

· 研究报告 ·

博物馆室内微环境中碱性气体的被动采样方法研究

刘霞¹, 李静¹, 徐方园², 解玉林², 施超欧¹

(1. 华东理工大学化学与分子工程学院, 上海 200237;

2. 馆藏文物保存环境国家文物局重点科研基地, 上海博物馆, 上海 200050)

摘要:针对博物馆微环境中的碱性污染气体—氨气,采用自行研制的被动采样器,建立了一套适合博物馆馆藏文物保存环境中氨气含量分析的被动采样-离子色谱检测方法,应用于博物馆的实地采样分析,通过与主动法采样对照,获得了被动采样器在博物馆微环境中氨的吸收系数,从而获得采样点空气中氨气的浓度,为博物馆文物保存环境监测提供了可行方法。

关键词:被动采样法;博物馆;微环境;氨气

中图分类号:X520

文献标识码:A

文章编号:1006-2009(2009)01-0013-05

Research of Passive Sampling Method of Alkaline Polluting Gas in Museum Micro-Environment

LU Xia¹, LI Jing¹, XU Fang-yuan², XIE Yu-lin², SHI Chao-ou¹

(1. School of Chemistry and Molecular Engineering, East China University of Science and Technology,

Shanghai 200237, China; 2. Key Scientific Research Base of Museum Environment, State

Administration for Cultural Heritage, Shanghai Museum, Shanghai 200050, China)

Abstract: A method was established by self-developed passive sampler- Ion chromatography to monitoring alkaline polluting gas ammonia in the micro-environment of museum. Compared active sampling with passive sampling, the absorption coefficient of passive sampler was obtained. It provided an environmental monitoring method for preservation of cultural relics and was suitable for sampling on site to get the ammonia concentration in the air.

Key words: Passive sampling method; Museum; Micro-environment; Ammonia

氨是博物馆室内环境中一种主要的空气污染物,作为一种碱性气体,它的存在使保存文物的 pH 平衡环境受到破坏,影响文物的寿命。当氨气与空气中微量的水汽、SO₂、SO₃ 或臭氧结合,更具备了一定的腐蚀性,对颜料、动物胶的色泽产生影响^[1]。

博物馆微环境是指与外界大环境相对分隔的小环境,室内环境空气质量的优劣是影响文物保存质量的重要因素^[2]。对于博物馆来说室内环境主要分为以下 3 个部分。

(1) 展览厅:是参观者活动的主要场所,人群较为密集,而人群本身是一个氨气污染源。文献[3]报道,以色列的死海羊皮卷在保存中产生破

坏,通过分析发生腐蚀的时间段和腐蚀因素,得出结论是由于参观者进入引起室内温度变化和汗液中挥发的氨气;

(2) 展柜:是文物展出时的摆放场所,由于博物馆较高的安全防盗要求,文物大都摆放在封闭的展柜空间中;

(3) 库房:博物馆中大部分文物储藏在封闭的

收稿日期:2008-10-23;修订日期:2008-12-20

基金项目:国家“十一五”科技支撑计划基金资助项目(2006BAK20B01);国家文物局文物保护科技专项基金资助项目(20040308)

作者简介:刘霞(1985—),女,上海人,硕士研究生,研究方向为离子色谱、液相色谱分析。

库房环境中。

展柜和库房中的氨气主要是从建筑材料和装修材料中散发出来。如混凝土中的高碱膨胀剂和防冻剂等,随着环境因素的变化会还原为氨气,并从墙体释放出来,这在我国北方某些博物馆的氨检测中尤为明显。此外装饰用的木制板材中因含有尿素,涂饰添加剂和增白剂因含有氨水,也会释放氨^[4-6]。由于展柜和库房处于长期封闭状态,更使得污染物不断富集,且长久伴随文物,危害严重。

