

主动采样法采集博物馆空气中微量污染气体

刘霞¹, 李静¹, 施超欧^{1*}, 徐方圆², 解玉林², 吴来明²

(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: 根据博物馆污染气体的种类, 对气体主动采样法进行了采样器种类、吸收液种类和浓度、吸收液体积的选择。验证了气体采样流量、采样时间与气体采样浓度的线性关系, 确定了酸性和碱性污染气体的主动采样方法, 为监测文物保存环境污染气体提供了可行方法。

关键词: 主动采样法; 博物馆空气; 酸性污染气体; 碱性污染气体

中图分类号: X830.1 **文献标识码:** B **文章编号:** 1006-2009(2010)01-0025-04

Active Sampling Method of Trace Polluted Gases in Museum Air

LU Xia¹, LI Jing¹, SHI Chao-ou¹, XU Fang-yuan², XIE Yu-lin², WU Lai-ming²

(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 suitable type of active sampler and absorption solution for active sampling were selected according to the types of polluted gases in museum air. The linear relationship of flow rate and time of sampling with sampling concentration were testified respectively. The active sampling methods were determined for acidic and alkaline polluted gases and provided a feasible way for polluted gases monitoring for cultural relics protection.

Key words: Active sampling method; Museum air; Acidic polluted gases; Alkaline polluted gases

主动采样法又称有动力浓缩采样法, 是空气污染物分析中最常用的气体样品浓缩采样方法, 在室内环境空气监测技术规范中经常使用^[1]。采用内装一定量吸收液的气体吸收管, 接有抽气装置, 以一定的流量抽入空气, 通过吸收管, 将空气中待测物质通过吸收介质并浓缩在其中。该方法采样速度快, 根据采样体积和样品浓度, 可以直接获得污染气体在空气中的浓度。

现使用 M701 空气稀释器, 产生的几种污染性气体浓度与实际空气中浓度相近, 在此基础上系统验证了这一采样方法, 由于研究气体是对文物保存有影响的污染气体, 所以选择的验证气体为氨、甲酸和乙酸^[2-5]。近几年科研人员在许多器物上发现了甲酸和乙酸的腐蚀物, 包括金属, 多孔的炆器, 陶瓷和玻璃等^[6-7]。氨作为一种碱性气体, 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, 更具腐蚀性, 文献 [8] 表明空气中碱性气体对颜料、动物胶的色泽变化产生影响。甲酸和乙酸在国内还没有标准采集和检测的方法, 但这又是博物馆微环境空气中含量高、危害大的两种气体, 对其采样方法的研究有重要意义。

收稿日期: 2009-09-16; 修订日期: 2009-11-05

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, 江苏盐城人, 硕士生, 从事离子色谱、液相色谱分析研究。

*通讯作者: 施超欧, E-mail: hpkc@ecust.edu.cn

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

Dionex - 120 和 Dionex - 320 高效离子色谱仪, RFC - 30 淋洗液自动发生装置; Chromeleon 6.8 色谱工作站, 配 Dionex CSRS ULTRA 阳离子抑制器和厦门大学 DSZ - 1A 自循环再生电化学阴离子抑制器; 超声波清洗仪 (宁波荣顺科技仪器厂); GS - B 大气采样器 (上海宏宇环保应用研究所); 玻璃筛板气体吸收瓶; 单孔鼓泡气体吸收瓶; 零空气发生器 APIMODEL 701 和气体质量流量校准仪 APIMODEL 700 (美国 API 公司)。

质量分数为 50% NaOH 溶液 (色谱纯, Merck 公司); 甲基磺酸, (质量比为 99.5%, Sigma - Aldrich 公司); 甲酸钠 (优级纯, 质量比为 99.998%, Sigma 公司); 无水乙酸钠 (分析纯, 上海天莲精细化工有限公司); 氯化铵 (分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司); 超纯水 (自制, 1.820 M /m)。

1.2 色谱条件

Dionex InPac CS16 阳离子分析柱 (250 mm × 4 mm), CG16 阳离子保护柱 (50 mm × 4 mm); 40 mmol/L 甲基磺酸淋洗液, 流量 1.2 mL/min, 抑制电流 100 mA, 测定在 13 min 内完成。进样量 25 μL; 柱温 35 °C; 电导检测。

