2.7 加热装置：可在10 min内升温至245℃~250℃，控温精度±1℃，加热面两点间温差<1℃。
- 4.2.8 马弗炉：900℃~1200℃，控温精度±3℃。
- 4.2.9 瓷坩埚或铂金坩埚：25 mL，带盖。
- 4.2.10 坩埚钳或铂金坩埚钳。
- 4.2.11 玛瑙研钵。
- 4.2.12 慢速定量滤纸。
- 4.2.13 玻璃漏斗及其架子。
- 4.2.14 温度计：0℃~360℃。

4.3 试剂

- 4.3.1 蒸馏水：去离子水。
- 4.3.2 焦磷酸：分析纯。
- 4.3.3 氢氟酸：质量分数为 40%，分析纯。
- 4.3.4 硝酸铵：分析纯。
- 4.3.5 盐酸：质量分数为 34%~36%，分析纯。
- 4.3.6 盐酸溶液：0.1 mol/L。
- 4.3.7 硫酸溶液：9 mol/L，0.025 mol/L。
- 4.3.8 磷酸：质量分数为 85%，分析纯。
- 4.3.9 乙酸钠溶液：0.025 mol/L。
- 4.3.10 乙酸溶液：0.1 mol/L。
- 4.3.11 抗坏血酸溶液：质量分数为 1%，于 4℃ 保存。
- 4.3.12 钼酸铵：分析纯。

4.4 样品的采集

采集工人工作地点呼吸带高度的悬浮粉尘。本法需要的粉尘样品量一般应大于 0.1 g，可用粉尘采样器和直径 75 mm 的滤膜大流量采集空气中的粉尘，或用其他合适的采样方法采集有代表性的粉尘样品；当受采样条件限制时，可在采样点采集呼吸带高度的新鲜沉降尘，并记录采样方法和样品来源。

4.5 测定步骤

- 4.5.1 将采集的粉尘样品放在 105℃±3℃ 的烘箱内干燥 2 h，稍冷，贮于干燥器备用。如果粉尘粒子较大，需用玛瑙研钵研磨至手捻有滑感为止。
- 4.5.2 准确称取 0.1000 g~0.2000 g (m) 粉尘样品于 50 mL 锥形瓶中，加入 15 mL 焦磷酸摇动，使样品全部湿润。将锥形瓶放在加热装置上，使焦磷酸迅速加热并控制在 245℃~250℃，并不断搅拌，保持 15 min。
- 4.5.3 若粉尘样品中含有煤、其他碳素及有机物，应放在瓷坩埚或铂金坩埚中，在 800℃~900℃ 下灰化 45 min 以上，使碳及有机物完全灰化。取出冷却后，将残渣用焦磷酸洗入锥形瓶中。若含有硫化矿物（如黄铁矿、黄铜矿、辉铜矿等），应加数毫克硝酸铵于锥形瓶中。再按照 3.5.2 加焦磷酸加热处理。
- 4.5.4 取下锥形瓶，在室温下冷却至 40℃~50℃，加 50℃~80℃ 的蒸馏水约至 40 mL~45 mL，一边加蒸馏水一边搅拌均匀。将锥形瓶中内容物小心转移入烧杯，并用热蒸馏水冲洗温度计、玻璃棒和锥形瓶，洗液倒入烧杯中，加蒸馏水约至 150 mL~200 mL。取慢速定量滤纸折叠成漏斗状，放于漏斗中并用蒸馏水湿润。将烧杯放在加热装置上煮沸内容物，稍静置，待混悬物略沉降，趁热过滤（滤液中有尘粒时，须加纸浆），液面不超过滤纸的 2/3 处。过滤后，用 0.1 mol/L 盐酸溶液洗涤烧杯，移入漏斗中，并将滤纸上的沉渣冲洗 3 次~5 次，再用热蒸馏水洗至无酸性反应为止（用 pH 试纸试验）。如用铂金坩埚时，要洗至无磷酸根反应后再洗 3 次。上述过程应在当天完成。
- 4.5.5 将有沉渣的滤纸折叠数次，放入已称至恒量 (m₁) 的瓷坩埚中，在加热装置上干燥、炭化；炭化时要加盖并留一小缝。然后放入马弗炉内，在 800℃~900℃ 灰化 45 min 以上，冷却至室温，放入干燥器中冷却 1 h，在分析天平上称至恒量 (m₂)，并记录。
- 4.5.6 粉尘中游离二氧化硅的含量按式 (1) 进行计算。

$$w = \frac{m_2 - m_1}{m} \times 100 \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- w ——粉尘中游离二氧化硅含量，%；
 m_1 ——坩埚质量数值，单位为克（g）；
 m_2 ——坩埚加游离二氧化硅质量数值，单位为克（g）；
m ——粉尘样品质量数值，单位为克（g）。

