

傅立叶变换红外光谱法快速检测粉尘中游离二氧化硅含量

田燕龙¹, 王毅², 王箫², 忻欣²

(1.北京京仪智能科技股份有限公司, 北京 100022; 2.北京北分瑞利分析仪器(集团)有限责任公司 北京市物质成分分析仪器工程技术研究中心 北京市企业技术中心, 北京 100095)

摘要: 由吸入含有游离二氧化硅的空气粉尘引起的矽肺病是我国最严重的职业病。焦磷酸法是目前使用最多的游离二氧化硅检测方法, 但是该方法操作繁琐、检测周期较长, 且难以实现批量检测。傅立叶变换红外光谱法操作简单、分析速度快, 是批量检测游离二氧化硅的理想选择。本文使用北分瑞利公司开发的成套解决方案(仪器+方法+软件), 检测了3个质控样, 结果全部在参考范围内, 证明傅立叶变换红外光谱法检测游离二氧化硅是可行的。

关键词: 矽肺病; 游离二氧化硅; 傅立叶变换红外光谱

Fast Determination of Free Silica in Dust by Fourier

Transform Infrared Spectroscopy

Tian Yanlong¹, Wang Yi², Wang Xiao², Xin Xin²

(1. Beijing Instrument Intelligent Technology co., Ltd., Beijing 100022, PR China; 2. Beijing Beifen-Ruili Analytical Instrument (Group) Co., Ltd., Beijing Engineering Research Center of Material Composition Analytical Instrument, Beijing Enterprise Technology Center, Beijing 100095, PR China)

Abstract: Silicosis, caused by inhalation of air dust containing free silica, is the most serious occupational disease in China. Pyrophosphate method is the most commonly used method for the detection of free silica at present. However, this method is complicated to operate, has a long detection cycle, and is difficult to realize batch detection. Fourier transform infrared spectroscopy is an ideal method for batch detection of free silica because of its simple operation and high analytical speed. In this paper, three quality control samples were tested by using a complete set of solutions (instrument + method + software) developed by Beijing Beifen-Ruili Company. The results were all within the reference range, which proved that FTIR was feasible for the detection of free silica.

Keywords: Silicosis; Free silica; Fourier transform infrared spectroscopy

1 引言

煤矿、金矿等矿石采集、陶瓷及耐火材料等行业现场工作人员长期接触含有游离二氧化硅的空气粉尘，其呼吸系统会受到严重损伤，产生的危害主要包括鼻炎、咽炎、气管炎、支气管炎等呼吸系统疾病，严重的可能导致矽肺病^[1-3]。粉尘中游离二氧化硅水平的高低，与粉尘的致病性有着密切的关系，粉尘中游离二氧化硅的水平越高，其致病性越强。职业卫生检测过程中游离二氧化硅含量的检测是判定粉尘是否是矽尘的重要指标，因此粉尘中游离二氧化硅的准确测定对工作场所粉尘危害程度的正确评价和控制及防尘措施的改进等都具有重要的卫生学意义。

中华人民共和国职业卫生标准 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》规定了三种粉尘中游离二氧化硅含量测定方法：焦磷酸法、红外光谱法和 X 线衍射法。焦磷酸法属于经典的化学方法，是标准中确定的第一法，但是焦磷酸法操作繁琐、效率很低，而且重复性较差，难以满足职业卫生领域越来越大的检测任务量；X 线衍射法仪器价格昂贵，且有辐射风险，难以大规模推广^[4,5]。红外光谱法不仅测量精度较高而且可以实现批量检测，是检测粉尘中游离二氧化硅含量的理想方法。北分瑞利针对粉尘中游离二氧化硅含量检测开发了专用的成套方案，实现了含量分析的一键化操作，提高了检测的准确性和效率。

2 适用标准

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

3 测试原理

按照 GBZ 2.1—2019《工作场所有害因素职业接触限值 第 1 部分：化学有害因素》规定，结晶型二氧化硅即 α -石英的危害性最大。 α -石英在红外光谱中于 $12.5\mu\text{m}$ (800cm^{-1})、 $12.8\mu\text{m}$ (780cm^{-1}) 及 $14.4\mu\text{m}$ (694cm^{-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 -石英质量成线性关系。通过测量吸光度，就可以实现对 α -石英的定量测定。