Dionex InPac AS18 阴离子分析柱 (250 mm × 4 mm), AG18 阴离子保护柱 (50 mm × 4 mm); 淋洗程序: 0 min ~ 2.3 min, 6 mmol/L KOH; 2.3 min ~ 2.5 min, 由 6 mmol/L 升高到 25 mmol/L KOH; 2.5 min ~ 8 min, 25 mmol/L KOH; 8 min ~ 11 min, 6 mmol/L KOH, 测定在 11 min 内完成。进样量 30 μL; 柱温 25 °C; 电导检测。

2 结果与讨论

2.1 吸收瓶的吸收效率

室内环境空气监测技术规范中没有明确指明所用吸收瓶规格。对比了 3 种吸收瓶。吸收管结构见图 1 (a) (b) (c)。

标准口气泡式吸收管 a 的结构简单, 使用和清洗方便, 但产生气泡大, 导致气体吸收效率不高。因此增大气 - 液两相接触面, 如使用细管的方式, 将管子通入吸收液的底端或者使用多孔板, 使大气分散成极细的小气泡进入吸收液中是提高吸收率的有效措施^[9-12]。喷泡式吸收瓶 b 符合这一特

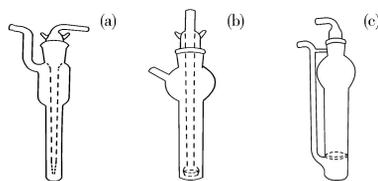


图 1 3 种气体吸收瓶

Fig 1 Gas absorption bottles for test

点, 但试验表明, 采样效率和采样稳定性不尽如人意, 尤其是对氨气的采集, 没能达到试验要求。这可能是因为它在设计上气体出口筛板面朝下, 已经分散的细小气泡在转头向上的过程中, 又合并成大气泡。

标准口多孔玻板吸收管 c 较粗, 需使用较多的吸收液, 相同条件下吸收浓度也相应下降, 不利于缩短分析时间。但这种吸收瓶吸收效率非常高, 通过筛板后气体被均匀地分散成细小气泡, 吸收液面整体明显提高, 并经受住了高浓度, 大流量污染气体吸收实验的考察, 吸收效率满足要求。

3 种吸收管对氨气、甲酸和乙酸的吸收效率对比中, 只有 c 的吸收效率都超过了 98%, 因此选择 c 在该研究课题中使用, 见表 1。

表 1 不同气体吸收瓶吸收效率 %

Table 1 Different efficiencies of three gas absorption bottles %

吸收瓶类型	乙酸	甲酸	氨
a	79.6	94.0	78.3
b	95.1	98.9	95.8
c	99.6	99.3	98.6

2.2 吸收液种类和浓度的选择

用溶液吸收法采样时, 吸收速度是决定采样效率的关键, 具有化学反应体系的吸收速度比只靠溶解作用的体系的吸收速度要快得多^[9]。对于博物馆中的酸性气体, 用一定浓度的 NaOH 溶液为吸收液, 使空气中的甲酸、乙酸分别转换为甲酸根、乙酸根。由于空气中存在较多量的 CO₂ 气体, 消耗吸收液中的 NaOH, 应适当增加 NaOH 浓度。

试验表明, 使用离子色谱分析, 碱浓度超过 30 mmol/L 时, 检测甲酸和乙酸的色谱峰会变形, 因此选择 20 mmol/L 为 NaOH 吸收液浓度。

对于碱性气体用甲基磺酸溶液为吸收液, 使氨

气转化为铵离子。选择甲基磺酸而不是其他常见无机酸有多方面的原因。离子色谱流动相为甲基磺酸溶液,吸收液与其一致可使分析结果稳定。选用离子色谱级甲基磺酸试剂,纯度高。甲基磺酸阴离子峰不会对检测酸性气体的酸根造成干扰。选用甲基磺酸吸收液的浓度为 20 mmol/L,如果甲基磺酸吸收液的浓度过高也会引起检测的色谱峰变形。

2.3 加装过滤头的区别

由于空气中的固体颗粒上可能吸附有铵盐、甲酸盐和乙酸盐,会对试验造成影响,使气体采样结果偏高。因此,采用清洗干净的 0.45 μm 的过滤头,接在进气口处,除去采样过程中空气中的固体颗粒。加过滤头的结果见表 2。

