

中华人民共和国文物保护行业标准

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

Detection for museum environment—Test methods of gas with diffusion sampling
—Determination of formic acid and acetic acid

2012-07-31发布

2012-08-01实施

中华人民共和国国家文物局 发 布

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 甲酸和乙酸的测定
Detection for museum environment—Test methods of gas with diffusion sampling
—Determination of formic acid and acetic acid
WW/T 0046 — 2012

*

中华人民共和国国家文物局主编
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>

E-mail: web@wenwu.com

北京达利天成印刷公司印刷
新华书店经销

*

开本: 880毫米×1230毫米 1/16

印张: 1

2012年12月第1版 2012年12月第1次印刷

统一书号: 115010·1812 定价: 10.00元

目 次

前言 III
引言 V
1 范围 1
2 术语和定义 1
3 原理 1
4 试剂和材料 1
5 仪器和设备 2
6 采样和样品提取 3
7 分析步骤 3
8 结果计算 4
9 方法特性 5
附录A（规范性附录）无动力扩散采样器 6
参考文献8

前 言

本标准是《馆藏文物保存环境检测 气体扩散采样测定方法》系列标准之一。

本标准依据GB/T 1.1—2009和GB/T 20001.4—2001给出的规则起草。

本标准由中华人民共和国国家文物局提出。

本标准由全国文物保护标准化技术委员会（SAC/TC289）归口。

本标准起草单位：上海博物馆、华东理工大学。

本标准主要起草人：徐方圆、吴来明、解玉林、施超欧。

引 言

本文件的发布机构提请注意，声明符合本文件时，可能涉及到附录A与《无动力扩散采样器》相关的专利的使用。

本文件的发布机构对于该专利的真实性、有效性和范围无任何立场。

该专利持有人已向本文件的发布机构保证，他愿意同任何申请人在合理且无歧视的条款和条件下，就专利授权许可进行谈判。该专利持有人的声明已在本文件的发布机构备案。相关信息可以通过以下联系方式获得：

专利持有人姓名：上海博物馆

地址：上海市人民大道201号

请注意除上述专利外，本文件的某些内容仍可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

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

1 范围

本标准规定了馆藏文物保存环境中甲酸、乙酸的扩散采样离子色谱同时测定方法。

本标准适用于馆藏文物保存环境中甲酸、乙酸的测定，也适用于其他室内环境中甲酸、乙酸的测定。

本方法的测定范围为5.0 mL样品溶液中含0.10 μg～50.0 μg的甲酸根或乙酸根。若采样时间为1 d～5 d，可测浓度范围经过换算为：甲酸0.80 μg/m³～1900 μg/m³；乙酸0.90 μg/m³～2200 μg/m³。

本方法对甲酸根的最低检测限为2.5 μg/L，定量限为8.3 μg/L；对乙酸根的最低检出限为3.5 μg/L，定量限为11.7 μg/L。

2 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

2.1

馆藏文物保存环境 museum environment

收藏与展示各类可移动文物的相对封闭空间的总体。包括文物库房、展厅、展柜、储藏柜（箱、盒）等空间中影响文物保存的物理、化学、生物等条件。

注：改写WW/T 0016—2008，定义 3.2。

2.2

无动力扩散采样 passive diffusion sampling

指将采样装置或气样捕集介质暴露于环境空气中，不需要抽气动力，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。

[WW/T 0016—2008，定义 3.6]

3 原理

环境中的甲酸、乙酸，通过扩散作用进入无动力扩散采样器内，与吸收膜上碱性浸渍液作用，中和生成盐；用超纯水浸泡超声提取吸收膜上吸附的甲酸根和乙酸根离子，用离子交换色谱柱分离，抑制电导检测器检测，根据保留时间定性，外标法峰面积定量。

4 试剂和材料

除非另有规定，仅使用色谱纯或优级纯试剂。

4.1 超纯水，GB/T 6682，一级，电阻率不得低于17.8 MΩ·cm。

4.2 氢氧化钠溶液，c（NaOH）=100 mmol/L

称取8.0 g 50% NaOH溶液，溶于100 mL超纯水中，混匀后转移至1 L的容量瓶，用超纯水定容。

4.3 碱性浸渍液，20%（w/v）三乙醇胺+10%（w/v）丙三醇溶液。

称取2.00 g三乙醇胺和1.00 g丙三醇并用超纯水定容至10 mL。

4.4 乙酸根标准储备液，c（CH₃COO⁻）=500 μg/mL。

精确称取经硫酸干燥器干燥的无水乙酸钠0.1737 g 溶于超纯水中，于250 mL容量瓶中定容，4 ℃冷藏存放，此标准储备液1.00 mL含500 μg CH₃COO⁻，可稳定90 d。

