

ICS 97.195; 13.040.99

CCS Y 88; Z 15

WW

中华人民共和国文物保护行业标准

WW/T 0122—2023

馆藏文物保存环境检测 气体扩散采样 测定方法 甲醛的测定

Detection for museum environment—Test methods of gas with
diffusion sampling—Determination of formaldehyde

2023-12-06 发布

2024-07-01 实施

国家文物局 发布

浙江文旅标技委

中华人民共和国文物保护行业标准
馆藏文物保存环境检测 气体扩散采样
测定方法 甲醛的测定

Detection for museum environment—Test methods of gas with
diffusion sampling—Determination of formaldehyde
WW/T 0122—2023

*

国家文物局主编
文物出版社出版发行
北京市东城区东直门内北小街2号楼

<http://www.wenwu.com>

宝蕾元仁浩（天津）印刷有限公司
新华书店经销

*

开本：880 毫米×1230 毫米 1/16

印张：1

2024 年 3 月第 1 版 2024 年 3 月第 1 次印刷

统一书号：115010·2030 定价：00.00 元

目 次

前言	III
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 方法原理	1
5 试剂和材料	2
6 设备、器皿、采样器和仪器	2
7 样品采集和样品提取	3
8 分析步骤	3
9 结果计算	4
10 方法特性	4
附录 A (规范性) 无动力扩散采样器	5
附录 B (资料性) 色谱分析条件与结论	7
参考文献	8

浙江文旅标技委

前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由国家文物局提出。

本文件由全国文物保护标准化技术委员会（SAC/TC 289）归口。

本文件起草单位：上海博物馆、华东理工大学。

本文件主要起草人：吴来明、徐方圆、施超欧、黄河。

浙江文旅标技委

馆藏文物保存环境检测 气体扩散采样 测定方法 甲醛的测定

1 范围

本文件给出了馆藏文物保存环境空气中甲醛的气体扩散采样液相色谱测定方法的原理，规定了试剂和材料、设备及器皿及采样器和仪器、样品采集和样品提取、分析步骤、结果计算和方法特性等要求。

本文件适用于馆藏文物保存环境空气中甲醛的测定，其他室内环境空气中甲醛的测定可参照使用。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 25915.1 洁净室及相关受控环境 第1部分：按粒子浓度划分空气洁净度等级

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

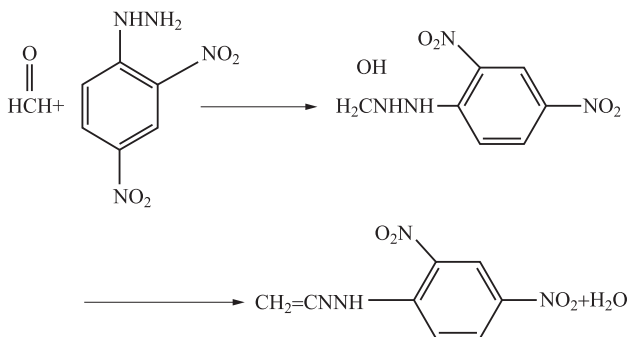
无动力扩散采样 passive diffusion sampling

将采样装置或气样捕集介质暴露于环境中，不采用有动力的抽气装置，依靠环境空气中待测成分的自然扩散作用而直接采集待测物质的采样方式。

[来源：WW/T 0046—2012，2.2，有修改]

4 方法原理

环境中的甲醛气体通过扩散作用，与无动力扩散采样器内吸收膜上的2,4-二硝基苯肼（DN-PH）作用，生成甲醛2,4-二硝基苯腙，反应过程如下；用乙腈浸泡超声提取吸收膜上生成的甲醛2,4-二硝基苯腙，用反相高效液相色谱法分离，紫外检测器或二极管阵列检测器（DAD）检测，根据保留时间定性，外标法峰面积定量，计算出环境空气中甲醛的浓度。



5 试剂和材料

5.1 除衍生剂外，试剂纯度为色谱纯或优级纯。

5.2 超纯水：达到 GB/T 6682 规定的一级水的要求。

5.3 2,4-二硝基苯肼溶液： $c(2,4\text{-DNPH})=3000\text{ mg/L}$ 。称取 75 mg 的 2,4-二硝基苯肼于 25 mL 的容量瓶中，加入 4 mL 磷酸溶解，用乙腈定容。

5.4 甲醛标准工作溶液： $c(\text{HCHO})=20\text{ mg/L}$ 。用移液器移取 2 mL 市售有证甲醛标准溶液（100 mg/L）于 10 mL 的容量瓶中，用超纯水定容。

