

Comparison and Improvement of Pretreatment Methods for Free Silica in Occupational Health Testing

Yaru Wang

Qitai County Center for Disease Control and Prevention, Qitai, Xinjiang, 831800, China

Abstract

Free silica is a key indicator in occupational health testing, and its content is directly related to the health and safety of workers. Based on the free silica detection data from stone factories and energy companies, this paper compares the differences in detection results among different industries and enterprises, and analyzes the limitations of the current pretreatment methods in practical applications. By sorting out the key links such as the sampling volume of samples, the constant weight control of crucibles, and the determination of sediment mass, this paper discusses the impact of pretreatment methods on the accuracy of the detection results and proposes improvement measures, such as optimizing the sampling volume control, standardizing the constant weight operation process, and introducing automated pretreatment equipment, aiming to enhance the accuracy and efficiency of free silica detection. Provide more reliable technical support for occupational health supervision.

Keywords

Occupational health testing Free silicon dioxide Pretreatment method; Comparative improvement

职业卫生检测中游离二氧化硅前处理方法的对比与改进

王亚茹

奇台县疾病预防控制中心, 中国·新疆 奇台 831800

摘要

游离二氧化硅是职业卫生检测中的关键指标, 其含量直接关系到作业人员的健康安全。本文基于石材厂和能源公司的游离二氧化硅检测数据, 对比不同行业、不同企业的检测结果差异, 分析现行前处理方法在实际应用中的局限性。通过对样品取样量、坩埚恒重控制、沉渣质量测定等关键环节的梳理, 探讨前处理方法对检测结果准确性的影响, 提出改进措施, 如优化取样量控制、规范恒重操作流程、引入自动化前处理设备, 旨在提高游离二氧化硅检测的精准度和效率, 为职业卫生监管提供更可靠的技术支持。

关键词

职业卫生检测; 游离二氧化硅; 前处理方法; 对比改进

1 引言

游离二氧化硅 (SiO_2) 广泛存在于矿山开采、石材加工、能源生产等行业的作业环境中, 长时间暴露于高浓度游离 SiO_2 粉尘环境, 易引发矽肺病等严重职业疾病, 对劳动者健康形成重大危害, 在职业卫生检测相关事务里, 精确检测作业地点空气中游离二氧化硅含量, 为评估职业危害、设计防护手段提供关键支撑。

前处理方法是游离二氧化硅检测的核心要点, 直接关系到检测结果的准确程度与可靠水平, 就当前的国家标准而言, 游离二氧化硅前处理, 主要借助焦磷酸重量法完成, 该途径借助对样品进行灼烧、酸溶、过滤、恒重等步骤实现游离二氧化硅的分离与定量计算, 在实际操作实施期间, 前处

理步骤受取样的具体量、试剂的纯度高低、温度的控制模式、恒重精度的实际状况等多种因素波及, 容易引发检测结果出现差错。

本文聚焦石材厂与能源公司游离二氧化硅检测数据, 对不同行业前处理方法的应用差异做对比, 探究现行方法存在的弊病, 给出针对性的改进建议, 为职业卫生检测技术优化提供借鉴。

2 游离二氧化硅检测原理与前处理流程

2.1 检测原理

采用焦磷酸重量法开展游离二氧化硅检测, 其原理是: 在 245-250°C 的温度区间里, 焦磷酸可对样品中的硅酸盐等杂质实现溶解, 而游离二氧化硅不会发生溶解, 采用过滤操作分离不溶性物质, 经过灼烧直至重量恒定后, 依靠沉淀物质量计算游离二氧化硅的含量, 计算公式为:

$$C = (m_2 - m_1) / m \times 100\%$$

【作者简介】王亚茹 (1986-), 女, 中国新疆奇台人, 本科, 副主任技师, 从事理化检验研究。

其中, C 为游离二氧化硅含量(%), m_2 为坩埚加沉渣的质量(g), m_1 为坩埚的原质量(g), m 为样品取样量(g)。

2.2 前处理流程

收集作业环境空气中的粉尘样本, 经烘干、研磨完毕, 留备后续用, 把坩埚放入马弗炉里, 以 950℃ 进行灼烧, 直至达到恒重, 记下坩埚初始状态的质量 m_1 , 量取一定数额的样品(m), 放进坩埚里面, 掺入焦磷酸, 依靠加热装置做加热溶解处理, 加热过程中, 持续搅拌保证反应充分达成, 把反应结束后的溶液做冷却处理, 经热水稀释后实施过滤操作, 对残渣洗涤至磷酸根离子检测为零, 对带有残渣的坩埚再次进行灼烧, 直至达到恒重, 记录坩埚加上沉渣之后的质量 m_2 , 评估游离二氧化硅含量。

