

C 52

# GBZ

## 中华人民共和国国家职业卫生标准

GBZ/T 160.13 - 2004

---

### 工作场所空气有毒物质测定 锰及其化合物

Methods for determination of manganese and its compounds  
in the air of workplace

2004年5月21日发布

2004年12月1日实施

---

中华人民共和国卫生部 发布

## 前 言

为贯彻执行《工业企业设计卫生标准》(GBZ 1)和《工作场所有害因素职业接触限值》(GBZ 2),特制定本标准。本标准是为工作场所有害因素职业接触限值配套的监测方法,用于监测工作场所空气中锰及其化合物 [包括金属锰(Manganese)和二氧化锰(Manganese dioxide)等]的浓度。本标准是总结、归纳和改进了原有的标准方法后提出。这次修订将同类化合物的同种监测方法和不同种监测方法归并为一个标准方法,并增加了长时间采样和个体采样方法。

本标准从2004年12月1日起实施。同时代替GB/T 16018 - 1995、GB/T 16017 - 1995。

本标准首次发布于1995年,本次是第一次修订。

本标准由全国职业卫生标准委员会提出。

本标准由中华人民共和国卫生部批准。

本标准起草单位:黑龙江省劳动卫生职业病研究所、陕西省疾病预防控制中心。

本标准主要起草人:侯树椿、朱会云和徐方礼。

# 工作场所空气有毒物质测定

## 锰及其化合物

### 1 范围

本标准规定了监测工作场所空气中锰及其化合物浓度的方法。

本标准适用于工作场所空气中锰及其化合物浓度的测定。

### 2 规范性引用文件

下列文件中的条款，通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件，其随后所有的修改单（不包括勘误的内容）或修订版均不适用于本标准，然而，鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

GBZ 159 工作场所空气中有害物质监测的采样规范

## 第一法 火焰原子吸收光谱法

### 3 原理

空气中气溶胶态锰及其化合物用微孔滤膜采集，消解后，在279.5nm 波长下，用乙炔 - 空气火焰原子吸收光谱法测定。

### 4 仪器

- 4.1 微孔滤膜，孔径 0.8  $\mu\text{m}$ 。
- 4.2 采样夹，滤料直径为40mm。
- 4.3 小型塑料采样夹，滤料直径为25mm。
- 4.4 空气采样器，流量 0 ~ 3L/min 和 0 ~ 10L/min。
- 4.5 烧杯，50ml。
- 4.6 电热板或电砂浴。
- 4.7 具塞刻度试管，10ml。
- 4.8 原子吸收分光光度计，配备乙炔-空气火焰燃烧器和锰空心阴极灯。

### 5 试剂

实验用水为去离子水，用酸为优级纯。

- 5.1 硝酸， $\rho_{20} = 1.42\text{g/ml}$ 。
- 5.2 盐酸， $\rho_{20} = 1.18\text{g/ml}$ ，高纯。
- 5.3 高氯酸， $\rho_{20} = 1.67\text{g/ml}$ 。
- 5.4 消化液：取100ml 高氯酸，加入到900ml 硝酸中。
- 5.5 盐酸溶液，0.12mol/L：1ml 盐酸加到99ml 水中。
- 5.6 标准溶液：称取0.2748g 硫酸锰（将 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 于280°C烘烤1h 而得），溶于少量盐酸中，用水定量转移入100ml 容量瓶中，并稀释至刻度。此溶液为1.0mg/ml 标准贮备液。临用前，用盐酸溶液稀释成10.0  $\mu\text{g/ml}$  锰标准溶液。或用国家认可的标准溶液配制。

### 6 样品的采集、运输和保存

现场采样按照GBZ 159执行。

- 6.1 短时间采样：在采样点，将装好微孔滤膜的采样夹，以5L/min 流量采集15min 空气样品。
- 6.2 长时间采样：在采样点，将装好微孔滤膜的小型塑料采样夹，以1L/min 流量采集2 ~ 8h 空气样品。