4.5.7 若粉尘中含有焦磷酸难溶的物质时，如碳化硅、绿柱石、电气石、黄玉等，需用氢氟酸在铂金坩埚中处理。方法如下：

将带有沉渣的滤纸放入铂金坩埚内，如步骤 3.5.5 灼烧至恒量（ m_2 ），然后加入数滴 9 mol/L 硫酸溶液，使沉渣全部湿润。在通风柜内加入 5 mL~10 mL 40% 氢氟酸，稍加热，使沉渣中游离二氧化硅溶解，继续加热至不冒白烟为止（要防止沸腾）。再于 900 °C 下灼烧，称至恒量（ m_3 ）。氢氟酸处理后粉尘中游离二氧化硅含量按式（2）进行计算：

$$w = \frac{m_2 - m_3}{m} \times 100 \dots\dots\dots (2)$$

式中：

- w ——粉尘中游离二氧化硅含量，%；
 m_2 ——氢氟酸处理前坩埚加游离二氧化硅和焦磷酸难溶物质的质量数值，单位为克（g）；
 m_3 ——氢氟酸处理后坩埚加焦磷酸难溶物质的质量数值，单位为克（g）；
m ——粉尘样品质量数值，单位为克（g）。

4.6 说明

4.6.1 焦磷酸可以直接购置，也可实验室用磷酸制备。焦磷酸制备方法：将质量分数为 85% 的磷酸加热到沸腾，至 250 °C（不得超过该温度）不冒泡为止，放冷，贮存于试剂瓶中。加热过程中，应用玻璃棒不断搅拌，防止酸局部过热。

4.6.2 焦磷酸溶解硅酸盐时温度不得超过 250 °C，否则容易形成胶状物。

4.6.3 酸与水混合时应缓慢并充分搅拌，避免形成胶状物。

4.6.4 样品中含有碳酸盐时，遇酸产生气泡，宜缓慢加热，以免样品溅失。

4.6.5 用氢氟酸处理时，必须在通风柜内操作，采取必要的个人防护措施，注意防止污染皮肤和吸入氢氟酸蒸气。

4.6.6 用铂金坩埚处理样品时，过滤沉渣必须洗至无磷酸根反应，否则会损坏铂金坩埚。磷酸根检验方法如下：

- a) 原理：磷酸和钼酸铵在 pH 4.1 时，用抗坏血酸还原成蓝色。
- b) 试剂：
 - 1) 乙酸盐缓冲液（pH 4.1）：0.025 mol/L 乙酸钠溶液与 0.1 mol/L 乙酸溶液等体积混合；
 - 2) 1% 抗坏血酸溶液（于 4 °C 保存）；
 - 3) 钼酸铵溶液：取 2.5 g 钼酸铵，溶于 100 mL 0.025 mol/L 硫酸溶液中；
 - 4) 用乙酸盐缓冲液分别将抗坏血酸溶液和钼酸铵溶液稀释 10 倍（临用时配制）。
- c) 检验方法：取 1 mL 样品处理的过滤液，加上上述稀释试剂各 4.5 mL，混匀，放置 20 min，若有磷酸根离子，溶液呈蓝色。

4.6.7 恒量标准：在 800 °C~900 °C 下灼烧 45 min，冷却至室温，置于干燥器中 1 h 后称量；重复干燥 2 次得到的质量差不超过 0.5 mg。在恒量过程中不得用裸手触碰坩埚。