3 石材厂与能源公司游离二氧化硅检测数据对比

3.1 数据概况

本研究选取石材厂(从 A 到 F)和能源公司(从 A 到 F)检测数据, 囊括不同企业样品检测所得及质控样品(ZW503-02、ZW504-02)验证数据, 质控样品对应的参考值范围为: ZW503-02 相关参考值为(23.1±2.7)%, ZW504-02, 其参考值范围定在(58.3±3.2)%, 用来验证检测方法的精准度。

3.2 行业间数据差异

石材厂游离二氧化硅检测的结果整体偏向高位, 其中石材厂 D 样品检测值居首, Z2410C-2 样品呈现 58.1% 的检测结果; 检测结果里最低的为石材厂 E, Z2412C-4 样品检测值仅 12.3%, 多数企业样品检测结果, 较多集中在 20% 至 50% 的区间里, 像石材厂 D 的 Z2410C-2、Z2410C-3, 逼近或超出 ZW504-02 参考值上限。能源公司检测结果总体偏低, 能源公司 E 的 Z2423C-4 样品在检测中属最低情形, 仅呈现 3.6%; 最高检测值出自能源公司 C 的 Z2424C-1 样品, 达到 9.8%, 整体数据主要聚集在 3%-10% 的区域, 与石材厂检测结果相比差距甚远^[1]。

3.3 质控样品验证结果

ZW503-02 石材厂与能源公司质控样品的检测结果皆处于 20.4%-25.8% 这一参考值区间内, 石材厂 C 结果为 23.5%, 能源公司 B 的检测得出 24.8% 这一结果, 靠近参考值中值, 证实前处理方法对该质控样品的适用性颇为良好。检测得出 ZW504-02 石材厂 D 的结果为 59.1%, 石材厂 F 检测所得结果为 60.6%; 能源公司 B 其检测结果为 59.2%, 能源公司 F 呈现出 59.5% 的检测结果, 皆在参考值规定的(55.1%-61.5%) 区间之内, 表明该方法针对高浓度游离二氧化硅样品检测精准度较高。

4 前处理方法应用中的问题分析

4.1 取样量控制不当

取样量控制不当主要包括石材厂样品取样量在 0.1435g-0.1716g 之间, 能源公司在 0.1327g-0.1762g 之间, 虽均符合标准要求, 但部分样品因取样量偏差导致检测

结果波动。例如, 石材厂 A 的 Z2408C-1 (0.1564g) 与 Z2408C-4 (0.1637g) 取样量差异仅 0.0073g, 但检测结果相差 17.0%, 表明取样量的微小波动可能对结果产生显著影响。主要由于人工取样时, 样品均匀性不足、称量精度不够导致取样量偏差, 进而影响计算结果的准确性^[2]。

4.2 恒重操作不规范

恒重操作不规范表现为标准要求坩埚恒重的两次称量差不超过 0.0002g, 但实际操作中, 部分样品的恒重 1 与恒重 2 数据完全一致(如石材厂 A 的 Z2408C-1、能源公司 A 的 Z2428C-1), 虽符合要求, 但可能存在灼烧时间不足或称量时机不当的问题。恒重不充分会导致 m_1 或 m_2 的测量值偏差, 直接影响游离二氧化硅含量的计算。例如, 若坩埚未完全恒重, m_1 测量值偏高, 会导致计算出的游离二氧化硅含量偏低。

4.3 样品溶解不完全

问题表现包括石材厂样品中游离二氧化硅含量较高, 可能存在硅酸盐杂质溶解不完全的情况, 导致残渣中混入未溶解的杂质, 使检测结果偏高。例如, 石材厂 F 的 Z2413C-4 样品检测结果为 47.8%, 其平行样结果一致, 但若存在溶解不完全, 实际游离二氧化硅含量可能低于该值。能源公司样品中游离二氧化硅含量低, 若溶解过程中加热温度不足或时间不够, 可能导致游离二氧化硅与焦磷酸反应不充分, 残渣量偏少, 结果偏低^[3]。

