

聚合物膜修饰电极 QCM 方法对博物馆环境中典型气态分子污染物甲醛的检测研究

周浩, 吴来明

(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)

闫莹, 赵利红, 彭熙瑜, 蔡兰坤

(华东理工大学, 上海 200237)

摘要: 在可以导致文物、艺术品及历史档案资料品质退化的几种环境因素中, 浓度较低的气态悬浮分子污染物甲醛对文物是最具潜在破坏性影响。在光、热等物理因素的联合作用下, 其形成的复合污染对文物的破坏作用更强, 而就其对不同种类文物的影响的规律性研究目前尚缺少基础数据。因此, 本研究采用聚苯胺膜修饰的石英晶振片电极(简称复合电极), 结合石英晶体微天平(QCM)方法, 对微环境中不同浓度的甲醛进行了检测研究。研究结果表明, 复合电极对甲醛有较好的响应信号, 复合电极频率变化值与时间基本呈线性关系, 并且随甲醛浓度的升高, 复合电极频率下降速度增加, 频率变化值增大。研究还发现, 甲醛的浓度值与频率变化值也呈现出较好的线性关系。据此可以推算文物保存环境中挥发性气态分子污染物甲醛的含量。本方法可以对文物保存环境中甲醛浓度的变化进行实时监测, 为文物保存环境质量评价提供一种新的方法和依据。

关键词: 石英晶体微天平; 甲醛; 检测; 评价

中图分类号: G264 **文献标识码:** A

0 引言

文物是人类在历史发展过程中遗留下来的遗物、遗迹。但由于环境污染和经济条件的限制, 文物保存的环境质量不容乐观, 许多珍贵的文物面临严重的腐蚀和破坏。如古建筑的腐朽; 金属器皿的锈蚀; 出土古尸的变质; 遗址、石窟、石刻的风化侵蚀; 壁画、彩绘的褪色剥落, 出土纺织品及纸质品的糟朽灰化等, 都与环境质量的优劣有着直接的关系^[1]。对文物造成影响的污染气体种类很多, 包含 SO₂、H₂S、NO₂、HCl、有机酸类、醛类等气体^[2-6]。其中, 醛类气体是一种在环境中普遍存在, 持续时间久, 危害性大的腐蚀性气体, 对文物造成的影响不容忽视。

据调查显示^[7], 美国、法国等的博物馆都不同程度地存在着甲醛污染。甲醛主要来源于装修用的纤维板、胶合板、复合木板等人造板材以及涂料、化纤地毯、泡沫塑料等。甲醛对无机质的玻璃、陶瓷彩釉、金属等质地文物都有着潜在的危害。甲醛是一种消毒

剂和防腐剂, 能够使蛋白质发生变性, 所以甲醛对皮革制品有极强的损坏作用^[8]。另外, 甲醛在环境中持续时间比较长, 研究表明, 室内甲醛的释放期可长达 3~15 年^[8]。所以, 及时准确测定文物保存环境中甲醛的含量, 减少甲醛对文物的危害, 改善文物保存的环境质量, 更好地保护文物都具有重要的意义。

本工作利用聚苯胺膜修饰的石英晶振片电极(以下简称复合电极), 结合石英晶体微天平进行对环境不同浓度甲醛的检测研究。石英晶体微天平(QCM)是一种纳克级质量敏感型的传感器, 具有灵敏度高, 检测限低、操作方便等优点, 而且不需要对样品进行前处理, 可以用于对痕量气体的连续实时监测。

1 实验方法

1.1 复合电极的制备

实验所用试剂均为分析纯, 镀银石英晶振片基频为 1MHz。使用前分别用丙酮、乙醇、二次去离子水清洗晶振片表面的银, 用氮气吹干备用。

收稿日期: 2009-07-27; 修回日期: 2009-12-03

基金项目: 国家科技支撑计划资助(2006BAK20B01)

作者简介: 周浩(1970—), 男, 副研究馆员, 上海博物馆文物保护与考古科学实验室, 研究方向: 金属文物保护, 馆藏文物保存环境研究, E-mail: haoshm1970@163.com

按照苯胺为 1mol/L, 盐酸为 2mol/L 的浓度配制苯胺溶液, 通氮除氧半小时。采用恒电流法^[12]在晶振片表面制备聚苯胺膜, 实验所用仪器为 ZF-9 恒电位/恒电流仪(上海正方电子电器有限公司)。以镀银晶振片为基体电极, 铂电极为辅助电极, 控制电流密度为 $42 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 直到电极表面完全覆盖致密的翠绿色薄膜时停止反应。取出电极, 依次用盐酸、氢氧化钠溶液冲洗, 最后用大量的去离子水冲洗, 氮气吹干备用。