目前,对于环境中氨的检测大多采用主动法采样,化学比色法测定^[7]。针对博物馆微环境特点,现选择被动气体采样法采集博物馆微环境中氨气,在确定了吸收液种类和浓度的基础上,对采样回收率分析。使用了吸收效率更高的竞争吸收器与被动采样器一同保存,获得了更低的保存空白。在一些典型博物馆室内环境中进行了被动法氨气采样,获得了样品溶液铵离子浓度数据。在两个采样点连续采样,获得了 9 d 内的采样吸收曲线,曲线线性良好,从而验证了被动采样方法对碱性气体采样的可靠性,为文物保存环境碱性气体监测提供了可行方法。

1 研究方法

1.1 仪器与试剂

超声波清洗仪(宁波荣顺科技仪器厂); Purelab classic 超纯水机(Pall 公司,美国); DZF-6050 真空干燥箱(上海一恒科技有限公司); 2XZ-2 旋片真空泵(上海雅潭真空设备有限公司); GS-B 大气采样器(上海宏宇环保应用研究所); 玻璃砂心气体吸收管; 被动采样器(上海博物馆自制); Whatman 40# 滤纸。

甲基磺酸, 99.5% (Sigma-Aldrich, 美国); 甘油, 色谱纯 (Sigma 公司); 硫酸, 95% ~ 97% (Merck, 德国); 氯化铵, 分析纯 (上海凌峰化学试剂有限公司); 超纯水, 自制 1820 M /m。

1.2 色谱条件

DX120 离子色谱仪 (戴安公司, 美国); Inpac CG12A (4 mm) 保护柱, Inpac CS12A (4 mm) 分析柱; CSRS Ultra (4 mm) 阳离子抑制器, 抑制电流 50 mA; 淋洗液: 15 mmol 甲基磺酸; 流速 1.0 mL / min; 抑制电导检测, chromleon 6.8 色谱工作站。

1.3 被动采样装置结构

根据博物馆采样的特殊需求,上海博物馆和华东理工大学共同设计了被动采样器,并申请了国家专利《无动力扩散采样器》(专利号 ZL 2007 2 0069075.0)。这种被动采样器是由壳体、挡风层、扩散腔和吸收层构成的一个静态分子扩散腔,如图 1 所示。一套完整的被动采样装置的组成部件依次有:前盖、不锈钢丝网、挡风防尘滤膜、压环、吸收层、后盖。

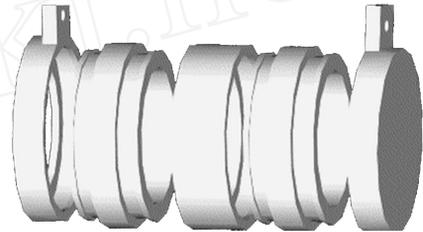


图 1 采样器各部件结构

挡风防尘滤膜的目的主要是让空气中污染物分子以及其他气体分子通过的同时,阻挡空气中的尘埃进入腔体,还可以阻挡较大的风速进入腔体而导致扩散腔中涡流的形成。保证了被动采样法浓度只与空气中氨浓度和采样时间成正比。比例系数与采样器结构和环境条件有关,在采样器结构不变和环境条件稳定的情况下为定值 a (被动采样器吸收系数)。

吸收层可以吸收或者吸附空气中的污染物分子,并通过化学反应转换成离子状态,现选用 Whatman 40# 滤纸作为吸收层载体,对于博物馆中的碱性气体,在滤纸上滴加一定浓度酸性吸收液,使空气中的氨转换为铵离子。

1.4 被动采样方法及采样后样品处理

清洗干净的采样器各部分用真空干燥法干燥,在滤纸上滴加酸性吸收液 100 μ L,按前盖、不锈钢丝网、挡风防尘滤膜、压环、滤纸、防沾留滤膜、后盖的顺序装配后,放入聚丙烯瓶中密封保存,具备低温保存条件可以低温保存。正式采样时,采样器装有不锈丝网的一面朝上,暴露于采样点,平行采样时采样器之间的间隔至少为 5 cm ~ 6 cm。采样时间根据采样点污染气体浓度而定。采样后取出采样器后盖中的吸收层放入样品瓶中,精确加入 5 mL 超纯水,超声萃取一定时间后所得溶液用 0.22 μ m 过滤头过滤备用。实验对样品溶液浓度检测采用离子色谱检测方法,能够在较短时间内准