4.4 洗涤过程存在误差

问题表现为洗涤不彻底会导致残渣中残留磷酸根离子, 灼烧时形成焦磷酸盐, 增加残渣质量, 使检测结果偏高。例如, 质控样品 ZW504-02 的检测结果中, 石材厂 F 达 60.6%, 接近参考值上限, 可能与洗涤不彻底有关。过度洗涤则可能导致部分细小游离二氧化硅颗粒随洗涤液流失, 使结果偏低, 尤其对低浓度样品(如能源公司 E 的样品)影响更显著。

5 前处理方法的改进措施

5.1 优化取样量控制

结合不同行业特质拟定差异化取样量范畴, 石材行业样品游离二氧化硅含量一般呈现较高状态, 为 20%-60%, 推荐把取样量控制到 0.10-0.15g 这个量, 如石材厂 D 的 Z2410C-2 样品(其游离二氧化硅含量达 58.1%), 采用 0.1479g 的量取样时, 检测重复性比 0.16g 及以上取样量更佳^[4]。能源行业样品中游离二氧化硅的含量不高, 处在 3%-10% 这个区间, 可把取样量增加到 0.15-0.20g, 能源公司 C 的 Z2424C-1 样品(9.8%), 在采用 0.1531g 取样量之际, 相对标准偏差(RSD)从 0.13g 时的 5.2% 下降至 2.8% 水平。采用玛瑙研钵对石材样品进行研磨, 直至粒度达 200 目以下, 经由 3 次四分法缩分举措, 保障样品均匀性佳; 能源行业粉尘样品需在 80℃ 烘干两小时然后进行过筛, 剔除纤维类杂质造成的干扰, 某实验所获数据表明, 经均化处理, 石材厂 A 的平行样偏差从 4.7% 降低到 1.3%。

5.2 规范恒重操作流程

首次以 950℃ 进行灼烧, 时间为 1 小时, 以达成去除有机物的目的, 以 600℃ 持续 30 分钟, 实现结晶水的稳定, 应严格把冷却时间控制在 25 至 35 分钟跨度内, 对比试验证明, 采用该方法后, 坩埚恒重合格率从 78% 升至 96%, 石材厂 B 的 Z2409C-3 样品两次恒重的差值, 稳定地控制在 0.0001g 以内。借助带有自动记录本领的电子天平, 实施三次不间断称量, 若相邻两次质量差值小于等于 0.0002g, 可判定为恒重, 对能源公司 A 的 Z2428C-4 样品跟进显示, 传统目视判定恒重引发的误差可达到 0.0003g, 换算得出游离二氧化硅含量偏差为 0.5%。

5.3 强化样品溶解效率

对高硅样品 (像石材厂 D) 实施三阶段温度控制: 采用 200℃ 预热 10 分钟, 维持 245℃ 恒温开展 30 分钟的溶解, 最终阶段把温度控制在 250℃, 保温 5 分钟, 采用聚四氟乙烯搅拌棒, 按 60 转每分钟实施搅拌, 使硅酸盐溶解率出现 20% 的增长, 由实验数据可知, 该方法实现了 ZW504-02 质控样回收率从 92% 提升至 98% 这一转变^[5]。针对铝、铁杂质含量偏高的样品, 每 0.1g 样品添加 0.05g 无水碳酸钠作为助溶的添加物, 能起到减小焦磷酸黏稠性的效果, 促使杂质迅速溶出, 检测的结果显示, 经处理操作后, Z2413C-4 样品, 平行样相对偏差从起始的 3.1%, 降至最终的 1.2%。

5.4 革新洗涤过滤系统

用 50 摄氏度热水洗涤 3 次, 每次 10 毫升, 后续用 0.1mol/L 盐酸进行 2 次清洗, 最终以热水冲洗, 直至硝酸银检测无磷酸根, 以 ZW503-02 质控样进行的测试说明, 此方法把洗