1.2 甲醛的检测

图 1 为简易检测装置图, 实验所用检测仪器为

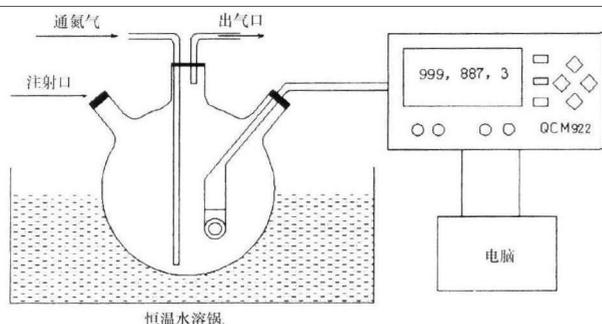


图 1 简易检测装置图

Fig. 1 Schematic illustration of QCM sensor system

石英晶体微天平 QCM922 (Princeton Applied Research)。控制水浴锅的温度为 $24 \pm 0.1^\circ\text{C}$, 复合电极置于三口烧瓶内, 通入 N_2 直至其频率保持稳定。向烧瓶中分别注入一定量的甲醛, 同时要以空白晶振片作为对比, 记录复合电极和空白晶振片的频率变化。

2 结果与讨论

2.1 稳定性测试

图 2(a) 为实验前空白晶振片频率变化随时间的关系图。从图 2 可以看出, 空白晶振片频率非常稳定, 变化范围在 2Hz 以内。图 2(b) 是经聚苯胺修饰之后的复合电极的频率变化随时间的关系图。可以看出, 经聚苯胺修饰之后, 复合电极的频率依然非常稳定, 变化幅度在 2Hz 以内。图 2(c) 显示了复合电极连续监测 100h 的频率变化情况。从图中可以看出, 即使连续监测 100h, 复合电极的频率仍然保持在一个比较稳定的状态, 频率变化范围在 2Hz 以内。这种变化可能是由晶振片本身所产生的, 在误差允许范围之内。由此可见, 经聚苯胺修饰后得到的复合电极仍然具有稳定的频率。

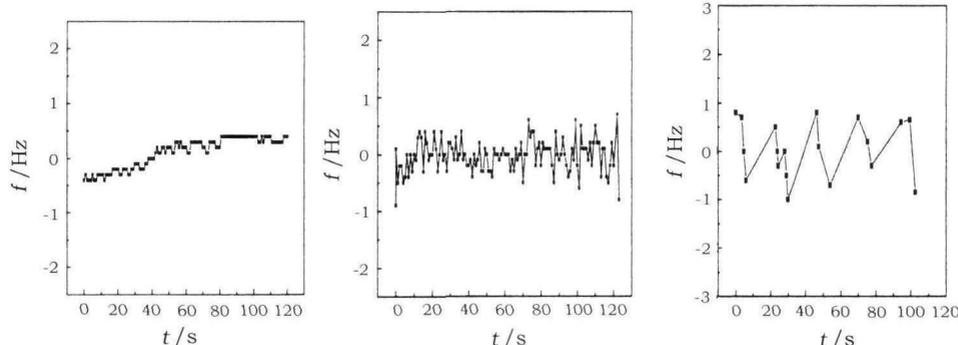


图 2 稳定性测试

a. 空白晶振片频率变化, b. 复合电极 120s 内的频率变化 c. 复合电极连续监测 100h 的频率变化

Fig. 2 Test of the stability (a) The frequency shift of the blank quartz crystal resonator,

(b) The frequency shift of the composite electrode within 120s, (c) The frequency shift of the composite electrode within 100h

2.2 对甲醛的检测

图 3(a) 是在 $1 \mu\text{g}/\text{L}$ 甲醛存在环境中, 复合电极以及空白晶振片的频率变化与时间的关系图。从图中可以看出, 注入 $1 \mu\text{g}/\text{L}$ 甲醛后, 空白的晶振片频率随时间变化比较平稳, 变化幅度不大, 在所测得的时间范围内, 频率变化小于 1Hz, 在晶振片本身的频率变化范围之内, 可以认为, 30h 内 $1 \mu\text{g}/\text{L}$ 的甲醛对空白晶振片基本没有影响。而加入甲醛后, 复合电极频率随时间增加先下降而后趋于平稳, 频率最

