

文章编号:1005-1538(2019)05-0099-06

被动采样器在采样过程中空白污染来源的 确认及控制

吕海霞¹, 方琳美¹, 徐方圆², 施超欧¹

(1. 华东理工大学化学与分子工程学院分析测试中心, 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 200231)

摘要: 在博物馆微环境污染气体被动采样过程中, 常出现被动采样器空白值高及易被污染的问题。针对这些问题, 研究者对被动采样整个环节中涉及的进样瓶、提取瓶以及采样器各部件单元进行了空白分析, 同时考察了不同制样环境、不同提取环境、不同温度烘干的滤纸对采样器空白值的影响, 最终明确了采样器中不同污染离子的来源, 提出了控制方案, 优化了制样方法, 有效降低了整体空白值, 出现污染的概率从30%左右降低至5%, 为博物馆污染气体采样分析提供了可靠的技术支持。

关键词: 被动采样器; 空白污染; 超净室; 离子色谱法

中图分类号: X820.1 **文献标识码:** A

0 引言

徽章型采样器最早由崔九思发明^[1], 经上海博物馆研制后, 已被广泛应用于博物馆微环境中各种污染气体的检测^[2-3], 主要检测的阴离子是 HCOO^- 、 CH_3COO^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} , 阳离子为 NH_4^+ 。根据前人研究^[4-6], 被动采样方法在实际应用中主要存在两个问题: 一是空白采样器的空白值较高——根据相关技术规范, 采样值只有大于或等于空白值的3倍时, 才可以扣去空白值^[7-8], 目前被动采样器主要是用于环境大气中痕量污染气体的分析, 因此较高的空白值对采样结果有一定的影响, 但关于如何降低采样器空白值的研究没有报道; 二是被动采样器污染率较高, 原因不明, 因此一个采样点往往需要多个平行采样器, 这极大增加了采样工作者的工作量。

采样器各部件从清洗到烘干, 再到组装、运输、采样、运输、提取以及检测等多个环节, 每个过程都有可能引起空白污染, 因此需要逐一进行确认排查。

根据经验, 阴离子被动采样器更容易被污染, 对结果影响更大, 只要阴离子的污染问题解决了, 阳离子的污染问题也同样可以解决。因此以阴离子被动

采样器为研究对象。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

ICS 3000 离子色谱仪(美国戴安公司), Chromeleon 6.8 色谱工作站, 配 AERS 500(4 mm) 阴离子抑制器; DZF-6050 型真空干燥箱(上海一恒科技有限公司); LASAIR II 尘埃粒子计数器(美国 PMS 公司); 2510 型超声波清洗仪(美国必能信超声有限公司); Milli-Q Advantage A10 超纯水机(美国密理博有限公司); 被动采样器(上海博物馆自制); 甘油, 优级纯(Sigma-Aldrich 公司); 三乙醇胺, 高纯试剂(Riedel-de Haen 公司); 100 mg/L NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 标准溶液(上海市计量测试技术研究院); 532.4 mg/L 甲酸标准溶液、745.3 mg/L 乙酸标准溶液(自制); 18.2 M $\Omega \cdot \text{cm}$ 超纯水(自制)。

1.2 溶液的配制

1.2.1 吸收液的配制 称取 1.0 g 甘油和 2.0 g 三乙醇胺(TEA)于 25 mL 玻璃瓶中, 然后加超纯水至 10.0 g, 摇匀, 所得溶液各组分的质量分数为 20% TEA + 10% 甘油 + 70% H_2O 。临用现配。

1.2.2 标准溶液的配制 用移液枪分别准确量取

收稿日期:2017-06-04; 修回日期:2018-03-11

作者简介:吕海霞(1992—), 女, 华东理工大学化学与分子工程学院硕士研究生, E-mail: lhxsandra@163.com

通讯作者:施超欧(1965—), 男, 浙江宁波人, 硕士, 高级工程师, 研究方向为离子色谱仪器研制及分析方法开发、博物馆微环境污染气体分析, E-mail: hplc@ecust.edu.cn

500 μL 的甲酸标准溶液、乙酸标准溶液、亚硝酸根离子标准溶液、硝酸根离子标准溶液、氯离子标准溶液于 50 mL 容量瓶中,另准确移取 1 000 μL 硫酸根离子标准溶液于该容量瓶中,用超纯水定容,得到 6 种离子混合标准溶液。临用现配。

