

## 前 言

为贯彻执行《公共场所卫生管理条例》和 GB 9663~9673—1996、GB 16153—1996《公共场所卫生标准》，加强对公共场所卫生监督管理，特制定本标准。本标准中的方法是与 GB 9663~9673—1996、GB 16153—1996 相配套的监测检验方法。

本标准第一法为仲裁法。

本标准首次发布。

本标准的附录 A 是标准的附录。

本标准的附录 B 是提示的附录。

本标准由中华人民共和国卫生部提出。

本标准起草单位：武汉市卫生防疫站、辽宁省卫生防疫站。

本标准主要起草人：张启生、王汉平(酚试剂法)、姜树秋、高伟、高贵春(气相色谱法)。

# 中华人民共和国国家标准

## 公共场所空气中甲醛测定方法

GB/T 18204.26—2000

### Methods for determination of formaldehyde in air of public places

#### 1 范围

本标准规定了公共场所空气中甲醛浓度的测定方法。

本标准适用于公共场所空气中甲醛浓度的测定。

#### 第一法 酚试剂分光光度法

#### 2 原理

空气中的甲醛与酚试剂反应生成嗪,嗪在酸性溶液中被高铁离子氧化形成蓝绿色化合物。根据颜色深浅,比色定量。

#### 3 试剂

本法中所用水均为重蒸馏水或去离子交换水;所用的试剂纯度一般为分析纯。

3.1 吸收液原液:称量 0.10 g 酚试剂 $[C_6H_4SN(CH_3)C:NNH_2 \cdot HCl]$ ,简称 MBTH,加水溶解,倾于 100 mL 具塞量筒中,加水至刻度。放冰箱中保存,可稳定三天。

3.2 吸收液:量取吸收原液 5 mL,加 95 mL 水,即为吸收液。采样时,临用现配。

3.3 1%硫酸铁铵溶液:称量 1.0 g 硫酸铁铵 $[NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O]$ 用 0.1 mol/L 盐酸溶解,并稀释至 100 mL。

3.4 碘溶液 $[c(\frac{1}{2}I_2)=0.1000 \text{ mol/L}]$ :称量 40 g 碘化钾,溶于 25 mL 水中,加入 12.7 g 碘。待碘完全溶解后,用水定容至 1 000 mL。移入棕色瓶中,暗处贮存。

3.5 1 mol/L 氢氧化钠溶液:称量 40 g 氢氧化钠,溶于水中,并稀释至 1 000 mL。

3.6 0.5 mol/L 硫酸溶液:取 28 mL 浓硫酸缓慢加入水中,冷却后,稀释至 1 000 mL。

3.7 硫代硫酸钠标准溶液 $[c(Na_2S_2O_3)=0.1000 \text{ mol/L}]$ :可用从试剂商店购买的当量试剂,也可按附录 A 制备。

3.8 0.5%淀粉溶液:将 0.5 g 可溶性淀粉,用少量水调成糊状后,再加入 100 mL 沸水,并煮沸 2~3 min 至溶液透明。冷却后,加入 0.1 g 水杨酸或 0.4 g 氯化锌保存。

3.9 甲醛标准贮备溶液:取 2.8 mL 含量为 36%~38% 甲醛溶液,放入 1 L 容量瓶中,加水稀释至刻度。此溶液 1 mL 约相当于 1 mg 甲醛。其准确浓度用下述碘量法标定。

甲醛标准贮备溶液的标定:精确量取 20.00 mL 待标定的甲醛标准贮备溶液,置于 250 mL 碘量瓶中。加入 20.00 mL 0.1 N 碘溶液 $[c(\frac{1}{2}I_2)=0.1000 \text{ mol/L}]$ 和 15 mL 1 mol/L 氢氧化钠溶液,放置 15 min。加入 20 mL 0.5 mol/L 硫酸溶液,再放置 15 min,用 $[c(Na_2S_2O_3)=0.1000 \text{ mol/L}]$ 硫代硫酸钠

