

# Mangan i jego związki

## - metoda oznaczania

dr JOLANTA SURGIEWICZ  
Centralny Instytut Ochrony Pracy –  
Państwowy Instytut Badawczy  
00-701 Warszawa  
ul. Czerniakowska 16

Numer CAS: 7439-96-5

**Słowa kluczowe:** mangan, związki manganu, metoda analityczna, narażenie zawodowe.

**Keywords:** manganese, manganese compounds, analytical method, occupational exposure.

### Streszczenie

Metoda polega na pobraniu manganu i jego związków na filtry membranowe w celu oznaczenia manganu i jego związków we frakcji wdychalnej i respirabilnej, mineralizacji filtrów stężonym kwasem azotowym i oznaczeniu manganu w

roztworach przygotowanych do analizy metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej z zastosowaniem płomienia powietrze-acetylen. Oznaczalność metody wynosi 0,005 mg/m<sup>3</sup>.

### Summary

This method is based on stopping selected manganese and its compounds - inhalable fraction and respirable fraction on membrane filters, mineralizing the samples with concentration nitric acid and preparing the solutions for analysis in diluted nitric acid. Manganese and its compounds in the

solutions are determined as manganese with flame atomic absorption spectrometry. The detection limits of manganese is this method are 0.02 mg/m<sup>3</sup> for inhalable fraction and 0.005 mg/m<sup>3</sup> for respirable fraction.

### UWAGI WSTĘPNE

Mangan (Mn) jest srebrzystobiałym metalem z różnym odcieniem o liczbie atomowej 25 i masie atomowej 54,94. Temperatura topnienia

manganu wynosi 1244 °C, a temperatura wrzenia – 2097 °C. Metaliczny mangan jest wykorzystywany w metalurgii do produkcji stopów

żelaznych i nieżelaznych, np.: brązu manganowego, stopów z miedzią, niklem i glinem oraz do otrzymywania stali. Taki związek manganu, jak ditlenek manganu jest stosowany w suchych ogniach galwanicznych oraz w przemyśle chemicznym jako utleniacz oraz dodatek do farb i lakierów. Inne związki są również stosowane jako dodatki nawozów i pasz, konserwantów do drewna oraz w przemyśle: farmaceutycznym, szklarskim i ceramicznym. Metaloorganiczny związek manganu – trikarbonyl metlocyklopentadienylo manganu stosuje się jako środek przeciwstukowy w paliwach silnikowych.

Narażenie zawodowe na mangan i jego związki wiąże się w dużej mierze z: wydobywaniem i przetwarzaniem rud w górnictwie i przy ich rafinacji oraz produkcją stopów i ich odlewaniem, a także z procesami spawania elektrodami zawierającymi ten metal.

Przewlekłe narażenie na mangan powoduje zaburzenia w układach: nerwowym, oddechowym i płciowym. Zaburzenia te objawiają się: emocjonalną niestabilnością, osłabieniem, sen-

nością, dusznością, zaburzeniami chodu i drżeniem kończyn oraz bólem głowy, upośledzeniem mowy i zaburzeniami seksualnymi. Długotrwałe narażenie i zatrucie manganem pod względem klinicznym przypomina chorobę Parkinsona i ma charakter nieodwracalny.

Międzyresortowa Komisja do spraw Najwyższych Dopuszczalnych Stężeń i Natężeń Czynników Szkodliwych dla Zdrowia w Środowisku Pracy przyjęła wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń (NDS) manganu i jego związków wynoszące: dla frakcji wdychalnej – 0,2 mg/m<sup>3</sup> oraz dla frakcji respirabilnej – 0,05 mg/m<sup>3</sup>. W opracowanej metodzie oznaczania manganu uwzględniono obecnie przyjęte wartości NDS.

Ocenę narażenia zawodowego na mangan i jego związki należy przeprowadzać oddzielnie dla frakcji wdychalnej i respirabilnej.