1.3 被动采样器使用方法

被动采样器各部件单元(图 1)在使用前用超

纯水清洗三遍后放入超声波清洗仪中超声洗涤 1 h,如此反复,进行多次超声洗涤,直至洗涤液中的残留氯离子峰高低于 0.01 μS ,然后将各部件放于洁净容器内置于真空干燥箱内烘干,然后进行组装,用移液枪向滤纸吸收膜滴加 100 μL 吸收液。将组装好的空白采样器放于洁净的聚乙烯瓶内密封待用。

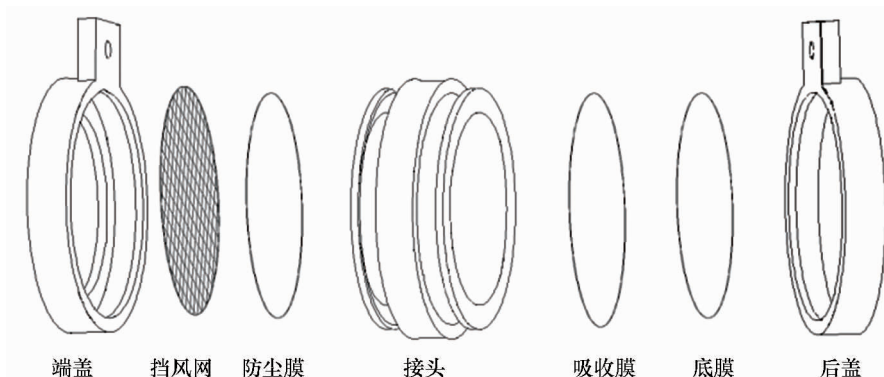


图 1 被动采样器结构示意图^[9]

Fig. 1 Components of the passive sampler

1.4 色谱条件

色谱柱: Dionex IonPac AG18 (4 × 50 mm) + AS18 (4 × 250 mm); 柱温: 30℃; 流动相: 10 mmol/L KOH (0 ~ 2.3 min), 30 mmol/L KOH (2.3 ~ 9 min), 10 mmol/L KOH (9 ~ 12 min); 流速: 1.0 mL/min; 抑制电流: 75 mA; 检测池温度: 35℃; 进样量: 25 μL 。

2 结果与讨论

2.1 超净室空气质量评价

采样器的空白值与其制作、提取环境有极大的关系,本实验利用上海博物馆新建的超净室对降低采样器空白值进行了更深入的研究。将超净室打扫干净后,打开超净室工作电源,正常工作一定时间后,每隔 30 min 采用尘埃粒子计数器对超净室内空气洁净度进行测定,每次采样时间为 1 min,流量为 1.00 cfm,测试结果见表 1。由表 1 可见,通道尺寸 $\geq 3.0 \mu\text{m}$ 时的测定结果为 0,表明洁净室内空气质量管理良好,可用于采样器的制作及提取。

表 1 超净室空气质量测定结果

Table 1 Determination results of air quality in the super clean room

通道尺寸/ μm	微分浓度 Δ /个	积分浓度 Σ /个
0.3	35 837	224 644
0.5	109 908	188 807
1.0	78 881	78 899
3.0	0	0
5.0	0	0
10.0	0	0

2.2 空白污染的来源确认

2.2.1 进样瓶和提取瓶空白分析 取 20 个干燥洁净的进样瓶,加入 5 mL 超纯水,用离子色谱仪测定分析。确定进样瓶的洁净度之后,对提取瓶进行空白测试。取 20 个洁净的提取瓶,加入 5 mL 超纯水,超声 10 min,转移到上述干净的进样瓶中上机分析,主要是模拟超声提取以及检测的过程。结果见图 2。

从图 2 可看出,进样瓶中 6 种离子含量均很低,其平均值在 0.000 1 ~ 0.002 7 mg/L 之间。而提取瓶中,除了甲酸根离子平均值稍高外,其余 5 种离子平均含量均小于 0.01 mg/L,只有一个提取瓶中氯离子含量稍高。这说明:进样瓶和提取瓶在清洗和烘干过程中没有硫酸根污染;而氯离子污染的出现可能是由于个别瓶子没完全清洗干净,属于偶然污染。