4 实验配置

4.1 仪器配置

表 1 仪器主要配置

名称	规格型号	厂家
主机	WQF-530 傅立叶变换红外 光谱仪	北京北分瑞利分析仪器（集团）有限责任公司
	MainFTOS Suite 光谱采集 软件	北京北分瑞利分析仪器（集团）有限责任公司
附件	傅立叶变换游离二氧化硅 测量系统	北京北分瑞利分析仪器（集团）有限责任公司
附件	压片机、模具、玛瑙研钵	北京北分瑞利分析仪器（集团）有限责任公司

4.2 试剂耗材

溴化钾（光谱纯），过 200 目筛后，用湿式法研磨，于 150°C 干燥后，贮于干燥器中备用；无水乙醇（分析纯）；标准 α -石英尘，纯度在 99% 以上，粒度 $<5\mu\text{m}$ ；粉尘中游离二氧化硅质控样（广东省职业卫生检测中心），编号 GDOHZKTG012-1（批号 20190301）、GDOHZKTG012-2（批号 20190301）和 GDOHZKTG012-3（批号 20210430）。

5 测试方法

5.1 仪器条件

测量模式：吸光度；波数范围： $900\text{cm}^{-1}\sim 600\text{cm}^{-1}$ ；采样分辨率： 2cm^{-1} ；扫描次数：16 次。

5.2 测试过程

5.2.1 标准曲线建立

（1）准确称量 0.25g 研磨充分的溴化钾粉末，转移到压片模具中并将压片模具放入干燥箱 110°C 干燥 20min。随后在 20MPa 压力下加压 2min 制成透明锭片。溴化钾锭片作为空白样品使用，每次测试 α -石英标准样品前需先将溴化钾锭片放入样品位置测试背景光谱。

（2）将标准 α -石英用溴化钾稀释成 1% 浓度的 α -石英大样（即 10mg/g），分别称取 0.0057g、0.0191g、0.0385g、0.0552g、0.0725g 和 0.0893g 大样，加入研磨好的溴化钾到 0.25g，配置成 α -石英含量分别为 0.057mg、0.191mg、0.385mg、0.552mg、0.725mg 和 0.893mg 的 6 份标

准样品。将配置好的 α -石英标准样品转移到玛瑙研钵中混合均匀后将置于压片模具中，并将压片模具放入干燥箱 110°C 干燥 20min。随后在 30MPa 压力下加压 2min 制成透明锭片，待测试完（1）中溴化钾锭片的背景光谱后，将不同含量 α -石英标准样品锭片放入样品位置测试吸光度光谱。待所有 α -石英标准样品测试完成后，在“傅立叶变换游离二氧化硅测量系统”中以 800 cm^{-1} 、780 cm^{-1} 和 694 cm^{-1} 三处的吸光度值为纵坐标、 α -石英质量（mg）为横坐标，绘制三条不同波长的 α -石英标准曲线。

5.2.2 样品检测

取 0.1g 左右粉尘样品准确称重（灰化前质量）后置于刚玉坩埚中，于 550°C 灰化 30min，待粉尘样品冷却后从坩埚中取出并准确称重（灰化后质量）。将灰化后的粉尘样品在玛瑙研钵中充分研磨后，从中准确称取 2~4mg（取样质量），加入研磨好的溴化钾到 0.25g，转移到玛瑙研钵中混合均匀后将混合样品置于压片模具中并将压片模具放入干燥箱 110°C 干燥 20min。随后在 30MPa 压力下加压 2min 制成透明锭片，待测试完 5.2.1（1）中溴化钾锭片的背景光谱后，将待测样品放入样品位置测试吸光度光谱。测试完成后重新放置（1）中的溴化钾锭片测试背景光谱，放置待测样品测试吸光度光谱，重复该过程两次。在“傅立叶变换游离二氧化硅测量系统”中将三次测试得到的待测样品光谱导入，输入灰化前质量、灰化后质量和取样质量，软件自动计算得到样品的游离二氧化硅含量。

6 测试结果

6.1 石英标准曲线

测试光谱数据直接导入傅立叶变换游离二氧化硅测量系统专用软件，软件自动计算 α -石英标准样品 800 cm^{-1} 、780 cm^{-1} 和 694 cm^{-1} 三处的吸光度值（见表 2），随后自动以 α -石英质量（mg）为横坐标、800 cm^{-1} 、780 cm^{-1} 和 694 cm^{-1} 三处的吸光度值为纵坐标，绘制三条不同 α -石英标准曲线，三条标准曲线方程分别为： $y=0.67297x+0.01426$ （A800， $R^2=0.99941$ ）、 $y=0.52730x+0.01198$ （A780， $R^2=0.99927$ ）和 $y=0.19654x+0.00725$ （A694， $R^2=0.99981$ ）。