4.5 甲酸根标准储备液， $c(\text{HCOO}^-)=500\text{ }\mu\text{g/mL}$ 。

精确称取经硫酸干燥器干燥的无水甲酸钠0.1889 g，溶于超纯水中，于250 mL容量瓶中定容， $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冷藏存放，此标准储备液1.00 mL含500 μg HCOO^- ，可稳定90 d。

4.6 乙酸根标准工作溶液， $c(\text{CH}_3\text{COO}^-)=20\text{ }\mu\text{g/mL}$ 。

精确量取乙酸根标准储备液2.00 mL，用超纯水于50 mL容量瓶中定容，此标准工作溶液1.00 mL含20 μg CH_3COO^- 。此溶液临用时配制。

4.7 甲酸根标准工作溶液， $c(\text{HCOO}^-)=20\text{ }\mu\text{g/mL}$ 。

精确量取甲酸根标准储备液2.00 mL，用超纯水于50 mL容量瓶中定容，此标准工作溶液1.00 mL含20 μg HCOO^- 。此溶液临用时配制。

4.8 浓淋洗液， $c(\text{NaOH})=25\text{ mmol/L}$ 。

于洁净的干燥烧杯中称取2.0 g 50% NaOH溶液，用超纯水转移至1 L淋洗液罐中，并加入超纯水至1 L。

4.9 稀淋洗液， $c(\text{NaOH})=5\text{ mmol/L}$ 。

用洁净量筒量取200 mL浓淋洗液，用超纯水转移至1 L淋洗液罐中，并加入超纯水至1 L。

注1：若离子色谱仪有二元泵或四元泵，可只配25 mmol/L氢氧化钠溶液，另一路用超纯水代替。

注2：若离子色谱仪有淋洗液发生装置，可通过面板设置所需的氢氧化钾（钠）淋洗液的浓度，无需配制淋洗液。

4.10 吸收膜，按附录A规定的规格和尺寸裁剪。

5 仪器和设备

5.1 分析天平，精度为0.1 mg。

5.2 超声波清洗器，JB 20002.2。

5.3 真空干燥箱，JB/T 9505，内部洁净。

5.4 清洗杯，聚丙烯材质。

5.5 样品瓶，聚丙烯材质的具盖广口瓶，规格为100 mL～250 mL。

使用前用超纯水洗净后， $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥。

5.6 提取瓶，具聚四氟乙烯盖垫的带盖玻璃小瓶，规格为20 mL～25 mL。

使用前用超纯水浸泡超声洗涤，至浸泡后的溶液经测定甲酸根、乙酸根离子浓度分别低于2.5 $\mu\text{g/L}$ 和3.5 $\mu\text{g/L}$ 后，在 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥。首次使用的提取瓶在上述清洗前须用100 mmol/L氢氧化钠溶液浸泡过夜。

5.7 无动力扩散采样器，由后盖、底膜、吸收膜、接头、防尘膜、挡风网、端盖等部件组成，见附录A。

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，至浸泡后的溶液经测定甲酸根、乙酸根离子浓度分别低于2.5 $\mu\text{g/L}$ 和3.5 $\mu\text{g/L}$ 。首次使用的采样器在上述清洗前须用100 mmol/L氢氧化钠溶液浸泡过夜。

将清洗后的无动力扩散采样器各部件置于洁净托盘中，将托盘置于洁净的真空干燥箱中真空干燥，干燥温度 $40\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 45\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，干燥时间3 h。

在超净工作台上，用洁净的镊子将干燥的底膜放入无动力扩散采样器后盖中，将吸收膜置于底膜上，扣上接头，用移液枪在吸收膜上均匀滴入100 μL 碱性浸渍液，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，并在样品瓶中放入保护性采样吸收器，密闭瓶盖。保质

期为5 d。

注：为减少操作过程中的污染，操作人员应戴口罩以及无离子的一次性手套。

5.8 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。

在超净工作台上，用洁净的镊子将干燥的底膜放入无动力扩散采样器后盖中，将吸收膜置于底膜上，扣上接头，用移液枪在吸收膜上均匀滴入100 μL碱性浸渍液，压上端盖。

5.9 离子色谱仪，PEEK（聚醚醚酮）系统的离子色谱仪，具有二个或二个以上的流路，或带有淋洗液流路切换的单泵，或带有淋洗液发生装置的单泵；抑制电导检测器。

5.10 色谱柱，保护柱和分离柱。

保护柱和分离柱为高效阴离子交换柱。

分离柱每根柱容量不低于240 μmol，或者采用其他等效的阴离子交换柱。

5.11 抑制器，高容量的连续工作、自动再生的电解微膜阴离子抑制器。

5.12 针式滤器，孔径0.22 μm，直径13mm。

使用前用超纯水清洗滤器5次以上，其滤液经测定甲酸根、乙酸根离子浓度分别低于2.5μg/L和3.5 μg/L，可重复使用。

6 采样和样品提取

6.1 采样

将无动力扩散采样器放置在监测点位置，记录环境温度、湿度、照度、风向等相关参数，采样器不得对着风口，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少于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，密闭瓶盖，带回实验室检测，样品应在5 d内测定。