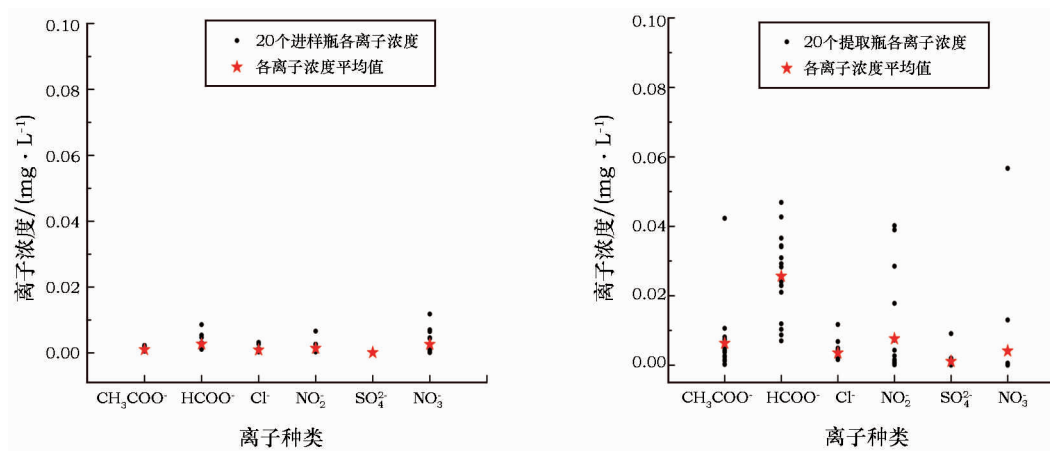


图 2 进样瓶和提取瓶的各离子浓度

Fig. 2 Concentrations of each ion in sample bottles and extraction bottles

2.2.2 滤纸和吸收膜空白分析 将滤纸和吸收膜分别清洗干净后,放置在 50 °C 真空干燥箱中干燥,干燥结束后在非超净室中用干净的镊子取一张滤纸和一张吸收膜于洁净的提取瓶中,加入 5 mL 超纯水超声提取 10 min,最后将提取瓶中的水倒入进样瓶上机分析。测试结果见图 3。

由图 3 可见,在测试的 20 个样品中,氯离子和乙酸根离子污染严重,有 4 个样品氯离子含量大于 0.1 mg/L,污染率达 20%;而乙酸根离子污染率达 30%。各离子含量平均值偏高,这说明:滤纸和滤膜在清洗和烘干的过程中容易被氯离子和乙酸根离子污染,这主要和处理过程的实验细节有关;乙酸根离子含量较高,也可能与滤纸的结构有关,滤纸在烘干的过程中会产生降解。

2.2.3 采样器制作和提取过程的空白分析 选用 50 °C 烘干滤纸,分别在上海博物馆超净室、上海博物馆环境分析实验室以及嘉川路普通实验室三个不同的地点各制作 20 个采样器,常温放置 5 d 后在同一地点(上海博物馆环境分析实验室)进行提取分

析。为确认提取环境是否会对空白造成污染,选用 50 °C 烘干滤纸,在超净室内制作 40 个采样器,每组 20 个,常温放置 5 d 后,一组在超净室内进行提取,另一组在环境分析实验室内进行提取分析,测试结果见表 2。

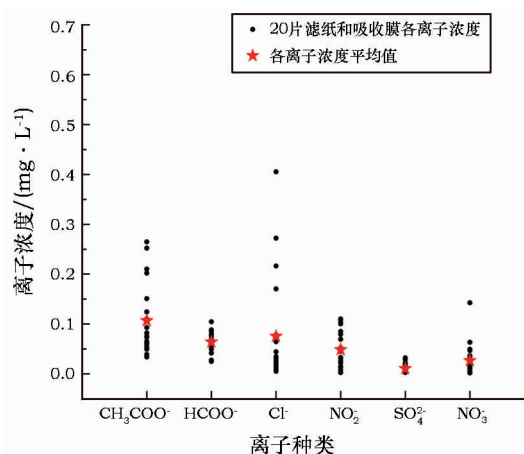


图 3 滤纸和吸收膜的各离子浓度

Fig. 3 Concentrations of each ion in filter paper and absorption membrane

表 2 不同地点制作和提取的采样器各离子空白值

Table 2 Ion blank values of sampler with preparation and extraction at different locations (mg · L⁻¹)