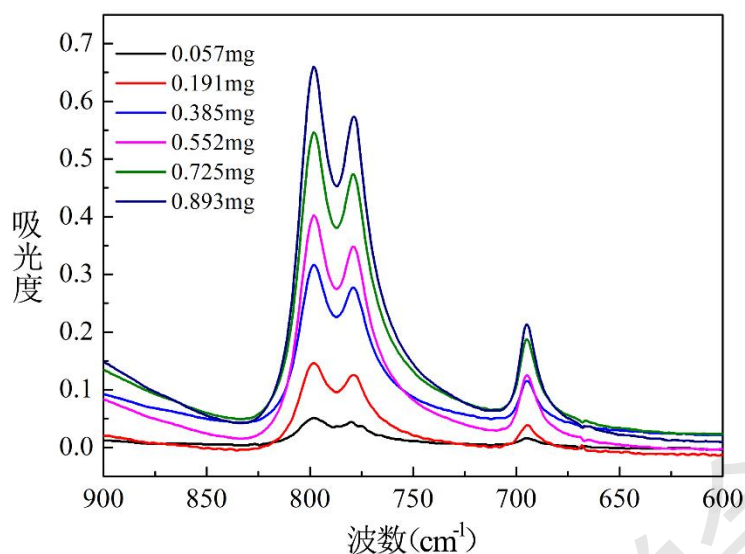


图1 6个不同浓度 α -石英标准样品的吸光度谱图

表2 α -石英标准样品质量与吸光度数据

α -石英质量 (mg)	A800	A780	A694
0.057	0.0466	0.0376	0.0177
0.191	0.1508	0.1188	0.0457
0.385	0.2734	0.2161	0.0828
0.552	0.3866	0.3025	0.1165
0.725	0.4968	0.3886	0.1485
0.893	0.6177	0.4863	0.1832

6.2 样品检测结果

图2、图3和图4分别展示了GDOHZKTG012-1样品、GDOHZKTG012-2样品和GDOHZKTG012-3样品3次测量的吸光度光谱。将这些吸光度光谱直接导入“傅立叶变换游离二氧化硅测试系统”，软件自动给出样品的游离二氧化硅含量（见表3），所有样品的结果都处于质控样的参考值范围内。