6.2 样品提取

用洁净的镊子将吸收膜和底膜取出，放入提取瓶中，加入5.00 mL超纯水，密闭瓶盖，放入超声波清洗器中超声振荡5 min～10 min，得到样品提取液。样品提取液应在提取后12 h内测定。

进样时样品应用针式滤器过滤。

7 分析步骤

7.1 色谱分析条件

分析时，根据离子色谱仪的型号和柱性能调整色谱条件，以下条件作为一个实例，参考分离色谱图见图1。

淋洗液流速：1.0 mL/min。	
0 min～1 min	5 mmol/L NaOH
1.01 min～8 min	25 mmol/L NaOH
8.01 min～18 min	5 mmol/L NaOH
抑制电流：100 mA	
色谱柱柱温：30 ℃	
进样体积：25 μL。	

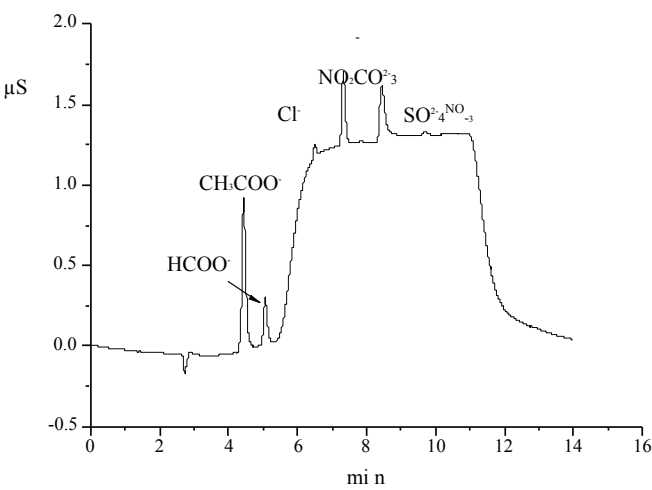


图1 阴离子分离色谱图

7.2 标准曲线的绘制

取7只50 mL容量瓶，按表1制备甲酸根、乙酸根标准系列。

表1 甲酸根、乙酸根标准系列

瓶 号	0	1	2	3	4	5	6
乙酸根标准工作液/mL	0	0.05	0.25	1.25	2.50	10.00	25.00
甲酸根标准工作液/mL	0	0.05	0.25	1.25	2.50	10.00	25.00
超纯水定容体积/mL	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00
乙酸根离子浓度/μg/mL	0	0.020	0.100	0.500	1.000	4.000	10.00
甲酸根离子浓度/μg/mL	0	0.020	0.100	0.500	1.000	4.000	10.00

仪器稳定后，依次将各瓶中标准系列溶液按浓度从低到高进样，以含量（μg/mL）为横坐标，峰面积为纵坐标，绘制标准曲线，并计算回归方程。斜率的倒数作为样品测定时的计算因子B_i [μg/（mL·峰面积）]。