测定出溶液中的铵离子。

2 研究内容

2.1 采样方法的选择

浓缩大气样品的采集方法主要有两种。

(1) 无动力浓缩采样法, 又称被动采样法, 是基于气体分子扩散或渗透原理采集空气中气态或蒸气态污染物的一种采样方法, 其使用的采样器体积小, 非常轻便, 不用特别维护, 价格便宜。由于只有一枚徽章大小, 放置在展柜橱窗中时, 不易引起注意, 不会影响文物展览。另外, 其操作简便, 不用电源, 安放时不需要专业人员, 由博物馆人员就可进行, 对于博物馆这种对防火防盗等安全要求较高的单位特别适合^[8-13];

(2) 有动力浓缩采样方法又称主动采样法^[14], 是用一个抽气泵, 使空气样品通过并浓缩在吸收介质中。该采样方法所需仪器体积大, 采样过程中要带上电源。泵工作时有一定噪音, 会对博物馆的参观产生影响。但该方法采样速度快, 根据采样体积和含量, 可以获得污染气体在空气中的确切浓度。这时如果同时进行被动法采样, 就可以通过计算得到被动采样器的吸收系数^[15]。有了吸收系数, 在无法进行主动采样的场合, 通过被动采样也能获得污染气体在空气中的浓度。

2.2 吸收液种类和浓度的选择

文献[7]报道的吸收液种类主要为硫酸, 应用于主动采样法和吸收管式被动采样法。现使用的新型被动采样器为吸收膜式采样器, 吸收层载体为滤纸。硫酸在高浓度时有极强的腐蚀性, 使用硫酸溶液为吸收液, 随着采样过程中溶液中水分挥发, 剩余硫酸的浓度很高, 从而使滤纸酸解, 溶于水后产生大量纸屑。此外, 在以甲基磺酸溶液为流动相的离子色谱检测过程中发现, Na^+ 、 NH_4^+ 色谱峰的峰型会随着硫酸浓度增加而变差, 甚至 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 的色谱峰会成为倒峰。而甲基磺酸腐蚀性弱, 采样后滤纸不水解。作为离子色谱淋洗液成分, 吸收液与淋洗液相统一, 使分析过程更加稳定, 分析重现性好。采用色谱级的甲基磺酸, 试剂纯度高, 可降低试剂不纯引入的污染, 操作危险性也比硫酸小。

滴加了不同吸收液的 5 批被动采样器同时采样 4 d, 每组平行采样 5 个, 吸收效果见表 1。

表 1 不同种类和质量浓度吸收液吸收效果对比 ($n=5$)

吸收液	硫酸 5%	硫酸 0.25%	甲基磺 酸 10%	甲基磺 酸 5%	甲基磺 酸 1%
$(\text{NH}_4^+)/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	0.210	0.216	0.239	0.234	0.235
RSD/%	2.99	3.08	2.69	2.91	3.26

由表 1 可见, 以甲基磺酸为吸收液还略高于硫酸为吸收液的采样浓度, 可能是因为浓硫酸使部分铵离子氧化。同时, 与所采集得到的铵离子浓度相比, 加入吸收液中的酸是大大过量。由此可以得出结论, 只要酸浓度大大过量, 吸收效果就与吸收液酸浓度无关。由每组平行采样结果可知, 采样相对标准偏差 $<5\%$, 采样重复性良好。

实验证明, 高湿度环境下, 如湿度 60% 时, 在吸收液中有没有甘油对吸收效果没有影响, 但在低湿度环境下, 加入甘油可以有效的提高吸收效果, 图 2 为在一个湿度 20% 环境下得到的 15 d 采样曲线。文献[15]报道使用甘油浓度为 1%, 原因是采用分光光度法分析, 甘油浓度超过 2% 会使吸光度下降。试验采用离子色谱分析, 分析结果不受甘油浓度的影响, 所以选用更高的甘油浓度, 提高吸收效率。