4.6.8 本法中滤纸纸浆的作用为：滤纸纸浆的颗粒阻流能力较强，可以将漏至滤液中的尘粒阻拦下来。滤纸纸浆的制备方法：

- a) 振动法:
- 1) 仪器: 广口瓶(磨口), 慢速定量滤纸;
 - 2) 试剂: 蒸馏水;
 - 3) 操作步骤: 将慢速定量滤纸(约6张)撕成纸片, 放入广口瓶(500 mL)中, 加蒸馏水至瓶容积的三分之二, 盖好瓶盖, 将其强烈振动, 约2 min~3 min, 滤纸被打成糊状, 制成水悬浮体保存备用。
- b) 盐酸法:
- 1) 仪器: 烧杯、慢速定量滤纸、pH试纸、玻璃棒;
 - 2) 试剂: 盐酸、蒸馏水;
 - 3) 操作步骤: 将慢速定量滤纸撕成纸片, 放入盐酸浸泡, 时间不超过2 min~3 min, 然后用蒸馏水稀释以备, 仔细搅拌, 使其成纤维状物, 过滤充分洗涤到中性(pH≈7), 制成水悬浮体保存备用。
- c) 加热法:
- 1) 仪器: 烧杯、慢速定量滤纸、加热装置、玻璃棒;
 - 2) 试剂: 蒸馏水;
 - 3) 操作步骤: 将慢速定量滤纸撕成纸片, 放入烧杯中加水加热约1 h, 并不断搅拌, 把滤纸捣成纤维状物, 然后换水。重复进行到水无色为止, 制成水悬浮体保存备用。

5 红外分光光度法

5.1 原理

α -石英在红外光谱中于 $12.5\ \mu\text{m}$ ($800\ \text{cm}^{-1}$)、 $12.8\ \mu\text{m}$ ($780\ \text{cm}^{-1}$)及 $14.4\ \mu\text{m}$ ($694\ \text{cm}^{-1}$)处出现特异性强的吸收带, 在一定范围内, 其吸光度值与 α -石英质量呈线性关系。通过测量吸光度, 进行定量测定。

5.2 仪器

- 5.2.1 瓷坩埚和坩埚钳。
- 5.2.2 箱式电阻炉或低温灰化炉。
- 5.2.3 分析天平: 感量为0.01 mg。
- 5.2.4 干燥箱及干燥器。
- 5.2.5 玛瑙乳钵。
- 5.2.6 压片机及锭片模具。
- 5.2.7 粉尘筛: 孔径 $74\ \mu\text{m}$ 。
- 5.2.8 红外分光光度计。以X轴横坐标记录 $900\ \text{cm}^{-1}\sim 600\ \text{cm}^{-1}$ 的谱图, 在 $900\ \text{cm}^{-1}$ 处校正零点和100%, 以Y轴纵坐标表示吸光度。

5.3 试剂

- 5.3.1 溴化钾: 优级纯或光谱纯, 过粉尘筛后, 用湿式法研磨, 于 $150\ ^\circ\text{C}$ 干燥后, 贮于干燥器中备用。
- 5.3.2 无水乙醇: 分析纯。
- 5.3.3 标准 α -石英尘: 纯度在99%以上, 粒度 $<5\ \mu\text{m}$ 。

5.4 样品的采集

现场样品采集按GBZ 159执行, 总尘的采样方法按GBZ/T 192.1执行, 呼吸性粉尘的采样方法按GBZ/T 192.2执行。滤膜上采集的粉尘量大于0.1 mg时, 可直接用于本法测定游离二氧化硅含量。

5.5 测定

5.5.1 样品处理

准确称量采样后滤膜上粉尘的质量 (m)。然后放在瓷坩埚内,置于低温灰化炉或电阻炉(低于 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$)内灰化,冷却后,放入干燥器内待用。称取 250 mg 溴化钾和灰化后的粉尘样品一起放入玛瑙乳钵中研磨混匀后,连同压片模具一起放入干燥箱 ($110\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$) 中 10 min 。将干燥后的混合样品置于压片模具中,加压 25 MPa ,持续 3 min ,制备出的錠片作为测定样品。同时,取空白滤膜一张,同上处理,制成样品空白錠片。