溶液滴定,至溶液呈现淡黄色时,加入 1 mL 0.5% 淀粉溶液继续滴定至恰使蓝色褪去为止,记录所用硫代硫酸钠溶液体积( $V_2$ ),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的体积( $V_1$ ),mL。甲醛溶液的浓度用公式(1)计算:

$$\text{甲醛溶液浓度(mg/mL)} = \frac{(V_1 - V_2) \times c_1 \times 15}{20} \dots\dots\dots(1)$$

式中:  $V_1$ ——试剂空白消耗 [ $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.1000 \text{ mol/L}$ ] 硫代硫酸钠溶液的体积, mL;

$V_2$ ——甲醛标准贮备溶液消耗 [ $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.1000 \text{ mol/L}$ ] 硫代硫酸钠溶液的体积, mL;

$c_1$ ——硫代硫酸钠溶液的准确物质的量浓度;

15——甲醛的当量;

20——所取甲醛标准贮备溶液的体积, mL。

二次平行滴定,误差应小于 0.05 mL,否则重新标定。

3.10 甲醛标准溶液:临用时,将甲醛标准贮备溶液用水稀释成 1.00 mL 含 10  $\mu\text{g}$  甲醛、立即再取此溶液 10.00 mL,加入 100 mL 容量瓶中,加入 5 mL 吸收原液,用水定容至 100 mL,此液 1.00 mL 含 1.00  $\mu\text{g}$  甲醛,放置 30 min 后,用于配制标准色列管。此标准溶液可稳定 24 h。

#### 4 仪器和设备

4.1 大型气泡吸收管:出气口内径为 1 mm,出气口至管底距离等于或小于 5 mm。

4.2 恒流采样器:流量范围 0~1 L/min。流量稳定可调,恒流误差小于 2%,采样前和采样后应用皂沫流量计校准采样系列流量,误差小于 5%。

4.3 具塞比色管:10 mL。

4.4 分光光度计:在 630 nm 测定吸光度。

#### 5 采样

用一个内装 5 mL 吸收液的大型气泡吸收管,以 0.5 L/min 流量,采气 10 L。并记录采样点的温度和大气压力。采样后样品在室温下应在 24 h 内分析。

#### 6 分析步骤

##### 6.1 标准曲线的绘制

取 10 mL 具塞比色管,用甲醛标准溶液按表 1 制备标准系列。

表 1 甲醛标准系列

管号	0	1	2	3	4	5	6	7	8
标准溶液, mL	0	0.10	0.2	0.4	0.60	0.80	1.00	1.50	2.00
吸收液, mL	5.0	4.9	4.8	4.6	4.4	4.2	4.0	3.5	3.0
甲醛含量, $\mu\text{g}$	0	0.1	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.5	2.0

各管中,加入 0.4 mL 1% 硫酸铁铵溶液,摇匀。放置 15 min。用 1 cm 比色皿,在波长 630  $\mu\text{m}$  下,以水作参比,测定各管溶液的吸光度。以甲醛含量为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制曲线,并计算回归线斜率,以斜率倒数作为样品测定的计算因子  $B_s(\mu\text{g}/\text{吸光度})$ 。

##### 6.2 样品测定

采样后,将样品溶液全部转入比色管中,用少量吸收液洗吸收管,合并使总体积为 5 mL。按绘制标准曲线的操作步骤(见 6.1)测定吸光度( $A$ );在每批样品测定的同时,用 5 mL 未采样的吸收液作试剂空白,测定试剂空白的吸光度( $A_0$ )。

## 7 结果计算

7.1 将采样体积按式(2)换算成标准状态下采样体积。

$$V_0 = V_t \frac{T_0}{273 + t} \cdot \frac{P}{P_0} \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中： $V_0$ ——标准状态下的采样体积，L；