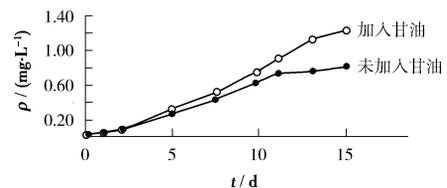


图 2 加甘油和未加甘油采样效果对比

实验采用甲基磺酸溶液为吸收液, 并在此溶液中加入甘油, 保证不同湿度环境下获得良好的采样效率。通过吸收效果对比试验, 最终确定吸收液为 5% 甲基磺酸 + 20% 甘油 (w/w) 的水溶液。

2.3 样品超声洗脱时间的确定

用超声方法洗脱吸收于滤纸上的离子, 如果超声时间太短, 滤纸上的各个离子可能未被完全洗脱, 而超声时间太长则会延长样品前处理时间, 增加污染的可能性。将采样后滤纸 10 张浸入超纯水, 制成样品溶液 50 mL, 分别超声 0 min, 2 min, 5 min, 10 min, 15 min, 然后对这些洗脱液测定, 考察超声多少时间后, 洗脱液中各离子浓度不再改变, 由实验结果得到样品中的各个离子在超声

5 min 后浓度不再改变,基本提取完毕。

2.4 采样回收率的测定

考察长时间采样过程中,已吸收的铵离子是否受环境影响,化学性质和吸附状态是否稳定。取 12 个被动采样器,3 个按 1.4 节所述常规方法装配,其余分成 3 组,每组在滴加吸收液后,再分别滴加 2.09×10^{-6} 的铵离子标准溶液 0.025 mL、0.05 mL、0.1 mL。所有采样器同时采样 13 d,同一组 3 片采样滤纸浸入 15 mL 超纯水中提取 5 min。回收率计算方法为 (加标样品浓度 - 未加标样品浓度) / 标样浓度。由结果可知回收率都 > 97%,说明铵离子在采样过程和后处理过程中损失很少。铵离子的采样回收率见表 2。

2.5 竞争吸附剂的使用及其对空白采样器保存的影响

由于空白采样器在保存过程中会受到多种原因的污染,考虑用一种具有更高的吸收效率的装置

表 2 铵离子的采样回收率 mg/L

组别	未加标样品	标样	加标样品	回收率 / %
1	0.276	0.101	0.375	98.9
2	0.276	0.201	0.472	97.6
3	0.276	0.402	0.673	98.8

作为竞争吸附剂,与空白被动采样器一同保存,竞争吸收保存环境中微量的碱性污染气体,从而使保存空白降低。将 60 个安装完的空白采样器分两组,一组 30 个采样器装入加有竞争性吸附剂瓶中保存,一组 30 个装入不加竞争性吸附剂的瓶中保存。每隔一段时间从两组空白采样器中取出 3 个进行测定,保存 19 d 内共测定 10 次,空白采样器离子质量浓度变化数据,如表 3 所示加竞争吸收剂可以使空白采样器的保存空白更低。19 d 内空白中铵质量浓度增加很少,说明空白采样器可用此方法长时间保存。

表 3 加竞争吸附器和不加竞争吸附器的采样器空白平均值 (n=3) mg/L

保存时间 t/d	0	1	4	6	8	11	13	15	18	19
加竞争吸附剂	0.017 4	0.017 9	0.018 9	0.021 5	0.022 3	0.023 8	0.024 3	0.024 5	0.025 1	0.025 1
不加竞争吸附剂	0.017 4	0.018 7	0.021 7	0.024 9	0.026 0	0.026 2	0.026 6	0.027 7	0.029 4	0.029 8

空白采样器中铵离子主要是由于试剂不纯以及在采样器装配过程中引入的。因此环境采样的样品溶液应减去空白中铵离子的浓度,才能得到真实的采样浓度。空白应与其他采样器同批制作,取空白铵离子的平均值扣除。但如果实际采样浓度太低,在空白扣除时就会产生很大的误差。规定当采样浓度是同批空白浓度的 3 倍时,可以作空白扣除,也是由这批采样器和环境质量决定的最低可信采样浓度。