6.3 个体采样：将装好微孔滤膜的小型塑料采样夹佩戴在采样对象的前胸上部，进气口尽量接近呼吸带，以1L/min 流量采集2~8h 空气样品。

采样后，将滤膜的接尘面朝里对折2次，放入清洁塑料袋或纸袋内，置于清洁的容器内运输和保存。样品在室温下可长期保存。

## 7 分析步骤

7.1 对照试验：将装好微孔滤膜的采样夹带至采样点，除不连接空气采样器采集空气样品外，其余操作同样品，作为样品的空白对照。

7.2 样品处理：将采过样的滤膜放入烧杯中，加入5ml 消化液，在电热板上加热消解，保持温度在200℃左右，待消化液基本挥发干时，取下稍冷后，用盐酸溶液溶解残渣，并定量转移入具塞刻度试管中，稀释至10.0ml，摇匀，供测定。若样品液中锰的浓度超过测定范围，可用盐酸溶液稀释后测定，计算时乘以稀释倍数。

7.3 标准曲线的绘制：取6只具塞刻度试管，分别加入0.00、0.20、0.50、1.00、2.00、3.00ml 锰标准溶液，各加盐酸溶液至10.0ml，配成0.0、0.20、0.50、1.0、2.0、3.0μg/ml 锰浓度标准系列。将原子吸收分光光度计调节至最佳测定状态，在279.5nm 波长下，用乙炔-空气火焰分别测定标准系列，每个浓度重复测定3次，以吸光度均值对锰浓度(μg/ml)绘制标准曲线。

7.4 样品测定：用测定标准系列的操作条件测定样品溶液和空白对照溶液；测得的样品吸光度值减去空白对照吸光度值后，由标准曲线得锰浓度(μg/ml)。

## 8 计算

8.1按式(1)将采样体积换算成标准采样体积：

$$V_0 = V \times \frac{293}{273 + t} \times \frac{P}{101.3} \quad \dots\dots (1)$$

式中：V<sub>0</sub> — 标准采样体积，L；

V — 采样体积，L；

t — 采样点的温度，℃；

P — 采样点的大气压，kPa。

8.2 按式(2)计算空气中锰的浓度：

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

式中：C - 空气中锰的浓度，乘以1.58为二氧化锰的浓度，mg/m<sup>3</sup>；

c - 测得样品溶液中锰的浓度，μg/ml；

10 — 样品溶液的体积，ml；

V<sub>0</sub> - 标准采样体积，L。

8.3 时间加权平均容许浓度按GBZ 159规定计算。

## 9 说明

9.1 本法的检出限为0.026 μg/ml；最低检出浓度为0.004mg/m<sup>3</sup>(以采集75L空气样品计)。测定范围为0.03~3 μg/ml；平均相对标准偏差为2.5%。

9.2 本法的平均采样效率为99.4%。

9.3 样品中含有100倍Al<sup>3+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>、Cr<sup>6+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup> 等不产生干扰；100倍Fe<sup>3+</sup>、Fe<sup>2+</sup> 有轻度正干扰；Mo<sup>6+</sup>、Si<sup>4+</sup> 有轻度负干扰。若有白色沉淀可离心除去。

9.4 本法可采用微波消解法。

## 第二法 磷酸-高碘酸钾分光光度法

### 10 原理

空气中锰及其化合物用微孔滤膜采集，消解后，在磷酸溶液中，锰离子被高碘酸钾氧化成紫红

色高锰酸盐；在530nm 波长下测量吸光度，进行定量。

## 11 仪器

- 11.1 微孔滤膜，孔径 0.8 μm。
- 11.2 采样夹，滤料直径为40mm。
- 11.3 小型塑料采样夹，滤料直径为25mm。
- 11.4 空气采样器，流量 0~3L/min 和 0~10L/min。
- 11.5 烧杯，50ml。
- 11.6 具塞比色管，25ml。
- 11.7 分光光度计。

