

## 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 工作场所空气中有毒物质监测的采样规范

### 3 火焰原子吸收光谱法

#### 3.1 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。

#### 3.2 仪器

- 3.2.1 微孔滤膜,孔径 0.8 $\mu$ m。
- 3.2.2 采样夹,滤料直径为 40mm。
- 3.2.3 小型塑料采样夹,滤料直径为 25mm。
- 3.2.4 空气采样器,流量 0~3L/min 和 0~10L/min。
- 3.2.5 烧杯,50ml。
- 3.2.6 电热板或电砂浴。
- 3.2.7 具塞刻度试管,10ml。
- 3.2.8 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。

#### 3.3 试剂

实验用水为去离子水,用酸为优级纯。

- 3.3.1 硝酸, $\rho_{20}=1.42\text{g/ml}$ 。
- 3.3.2 盐酸, $\rho_{20}=1.18\text{g/ml}$ ,高纯。
- 3.3.3 高氯酸, $\rho_{20}=1.67\text{g/ml}$ 。
- 3.3.4 消化液:高氯酸:硝酸=1:9。
- 3.3.5 盐酸溶液,1%(v/v)。
- 3.3.6 标准溶液:称取 0.2748g 硫酸锰(优级纯,将  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  于 280 $^{\circ}\text{C}$  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。

#### 3.4 样品的采集、运输和保存

现场采样按照 GBZ 159 执行。

- 3.4.1 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。

3.4.2 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。

3.4.3 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。

3.4.4 样品空白:将装好微孔滤膜的采样夹带至采样点,除不连接采样器采集空气样品外,其余操作同样品。

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。

### 3.5 分析步骤

3.5.1 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。

3.5.2 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、3.0 μg/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。

3.5.3 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,测得吸光度值后由标准曲线得锰浓度(μg/ml)。

### 3.6 计算

3.6.1 按式(1)将采样体积换算成标准采样体积:

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

式中:

$V_0$ ——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。

3.6.2 按式(2)计算空气中锰的浓度:

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

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(减去样品空白),μg/ml;

10——样品溶液的体积,ml;

$V_0$ ——标准采样体积,L。

3.6.3 时间加权平均接触浓度按 GBZ 159 规定计算。

### 3.7 说明

3.7.1 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%。

3.7.2 本法的平均采样效率为 99.4%。

3.7.3 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。

3.7.4 本法可采用微波消解法。

## 4 磷酸—高碘酸钾分光光度法

### 4.1 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。

### 4.2 仪器

- 4.2.1 微孔滤膜,孔径 0.8 $\mu$ m。
- 4.2.2 采样夹,滤料直径为 40mm。
- 4.2.3 小型塑料采样夹,滤料直径为 25mm。
- 4.2.4 空气采样器,流量 0~3L/min 和 0~10L/min。
- 4.2.5 烧杯,50ml。
- 4.2.6 具塞比色管,25ml。
- 4.2.7 分光光度计。

### 4.3 试剂

实验用水为去离子水,用酸为优级纯。

- 4.3.1 硝酸, $\rho_{20}=1.42\text{g/ml}$ 。
- 4.3.2 高氯酸, $\rho_{20}=1.67\text{g/ml}$ 。
- 4.3.3 磷酸, $\rho_{25}=1.68\text{g/ml}$ 。
- 4.3.4 消化液:高氯酸:硝酸=1:9。
- 4.3.5 磷酸溶液,16%(v/v)。
- 4.3.6 高碘酸钾。
- 4.3.7 标准溶液:称取 0.2748g 硫酸锰(优级纯,将  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  于 280 $^{\circ}\text{C}$  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 $\mu\text{g/ml}$  标准溶液,或用国家认可的标准溶液配制。

### 4.4 样品的采集、运输和保存

现场采样按照 GBZ 159 执行。

- 4.4.1 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。
- 4.4.2 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。
- 4.4.3 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。
- 4.4.4 样品空白:将装好微孔滤膜的采样夹带至采样点,除不连接采样器采集空气样品外,其余操作同样品。

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。

### 4.5 分析步骤

4.5.1 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 $^{\circ}\text{C}$  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。

4.5.2 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、30.0 $\mu\text{g}$  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( $\mu\text{g}$ )绘制标准曲线。

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,测得吸光度值后,由标准曲线得锰含量( $\mu\text{g}$ )。

#### 4.6 计算

4.6.1 按式(1)将采样体积换算成标准采样体积。

4.6.2 按式(3)计算空气中锰的浓度:

$$C = \frac{2.5m}{V_0} \dots\dots\dots (3)$$

式中:

C——空气中锰的浓度,乘以系数 1.58,为二氧化锰的浓度,  $\text{mg}/\text{m}^3$ ;

m——测得样品溶液中锰的含量(减去样品空白),  $\mu\text{g}$ ;

$V_0$ ——标准采样体积, L。

4.6.3 时间加权平均接触浓度按 GBZ 159 规定计算。

#### 4.7 说明

4.7.1 本法的检出限为  $0.3\mu\text{g}/\text{ml}$ ;最低检出浓度为  $0.01\text{mg}/\text{m}^3$ (以采集 75L 空气样品计)。测定范围为  $0.3\sim 3.0\mu\text{g}/\text{ml}$ ,相对标准偏差为  $1.3\%\sim 6.7\%$ 。

4.7.2 本法的平均采样效率为  $97.5\%$ 。平均回收率为  $95.3\%$ 。

4.7.3 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。

4.7.4 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。

4.7.5 本法可采用微波消解法。