2.6 被动采样器对氨的吸收系数

在某博物馆室内环境采样点进行了氨气主动法和被动法同时采样实验。该采样点室内空间大,比较封闭,空气质量稳定,且有电源装置。被动采样器 20 个,5 个作为采样空白对照。在采样点放入 15 个采样器,在放置后第 3 d、6 d、9 d 分别取出 5 个采样器,每片采样滤纸浸于 5 mL 超纯水萃取 5 min 后测定。以采样时间为 t(h),采样质量浓度为 $C_{\text{被}}$ (mg/L),可绘制采样 9 d 内氨采样质量浓度随时间的变化曲线 $C_{\text{被}} = 0.020 7t + 0.079 8$,曲线线性良好, $R^2 = 0.999 8$,从而验证了被动采样方法

的可靠性。

在进行主、被动采样时,假设室内空气质量变化很小,被动法整个采样过程中,空气中的氨气质量浓度均一,在 9 d 内,平均选取几个采样时间点进行 4 次主动法采样。主动采样法采用玻璃砂心气体采样器,以 10 mol/L 甲基磺酸溶液 20 mL 为吸收液,以 1 L/min 采样速率采样 120 min,即采样体积 V 等于 0.120 m³,采样器前加 0.45 μm 过滤头,滤去空气中的固体颗粒物。4 次采样的铵离子质量浓度平均值减去吸收液中铵空白值得到主动法采样质量浓度 $C_{\pm} = 0.281 0$ mg/L,根据式 (1) 得到空气中氨质量浓度为 $C_{\text{空}} = 0.044 2$ mg/m³, $M_{\text{氨}}$ 和 $M_{\text{铵}}$ 分别为氨和铵离子的摩尔质量。再根据式 (2) 计算吸收系数 a。可见随着吸收时间延长 a 值逐渐减小,说明吸收效率有所降低。

$$C_{\text{空}} = C_{\pm} \times 0.02 \times (M_{\text{氨}} - M_{\text{铵}}) \div V \quad (1)$$

$$C_{\text{被}} = a \times C_{\text{空}} \times (M_{\text{铵}} - M_{\text{氨}}) \times t \div 0.005 \quad (2)$$

公式中: $C_{\text{空}}$ ——空气中氨气质量浓度, mg/m³;

C_{\pm} ——主动法采样溶液质量浓度, mg/L;

$M_{\text{氨}}$ 和 $M_{\text{铵}}$ ——氨和铵离子的摩尔质量,

g/mol ;
 V ——主动法采集空气总量, m^3 ;
 $C_{被}$ ——被动法采样溶液质量浓度, mg/L ;
 t ——被动法采样时间, h ;
 a ——被动采样器吸收系数, m^3/h 。

铵离子采样平均质量浓度、相对标准偏差和吸收系数见表 4。

表 4 铵离子 3 d、6 d、9 d 的被动法采样平均质量浓度、相对标准偏差和吸收系数 ($n=5$)

放置时间	3 d	6 d	9 d
空白平均 / ($mg \cdot L^{-1}$)	0.052 7	0.052 7	0.052 7
样品平均 / ($mg \cdot L^{-1}$)	1.60	3.07	4.52
RSD / %	1.08	0.99	1.63
$a / (m^3 \cdot h^{-1})$	2.29×10^{-3}	2.24×10^{-3}	2.21×10^{-3}

2.7 博物馆实际采样

在某博物馆一些代表性环境中进行了被动法氨气 4 d 采样实验, 得到了采集样品质量浓度。由于博物馆采用中央空调通风系统, 博物馆环境中温度湿度等环境条件基本一致, 可以认为在这些环境中 a 值基本一致, 取采样 3 d 时所得到的 a 值为 $2.29 \times 10^{-3} m^3/h$, 再根据公式 2 计算其他各采样点空气中氨的质量浓度, 结果见表 5。

