

F-HZ-HJ-DQ-0035

环境空气—甲醛的测定—分子扩散采样 AHMT 分光光度法

1 范围

本方法可用于环境空气或室内空气中甲醛的测定。10mL 洗脱液中含 1 μ g 甲醛应有 0.044 吸光度。

本法检出限为 0.4 μ g/10mL (试剂空白 3 倍标准差), 若暴露 (采样) 24h, 采样速率 83mL/min, 最低检出浓度为 0.003mg/m³; 其测定范围为 0.010 ~ 0.17 mg/m³。

2 原理

空气中的甲醛通过分子扩散作用被个体采样器中三乙醇胺/亚硫酸钠的浸渍滤纸所吸收, 经洗脱后, 用 (AHMT) 分光光度法定量。

3 试剂

3.1 玻璃纤维滤纸: 直径 42mm。

3.2 变色硅胶: 于 120 $^{\circ}$ C 下干燥 2h。

3.3 活性炭: 20 ~ 40 目颗粒状, 于 250 $^{\circ}$ C 烘烤 2h。

3.4 5g/L 4-氨基-3-联氨-5-巯基-1, 2, 4-三氮杂茂 (4-Amino-3hydrazino-5-mercapto-1, 2, 4-triazole, AHMT) 溶液: 称取 0.25g AHMT, 溶于 0.5mol/L 盐酸溶液中, 并稀释至 50mL。

3.5 15g/L 高碘酸钾溶液: 称取 1.5g 高碘酸钾溶于 100mL 0.2 mol/L 氢氧化钾溶液中。

3.6 5mol/L 氢氧化钾溶液: 称取 28g 氢氧化钾溶于 100mL 水中为 5mol/L。再用水稀释成 0.2 mol/L 溶液。

3.7 洗脱液: 称取 2.5g 甘油和 1.3g 偏重亚硫酸钠 (Na₂S₂O₅), 用水溶解后, 稀释至 1000mL。

3.8 浸渍液: 称取 20g 甘油和 1.3g 偏重亚硫酸钠, 用水溶解后稀释至 100mL。

3.9 浸渍滤纸: 在清洁环境中, 用不锈钢镊子将直径 42mm 的定性滤纸一张一张地浸入浸渍液中, 提出液面, 沥去过剩的溶液, 平铺在干燥器中的支架上, 避光干燥 15 ~ 24h (必要时需抽真空)。待浸渍滤纸干后, 立即外包塑料膜, 装入塑料膜铝箔夹层袋中, 热压封口, 放在干燥器中低温保存, 供装配采样之用。浸渍滤纸最好在临用前制备, 在冰箱中保存有效期为 40d。

3.10 标准溶液

3.10.1 贮备溶液: 量取 2.8mL 含量为 36% ~ 38% 甲醛溶液, 放入 1L 容量瓶中, 加水稀释至刻度。此溶液 1mL 约含 1mg 甲醛。其准确浓度用下述碘量法标定。此液可稳定三个月。

标定方法: 准确量取 20.00mL 待标定的甲醛储备溶液, 于 250mL 碘量瓶中, 加入 20.00mL 碘标准溶液, 15mL 1mol/L 氢氧化钠溶液, 放置 15min。加入 20mL 0.5mol/L 硫酸溶液, 再放置 15min, 用 0.1000mol/L 硫代硫酸钠标准溶液滴定, 直至溶液呈现淡黄色时, 加入 1mL 5% 淀粉溶液, 继续滴定至恰使蓝色褪尽为止。记录所用硫代硫酸钠标准溶液体积 (V₂, mL)。同时, 用水作试剂空白滴定, 记录空白滴定所用硫代硫酸钠标准溶液体积 (V₁, mL)。样品滴定和空白滴定各重复两次, 两次滴定所用硫代硫酸钠体积误差不超过 0.05mL。甲醛溶液的浓度用下式计算:

$$\text{甲醛溶液浓度 (mg/mL)} = \frac{(V_1 - V_2) \times M \times 15}{20}$$

式中: M —— 硫代硫酸钠溶液的浓度, mol/L;

15 —— 甲醛的摩尔质量的 1/2;

20 —— 标定时所取甲醛标准贮备溶液体积的毫升数。

3.10.2 工作溶液: 临用时, 将甲醛标准贮备溶液用洗脱液稀释成 1.00mL 含 5 μ g 甲醛的标准

溶液。

4 仪器

4.1 个体采样器结构和安装方法见图 1：对甲醛的速率，当风速（20cm/s ~ 180cm/s）时，平均采样速率单面为 83mL/min；当风速小于 20cm/s 时，单面的采样速率为 60mL/min。采样器使用前需清洗干净，晾干后备用。