Przedstawiona metoda oznaczania manganu i jego związków z wykorzystaniem absorpcyjnej spektrometrii atomowej stanowi nowelizację metody podanej w normie PN-79/Z-04125.02.

## PROCEDURA ANALITYCZNA

### 1. Zakres stosowania metody

Metodę podaną w niniejszej procedurze stosuje się do oznaczania manganu i jego związków w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem absorpcyjnej spektrometrii atomowej, podczas przeprowadzania kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie manganu we frakcji wdychalnej, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w niniejszej procedurze, wynosi 0,02 mg/m<sup>3</sup>, a najmniejsze stężenie manganu we frakcji respirabilnej – 0,005 mg/m<sup>3</sup> dla objętości powietrza 600 l i końcowej objętości próbki 10 ml.

### 2. Normy powołane

PN-C-84905:1998 „Gazy techniczne – Acetylen

rozpuszczony”

PN-Z-04008-07 „Ochrona czystości powietrza. Pobieranie próbek. Zasady pobierania próbek powietrza w środowisku pracy i interpretacji wyników”.

PN-91/Z-04030/05 „Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości pyłu. Oznaczanie pyłu całkowitego na stanowiskach pracy metodą filtracyjno-wagową”.

PN-91/Z-04030/06 „Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości pyłu. Oznaczanie pyłu respirabilnego na stanowiskach pracy metodą filtracyjno-wagową”.

### 3. Zasada metody

Metoda polega na przepuszczeniu znanej objętości badanego powietrza przez filtr membranowy w celu osadzenia na nim manganu lub/i jego związków – frakcji

wdychalnej i frakcji respirabilnej. Filtry po pobraniu próbki powietrza do oznaczania każdej z frakcji mineralizuje się w stężonym kwasie azotowym i sporządza się roztwory do analizy w rozcieńczonym kwasie azotowym zawierające lantan jako bufor spektralny. Mangan oznacza się w tych roztworach metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej z zastosowaniem płomienia acetylen-powietrze.

#### 4. Wytyczne ogólne

##### 4.1. Czystość odczynników

Podczas analizy, o ile nie zaznaczono inaczej, należy stosować odczynniki o stopniu czystości co najmniej cz.d.a.

Do przygotowywania wszystkich roztworów należy stosować wodę podwójnie destylowaną lub dejonizowaną, zwaną wodą w dalszej części procedury.

##### 4.2. Naczynia laboratoryjne

Podczas analizy należy używać wyłącznie naczyń laboratoryjnych ze szkła borowo-krzemowego lub polietylenu. Naczynia należy myć kolejno roztworem detergentu, ciepłą wodą, roztworem kwasu azotowego(V) o  $c(\text{HNO}_3) = 1 \text{ mol/l}$ , wodą destylowaną, a następnie kilkakrotnie płukać wodą wg punktu 4.1.

##### 4.3. Przechowywanie roztworów

Roztwory wzorcowe należy przechowywać w naczyniach z polietylenu.

##### 4.4. Postępowanie z substancjami chemicznymi

Wszystkie czynności ze stężonymi kwasami należy wykonywać w odzieży ochronnej i pod sprawnie działającym wyciągiem laboratoryjnym.

Pozostałe po analizie roztwory odczynników i wzorców należy gromadzić w przeznaczonych do tego celu pojemnikach i przekazywać do unieszkodliwienia uprawnionym instytucjom.

#### 5. Odczynniki, roztwory i materiały

##### 5.1. Acetylen rozpuszczony

Stosować acetylen klasy czystości A zgodnie z zapisem w normie PN-C-84905:1998.

##### 5.2. Kwas azotowy

Stosować kwas azotowy stężony, 65-procentowy (m/m) o  $d = 1,39 \text{ g/ml}$ .

##### 5.3. Kwas azotowy, roztwór I

Stosować kwas azotowy, roztwór I o stężeniu  $c(\text{HNO}_3) = 10\text{-procentowy (v/v)}$ .

##### 5.4. Kwas azotowy, roztwór II

Stosować kwas azotowy, roztwór o stężeniu  $c(\text{HNO}_3) = 0,1 \text{ mol/l}$ .