5.5 甲醛 2,4-二硝基苯肼标准工作溶液： $c=6\text{ mg/L}$ （以甲醛计）。分别准确移取 3 mL 甲醛标准工作溶液和 4 mL 的 2,4-二硝基苯肼溶液于同一 10 mL 的容量瓶中，用乙腈定容。再将此溶液置于 60 °C 水浴衍生反应 40 min，得到的甲醛 2,4-二硝基苯肼标准工作溶液中 1 mL 相当于含 6 μg 甲醛。4 °C 冷藏存放，可保存 60 d。

5.6 25%（质量浓度）甘油异丙醇溶液：称取 25 g 甘油于 100 mL 容量瓶中，用异丙醇定容并混匀。

5.7 浸渍液：称取 75 mg 的 2,4-二硝基苯肼于 25 mL 容量瓶中，加入 4 mL 磷酸溶解，用 25%（质量浓度）甘油异丙醇溶液定容。

5.8 吸收膜：按附录 A 规定的规格和尺寸裁剪。

6 设备、器皿、采样器和仪器

6.1 设备

6.1.1 分析天平：精度不低于 0.1 mg。

6.1.2 超声波清洗机：实验室用，水系超声波清洗机，频率 40 kHz，功率不低于 200 W。

6.1.3 真空干燥箱：内部洁净，无污染。

6.1.4 移液器：5 mL、1000 μL 、100 μL 。

6.1.5 超净工作台：GB/T 25915.1 规定的 ISO4 级，动态，关注粒径为 1 μm （83 个/ m^3 ）。

6.2 器皿

6.2.1 样品瓶：具盖广口瓶，规格为 100 mL~250 mL，使用前用超纯水洗净后，在 40 °C 下真空干燥。

6.2.2 提取瓶：具盖玻璃小瓶，规格为 20 mL~25 mL，使用前用超纯水浸泡超声洗涤，在 40 °C 下真空干燥。

6.3 采样器

6.3.1 无动力扩散采样器：按照附录 A 的要求，由后盖、底膜、吸收膜、接头、防尘膜、挡风网、端盖组成。无动力扩散采样器的各部件分别放入清洗杯中用超纯水浸泡超声洗涤，将清洗后的无动力扩散采样器各部件置于洁净托盘中，置于真空干燥箱中 30 °C 下真空干燥。宜在超净工作台上，用洁净的镊子无动力扩散采样器后盖中依次放入底膜、吸收膜，扣上接头，用移液器在吸收膜上均匀滴入 100 μL 浸渍液，再依次在接头上部压上防尘膜、挡风网和端盖。将安装好的采样器置于样品瓶中，并宜在样品瓶中放入保护性采样吸收器（见 6.3.2），密闭瓶盖。该无动力扩散采样器应在 5 d 内开封使用。

6.3.2 保护性采样吸收器：由后盖、底膜、吸收膜、接头、端盖等部件组成。宜在超净工作台上，用洁净的镊子无动力扩散采样器后盖中依次放入底膜、吸收膜，扣上接头，用移液器在吸收膜上均匀滴入 100 μL 浸渍液，压上端盖。

6.4 仪器

6.4.1 高效液相色谱仪：高压泵、紫外检测器（或 DAD 检测器）、柱温箱及自动进样器或手动进样器。

6.4.2 色谱柱： C_8 或 C_{18} 反相高效液相色谱分离柱。

7 样品采集和样品提取

7.1 样品采集

将无动力扩散采样器放置在监测点位置（平放或悬挂），记录环境温度、湿度、风向等相关参数，采样器不应对着风口，采样器端盖与前方阻挡物至少应有 5 cm 间距，暴露于检测空间，平行采样的采样器间距不小于 10 cm，采样时间为 1 d~5 d。采样后将无动力扩散采样器放入样品瓶中，密闭样品瓶，样品采样后应在 5 d 内测定。

7.2 样品提取

用洁净的镊子将吸收膜和底膜取出，同时放入提取瓶中，加入 5 mL 乙腈，密闭提取瓶，放入超声波清洗器中超声振荡 25 min，用微孔滤膜针筒过滤，得到样品提取液。

7.3 空白试样的制备

每批次不少于 2 个空白试样，将与样品同批次未采样的空白吸收膜和底膜，按照 7.2，制备成空白试样提取液。

8 分析步骤

8.1 色谱分析条件

分析中可根据不同型号液相色谱仪的性能参数，确定具体的色谱工作条件。附录 B 给出了一种工作条件及色谱结果图。

8.2 标准曲线绘制

取 7 只 10 mL 的容量瓶，按表 1 制备甲醛 2,4-二硝基苯腙的标准溶液系列。

表 1 甲醛 2,4-二硝基苯腙系列的标准溶液

瓶号	1	2	3	4	5	6	7
甲醛 2,4-二硝基苯腙标准工作液/mL	0.10	0.25	0.50	1.00	2.50	5.00	10.00
流动相定容体积/mL	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
甲醛浓度/ $(\mu\text{g}/\text{mL})$	0.06	0.15	0.30	0.60	1.50	3.00	6.00

