

博物馆内二氧化氮检测方法研究

罗曦芸 刘洪来

一、前言

随着汽车工业的发展,城市空气中的二氧化氮已成为主要污染物之一,不仅严重危害人类健康,而且对文物的安全保存也产生严重的威胁。文物因质地种类不同,受二氧化氮的侵蚀程度也存在差异,但从总体上看大部分文物对二氧化氮十分敏感^①。大气中二氧化氮的常规检测方法有溶液法(环境空气二氧化氮的测定 Saltzman 法 GB/T 15435—1995)和仪器法(美国国家环保局参照方法 NA—1289—074—1989)。其中溶液法为我国目前大气二氧化氮标准检测方法。这些方法直接用于博物馆陈列室或库房中 NO₂ 检测时均存在一些不足,如溶液法采用含 N—(1—萘基)乙二胺盐酸盐显色剂为吸收液,在日光中易变色不能长时间暴露,因此连续采样时需多次更换采样溶液,不仅操作繁琐,耗用人力大,而且不便于运输和储放。仪器分析法具有能直观反映大气中 NO₂ 浓度的优点,但采样时噪音大,仪器占用空间大(主机 500 × 500 × 300,泵体 250 × 250 × 300 还外加电源等附件),携带不便,而且设备基体和附件更新价格昂贵,日常维护同样耗用大量资金,同样不能满足博物馆内同时多点采样对比的要求。经文献检索和相关调研后了解到,国外也有小型二氧化氮检测仪产品,如美国 RAE 公司生产的 PGM—35 毒气检测仪等^②,但因受传感器灵敏度的制约,对所测气体的浓度分辨率

^① 陈乐恬、佟玉芹:《被动采样法测定环境空气中的二氧化氮》,《环境科学》1994年第13卷第5期。

^② www.raesystems.com。

为 0.1 ppm, 目前这些仪器主要被用作高浓度 NO_2 的检测, 如汽车尾气、管路泄漏等场合, 不适合相对浓度较低的博物馆陈列和库房环境二氧化氮的检测要求 (ppb 级)。针对博物馆既需要常年检测空气中 NO_2 的变化, 又缺乏人力和财力的现状, 我们展开了“博物馆内 NO_2 检测方法的优化研究”课题, 目的在于通过对现有测试方法的改进以研制出适合博物馆内检测要求, 对文物无危险、噪音低、体积小的采样器和分析方法。

二、建立固体主动采样法

1. 基本原理

固体主动采样分析法是指通过动力将环境中被测气体浓缩富集在特制的固体表面, 通过对被吸附或吸收气体的解析和分析, 以检测其在环境中的浓度。为了提高采气效率, 通常是将颗粒状固体作为填充剂装入直径几毫米的玻璃管内制成填充小柱。填充剂可以用吸附剂或在颗粒状担体上涂渍特定化学试剂。当空气样品以一定流速被抽过填充柱时, 大气中被测组分因吸附、溶解或化学反应等作用而被阻留在填充剂上^①。填充剂对被测组分亲和力越大, 其最大采样体积就越大。此外, 填充剂的预处理 (活化) 条件和颗粒大小以及装填的数量、装柱方式、流量等都会对最大采样体积有影响。

2. 方法特点

(1) 可以长时间采样, 测得大气中日平均或一段时间内的平均浓度值。克服溶液采样法在采气过程中液体蒸发或变色等问题。

(2) 污染物浓缩在填充剂中比在溶液中稳定时间要长得多, 有时可放几天, 甚至几周不变。

(3) 在现场填充小柱采样比溶液吸收方便, 样品发生再污染、晒漏等机会要少得多。

(4) 通过更换填充管组成可测定多种气体 (仪器法通常只能用于单一的气体测定), 采样时占用空间小。填充柱采样法的上述优点, 符合博物馆陈列室和库房内二氧化氮采样检测的具体特点和要求。

3. 担体的选择

担体是吸收剂的支持物而成为填充剂的一部分, 大多数担体为多孔性固体颗粒。常用无机担体共有 4 大系列: 即硅藻土系列、玻璃 (石英) 系列、金属和金属络合物系列。由于金属和金属络合物化学成分复杂, 极易与吸收剂发生作用, 所以没有被列入筛选范围。经实验认为分子筛与吸收剂分析试剂相溶性、填充柱压、外观等方面均优于其他担体。