地点	各离子浓度平均值					
	CH ₃ COO ⁻	HCOO ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻
博物馆超净室制作	0.648 6	0.129 8	0.079 4	0.038 8	0.162 6	0.009 2
博物馆环境分析实验室制作	0.847 2	0.257 0	0.106 3	0.044 8	0.206 6	0.015 1
嘉川路实验室制作	0.884 8	1.256 6	0.032 7	0.033 0	0.221 0	0.038 5
博物馆环境分析实验室提取	0.847 2	0.129 8	0.106 3	0.044 8	0.162 6	0.038 5
博物馆超净室提取	0.222 0	0.108 1	0.037 8	0.037 0	0.014 7	0.012 4

结果表明在普通实验室内制作和提取的空白采样器产生较高的离子污染,主要包括乙酸根、甲酸根

及硫酸根离子,整体污染值较高,在超净室内制作和提取的采样器其空白值整体下降,出现污染的概率

低于 5%。因此想要控制污染源,降低整体空白值,采样器在制作和提取过程中必须保证环境的洁净度,最好在超净室内进行采样器的制作和提取。

2.3 空白污染的控制

2.3.1 滤纸真空干燥温度对空白值的影响 将清洗干净的滤纸分为三组,设置真空干燥箱的温度分别为 30 °C、40 °C 及 50 °C,烘干结束后在超净室制作采样器,每组制作采样器 20 个,常温放置 5 d 后进行提取检测,计算其平均值,测试结果见图 4。

由图 4 可看出,随着温度的升高,乙酸根离子的含量逐渐升高,而其他 5 种离子随着温度的升高其空白值变化不大,这说明滤纸在烘干的过程中主要产生的污染物是乙酸根离子。为了降低空白值,滤纸烘干温度可选择 30 °C。

2.3.2 30 °C 真空烘干滤纸不同保存时间的空白分析 为确认烘干的滤纸在保存的过程中是否会产生空白污染,将清洗好的滤纸放置于真空干燥箱中,设

置温度 30 °C,待完全干燥后立即取 10 张滤纸放于 10 个提取瓶中,加入 5 mL 超纯水后,提取检测,将剩余的滤纸用干净的镊子放入自封袋中,放置 7 d、20 d 和 30 d 后分别取出 10 张滤纸提取检测。计算其平均值,测试结果见表 3。

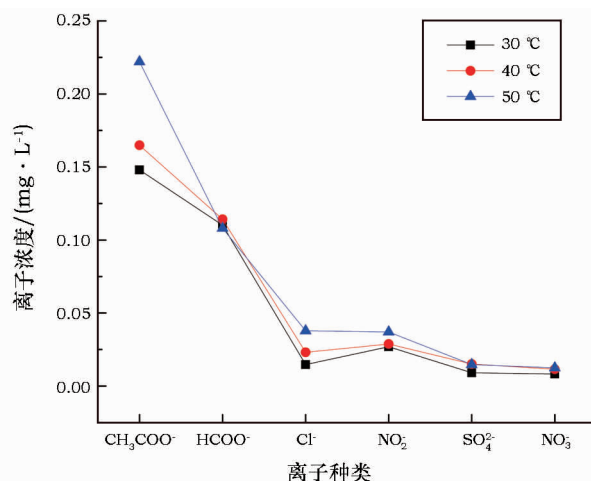


图 4 滤纸烘干温度对空白值的影响

Fig. 4 Effect of filter paper drying temperature on blank values

表 3 保存时间不同的滤纸(30 °C 下烘干)的空白值

Table 3 Blank values of filter paper (dried at 30 °C) with different storage time (mg · L⁻¹)

保存天数/d	各离子浓度平均值					
	CH ₃ COO ⁻	HCOO ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻
0	0.000 5	0.004 0	0.003 2	0.025 8	-	0.018 5
7	0.001 2	0.008 8	0.004 2	0.026 2	-	0.016 0
20	0.003 4	0.010 3	0.002 5	0.038 9	-	0.023 4
30	0.027 9	0.009 1	0.003 7	0.026 8	-	0.015 7

由表 3 可看出,将烘干的滤纸保存一个月的时间内,各离子的含量均不高,而硫酸根离子在检测时未检出,随着保存天数的增加,乙酸根离子的含量虽有所增加,但相较于采样空白值,影响不大,这说明滤纸在 30 °C 真空干燥时,可减少乙酸的产生,可有效控制空白污染值,滤纸烘干后放置在自封袋中可保存 1 个月。