5.5.2 石英标准曲线的绘制

精确称取不同质量 ($0.01\text{ mg} \sim 1.00\text{ mg}$) 的标准 α -石英尘,分别加入 250 mg 溴化钾,置于玛瑙乳钵中充分研磨均匀,同样品处理,制成标准系列錠片。将标准系列錠片置于样品室光路中进行扫描,分别以 800 cm^{-1} 、 780 cm^{-1} 和 694 cm^{-1} 三处的吸光度值为纵坐标,以石英质量为横坐标,绘制三条不同波长的 α -石英标准曲线,并求出标准曲线的回归方程式。在无干扰的情况下,一般选用 800 cm^{-1} 标准曲线进行定量分析。

5.5.3 样品测定

分别将样品錠片与样品空白錠片置于样品室光路中进行扫描,记录 800 cm^{-1} (或 694 cm^{-1}) 处的吸光度值,重复扫描测定 3 次,测定样品的吸光度均值减去样品空白的吸光度均值后,由 α -石英标准曲线得样品中游离二氧化硅的质量。

5.5.4 结果计算

粉尘中游离二氧化硅的含量按式 (3) 进行计算。

$$w = \frac{m_1}{m} \times 100 \dots\dots\dots (3)$$

式中:

w ——粉尘中游离二氧化硅 (α -石英) 的含量, %;

m_1 ——测得的粉尘样品中游离二氧化硅 (α -石英) 的质量数值,单位为毫克 (mg);

m ——粉尘样品质量数值,单位为毫克 (mg)。

5.6 说明

5.6.1 本法的 α -石英检出量为 0.01 mg ; 相对标准差 (RSD) 为 $0.64\% \sim 1.41\%$ 。平均回收率为 $96.0\% \sim 99.8\%$ 。

5.6.2 粉尘粒度大小对测定结果有一定影响,因此,样品和制作标准曲线的石英尘应充分研磨,使其粒度小于 $5\text{ }\mu\text{m}$ 者占 95% 以上,方可进行分析测定。

5.6.3 灰化温度对煤矿尘样品定量结果有一定影响,若煤尘样品中含有大量高岭土成分,在高于 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 灰化时发生分解,于 800 cm^{-1} 附近产生干扰,如灰化温度小于 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,可消除此干扰带。

5.6.4 在粉尘中若含有粘土、云母、闪石、长石等成分时,可在 800 cm^{-1} 附近产生干扰,则可用 694 cm^{-1} 的标准曲线进行定量分析。

5.6.5 为降低测量的随机误差,实验室温度应控制在 $18\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 24\text{ }^{\circ}\text{C}$,相对湿度小于 50% 为宜。

5.6.6 制备石英标准曲线样品的分析条件应与被测样品的条件完全一致,以减少误差。

6 X 线衍射法

6.1 原理

当X线照射游离二氧化硅结晶时，将产生X线衍射；在一定的条件下，衍射线的强度与被照射的游离二氧化硅的质量成正比。利用测量衍射线强度，对粉尘中游离二氧化硅进行定性和定量测定。

6.2 仪器

- 6.2.1 测尘滤膜。
- 6.2.2 粉尘采样器。
- 6.2.3 滤膜切取器。
- 6.2.4 样品板。
- 6.2.5 分析天平：感量为0.01 mg。
- 6.2.6 镊子、直尺、秒表、圆规等。
- 6.2.7 玛瑙乳钵或玛瑙球磨机。
- 6.2.8 X线衍射仪。

6.3 试剂

- 6.3.1 实验用水为双蒸馏水。
- 6.3.2 盐酸溶液：6 mol/L。
- 6.3.3 氢氧化钠溶液：100 g/L。

6.4 样品的采集

根据测定目的，现场样品采集按GBZ 159执行，总尘的采样方法按GBZ/T 192.1执行，呼吸性粉尘的采样方法按GBZ/T 192.2执行。滤膜上采集的粉尘量大于0.1 mg时，可直接用于本法测定游离二氧化硅含量。

6.5 测定步骤

6.5.1 样品处理

准确称量采样后滤膜上粉尘的质量（ m ）。按旋转样架尺度将滤膜剪成待测样品4个~6个。

6.5.2 标准曲线

标准 α -石英粉尘制备：将高纯度的 α -石英晶体粉碎后，首先用盐酸溶液浸泡2 h，除去铁等杂质，再用水洗净烘干。然后用玛瑙乳钵或玛瑙球磨机研磨，磨至粒度小于10 μm 后，于氢氧化钠溶液中浸泡4 h，以除去石英表面的非晶形物质，用水充分冲洗，直到洗液呈中性（ $\text{pH}=7$ ），干燥备用。或用符合本条要求的市售标准 α -石英粉尘制备。