大降低值为 1.9Hz。这主要是因为聚苯胺膜吸附了甲醛分子, 使晶振片表面质量增加, 从而频率下降; 后来吸附达到饱和, 表面质量不再增加, 频率趋于稳定。

图 3(b)、(c)、(d) 分别是在甲醛浓度为 5、20、 $35 \mu\text{g}/\text{L}$ 的环境下, 复合电极以及空白晶振片的频率随时间变化的关系图。从这三张图中可以看出, 加入污染物之后, 空白晶振片的变化幅度类似于当甲醛浓度为 $1 \mu\text{g}/\text{L}$ 的情况, 都小于 1Hz, 在自身频率变

化范围以内;而复合电极的频率变化趋势都是先下降而后趋于平稳。不同之处在于,注入 $5\mu\text{g/L}$ 甲醛后,频率最大降低值为 3.6Hz ;注入 $20\mu\text{g/L}$ 后,频率

最大降低了 8.5Hz ;而注入 $35\mu\text{g/L}$ 后,频率最大下降了 13.1Hz 。另外,随着注入的甲醛浓度的增大,达到平衡的时间相应延长。

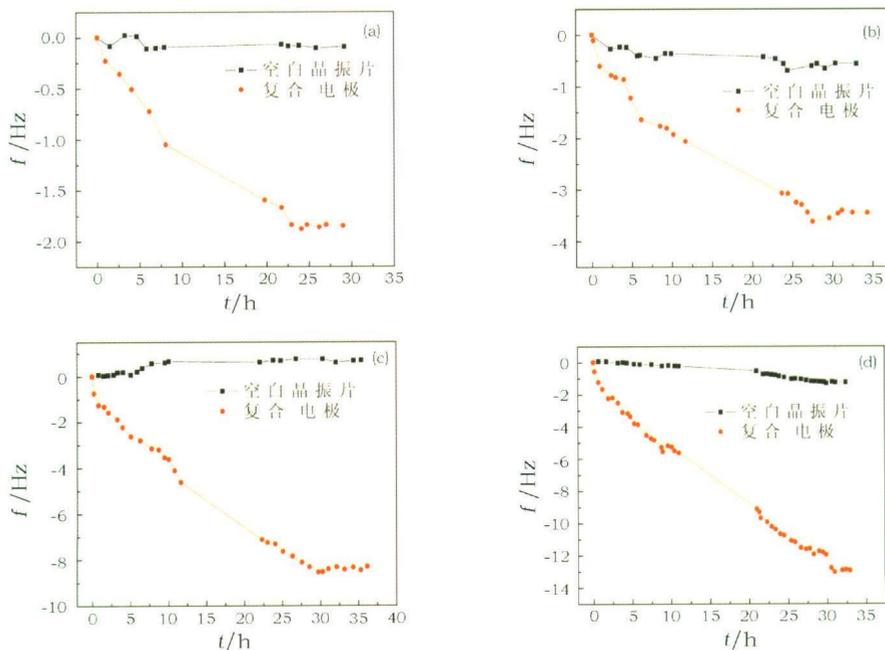


图3 复合电极及空白晶振片在甲醛存在下频率变化随时间的关系图

(a) $1\mu\text{g/L}$, (b) $5\mu\text{g/L}$, (c) $20\mu\text{g/L}$, (d) $35\mu\text{g/L}$

Fig.3 Responses of the blank quartz crystal resonator and the composite electrode to different concentrations of the formaldehyde gas

(a) $1\mu\text{g/L}$, (b) $5\mu\text{g/L}$, (c) $20\mu\text{g/L}$, (d) $35\mu\text{g/L}$

由图3可见,在甲醛浓度不同的环境中,复合电极的频率都随时间不断下降,但降低的幅度和速度并不相同,将四种浓度甲醛存在下,复合电极的频率随时间的变化过程进行拟和,发现频率的变化与时间呈良好的线性关系,结果如图4所示。