4. 吸收剂的改制

^① 中国预防医学中心卫生研究所编:《大气污染监测方法》, 化学工业出版社, 1984 年。

吸收剂对分析方法有效性至关重要。理论上吸收剂应具备以下条件：

- (1) 对被采集气体溶解度大或反应速度快。
- (2) 易于均匀涂渍在颗粒担体上。
- (3) 吸收剂与被测组分保持吸收可逆性的同时，具有高的吸收能力，吸收平衡快。

在二氧化氮采样分析中，常用的吸收剂为 TEA（三乙醇胺），浓度为 20% ~ 25% 左右。早在上世纪 70 年代 Palms 和 Gannison 在实验室研制出用浸渍物作吸收剂的二氧化氮被动式采样器，以后相关报道越来越多^{①·②·③·④·⑤}。虽然二氧化氮与 TEA 的作用机理至今尚未定论，但在长周期被动采样法中，由于 TEA 具有易于储存的特性，相关应用研究仍十分活跃，随着对采样器结构的不断改进，其测量精度也不断得到提高。然而，将 TEA 作为主动采样吸收剂用于短时间快速吸收 NO₂ 时，吸收效率明显偏低。Peschke, J 等学者分别在研究二苯胺吸收剂时，通过对比实验认为 TEA 在低浓度采样分析时，对二氧化氮的实际回收率小于 50%，吸收效率不能令人满意^⑥。我们采用以 TEA 与 DEA 复配吸收剂，通过改变吸收剂的化学特性和提高吸收剂对二氧化氮的亲合力，使吸收容量和效率得到明显改善。不仅能满足 24 小时连续测定，也可用于小时浓度测定。

5. 小型时控恒流量采样器的研制

根据采样器是在博物馆中使用这样的特殊场合，我们对采样器提出了以下要求：

(1) 安全性

博物馆的收藏品许多是价值连城的，而且一旦失去后不可能再获得，因此对采样器的安全要求特别高，绝对不容许有任何不安全因素。选择采样器供电系统时，我们选择了用电池供电。放弃了用交流电整流后供电。电池是属于消耗性电源，随着放电电流的增大，电源将很快消耗完。因此即使采样器发生故障使电源短路，也不至于燃烧，保证安全上绝对可靠。当然用电池供电也有局限性，其一是随着使用时间的增加电压会下降，可能是流量发生变化，从而影响采样精度。其二是电池的容量有限，目前市场上能购买到的五号镍氢电池的最大容量是 1.5 安培小时，如果用电量是 100 毫安小时，那么

① Palmes E D, Cunnison Albert F, 1973. Personal Monitoring Device for Gaseous Contaminants . Am. Ind. Hyg. Assoc. J. , 34: 78.

② Ferm M. 1991. A Sensitive Diffusional Sampler IVL - L 91/172 (1991 - 03 - 13) Swedish Environmental Research Institute, Gothenburg, Sweden.

③ Mulik J D, Lewis R G, Mcclenny W A, 1989. Modification of a High - Efficiency Passive Sampler to Determine Nitrogen Dioxide of Formaldehyde in Air. Anal. Chem. , 61: 187.

④ Yoshinori Nishikawa, Keisuke Taguchi, Yoshio Tsujino et al. , 1986 Ion Chromatographic Determination of Nitrogen dioxide in the atmosphere by using a Triethanolamine - coated Cartridge. J. Chromatogr. , 370: 121.

⑤ 刘雪锦等：《使用个体采样器监测空气中二氧化氮》，《山东环境》，1998 年第 5 期。

⑥ Peschke, J. , Stray, H. , Oehme, M. Comparison of different methods for determination Samping sub - ppb levels of nitrogen dioxide in ambient air using solid adsorbent , presenius'z. Anal. Chem. (1988) , 330 (7) 581.