##### 5.5. Roztwór chlorku lantanu

Stosować roztwór chlorku lantanu przygotowany w następujący sposób: 26,8 g  $\text{LaCl}_3 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$  rozpuścić w 73,2 ml roztworu kwasu azotowego o stężeniu  $c(\text{HNO}_3) = 0,1 \text{ mol/l}$ . W tak przygotowanym roztworze stężenie lantanu wyrażone ułamkiem masowym wynosi około 10%.

##### 5.6. Roztwór wzorcowy podstawowy manganu

Stosować dostępny w handlu roztwór wzorcowy manganu do absorpcji atomowej o stężeniu 1 mg/ml.

##### 5.7. Roztwór wzorcowy pośredni manganu

Do kolby pomiarowej o pojemności 100 ml odmierzyć 1 ml roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.6., uzupełnić do kreski roztworem kwasu azotowego wg punktu 5.4. i dokładnie wymieszać. Stężenie manganu w tak przygotowanym roztworze wynosi 10  $\mu\text{g/ml}$ .

Trwałość roztworu wynosi czternaście dni.

##### 5.8. Roztwory wzorcowe robocze manganu

Stosować roztwory manganu o stężeniach w mikrogramach na mililitr: 0,30; 0,50; 1,00; 2,00; 4,00 i 6,00. Do sześciu kolb pomiarowych o pojemności 10 ml odmierzyć następujące objętości roztworu wzorcowego pośredniego wg punktu 5.7. w mililitrach: 0,30; 0,50; 1,00; 2,00; 4,00 i 6,00, następnie dodać po 0,5 ml roztworu chlorku lantanu wg punktu 5.5. i po 2 ml roztworu kwasu azotowego wg punktu 5.3. Zawartość każdej kolby uzupełnić do kreski roztworem kwasu azotowego wg punktu 5.4. i wymieszać. W siódmej kolbie o pojemności 10 ml przygotować roztwór próbki zerowej przez odmierzenie 0,5 ml roztworu chlorku lantanu wg punktu 5.5. i 2 ml roztworu kwasu azotowego wg punktu 5.3., a następnie uzupełnienie zawartości roztworem kwasu

azotowego wg punktu 5.4. Roztwory wzorcowe robocze należy przygotowywać w dniu wykonywania analizy.

#### 5.9. Filtry membranowe

Stosować filtry membranowe z estrów celulozy o średnicy porów 0,85  $\mu\text{m}$ .

### 6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

#### 6.1. Pompa ssąca

Stosować pompę ssącą umożliwiającą pobieranie powietrza ze stałym strumieniem objętości określonym wg punktu 7.

#### 6.2. Spektrofotometr

Stosować spektrofotometr do absorpcji atomowej przystosowany do pracy z płomieniem acetylen-powietrze i wyposażony w lampę z katodą wnątkową do oznaczania manganu.

W celu zapewnienia wymaganej czułości i precyzji oznaczania manganu, należy przyjąć następujące warunki pracy aparatu:

- długość fali: 279,5 nm
- płomień acetylen powietrze: utleniający.

Pozostałe parametry pracy spektrofotometru – natężenie prądu lampy, szerokość szczeliny i obszar pomiarowy (wysokość nad palnikiem), należy dobrać w zależności od indywidualnych możliwości aparatu.

### 7. Pobieranie próbek powietrza

Przy pobieraniu próbek powietrza w celu oznaczania manganu i jego związków (frakcja wdychalna i frakcja respirabilna) należy stosować zasady zawarte w normie PN-Z-04008-07.

Mangan (frakcja wdychalna) – w miejscu pobierania próbki przez filtr wg punktu 5.9. umieszczony w oprawce (jak przy pobieraniu próbek pyłu całkowitego zgodnie z normą PN-91/Z-04030/05) przepuścić, za pomocą pompy ssącej wg punktu 6.1., do 720 l powietrza ze strumieniem objętości nie większym niż 2 l/min.

