

中华人民共和国国家职业卫生标准

GBZ/T 300.17—2017
代替 GBZ/T 160.13—2004

工作场所空气有毒物质测定 第 17 部分：锰及其化合物

Determination of toxic substances in workplace air—
Part 17: Manganese 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17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 160.13—2004《工作场所空气有毒物质测定 锰及其化合物》。

本部分与GBZ/T 160.13—2004相比，主要修改如下：

——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：

——锰及其化合物的酸消解-火焰原子吸收光谱法。

主要起草单位：黑龙江省劳动卫生职业病研究所。

主要起草人：侯树椿、朱会云。

——锰及其化合物的酸消解-高碘酸钾分光光度法

主要起草单位：陕西省疾病预防控制中心。

主要起草人：徐方礼。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

——GB/T 16018—1995；

——GB/T 16017—1995；

——GBZ/T 160.13—2004。

工作场所空气有毒物质测定

第 17 部分：锰及其化合物

1 范围

GBZ/T 300的本部分规定了工作场所空气中锰及其化合物的酸消解-火焰原子吸收光谱法和酸消解-高碘酸钾分光光度法。

本部分适用于工作场所空气中气溶胶态锰及其化合物浓度的检测。

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 锰及其化合物的基本信息

锰及其化合物的基本信息见表1。

表1 锰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/ 分子式 | 相对原子质量/ 相对分子质量 |
|-----------------------------|-----------------|------------------|-------------------|
| 锰 (Manganese) | 7439-96-5 | Mn | 54.94 |
| 二氧化锰 (Manganese dioxide) | 1313-13-9 | MnO ₂ | 86.94 |

4 锰及其化合物的酸消解-火焰原子吸收光谱法

4.1 原理

空气中气溶胶态锰及其化合物用微孔滤膜采集，酸消解后，用乙炔-空气火焰原子吸收分光光度计在279.5 nm波长下测定吸光度，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 具塞刻度试管，10 mL。
- 4.2.8 原子吸收分光光度计，具乙炔-空气火焰燃烧器和锰空心阴极灯。

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，0.12 mol/L。
- 4.3.4 标准溶液：用盐酸溶液稀释国家认可的锰标准溶液成 10.0 $\mu\text{g/mL}$ 锰标准应用液。

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，盖好表面皿，在控温电热器上 200℃左右消解；消解液基本挥发干时，立即取下；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 10.0 mL。样品溶液供测定。
- 4.5.2 标准曲线的制备：取 5 支~8 支 10 mL 容量瓶，分别加入 0.0 mL~3.0 mL 锰标准应用液，用盐酸溶液定容，配成 0.0 $\mu\text{g/mL}$ ~3.0 $\mu\text{g/mL}$ 浓度范围的锰标准系列。将原子吸收分光光度计调节至最佳测定状态，在 279.5 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锰浓度（ $\mu\text{g/mL}$ ）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锰浓度（ $\mu\text{g/mL}$ ）。若样品溶液中锰的浓度超过测定范围，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）计算空气中二氧化锰的浓度：

$$C = \frac{10C_0}{V_0} \times 1.58 \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- C ——空气中二氧化锰的浓度，单位为毫克每立方米 (mg/m^3)；
 10 ——样品溶液的体积，单位为毫升 (mL)；
 C_0 ——测得的样品溶液中锰的浓度（减去样品空白），单位为微克每毫升 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)；
 1.58 ——由锰换算成二氧化锰的系数；
 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 $0.03 \mu\text{g}/\text{mL}$ ，定量下限为 $0.1 \mu\text{g}/\text{mL}$ ，定量测定范围为 $0.1 \mu\text{g}/\text{mL} \sim 3 \mu\text{g}/\text{mL}$ （按 Mn 计）；以采集 75 L 空气样品计，最低检出浓度为 $0.006 \text{ mg}/\text{m}^3$ ，最低定量浓度为 $0.02 \text{ mg}/\text{m}^3$ （按 MnO_2 计）；平均相对标准偏差为 2.5% ，平均采样效率为 99.4% 。

4.7.2 样品消解溶液中含有 100 倍 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cr^{6+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 等不产生干扰， 100 倍 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 有轻度正干扰， Mo^{6+} 、 Si^{4+} 有轻度负干扰，若有白色沉淀可离心除去。

4.7.3 样品也可采用微波消解法。

5 锰及其化合物的酸消解-高碘酸钾分光光度法

5.1 原理

空气中气溶胶态锰及其化合物用微孔滤膜采集，酸消解后，在磷酸溶液中，锰离子被高碘酸钾氧化成紫红色高锰酸盐；用分光光度计在 530 nm 波长下测定吸光度，进行定量。

5.2 仪器

- 5.2.1 微孔滤膜，孔径 $0.8 \mu\text{m}$ 。
 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 $0 \text{ L}/\text{min} \sim 2 \text{ L}/\text{min}$ 和 $0 \text{ L}/\text{min} \sim 10 \text{ L}/\text{min}$ 。
 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 分光光度计，具 1 cm 比色皿。

5.3 试剂

- 5.3.1 实验用水为去离子水，用酸和试剂为优级纯。
 5.3.2 消解液： 1 体积高氯酸 ($\rho_{20}=1.67 \text{ g}/\text{mL}$) 与 9 体积硝酸 ($\rho_{20}=1.42 \text{ g}/\text{mL}$) 混合。
 5.3.3 磷酸溶液， 16% (体积分数)。
 5.3.4 高碘酸钾。
 5.3.5 标准溶液：用磷酸溶液稀释国家认可的锰标准溶液成 $30.0 \mu\text{g}/\text{mL}$ 锰标准应用液。

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 $5.0 \text{ L}/\text{min}$ 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。

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，盖好表面皿，在控温电热器上 200℃左右消解；消解液基本挥发干时，立即取下，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 25.0 mL；取 10.0 mL 样品溶液于另一具塞比色管中，供测定。

5.5.2 标准曲线的制备：取 5 支~8 支具塞比色管，分别加入 0.0 mL~1.0 mL 锰标准应用液，各加磷酸溶液至 10.0 mL，配成 0.0 μg/mL~3.0 μg/mL 浓度范围的锰标准系列。向各标准管中加入 0.2 g 高碘酸钾，于沸水浴中 20 min；取出冷却后，用分光光度计在 530 nm 波长下，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锰浓度(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，测得的吸光度值由标准曲线或回归方程得样品溶液中锰的浓度(μg/mL)。若样品溶液中锰的浓度超过测定范围，用磷酸溶液稀释后测定，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)计算空气中二氧化锰的浓度：

$$C = \frac{25C_0}{V_0} \times 1.58 \dots\dots\dots (2)$$

式中：

C ——空气中二氧化锰的浓度，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 ——测得的样品溶液中锰的浓度(减去样品空白)，单位为微克每毫升 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)；

1.58——由锰换算成二氧化锰的系数；

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。本法的定量下限为 0.3 μg/mL，定量测定范围为 0.3 μg/mL~3.0 μg/mL (按 Mn 计)；以采集 75 L 空气样品计，最低定量浓度为 0.16 mg/m^3 (按 MnO_2 计)；相对标准偏差为 1.3%~6.7%，平均采样效率为 97.5%，平均回收率为 95.3%。

5.7.2 显色完全后，颜色可稳定 2 h。样品中锰浓度过高时，用磷酸溶解时即可出现高锰酸盐的颜色，不影响测定，测定时可减少样品的用量或稀释后测定。

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

5.7.4 样品也可采用微波消解法进行处理。