也只能用 15 小时。这两方面的不足, 通过改变采样模式, 以保证采样精度和采样时间。

(2) 高精度

采样精度直接关系到后续分析结果的可靠性, 通常为了保证采集样品具有代表性, 采样时间都比较长, 因此采样器流速稳定性是影响采样精度的重要因素。本采样器使用五号电池, 在使用中, 随着电源的消耗, 电压会降低, 有可能使采样器的流量发生变化, 测量精度发生误差。为了解决这一问题, 研制时在采样器电路中设计了稳速系统, 使采样器工作在一确定的电压之上, 在所用采样流速范围内, 最大相对误差为 2.5%, 相对标准偏差均小于 1%。

(3) 小型化、低噪音

目前市售空气采样器大部分为台式, 占用空间大, 噪音高且携带不方便, 不便于博物馆陈列室等处采样。为此, 我们选用嘉士达香港公司生产的 2D1034 无油低噪音空气泵为动力, 使采样器具有重量轻、体积小、噪音低、携带方便的优点, 符合博物馆采样要求。

三、方法应用

2003 年 3 月和 4 月, 委托上海市徐汇区环境监测站对固体主动采样分析法进行现场应用验证, 与溶液吸收法 (环境空气二氧化氮的测定 Saltzman 法 GB/T 15435—1995) 和化学发光仪器法 (美国国家环保局参照方法 NA—1289—074—1989) 对比分析结果如下:

表 1 24 小时现场测定结果 (日均值)

日期 2003	序号	采样点	固体主动 采样法 (1) (N=3) mg/m ³	CV%	溶液采样 法 (2) (N=3) mg/m ³	CV%	仪器法 mg/m ³	$b = \frac{(1) - (2)}{(1)} \times 100$
3.17	1	4 楼办公室 I	0.055	5.4	0.051	2.4	0.058	7.8%
3.18	2	4 楼南走廊	0.055	7.0	0.057	4.6	0.062	3.5%
3.19	3	4 楼东走廊	0.051	5.5	0.050	1.4	0.053	2.0%
3.20	4	4 楼办公室 2	0.053	6.7	0.048	4.9	0.051	-10.4%
3.24	5	3 楼走廊	0.066	8.7	0.075	6.2	0.073	12.0%
3.25	6	3 楼室外	0.087	3.4	0.083	4.5	0.089	4.8%
3.26	7	3 楼办公室	0.060	7.2	0.066	0.7	0.065	-9.1
3.27	8	3 楼电脑房	0.046	4.5	0.049	11.7	0.052	-6.1
3.31	9	2 楼走廊	0.057	10.8	0.060	8.9	0.062	5.0
4.1	10	2 楼办公室 1	0.056	7.7	0.055	3.7	0.059	1.8
4.2	11	2 楼室外	0.050	10.2	0.046	8.8	0.048	8.7
4.3	12	2 楼办公室 2	0.045	6.5	0.048	8.7	0.050	-6.3

注: 平均相对偏差: 1.1%; 平均相对标准偏差: 6.9%。

表2 1小时现场测定结果(小时均值) (采样地点:2楼办公室1)

日期/2003 4.26—4.29	序号	固体主动 采样法(1) (N=3) mg/m ³	CV%	溶液采样 法(2) (N=3) mg/m ³	CV%	仪器法 mg/m ³	$b = \frac{(1) - (2)}{(1)} \times 100$
4.26 9:00—10:00	1	0.064	10.4	0.059	7.7%	0.057	7.7%
10:00—11:00	2	0.062	6.97	0.058	6.1%	0.055	6.9%
13:00—14:00	3	0.056	5.3	0.053	6.7%	0.058	5.7%
14:00—15:00	4	0.061	7.1	0.058	7.8%	0.055	5.4%
4.27 9:00—10:00	5	0.059	6.3	0.054	9.9%	0.05	9.3%
10:00—11:00	6	0.046	6.4	0.048	11.9%	0.052	-4.8%
13:00—14:00	7	0.043	11.6	0.049	2.9%	0.052	12.2%
14:00—15:00	8	0.053	10.7	0.057	8.0%	0.054	-7.0%
4.28 9:00—10:00	9	0.071	4.2	0.065	5.5%	/	8.5%
10:00—11:00	10	0.066	8.1	0.063	7.9%	/	4.8%
13:00—14:00	11	0.056	6.3	0.055	10.4%	0.060	1.8%
14:00—15:00	12	0.055	2.6	0.058	9.2%	0.063	-5.1%
4.29 9:00—10:00	13	0.113	5.5	0.102	4.9%	0.094	9.7%
10:00—11:00	14	0.109	7.9	0.097	8.9%	0.093	11.0%

注:平均相对偏差:4.7%;平均相对标准偏差:7.1%。

测定结果经统计分析表明:固体主动采样法与溶液法、仪器法相比,在精密度和总体均值上均无显著性差异,三种方法具有高度相关性和可比性,可用于环境现场二氧化氮的检测。

(作者单位:上海市博物馆;华东理工大学)