表 2 过滤头对采样结果的影响 mmol/L
Table 2 Influence to sampling results by filters mmol/L

处理方法	乙酸	甲酸	氨
有过滤头	0.296	0.070	0.308
无过滤头	0.297	0.076	0.347

2.4 吸收液体积对吸收效率的影响

由 c 对 3 种气体吸收效率可知,氨在 3 种气体中吸收效率最低,这可能是因为氨气在与甲基磺酸吸收液反应过程中,要先经过氨气与水作用生成氢氧化铵的阶段,基元反应机理比较复杂。

而乙酸和甲酸作为酸性物质直接与 NaOH 吸收液发生中和反应。因此在以下采样条件的研究中,都以氨作为吸收气体,如果氨气的吸收效果达到要求,则可以推得在此方法下乙酸和甲酸的吸收效果也将达到要求。

向标准气体生产商定制的甲酸和乙酸标气试验结果表明,实际浓度跟标示浓度有很大的差异,且浓度不稳定,低浓度的甲酸和乙酸容易被管壁吸附,无法得到稳定气源的甲酸和乙酸,因此相关部分只进行吸收效率的研究。

吸收液体积对吸收效率的影响较大,吸收液体积小,气体与溶液接触吸收不充分。吸收液体积过大,吸收效率不再上升,且造成采样溶液浓度降低。因此选择吸收液体积为 20 mL。不同吸收液体积下吸收效率值见表 3。

表 3 吸收液体积与吸收效率关系

Table 3 Relation between volumes of absorptive solution and its absorptive efficiencies

V(吸收液体积) /mL	c(1级采样) /(mmol·L ⁻¹)	c(2级采样) /(mmol·L ⁻¹)	效率 /%
10	1.42	0.11	93.3
15	1.04	0.05	95.8
20	0.80	0.01	99.3
25	0.70	0.01	99.1
30	0.52	0.01	99.0

2.5 流量吸收曲线与时间吸收曲线

采用的大气采样器最大流量为 1.5 L/min,不同采气流量下氨气采样浓度,线性关系良好,如图 2。

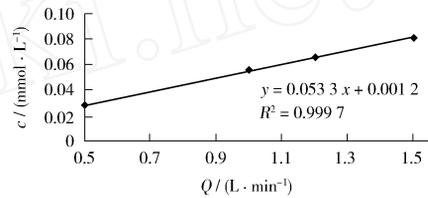


图 2 流量 - 吸收浓度关系

Fig 2 Relation of flow-absorptive concentration

实际上,在大气采样器工作时,采气流量会发生波动,所以试验过程中应经常观察流量计示数,在流量漂移时及时校正。采气选用 1.0 L/min,也可根据实际情况调整流量。

在 30 min 到 120 min 内采样时间与氨气采样浓度关系,线性关系良好,当环境中污染气体浓度偏低时,采样时间可以延长。采样时间不能低于 30 min,因空气中的污染物不均匀,偶然的环境变化和操作引起的误差就可消除,见图 3。

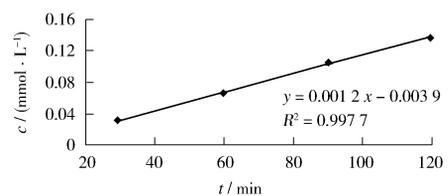


图 3 时间 - 吸收浓度关系

Fig 3 Relation of time-absorptive concentration

2.6 标气浓度梯度吸收曲线

采用 M701 空气稀释器对质量浓度约为

200 mg/L 的氨标准气进行稀释, 分别稀释 2 000 倍到 40 倍, 对稀释后的气体进行采样, 得到不同氨气体积比下采样样品浓度标准曲线, 线性关系良好, 见如图 4。

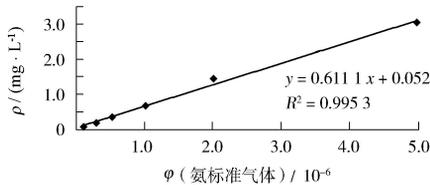


图 4 氨标准气体浓度 - 吸收浓度关系
Fig 4 Relation of ammonia gas standard concentration-absorptive concentration