Mangan (frakcja respirabilna) – jednocześnie pobrać próbkę do oznaczania frakcji respirabilnej w miejscu pobierania próbki przez

filtr wg punktu 5.9. umieszczony w górnej części mikrocyklonu (jak przy pobieraniu frakcji respirabilnej pyłu zgodnie z normą PN-91/Z-04030/06) wykonanego z tworzywa sztucznego. Następnie przepuścić, za pomocą pompy ssącej wg punktu 6.1., do 720 l powietrza ze strumieniem objętości odpowiednim do stosowanego mikrocyklonu, umożliwiającym prawidłową separację frakcji respirabilnej.

### 8. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Pomiar absorbancji roztworów wzorcowych roboczych manganu wg punktu 5.8. wykonać trzykrotnie, przyjmując ustalone wg punktu 6.2. warunki pracy spektrofotometru. Do zerowania spektrofotometru używać roztworu kwasu azotowego wg punktu 5.4.

Krzywą wzorcową sporządzić, odkładając na osi rzędnych stężenia manganu w poszczególnych roztworach wzorcowych roboczych i próbki zerowej, a na osi odciętych – odpowiadające im wartości absorbancji. Krzywą wzorcową należy sporządzić bezpośrednio przed wykonaniem oznaczania. Można korzystać z automatycznego wzorcowania i komputerowego zbierania danych analitycznych, zgodnie z instrukcją do aparatu.

### 9. Wykonanie oznaczania

Filtr, na który pobrano próbkę powietrza do oznaczania frakcji wdychalnej manganu i jego związków, umieścić w zlewce o pojemności 50 ml, dodać 2 ml kwasu azotowego wg punktu 5.2. i ogrzewać na płycie grzejnej w temperaturze około 140 °C do rozpuszczenia się filtra i do odparowania kwasu prawie do sucha. Czynność powtórzyć kilkakrotnie do całkowitego rozpuszczenia próbki. Następnie dodać do zlewki 2 ml kwasu azotowego wg punktu 5.3. i pozostawić przez około 30 min. Zawartość zlewki przenieść ilościowo 5 ÷ 6 porcjami kwasu azotowego wg punktu 5.4. do kolby o pojemności 10 ml, uzupełnić do kreski kwasem azotowym wg punktu 5.4. i wymieszać. Do kolby o pojemności 10 ml przenieść 2,5 ml tego roztworu, dodać 1,5 ml kwasu azotowego(V) wg punktu

5.3. oraz 0,5 ml chlorku lantanu wg punktu 5.5., uzupełnić do kreski kwasem azotowym wg punktu 5.4., uzyskując roztwór do badania nr 1.

Jednocześnie z mineralizacją filtra, na który pobrano próbkę powietrza, przeprowadzić w identyczny sposób mineralizację czystego filtra i w identyczny sposób jak roztwór do badania nr 1 przygotować roztwór do ślepej próby nr 1.

Wykonać pomiar absorbancji roztworu do badania i roztworu do ślepej próby, zachowując takie same warunki pomiarowe, jak przy sporządzaniu krzywej wzorcowej. Do zerowania spektrofotometru używać roztworu kwasu azotowego wg punktu 5.4. Stężenie manganu w roztworze do badania i roztworze do ślepej próby odczytać z krzywej wzorcowej.

Filtr, na który pobrano próbkę do oznaczania frakcji respirabilnej manganu i jego związków, należy poddać identycznej procedurze mineralizacji jak filtr do oznaczania frakcji wdychanej. Po uzyskaniu suchej pozostałości dodać do zlewki 2 ml kwasu azotowego wg punktu 5.3. i pozostawić przez około 30 min. Zawartość zlewki przenieść ilościowo 5 ÷ 6 porcjami kwasu azotowego wg punktu 5.4. do kolby o pojemności 10 ml, dodać 0,5 ml chlorku lantanu wg punktu 5.5. i uzupełnić do kreski kwasem azotowym wg punktu 5.4., uzyskując roztwór do badania nr 2.