$V_t$ ——采样体积，为采样流量与采样时间乘积；

$t$ ——采样点的气温，℃；

$T_0$ ——标准状态下的绝对温度 273 K；

$P$ ——采样点的大气压，kPa；

$P_0$ ——标准状态下的大气压，101 kPa。

7.2 空气中甲醛浓度按式(3)计算。

$$c = \frac{(A - A_0) \times B_g}{V_0} \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中： $c$ ——空气中甲醛浓度，mg/m<sup>3</sup>；

$A$ ——样品溶液的吸光度；

$A_0$ ——空白溶液的吸光度；

$B_g$ ——由 6.1 项得到的计算因子，μg/吸光度；

$V_0$ ——换算成标准状态下的采样体积，L。

## 8 测量范围、干扰和排除

### 8.1 测量范围

用 5 mL 样品溶液，本法测定范围为 0.1~1.5 μg；采样体积为 10 L 时，可测浓度范围 0.01~0.15 mg/m<sup>3</sup>。

### 8.2 灵敏度

本法灵敏度为 2.8 μg/吸光度。

### 8.3 检出下限

本法检出 0.056 μg 甲醛。

### 8.4 干扰及排除

20 μg 酚、2 μg 醛以及二氯化氮对本法无干扰。二氧化硫共存时，使测定结果偏低。因此对二氧化硫干扰不可忽视，可将气样先通过硫酸锰滤纸过滤器(见附录 B)，予以排除。

8.5 再现性：当甲醛含量为 0.1, 0.6, 1.5 μg/5 mL 时，重复测定的变异系数为 5%、5%、3%。

8.6 回收率：当甲醛含量 0.4~1.0 μg/5 mL 时，样品加标准的回收率为 93%~101%。

## 第二法 气相色谱法

## 9 原理

空气中甲醛在酸性条件下吸附在涂有 2,4-二硝基苯肼(2,4-DNPH)6 201 担体上，生成稳定的甲醛腙。用二硫化碳洗脱后，经 OV-17 色谱柱分离，用氢焰离子化检测器测定，以保留时间定性，峰高定量。

检出下限为 0.2 μg/mL(进样品洗脱液 5 μL)。

## 10 试剂和材料

本法所用试剂纯度为分析纯；水为二次蒸馏水。

- 10.1 二硫化碳:需重新蒸馏进行纯化。
- 10.2 2,4-DNPH 溶液:称取 0.5 mg 2,4-DNPH 于 250 mL 容量瓶中,用二氯甲烷稀释到刻度。
- 10.3 2 mol/L 盐酸溶液。
- 10.4 吸附剂:10 g 6 201 担体(60~80 目),用 40 mL 2,4-DNPH 二氯甲烷饱和溶液分二次涂敷,减压,干燥,备用。
- 10.5 甲醛标准溶液:配制和标定方法见第一法酚试剂分光光度法。

## 11 仪器及设备

- 11.1 采样管:内径 5 mm,长 100 mm 玻璃管,内装 150 mg 吸附剂,两端用玻璃棉堵塞,用胶帽密封,备用。
- 11.2 空气采样器:流量范围为 0.2~10 L/min,流量稳定。采样前和采样后用皂膜计校准采样系统的流量,误差小于 5%。
- 11.3 具塞比色管:5 mL。
- 11.4 微量注射器:10  $\mu$ L,体积刻度应校正。
- 11.5 气相色谱仪:带氢火焰离子化检测器。
- 11.6 色谱柱:长 2 m,内径 3 mm 的玻璃柱,内装固定相(0V-1):和色谱担体 Shimadex(80~100 目)。

## 12 采样

取一支采样管,用前取下胶帽,拿掉一端的玻璃棉,加一滴(约 50  $\mu$ L)2 mol/L 盐酸溶液后,再用玻璃棉堵好。将加入盐酸溶液的一端垂直朝下,另一端与采样进气口相连,以 0.5 L/min 的速度,抽气 50 L。采样后,用胶帽套好,并记录采样点的温度和大气压。