## 12 试剂

实验用水为去离子水，用酸为优级纯。

- 12.1 硝酸， $\rho_{20} = 1.42\text{g/ml}$ 。
- 12.2 高氯酸， $\rho_{20} = 1.67\text{g/ml}$ 。
- 12.3 磷酸， $\rho_{25} = 1.68\text{g/ml}$ 。
- 12.4 消化液：取100ml 高氯酸，加入900ml 硝酸中。
- 12.5 磷酸溶液，2.3mol/L：取16ml 磷酸用水稀释至100ml。
- 12.6 高碘酸钾。
- 12.7 标准溶液：称取0.2748g 硫酸锰（将 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 于280°C烘烤1h 而得），溶于少量磷酸溶液中，定量转移入100ml 容量瓶中，并稀释至刻度。此溶液为1.0mg/ml 标准贮备液。临用前，用磷酸溶液稀释成30.0 μg/ml 标准溶液，或用国家认可的标准溶液配制。

## 13 样品的采集、运输和保存

现场采样按照GBZ 159执行。

- 13.1 短时间采样：在采样点，将装好微孔滤膜的采样夹，以5L/min 流量采集15min 空气样品。
  - 13.2 长时间采样：在采样点，将装好微孔滤膜的小型塑料采样夹，以1L/min 流量采集2~8h 空气样品。
  - 13.3 个体采样：将装好微孔滤膜的小型塑料采样夹佩戴在采样对象的前胸上部，进气口尽量接近呼吸带，以1L/min 流量采集2~8h 空气样品。
- 采样后，将滤膜的接尘面朝里对折2 次，放入清洁塑料袋或纸袋内，置于清洁的容器内运输和保存。在室温下样品可长期保存。

## 14 分析步骤

- 14.1 对照试验：将装好微孔滤膜的采样夹带至采样点，除不连接空气采样器采集空气样品外，其余操作同样品，作为样品的空白对照。
- 14.2 样品处理：将采过样的滤膜放入烧杯中，加入5ml 消化液，在电热板上加热消解，保持温度在200°C左右，待消化液基本挥发干时，取下稍冷后，用磷酸溶液溶解残渣，并定量转移入具塞比色管中，稀释至25.0ml，摇匀，取10.0ml 于另一具塞比色管中，供测定。若样品液中锰的浓度超过测定范围，可用磷酸溶液稀释后测定，计算时乘以稀释倍数。
- 14.3 标准曲线的绘制：取7只具塞比色管，分别加入0.00、0.10、0.20、0.40、0.60、0.80、1.00ml 锰标准溶液，各加磷酸溶液至10.0ml，配成0.0、3.0、6.0、12.0、18.0、24.0、30.0μg 锰标准系列。向各标准管中加入约0.2g 高碘酸钾，于沸水浴中加热20min；取出冷却后，在530nm 波长下测量吸光度，每个浓度重复测定3 次，以吸光度均值对锰含量(μg)绘制标准曲线。
- 14.4 样品测定：用测定标准系列的操作条件测定样品溶液和空白对照溶液。测得的样品吸光度值减去空白对照吸光度值后，由标准曲线得锰含量(μg)。

## 15 计算

- 15.1 按式（1）将采样体积换算成标准采样体积。
- 15.2 按式（3）计算空气中锰的浓度：

$$2.5 \text{ m}$$

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

式中：C - 空气中锰的浓度，乘以系数1.58，为二氧化锰的浓度，mg/m<sup>3</sup>；  
m - 测得样品溶液中锰的含量，μg；  
V<sub>0</sub> - 标准采样体积，L。

15.3 时间加权平均容许浓度按GBZ 159规定计算。

## 16 说明

16.1 本法的检出限为0.3 μg/ml；最低检出浓度为0.1mg/m<sup>3</sup>(以采集75L空气样品计)。测定范围为0.3~3.0 μg/ml，相对标准偏差为1.3%~6.7%。

16.2 本法的平均采样效率为97.5%。平均回收率为95.3%。

16.3 显色完全后，可稳定2h。样品中锰含量过高时，用磷酸溶解时即可出现高锰酸盐的颜色，不影响测定，分析时可减少样品液的用量。

16.4 铁不干扰本法；铬干扰测定时，可用过氧化氢使高锰酸的颜色褪去后，测量铬的吸光度，然后从总吸光度减去铬的吸光度。

16.5 本法可采用微波消解法。