Jednocześnie z mineralizacją filtra, na który pobrano próbkę powietrza, przeprowadzić w identyczny sposób mineralizację czystego, nieużywanego filtra i tak przygotować roztwór do ślepej próby nr 2, jak roztwór do badania nr 2.

Po wzorcowaniu aparatu na sześć roztworów wzorcowych i roztwór próbki zerowej wg punktu 5.8. wykonać pomiar absorbancji roztworów do badania nr 1 i nr 2 oraz roztworu do ślepej próby (nr 1 i nr 2), zachowując takie same warunki pomiarowe, jak przy sporządzaniu krzywej wzorcowej. Do zerowania spektrofotometru używać roztworu kwasu azotowego wg punktu 5.4.

Stężenie manganu w roztworze do badania nr 1 i nr 2 oraz w roztworach do ślepej próby (nr 1 i nr 2) odczytać z krzywej wzorcowej.

W przypadku przekroczenia zakresu krzywej wzorcowej dla roztworu nr 1 lub nr 2 oznaczanie należy powtórzyć, pobierając do oznaczania mniejszą objętość danego roztworu, a krotność rozcieńczenia uwzględnić w końcowych obliczeniach. Roztwory rozcieńczone należy przygotowywać w identyczny sposób jak roztwory wzorcowe i roztwory próbek.

Należy bezpośrednio przed przeprowadzeniem oznaczania manganu w roztworze do badania i roztworze do ślepej próby dokonać wzorcowania spektrofotometru, używając sześciu roztworów wzorcowych o stężeniach pierwiastka wg punktu 5.8. i próbki zerowej. Do zerowania spektrofotometru używać roztworu kwasu azotowego wg punktu 5.4.

Stężenie manganu w roztworze do badania i roztworze do ślepej próby program obsługujący spektrofotometr oblicza automatycznie.

## 11. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie manganu ( $X$ ) w badanym powietrzu obliczyć niezależnie dla każdej frakcji: wdychalnej i respirabilnej, uzyskując dwa wyniki (w miligramach na metr sześcienny) do porównania z odpowiednią wartością NDS na podstawie wzoru:

$$X = \frac{(c - c_0)}{V} \cdot k,$$

w którym:

$c$  – stężenie manganu w roztworze do badania (nr 1 lub nr 2), w mikrogramach na mililitr,

$c_0$  – stężenie manganu w roztworze do ślepej próby (nr 1 i nr 2), w mikrogramach na mililitr,

$V_1$  – objętość roztworu do badania, w mililitrach ( $V_1 = 10$  ml, roztwór do badania nr 1 lub roztwór do badania nr 2),

$V$  – objętość powietrza przepuszczonego przez filtr, w litrach,

$k$  – współczynnik wynikający z rozcieńczenia próbki dla frakcji wdychanej równy 4.

## INFORMACJE DODATKOWE

Badania przeprowadzono z zastosowaniem spektrofotometru AA firmy Thermo Electron Corporation SOLAAR M przystosowanego do pracy z płomieniem acetylen-powietrze wyposażonego w lampę z katoda wnątkową do oznaczania manganu.

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań uzyskano następujące dane walidacyjne:

– granica oznaczania  
ilościowego 0,04 µg/ml

– współczynnik korelacji 1,0000  
– precyzja metody oznaczania frakcji wdechowej 5,42%  
– niepewność metody oznaczania frakcji wdechowej 11,9%  
– precyzja metody oznaczania frakcji respirabilnej 5,38 %  
– niepewność metody oznaczania frakcji respirabilnej 11,8%.

## PIŚMIENNICTWO

PN-79/Z-04125.02 „Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości manganu i jego związków. Oznaczanie manganu i jego związków na stanowiskach pracy metodą płomieniową absorpcyjnej spektrometrii atomowej”

Starek A. (2012) Mangan i jego nieorganiczne związki – w przeliczeniu na mangan. Dokumentacja dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego. PiMOŚP nr 1(71).