7.3 样品测定

样品按6.2提取后，按7.1色谱分析条件测定，每个样品重复测定三次，根据保留时间确认甲酸根、乙酸根离子的色谱峰，测量其峰面积，计算三次峰面积的平均值。

7.4 空白试验

将同批次组装，但未采过样的空白采样器按7.3操作步骤测定。

8 结果计算

环境中甲酸和乙酸的质量浓度ρ用公式（1）进行计算：

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

式中：

ρ—— 环境中甲酸或乙酸的质量浓度，μg /m³；

C—— 酸根离子与相应气体间的质量转换系数，C_{甲酸} = 1.022，C_{乙酸} = 1.017；

A —— 样品提取液色谱峰面积的平均值；

A₀—— 空白试验的样品提取液色谱峰面积的平均值；

B_s—— 由7.2得到的计算因子，μg/（mL·\u23792X面积）；

V_i—— 样品提取液体积，mL；

k —— 无动力扩散采样器的采样速率，L/min，k_{甲酸} =1.836×10⁻²（L/min），k_{乙酸} =1.598×10⁻²（L/min）；

t —— 采样时间，min。

9 方法特性

9.1 精密度

- 9.1.1 重复性相对标准偏差在3%~5%。
- 9.1.2 再现性相对标准偏差在10%~15%。

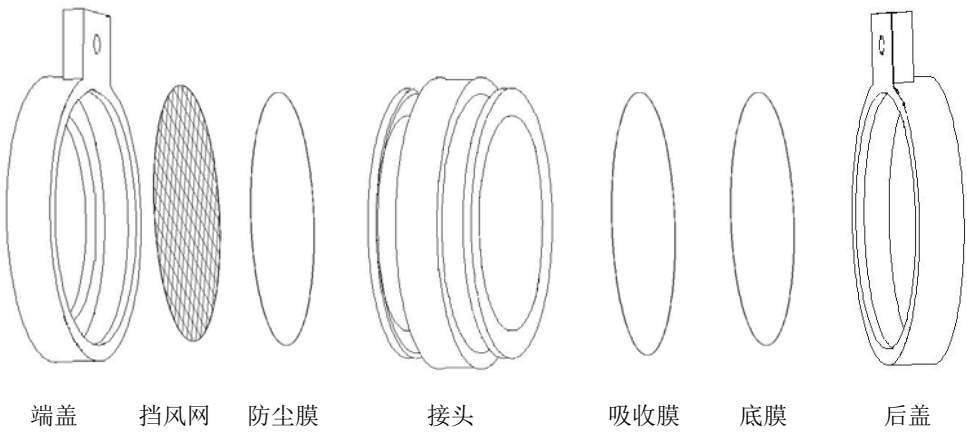
9.2 回收率

样品加标回收率为85%~115%。

附 录 A
(规范性附录)
无动力扩散采样器

A.1 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。

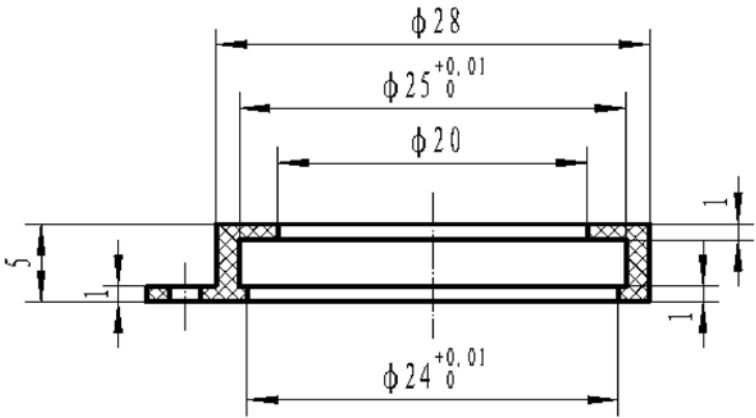


图A.1 无动力扩散采样器结构示意图

A.2 采样器各部件规格

A.2.1 端盖

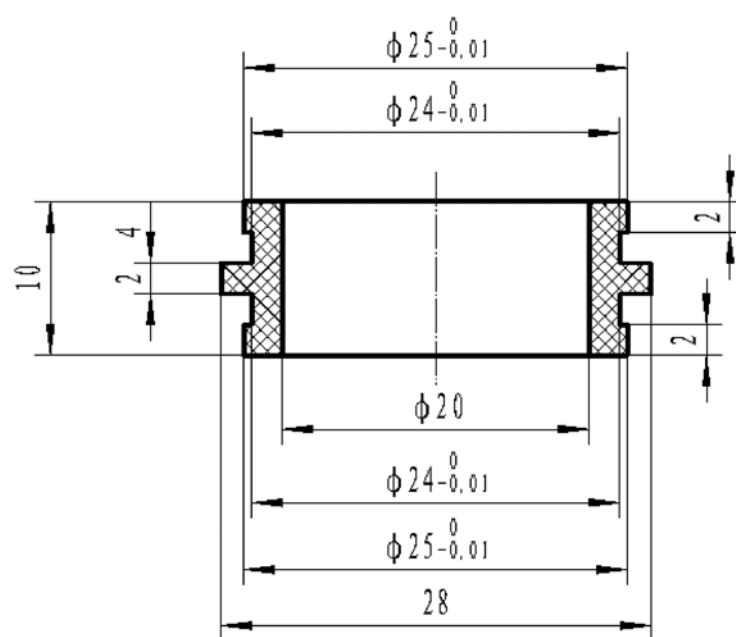
聚乙烯材质，结构尺寸见图A.2。



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：不锈钢丝网，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 μm ，孔隙率70%。

A.2.4.3 吸收膜：亲水性滤纸或滤膜，直径24 mm。

A.2.4.4 底膜：聚四氟乙烯滤膜，直径24 mm，孔径1 μm ，孔隙率70%。

参 考 文 献

[1] WW/T 0016—2008 馆藏文物保存环境质量检测技术规范
[2] GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法
[3] JB/T 9505 真空干燥箱
[4] JB 20002.2 安瓿超声波清洗机

统一书号：115010·1812
定价：10.00元