2.4 最佳条件下空白值的测定

在超净室内利用 30 °C 烘干滤纸组装采样器 10 个,放入聚乙烯瓶中,制作结束后,在超净室内立即进行超声提取,最后进行测定,测定结果见图 5。

由图 5 可知,10 个样品的测定结果平行性较好,没有出现氯离子和硫酸根离子偶然污染。乙酸根离子和甲酸根离子空白值也较低,说明在此条件下可以有效控制空白污染值。

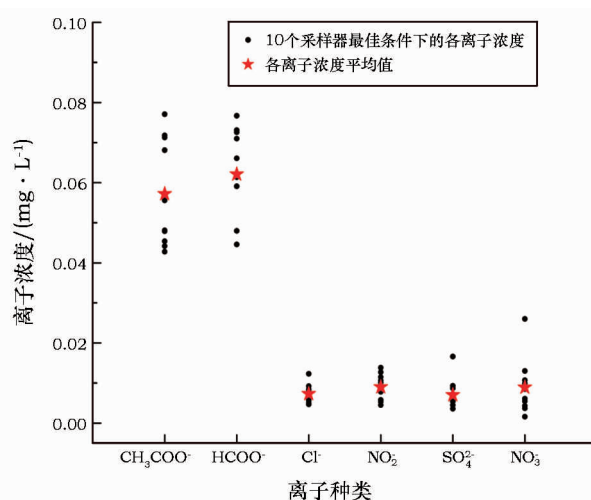


图 5 最佳条件下的空白值

Fig. 5 Blank values under the optimum condition

2.5 实际采样对比

制作 20 个采样器,分为两组,每组 10 个,分别置于上海博物馆环境分析实验室的仪器室内采样 2 d。其中一组在超净室内利用 30 °C 烘干滤纸进行组装提取,另一组采样器在环境分析实验室内进行组装提取,最后进行测定,测试结果见图 6。

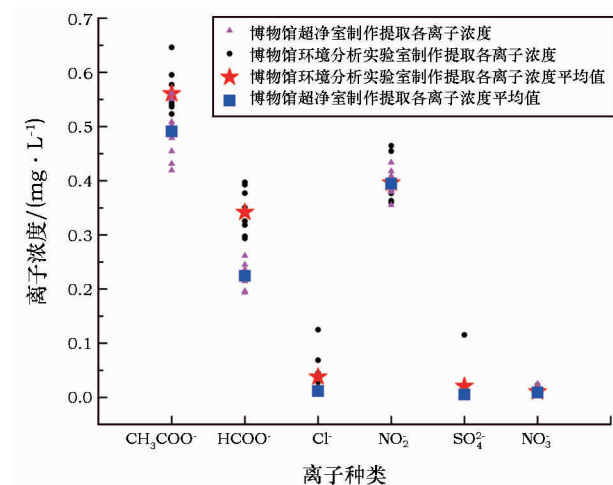


图 6 实际采样对比

Fig. 6 Comparison of actual sampling

结果表明:在超净室内制作提取的 10 个采样器中氯离子和硫酸根离子的含量较平均,平行性佳,说明在采样器制作及提取过程中没有出现被污染的情况;而在环境分析实验室内制作提取的 10 个采样器中,有一个样品出现氯离子和硫酸根离子污染。相同的采样环境,在超净室内制作的采样器比在环境分析实验室制作的采样器检测到的甲酸、乙酸气体含量低一些,准确性更高一点。

3 结 语

从采样器的清洗、烘干、制作、采样、提取、检测 6 个方面进行逐一排查,明确了采样器中不同污染离子的来源,并采取有效的措施控制污染的可能:

1) 氯离子和硫酸根离子的污染,主要由空气中的颗粒物造成。在非超净室中采集,尤其提取过程中,由于滤纸是湿的,吸收空气中的颗粒,造成氯离子和硫酸根离子偏高,偶尔出现的概率,达到 30%,这种污染往往是氯离子和硫酸根离子同时出现。如果出现单独的氯离子或硫酸根离子污染,则往往是提取瓶或进样瓶污染造成的,主要是瓶子混测偶发污染。