2.7 采样重复性

选择采样瓶 c, 以 20 mmol/L 甲基磺酸溶液 20 mL 为吸收液, 以同一稀释的标准气源, 1 L/min 流量采样 180 min, 采样器前加 0.45 μm 过滤头, 滤去气体中的固体颗粒物。重复采样 5 次, RSD 为 6.8%, 表明该方法采样重复性良好。结果见表 4。

表 4 氨气采样重复性 mg/L
Table 4 Repeatability of ammonia sampling mg/L

测定序号	1	2	3	4	5	平均值
质量浓度	0.276	0.306	0.291	0.257	0.297	0.285

3 结论

根据博物馆污染气体的种类, 对气体主动采样法进行了不同采样瓶、吸收液种类和浓度、吸收液体积的选择。验证了气体采样流量、采样时间及污染气体浓度与采样样品溶液的线性关系。最终确定主动采样法采样条件为, 以标准口多孔玻板吸收管为采样瓶, 对碱性污染气体以 20 mmol/L 甲基磺

酸溶液 20 mL 为吸收液, 对酸性污染气体以 20 mmol/L 的 NaOH 溶液 20 mL 为吸收液, 以 1 L/min 采样 30 min ~ 180 min, 采样器前加 0.45 μm 过滤头, 滤去空气中的固体颗粒。该采样方法监测文物保存环境酸性和碱性污染气体可行。

[参考文献]

- [1] 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.
- [2] 李静, 左莹, 施超欧, 等. 离子色谱法同时检测微环境中的酸性气体 [J]. 环境化学, 2008, 27(5): 658 - 661.
- [3] 施超欧, 刘霞, 左莹, 等. 博物馆微环境中酸性气体被动采样方法的改进 [J]. 环境化学, 2009, 28(3): 455 - 456.
- [4] 施超欧, 李静, 刘霞, 等. 博物馆微环境中多种酸性气体采样和检测方法研究, 发展中的上海环境科学——上海市环境科学学会 2008 年学术年会论文集 [C]. 上海: 上海科学技术出版社, 2008: 429 - 435.
- [5] 刘霞, 李静, 徐方圆, 等. 博物馆室内微环境中碱性气体的被动采样方法研究 [J]. 环境监测管理与技术, 2009, 21(1): 13 - 17.
- [6] 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.
- [7] 刘舜强. 关于博物馆环境的讨论 [J]. 文物保护与考古科学, 2006, 18(1): 60 - 63.
- [8] 解玉林, 顾旭. 博物馆, 档案馆, 图书馆被保护环境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.
- [9] 王希琴, 蔡继宝, 杨艳, 等. 卷烟主流烟气中氨的捕集及其离子色谱法测定 [J]. 分析测试学报, 2005, 24(6): 81 - 84.
- [10] 朱亚民, 姚卫华, 杨玲洁. 离子色谱法测定乙烯中微量氨 [J]. 化学分析计量, 2005, 14(6): 12 - 14.
- [11] 崔九思. 室内空气污染监测方法 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [12] 刘霞, 李静, 徐方圆, 等. 博物馆室内微环境中碱性气体的被动采样方法研究 [J]. 环境监测管理与技术, 2009, 21(1): 13 - 17.

本栏目责任编辑 薛光璞

(上接第 15 页)

- [41] WASIF N, TAO X. Design of an unmanned catamaran with pollutant tracking and surveying capabilities [C]. UKACC Control 2006 Mini Symposia, 2006: 99 - 113.
- [42] SUSCA S, BULLO F. Monitoring environmental boundaries with a robotic sensor network [C]. IEEE Transactions on Control Systems Technology, 2008: 1038 - 1050.
- [43] TRNCAVELL I M, CORADESCH I S. Classification of odours

- with mobile robots based on transient response [C]. France: 2008 IEEE/RSJ International Conference on Intelligent Robots and Systems, Acropolis Convention Center Nice, 2008: 4110 - 4115.
- [44] TANG F, PARKER L E. ASyMTRe: automated synthesis of multi-robot task solution through software reconfiguration [C]. Proc of IEEE International Conference on Robotics and Automation, 2005: 1501 - 1508.