液相色谱开机稳定后，依次将标准溶液按浓度从低到高进样，以甲醛含量 (mg/L) 为横坐标、峰面积为纵坐标，绘制标准曲线，并计算回归方程，相关系数不应低于 0.995。以斜率的倒数作为样品测定时的计算因子 (B_S)，单位为微克每毫升 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)。

8.3 样品测定

样品按 7.2 提取后，按 8.1 色谱分析条件测定，每个样品重复测量 3 次，根据保留时间确认甲醛

2,4-二硝基苯胺的色谱峰，测量其峰面积，计算 3 次峰面积的平均值。

8.4 空白试验

按照与绘制标准曲线相同的色谱条件（见 8.1）和 8.3 规定的步骤，将空白试样提取液（见 7.3）注入液相色谱仪测定空白试样的甲醛浓度。

9 结果计算

环境中甲醛的质量浓度（ ρ ）按公式（1）进行计算：

$$\rho = \frac{1000 \times (A - A_0) \times B_s \times V_1}{k \times t} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

ρ ——环境中甲醛的质量浓度，单位为微克每立方米（ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）；

A ——样品提取液色谱峰面积的平均值；

A_0 ——空白试验的样品提取液色谱峰面积的平均值；

B_s ——由 8.2 得到的计算因子，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g}/\text{mL}$ ）；

V_1 ——样品提取液体积，单位为毫升（ mL ）；

k ——无动力扩散采样器的采样速率，20℃时取 $1.3953 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{h}$ ；

t ——采样时间，单位为小时（ h ）。

10 方法特性

10.1 测定范围

若采样时间为 1 d~5 d，空气中甲醛的可测质量浓度范围经过换算为 $4 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 900 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

10.2 检测限与定量限

10.2.1 本方法对甲醛 2,4-二硝基苯胺溶液的检测限为 $50 \mu\text{g}/\text{L}$ 。

10.2.2 本方法对甲醛 2,4-二硝基苯胺溶液的定量限为 $170 \mu\text{g}/\text{L}$ 。

10.3 精密度

10.3.1 重复性相对标准偏差为 $0\% \sim 10\%$ 。

10.3.2 再现性相对标准偏差为 $0\% \sim 20\%$ 。

10.4 回收率

样品加标回收率为 $80\% \sim 120\%$ 。

附录 A (规范性) 无动力扩散采样器

A.1 无动力扩散采样器结构

无动力扩散采样器结构包括：端盖、挡风网、防尘膜、接头、吸收膜、底膜、后盖等部件，结构示意图见图 A.1。

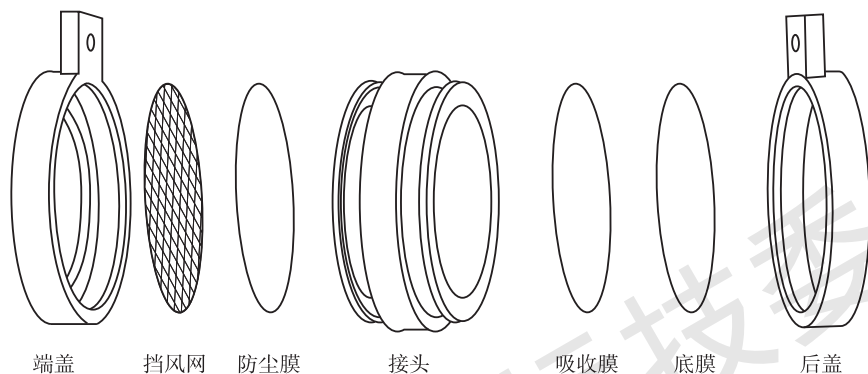
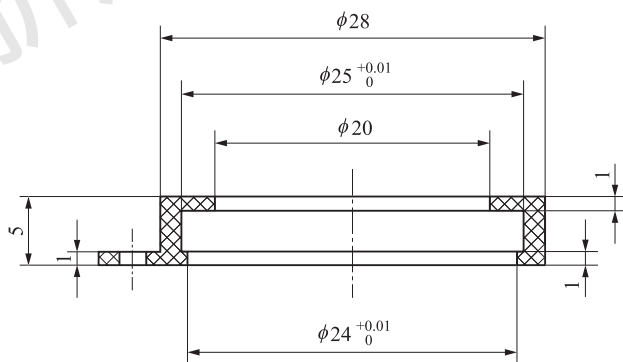