2) 乙酸根离子污染主要来自滤纸,这可能与滤纸的结构有关,滤纸在烘干过程中会产生降解。

降低污染的关键是降低烘干温度,滤纸在 30 °C 真空干燥时,可有效控制空白污染值,滤纸烘干可保存 1 个月。

3) 乙酸根、甲酸根等离子空白值与制样和提取环境有关,选择无污染的吸收层及洁净度高的环境可有效降低空白值。

通过上述措施,在实际采样检测过程中,空白值大大降低,污染率大幅度下降。

参考文献:

- [1] 崔九思. 扩散法被动式个体采样器的设计原理、试验装置和性能评价方法[J]. 卫生研究,1994,23(增刊1):1-12.
CUI Jiushi. Principle of structural design and evaluation of performance characteristics of passive personal samplers by molecular diffusion [J]. Journal of Health Research,1994,23(Suppl 1):1-12.
- [2] 李华,王文佳,赵凤艳,等. 被动采样-离子色谱法对秦俑遗址环境腐蚀性气体的检测研究[J]. 文物保护与考古科学,2014,26(4):54-61.
LI Hua, WANG Wenjia, ZHAO Fengyan, et al. Passive sampling-ion chromatography for corrosive gases monitoring at Emperor Qin's Terracotta Warriors and Horses site [J]. Sciences of Conservation and Archaeology,2014,26(4):54-61.
- [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.
SHI Chao'ou, LIU Xia, ZUO Ying, et al. Improvement of passive sampling method for acid gas in museum microenvironment [J]. Environmental Chemistry,2009,28(3):455-456.
- [4] HARNER T, SHOEIB M, DIAMOND M, et al. Using passive air samplers to assess urban-rural trends for persistent organic pollutants. 1. Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides [J]. Environmental Science and Technology,2004,38(17):4474-4483.
- [5] 吴丹,王跃思,潘月鹏,等. 被动采样法观测研究京津冀区域大气中气态污染物[J]. 环境科学,2010,31(12):2844-2851.
WU Dan, WANG Yuesi, PAN Yuepeng, et al. Application of passive sampler to monitor and study atmospheric trace gases in Beijing-Tianjin-Hebei area [J]. Environmental Science,2010,31(12):2844-2851.
- [6] JAWARD F M, FARRAR N J, HARNER T, et al. Passive air sampling of PCBs, PBDEs, and organochlorine pesticides across Europe [J]. Environmental Science and Technology,2004,38(1):34-41.
- [7] 王文佳. 臭氧机酸性气体被动采样方法研究及其在博物馆环境中的应用[D]. 上海:华东理工大学,2013.
WANG Wenjia. Passive sampling of ozone and acid gas pollutants in museum [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology,2013.
- [8] CAMPOS V P, CRUZ L P S, GODOI R H M, et al. Development and validation of passive samplers for atmospheric monitoring of SO₂, NO₂, O₃ and H₂S in tropical areas [J]. Microchemical Journal,2010,96(1):132-138.

[9] 解玉林,徐方圆,吴来明.馆藏文物保存环境检测用无动力扩散采样器初步设计[J].文物保护与考古科学,2009,21(增刊1):1-6.
XIE Yulin, XU Fangyuan, WU Laiming. Preliminary design of a

passive diffusive sampler for monitoring of museum environment [J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 2009, 21 (Suppl 1):1-6.

Verification and control of blank contamination sources of passive samplers in passive sampling

LYU Haixia¹, FANG Linmei¹, XU Fangyuan², SHI Chao'ou¹

(1. Analysis and Testing Center, School of Chemistry & Molecular Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China;

2. Key Scientific Research Base of Museum Environment (Shanghai Museum), State Administration for Cultural Heritage, Shanghai 200231, China)

Abstract: In the process of passive sampling of pollution gases in the microenvironment of museums, passive samplers often have high blank values and are easily contaminated. In order to solve these problems, we carried out blank analyses on sample bottles, extraction bottles and other components of samplers involved. Also, we investigated the influences of different sample preparation and extraction environments, as well as filter papers dried at different temperatures, on the blank values of samplers. Finally, the sources of different contamination ions in the sampler were identified, the control scheme was put forward and the method of sample preparation was optimized. The overall blank value was effectively reduced and the probability of contamination was reduced from about 30% to 5%. The study provides reliable technical support for the methodology of sampling and analysis of pollution gases in museums.

Key words: Passive sampler; Blank contamination; Clean room; Ion chromatography

(责任编辑 张存祖)