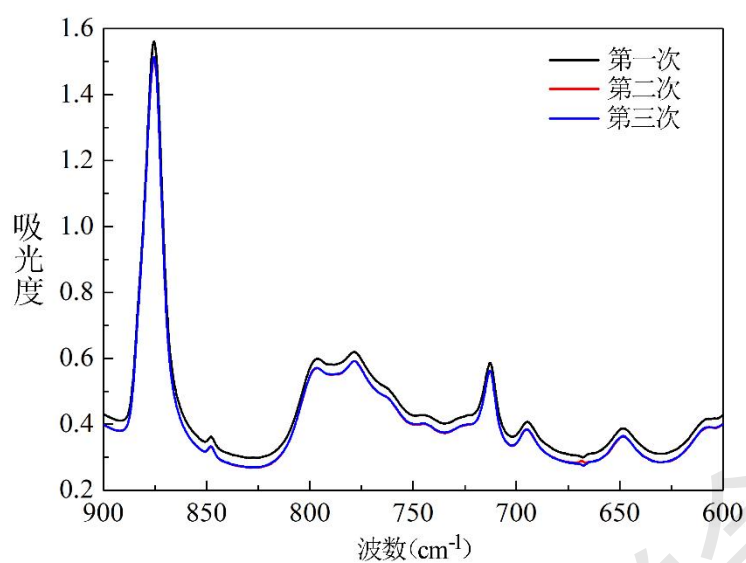


图2 GDOHZKTG012-1 样品的吸光度谱图

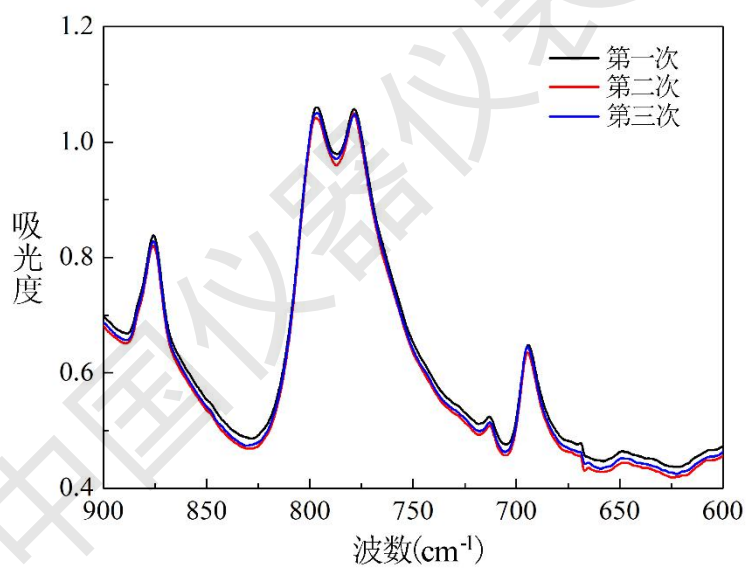


图3 GDOHZKTG012-2 样品的吸光度谱图

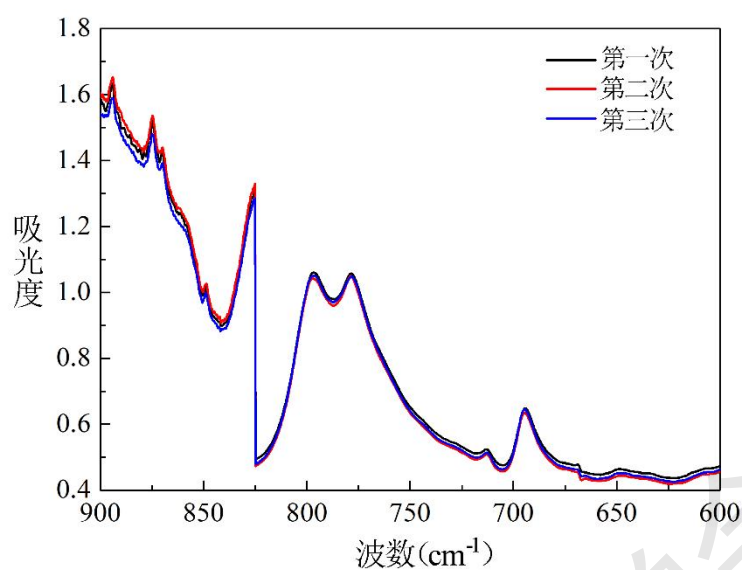


图4 GDOHZKTG012-3 样品的吸光度谱图

表3 3个质控样的实测相关数据

样品编号	粉尘取样量 (mg)	平行次数	所用特征峰	特征峰吸光度值	二氧化硅质量 (mg)	游离二氧化硅含量 (%)	焦磷酸法结果 (%)
1	2.7667	1		0.3002	0.4249	15.36	13.0~17.6
		2	800cm ⁻¹	0.3024	0.4282	15.48	
		3		0.3006	0.4255	15.38	
2	2.0530	1		0.5744	0.8323	40.54	35.4~47.8
		2	800cm ⁻¹	0.5731	0.8304	40.45	
		3		0.5766	0.8356	40.70	
3	3.1011	1		0.1176	0.5615	18.11	15.6~20
		2	694cm ⁻¹	0.1179	0.5630	18.15	
		3		0.1182	0.5645	18.20	

7 结论

使用北分瑞利针对游离二氧化硅检测开发的专用方案,检测了编号为 GDOHZKTG012-1、GDOHZKTG012-2 和 GDOHZKTG012-3 的三个质控样,测试结果全部在质控样的参考范围内,表明该专用检测方案可用于粉尘中游离二氧化硅检测。

参考文献:

- [1] 张惠, 栗海潮. 煤矿粉尘中游离二氧化硅 4 种测定方法的比较[J]. 中国卫生检验杂志, 2019, 29(8): 924-927.
- [2] 赵淑岚, 刘蒙蒙, 李浩, 等. 粉尘中二氧化硅测定的焦磷酸法和红外分光光度法比较[J]. 中华劳动卫生职业病杂志, 2019, 37(10):781-784.
- [3] 崔凯, 常继兵, 沈凌. 工作场所空气中矽尘游离二氧化硅焦磷酸法测定结果的不确定度评定[J]. 中国卫生检验杂志, 2016, 33(4): 394-397.
- [4] 韩小红. 粉尘中游离二氧化硅含量测定过程的质量控制 [J]. 山西化工, 2011, 31(6): 43-44.
- [5] 吴健, 李小娟, 朱宝立, 等. 焦磷酸法测定粉尘中游离二氧化硅的方法改进[J]. 中国卫生检验杂志, 2015, 25(11): 1865-1866.