## 13 分析步骤

### 13.1 气相色谱测试条件

分析时,应根据气相色谱仪的型号和性能,制定能分析甲醛的最佳测试条件。下面所列举的测试条件是一个实例。

色谱柱:柱长 2 m,内径 3 mm 的玻璃管,内装 0V-1+Shimalitew 担体。

柱温:230 $^{\circ}$ C。

检测室温度:260 $^{\circ}$ C。

汽化室温度:260 $^{\circ}$ C。

载气( $N_2$ )流量:70 mL/min;

氢气流量:40 mL/min。

空气流量:450 mL/min。

### 13.2 绘制标准曲线和测定校正因子

在作样品测定的同时,绘制标准曲线或测定校正因子。

13.2.1 标准曲线的绘制:取 5 支采样管,各管取下一端玻璃棉,直接向吸附剂表面滴加一滴(约 50  $\mu$ L) 2 mol/L 盐酸溶液。然后,用微量注射器分别准确加入甲醛标准溶液(1.00 mL 含 1 mg 甲醛),制成在采样管中的吸附剂上甲醛含量在 0~20  $\mu$ g 范围内有五个浓度点标准管,再填上玻璃棉,反应 10 min。再将各标准管内吸附剂分别移入五个 5 mL 具塞比色管中,各加入 1.0 mL 二硫化碳,稍加振摇,浸泡 30 min,即为甲醛洗脱溶液标准系列管。然后,取 5.0  $\mu$ L 各个浓度点的标准洗脱液,进色谱柱,得色谱峰和保留时间。每个浓度点重复做三次,测量峰高的平均值。以甲醛的浓度( $\mu$ g/mL)为横坐标,平均峰高(mm)为纵坐标,绘制标准曲线,并计算回归线的斜率。以斜率的数作为样品测定的计算因子  $B_s$  [ $\mu$ g/(mL $\cdot$ mm)]。

13.2.2 测定校正因子:在测定范围内,可用单点校正法求校正因子。在样品测定同时,分别取试剂空白溶液与样品浓度相接近的标准管洗脱溶液,按气相色谱最佳测试条件进行测定,重复做三次,得峰高的平均值和保留时间。按式(4)计算校正因子:

$$f = \frac{c_0}{h - h_0} \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中:  $f$ ——校正因子,  $\mu\text{g}/(\text{mL} \cdot \text{mm})$ ;

$c_0$ ——标准溶液浓度,  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ;

$h$ ——标准溶液平均峰高,  $\text{mm}$ ;

$h_0$ ——试剂空白溶液平均峰高,  $\text{mm}$ 。

### 13.3 样品测定

采样后,将采样管内吸附剂全部移入 5 mL 具塞比色管中,加入 1.0 mL 二硫化碳,稍加振摇,浸泡 30 min。取 5.0  $\mu\text{L}$  洗脱液,按绘制标准曲线或测定校正因子的操作步骤进样测定。每个样品重复做三次,用保留时间确认甲醛的色谱峰,测量其峰高,得峰高的平均值( $\text{mm}$ )。

在每批样品测定的同时,取未采样的采样管,按相同操作步骤作试剂空白的测定。

## 14 计算

14.1 用标准曲线法按式(5)计算空气中甲醛的浓度。

$$c = \frac{(h - h_0) \cdot B_s}{V_0 \cdot E_s} \cdot V_1 \quad \dots\dots\dots(5)$$

式中:  $c$ ——空气中甲醛浓度,  $\text{mg}/\text{m}^3$ ;

$h$ ——样品溶液峰高的平均值,  $\text{mm}$ ;

$h_0$ ——试剂空白溶液峰高的平均值,  $\text{mm}$ ;

$B_s$ ——用标准溶液制备标准曲线得到的计算因子,  $\mu\text{g}/(\text{mL} \cdot \text{mm})$ ;