标准曲线的制作：将标准 α -石英粉尘在发尘室中发尘，用与工作场所采样相同的方法，将标准石英粉尘采集在已知质量的滤膜上，采集量控制在0.5 mg~4.0 mg之间，在此范围内分别采集5个~6个不同质量点，采尘后的滤膜称量后记下增量值，然后从每张滤膜上取5个标样，标样大小与旋转样台尺寸一致。在测定 α -石英粉尘标样前，首先测定标准硅在（111）面网上的衍射强度（CPS）。然后分别测定每个标样的衍射强度（CPS）。计算每个点5个 α -石英粉尘样的算术平均值，以衍射强度（CPS）均值对石英质量绘制标准曲线。

6.5.3 样品测定

6.5.4 定性分析

在进行物相定量分析之前，首先对采集的样品进行定性分析，以确认样品中是否有 α -石英存在。仪器操作参考条件见表1。

表1 仪器操作参考条件

性能指标	参考条件
靶	CuK α
管电压/kV	30
扫描速度/(°/min)	2
记录纸速度/(cm/min)	2
管电流/mA	40
发散狭缝/°	1
量程/CPS	4000
接收狭缝/mm	0.3
时间常数/s	1
角度测量范围/°	10 \leq 2 θ \leq 60

物相鉴定：将待测样品置于 X 线衍射仪的样架上进行测定，将其衍射图谱与《粉末衍射标准联合委员会 (JCPDS)》卡片中的 α -石英图谱相比较^[1]，当其衍射图谱与 α -石英图谱相一致时，表明粉尘中有 α -石英存在。

6.5.5 定量分析

X 线衍射仪的测定条件与制作标准曲线的条件完全一致。

首先测定样品 (101) 面网的衍射强度，再测定标准硅 (111) 面网的衍射强度；测定结果按式 (4) 进行计算。

$$I_B = I_i \times \frac{I_s}{I} \dots\dots\dots (4)$$

式中：

I_B ——粉尘中石英的衍射强度；

I_i ——采尘滤膜上石英的衍射强度；

I_s ——在制定石英标准曲线时，标准硅 (111) 面网的衍射强度；

I ——在测定采尘滤膜上石英的衍射强度时，测得的标准硅 (111) 面网衍射强度。

如仪器配件没有配标准硅，可使用标准石英 (101) 面网的衍射强度 (CPS) 表示 I 值。

由计算得到的 I_B 值，从标准曲线查出滤膜上粉尘中 α -石英的质量。

6.5.6 结果计算

粉尘中游离二氧化硅 (α -石英) 含量按式 (5) 进行计算：

$$w = \frac{m_1}{m} \times 100 \dots\dots\dots (5)$$

式中：

w ——粉尘中游离二氧化硅 (α -石英) 含量，%；

m_1 ——滤膜上粉尘中游离二氧化硅 (α -石英) 的质量数值，单位为毫克 (mg)；

m ——粉尘样品质量数值，单位为毫克 (mg)。

6.6 说明

6.6.1 本法测定的粉尘中游离二氧化硅系指 α -石英，其检出限受仪器性能和被测物的结晶状态影响较大；一般 X 线衍射仪中，当滤膜采尘量在 0.5 mg 时， α -石英含量的检出限可达 1%。

- 6.6.2 粉尘粒径大小影响衍射线的强度，粒径在 10 μm 以上时，衍射强度减弱；因此制作标准曲线的粉尘粒径应与被测粉尘的粒径相一致。
- 6.6.3 单位面积上粉尘质量不同，石英的 X 线衍射强度有很大差异。因此滤膜上采尘量一般控制在 2 mg~5 mg 范围内为宜。
- 6.6.4 当有与 α -石英衍射线相干扰的物质或影响 α -石英衍射强度的物质存在时，应根据实际情况进行校正。

参考文献

- [1] Brantley WA, Cai Z, Papazoglou E, et al. X-ray diffraction studies of oxidized high-palladium alloys [J]. Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials, 1996,12(6):333-341.
-