采样前，在清洁环境中，将浸渍滤纸快速装入采样器中，安装好的采样器立即外包塑料膜，再装入塑料膜铝箔夹层袋中，热压封口放在干燥中保存，有效期 40 天。

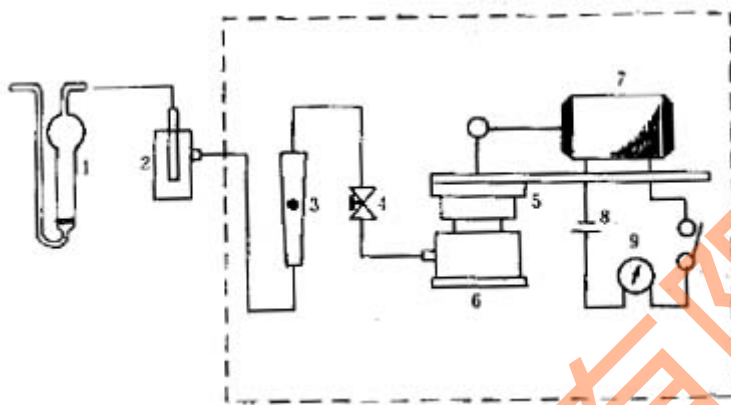


图 1 有动力空气采样装置

1—吸收管；2—滤水阱；3—流量计；4—流量调节阀；
5—抽气泵；6—稳流器；7—电动机；8—电源；9—定时器

4.2 真空干燥器：内装硅胶干燥剂和活性炭。

4.3 不锈钢镊子和剪刀。

4.4 具塞比色管：10mL、25mL，体积刻度应校正。

4.5 分光光度计，用 10mm 比色皿，在波长 550nm 下，测定吸光度。

5 采样

在现场采样时，从密封袋中取出采样器，挂在欲测地点，或佩带在受试者的上衣口袋处。记下开始采样时间，暴露一定时间后，收回采样器，装入原袋中，封口，记下采样结束时间以及采样过程中的温度，湿度和风速，送回实验室分析。若当天不能分析，样品可放在干燥器中，低温保存，有效期为一周。

6 操作步骤

6.1 标准曲线的绘制

取 7 支 25mL 具塞比色管，按下表制备标准色列管。

	1	2	3	4	5	6	7
标准溶液 v/mL	0	0.2	1.00	1.50	2.00	3.00	4.00
甲醛含量 m/ μ g	0	1	5	7.5	10	15	20

用镊子将浸渍滤纸分别放入各管上口边缘上，用滴管吸取少量洗脱液冲洗滤纸 5 ~ 6 次，每次 1 ~ 2mL，收集在各管中合并至总体积为 10mL，弃去滤纸。各管中依次加入 7.5mL 5mol/L 氢氧化钾溶液和 5.0mL 5g/L AHMT 溶液，盖上管塞，轻轻混匀，放置 20 min。再加 2.5mL 15g/L 高碘酸钾（ KIO_4 ）溶液，盖上塞盖，混匀，5min 后，用 10mm 比色皿，以水作参比，在波长 550nm 测定各管吸光度。以甲醛含量（ μ g）为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制标准曲线，并计算回归线的斜率。以斜率的倒数作为样品测定的计算因子 B_s （ μ g）。

6.2 样品测定

采样后，在清洁的环境中，从密封袋中取出采样器，打开采样器的后盖，用干净的不锈钢镊子取出浸渍滤纸，然后按标准曲线操作步骤测定样品溶液的吸光度。

在每批样品测定的同时，用未采样的空白浸渍滤纸，按相同的操作步骤作试剂空白测定。

7 结果计算

7.1 样品滤纸上甲醛含量

$$W = (A - A_0) \cdot B_s \cdot D$$

式中： W ——样品滤纸上甲醛含量， μg ；

A ——样品溶液的吸光度；

A_0 ——空白溶液的吸光度；

D ——稀释倍数；

B_s ——用标准溶液绘制标准曲线得到的计算因子， μg 。

7.2 空气中甲醛时间加权平均浓度，

$$c = \frac{W}{K \times \tau} \times 1000$$

式中： c ——空气中甲醛时间加权平均浓度， mg/m^3 ；

——暴露（采样）时间；

K ——由校正实验确定的采样器在标准状况下（0℃，101.3kPa）的平均采样速率，根据现场风速选定；其他符号同上式。

8 说明

8.1 本法标准曲线回归方程 $y = 0.044x + 0.06$ ($n = 7$)，空白管相对标准差为 10%，相关系数不小于 0.999，斜率的相对标准差 3.4%，试剂空白（20 次测定）吸光度 ($\bar{x} \pm S$) 为 0.06 ± 0.006 。

8.2 采样速率测定。在暴露腔中配制已知浓度（0.025 ~ 0.84 mg/m^3 ）的甲醛标准气体，将采样器放在其中，进行暴露，暴露采样一定时间，确定采样速率。当温度在 12 ~ 20℃，相对湿度 15% ~ 90%，风速在 10 ~ 184 cm/s 的情况下，速率平均为 83 mL/min ，相对标准差为 8.7%，在概率 95% 时的置信范围为 69 ~ 97 mL/min 。

当风速超过 200 cm/s 时，会引起扩散腔内气流紊动，破坏了静态扩散层，造成了“超量采样”；风速小于 10 cm/s ，可能造成“欠量采样”使采样速率降为 60 mL/min 。所以本采样器适宜的风速范围为 10 ~ 200 cm/s 。

8.3 浸渍滤纸上的甲醛，用洗脱液滴洗 5 ~ 6 次，每次 1 ~ 2 mL ，合并总体积为 10 mL ，测定洗脱效率在 83% ~ 107%，平均为 98.6%。

8.4 本法与有动力方法（AHMT 比色法（2）），在现场对比测定，总不确定度为 23%。表明本方法可适用于室内空气中甲醛和个体接触量监测。

8.5 采用三乙醇胺（20%）/偏重亚硫酸钠（2.5 g/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ）浸渍的滤纸（直径 42 mm ）作为吸收层，空气中甲醛扩散到吸收层上，形成稳定的化合物。这种采样器的单面平均采样速率为 105 mL/min ，标准偏差为 9 mL/min ，与有动力吸收管采样的方法相比较，总不确定度小于 $\pm 25\%$ 。但是这样采样器中浸渍滤纸的有效寿命只有 15d。

9 参考文献

9.1 崔九思，王钦源，王汉平主编，大气污染监测方法（第二版），pp. 551~555，化学工业出版社，北京，1997

9.2 邢波等，扩散法被动式甲醛个体监测器（型）的配制，卫生研究，p38，23（增刊 1）：1994