$V_1$ ——样品洗脱溶液总体积,  $\text{mL}$ ;

$E_s$ ——由实验确定的平均洗脱效率;

$V_0$ ——换算成标准状况下的采样体积,  $\text{L}$ 。

14.2 用单点校正法按式(6)计算空气中甲醛的浓度:

$$c = \frac{(h - h_0) \cdot f}{V_0 \cdot E_s} \cdot V_1 \quad \dots\dots\dots(6)$$

式中:  $c$ ——空气中甲醛的浓度;

$h$ ——样品溶液峰高的平均值,  $\text{mm}$ ;

$h_0$ ——试剂空白溶液峰高的平均值,  $\text{mm}$ ;

$f$ ——用单点校正法得到的校正因子,  $\mu\text{g}/(\text{mL} \cdot \text{mm})$ ;

$V_0$ ——换算成标准状况下的采样体积,  $\text{L}$ ;

$E_s$ ——由实验确定的平均洗脱效率;

$V_1$ ——样品洗脱溶液总体积,  $\text{L}$ 。

## 附录 A

(标准的附录)

## 硫代硫酸钠标准溶液的制备及标定方法

## A1 试剂

A1.1 0.100 0 N 碘酸钾标准溶液 [ $c(\frac{1}{6}\text{KIO}_3)=0.100 0 \text{ mol/L}$ ]:准确称量 3.566 7 g 经 105℃ 烘干 2 h 的碘酸钾(优级纯),溶解于水,移入 1 L 容量瓶中,再用水定容至 1 000 mL。

A1.2 0.1 mol/L 盐酸溶液:量取 82 mL 浓盐酸加水稀释至 1 000 mL。

A1.3 0.100 0 N 硫代硫酸钠标准溶液 [ $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.100 0 \text{ mol/L}$ ]:称量 25 g 硫代硫酸钠( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ),溶于 1 000 mL 新煮沸并已放冷的水中。加入 0.2 g 无水碳酸钠,贮存于棕色瓶内,放置一周后,再标定其准确浓度。

## A2 硫代硫酸钠溶液的标定方法

精确量取 25.00 mL 碘酸钾标准溶液 [ $c(\frac{1}{6}\text{KIO}_3)=0.100 0 \text{ mol/L}$ ],于 250 mL 碘量瓶中,加入 75 mL 新煮沸后冷却的水,加 3 g 碘化钾及 10 mL 1 mol/L 盐酸溶液,摇匀后放入暗处静置 3 min。用硫代硫酸钠标准溶液滴定析出的碘,至淡黄色,加入 1 mL 0.5% 淀粉溶液呈兰色。再继续滴定至兰色刚刚褪去,即为终点,记录所用硫代硫酸钠溶液体积,其准确浓度用式(A1)算:

$$c = \frac{0.100 0 \times 25.00}{V} \dots\dots\dots (A1)$$

式中:  $c$ ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度;

$V$ ——所用硫代硫酸钠溶液体积。

平行滴定两次,所用硫代硫酸钠溶液相差不能超过 0.05 mL,否则应重新做平行测定。

## 附录 B

(提示的附录)

## 硫酸锰滤纸的制备

取 10 mL 浓度为 100 mg/mL 的硫酸锰水溶液,滴加到 250 cm<sup>2</sup> 玻璃纤维滤纸上,风干后切成碎片,装入 1.5×150 mm 的 U 型玻璃管中。采样时,将此管接在甲醛吸收管之前。此法制成的硫酸锰滤纸,有吸收二氧化硫的效能,受大气湿度影响很大,当相对湿度大于 88%、采气速度 1 L/min、二氧化硫浓度为 1 mg/m<sup>3</sup> 时,能消除 95% 以上的二氧化硫,此滤纸可维持 50 h 有效。当相对湿度为 15%~35% 时,吸收二氧化硫的效能逐渐降低。所以相对湿度很低时,应换用新制的硫酸锰滤纸。