图 A.1 无动力扩散采样器结构示意图

A.2 无动力扩散采样器各部件规格

A.2.1 端盖

聚乙烯材质，结构尺寸见图 A.2。



单位为毫米

图 A.2 无动力扩散采样器端盖

A.2.2 接头

聚乙烯材质，结构尺寸见图 A.3。

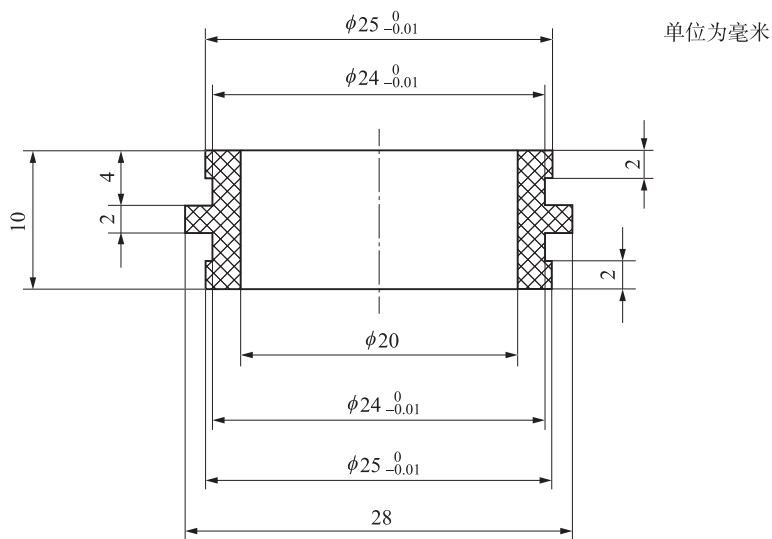


图 A.3 无动力扩散采样器接头

A.2.3 后盖

聚乙烯材质，结构尺寸见图 A.4。

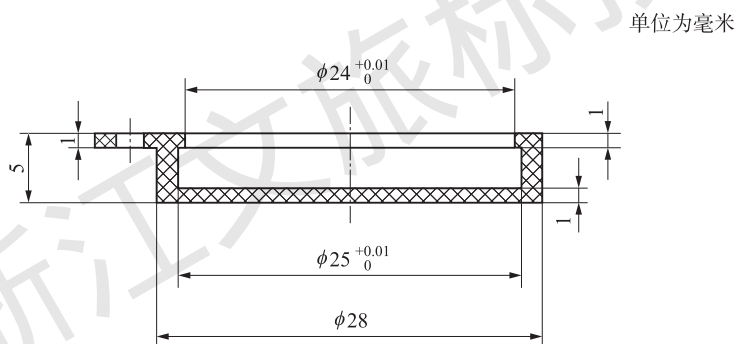


图 A.4 无动力扩散采样器后盖

A.2.4 其他部件

A.2.4.1 挡风网：不锈钢滤网，直径 24 mm，丝直径 0.08 mm，孔隙率 19%。

A.2.4.2 防尘膜：聚四氟乙烯滤膜，直径 24 mm，孔径 $1\ \mu\text{m}$ ，孔隙率 70%。

A.2.4.3 吸收膜：亲油性滤纸或滤膜，直径 24 mm。

A.2.4.4 底膜：聚四氟乙烯滤膜，直径 24 mm，孔径 $1\ \mu\text{m}$ ，孔隙率 70%。

附录 B
(资料性)
色谱分析条件与结论

B.1 工作条件

色谱柱： C_{18} 柱，150 mm \times 4.6 mm，5 μ m。

淋洗液：V(乙腈)：V(超纯水)=60：40。

淋洗液流速：1 mL/min。

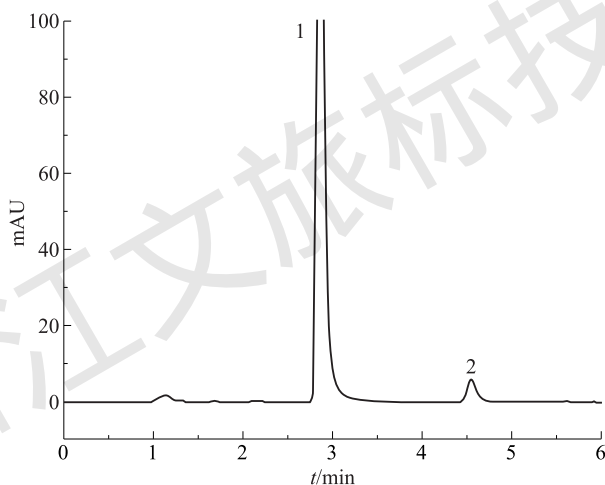
色谱柱柱温：30 $^{\circ}$ C。

进样量：5 μ L。

波长：358 nm。

B.2 色谱分析结论

图 B.1 为采用 B.1 工作条件所得到的甲醛标准色谱分离图。



标引序号说明：

1——2,4-二硝基苯肼；

2——甲醛 2,4-二硝基苯腙。

图 B.1 甲醛标准色谱分离图

参考文献

- [1] WW/T 0046—2012 馆藏文物保存环境检测 气体扩散采样测定方法 甲酸和乙酸的测定
-

浙江文旅标技委