表 5 某博物馆被动法采样铵离子质量浓度和空气中氨气质量浓度

采样点	(被动法采样铵离子)	(空气中氨气)
	/ $(mg \cdot L^{-1})$	/ $(mg \cdot m^{-3})$
某库房储存柜	0.740	0.015 9
某银饰品展柜	0.992	0.021 3
某库房	1.11	0.023 9
某青铜展柜	1.30	0.028 0
某书画展柜	1.71	0.036 7
某木质家具展馆	2.04	0.043 7

由表 5 可见, 不同文物保存环境中氨气质量浓度有一定差别, 范围为 $0.01 mg/m^3 \sim 0.05 mg/m^3$ 。

3 结论

用一种新研制的适合博物馆微环境的被动采样器, 开发出了该采样器应用于碱性气体氨气采样时的全套分析方法和采样方法。通过主动法采样对照获得了被动采样器的在博物馆环境的吸收系数, 从而可以通过被动采样获得采样点空气中氨气

的质量浓度, 为博物馆文物保存环境监测提供了可行方法。

虽然氨气对文物保存的影响已经得到证实, 但目前在中国甚至世界范围内, 针对博物馆文物保存环境, 都还没有对氨气质量浓度的明确要求, 所以对所监测环境空气质量是否合格还不能给予评价。今后针对不同氨气质量浓度对文物保存影响, 以及不同材质的文物的保存环境中所能允许达到的氨气的最高质量浓度, 还有大量研究工作要做, 而准确快速测定空气中氨气质量浓度无疑是开展后续研究的前提条件。

[参考文献]

- [1] 解玉林, 顾旭. 博物馆、档案馆、图书馆被保护环境空气中气态污染物的监测和分级 [J]. 文物保护与考古科学, 2002, 14 (增刊): 218 - 227.
- [2] 陈元生, 解玉林. 博物馆文物保存环境质量标准研究 [J]. 文物保护与考古科学, 2002, 14 (增刊): 152 - 192.
- [3] TOISHIK Some aspects of the conservation of arts works in building of new concrete [J]. Stud Conserv, 1975, 20 (2): 118 - 122.
- [4] 孙凌峰. 住宅装修污染及其防治 [J]. 住宅科技, 2005, 3: 32 - 34.
- [5] 曾燕君, 苏行. 室内空气污染调查 [J]. 环境监测管理和技术, 2001, 13 (6): 15 - 17.
- [6] 封跃鹏, 张太生. 室内空气污染概述 [J]. 环境监测管理和技术, 2002, 14 (3): 17 - 20.
- [7] 国家环境保护总局. HJ/T 167 - 2004 室内环境空气质量监测技术规范 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2004.
- [8] 崔九思. 扩散被动式个体采样器的设计原理 - 实验装置和性能评价 [J]. 卫生研究, 1994, 23 (1): 1 - 11.
- [9] 但德忠, 王方强. 大气采样新方法: 被动采样法 [J]. 矿物岩石, 1998, 18 (2): 105 - 109.
- [10] 张春彩, 张兆年, 赵新泽, 等. 被动采样在大气监测中的应用 [J]. 环境卫生工程, 2004, 12 (1): 6 - 8.
- [11] 杨文, 赵全升, 陈大舟, 等. 大气中痕量持久性有机污染物年均值的测定 [J]. 环境监测管理和技术, 2008, 20 (6): 16 - 21.
- [12] 付斌等. 多组分气体污染物被动式监测方法的研究 [J]. 卫生研究, 2002, 30 (5): 390 - 393.
- [13] 陈桂贻, 汤利民, 陈志莲. 被动采样器的现状与发展 [J]. 中国卫生检验杂志, 2002, 10 (4): 494 - 495.
- [14] 丁素君, 王正萍. 大气中半挥发性有机污染物的监测研究进展 [J]. 环境监测管理和技术, 2003, 15 (4): 13 - 16.
- [15] 陈桂贻, 陈淑怡, 汤利民. 扩散法采集个体接触空气中氨 [J]. 中国环境监测, 1999, 15 (3): 36 - 37.

本栏目责任编辑 李文峻