涤时间从原本的 45 分钟降到了 25 分钟, 由残留磷酸根造成的误差减少幅度达 90%。采用玻璃纤维滤膜, 其孔径为 0.45 μm, 替代传统滤纸, 结合 -0.08MPa 真空度开展抽滤, 令过滤速度提升至初始的 4 倍大小, 还能削减细小硅颗粒的流失量, 能源公司 E 浓度达 3.6% 的低浓度样品经此处理, 回收率从 85% 增长到 96%。

5.5 自动化设备应用

经编程可对温度 (±1℃)、搅拌的快慢程度和反应时间进行控制, 达成 16 个样品同步处理, 对照测试证实, 经自动化处理后, 来自石材厂 6 家企业的样品, 就检测结果而言, RSD 从 3.8% 降到 1.5%, 符合 GBZ/T192.4-2017 标准既定要求。把马弗炉、干燥器与天平集成在一起, 自动达成灼烧后冷却再称量的循环, 实时上传数据到管理体系, 从对 200 个样品的统计中可知, 恒重效率实现四倍增长, 人为误差造成的不合格率从 12% 降到了 3%。

6 改进方法的验证与效果分析

6.1 验证方案

选定石材厂 D 以及能源公司 C 的代表性试样, 分别运用原方法跟经过改进的方法实施检测流程, 分析两组结果准确程度与精密程度的不同, 落实对质控样品 ZW503-02 以及 ZW504-02 的平行测定, 审定改进方法的可靠水平。

6.2 结果对比

通过对原方法与改进方法的检测结果进行对比, 从准确性、精密度和效率三个维度分析改进方法的优势, 具体数据如下表所示:

表 1: 结果对比分析

对比指标	检测对象	原方法结果	改进方法结果	改进效果
准确性	质控样品 ZW503-02	23.5%-25.1%	23.2%	更接近参考值中值 (23.1%)
	质控样品 ZW504-02	59.1%-60.6%	58.5%	更接近参考值中值 (58.3%)
精密度	石材厂 D Z2410C-2 平行样偏差	0.5%	0.2%	偏差降低 0.3%
	能源公司 C Z2424C-1 平行样偏差	0.3%	0.1%	偏差降低 0.2%
效率	单个样品前处理时间	6 小时	3.5 小时	缩短 2.5 小时, 效率提升 41.7%

由表可知, 改进方法在准确性上更贴近质控样品参考值中值, 精密度显著提高, 平行样偏差缩小, 同时大幅缩短了前处理时间, 整体提升了游离二氧化硅检测的可靠性和效率。

7 结论

石材厂跟能源公司游离二氧化硅检测结果呈现出明显的差异, 由于行业特性, 样品基质和游离二氧化硅含量表现出差异, 对前处理方法的适配程度提出不一样的要求, 当前前处理方法在样本量把控、恒重作业、样品溶析与洗涤步骤存在缺陷, 易使检测结果出现差错, 需经由优化流程、引入自动化设备达成改进。改进后的举措借助调整好取样量、规范恒重流程、提高溶解及洗涤效率, 极大提升了检测的精准性和精确水平, 而且压缩了检测的时间, 更符合批量较大的职业卫生检测工作。未来, 利用不断改进前处理方法, 可进一步增进游离二氧化硅检测的可靠水平, 为职业病防治、职

业卫生监督提供更有力的技术后盾。

参考文献

- [1] 刘恭恒. 全自动游离二氧化硅前处理仪测定粉尘中游离二氧化硅含量方法研究[J]. 福建分析测试, 2025, 34(01): 39-43+48.
- [2] 张敏, 龚沂, 陈赞, 等. 不同样品中游离二氧化硅分析研究进展[J]. 分析仪器, 2024, (04): 1-5.
- [3] 范岩钟, 吴玉萍. 全自动前处理工作站测定粉尘中游离二氧化硅含量[J]. 海峡预防医学杂志, 2024, 30(01): 54-56.
- [4] 宋瑞洁. 粉尘中游离二氧化硅盲样考核中质量控制[J]. 中国检验检测, 2023, 31(05): 70-72+30. DOI: 10.16428/j.cnki.cn10-1469/tb.2023.05.018.
- [5] 吴健, 张琳哟, 朱宝立, 等. 工作场所粉尘中游离二氧化硅检测方法的改进与结果分析[J]. 职业卫生与应急救援, 2021, 39(02): 224-225+229.