从图4中可以看出,随着甲醛浓度的增大,直线

斜率的绝对值增大。也就是说,随着甲醛浓度的增加,复合电极的频率降低得越来越快,变化值越来越大,响应信号也越来越强。

此外,将注入的甲醛浓度值与复合电极的频率变化值进行拟合,发现二者也呈现直线关系,如图5所示。

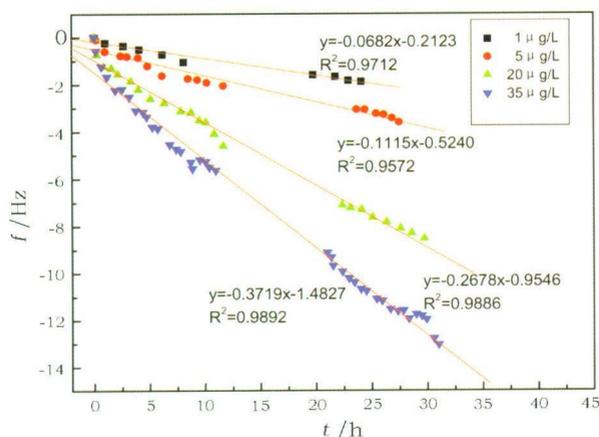


图4 在不同浓度甲醛下复合电极频率变化随时间的关系图

Fig.4 Responses of the composite electrode to different concentrations of the formaldehyde gas as a function of time

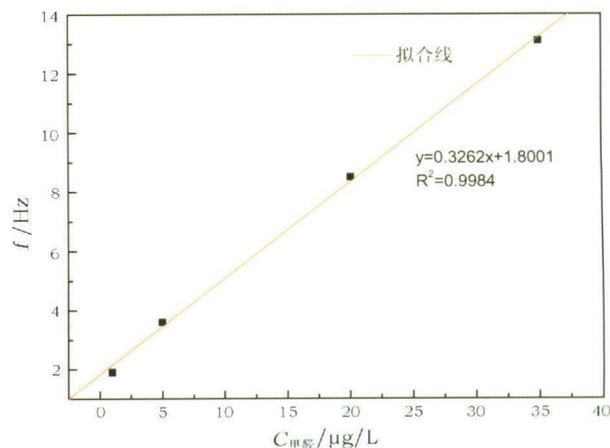


图5 甲醛浓度与复合电极频率变化的关系图

Fig.5 The frequency shifts of the composite electrode as a function of the concentration of the formaldehyde gas

从图 5 可以看出,拟合之后所得直线的线性系数为 0.9984,说明甲醛浓度与复合电极频率变化值线性关系良好。从拟合后得到的关系式可以看出,当甲醛浓度为 0 时,频率变化值大概为 1.8Hz,这是由石英晶振片本身的频率震荡引起的,这与稳定性测试中复合电极振荡频率在 2Hz 以内相符合。由此图我们可以简单的推算复合电极在不同浓度甲醛存在环境中其频率的变化值,或者由频率变化值来推测文物保存环境中甲醛的含量。

3 结 论

聚苯胺膜修饰的石英晶振片电极稳定性好,灵敏度较高,对环境中的气态污染物甲醛具有较好的响应信号。甲醛浓度大,频率变化值大、下降速度快。甲醛浓度值与频率响应值呈现较好的线性关系,据此可以推测文物保存环境中的甲醛含量,并应用于博物馆环境中典型气态分子污染物甲醛的连续实时监测。

参考文献:

- [1] 罗曦芸. 大气中 SO₂ 和 NO_x 的监测及其对文物的危害与预防 [J]. 实验室研究与探索, 1999, 11(6): 52 - 56.
LUO Xi - yun. On harmfulness of sulphuric Dioxide and Nitric Oxide against cultura relics and its prevention [J]. Lab Res Expl, 1999, 11(6): 52 - 56.

- [2] Agelakopoulou T, Metaxa E, Karagianni, *et al.* Air pollution effect of SO₂ and aliphatic hydrocarbons on marble statues in Archaeological Museums [J]. J Hazardous Mat, 2009, 169: 182 - 188.
[3] Hubertus A A. Hydrogen sulfide and carbonyl sulfide in the museum environment - Part 1 [J]. At Envir, 2005, 39(4): 697 - 700.
[4] Norbert S B. In door air pollution; effect on cultural and historical material [J]. Int Mus Manag Curatorship, 1985, 4(1): 9 - 20.
[5] 杨 贵, 姜绪木, 别如山. 合金材料在高浓度 HCl 气体中的腐蚀特性实验研究 [J]. 电站系统工程, 2006, 22(1): 13 - 14.
YANG Gui, JIANG Xu - mu, BIE Ru - shan. Corrosion studies of alloy materials in high HCl Concentration (I) [J]. Power Syst Eng, 2006, 22(1): 13 - 14.
[6] 李秋丽, 袁恰国. 戊二醛对金属腐蚀性的实验观察 [J]. 中国消毒学杂志, 1997, 14(2): 92 - 94.
LI Qiu - li, YUAN Qia - kuang. Experimental observation on corrosiveness of glutaraldehyde to metals [J]. Chin J Disinf, 1997, 14(2): 92 - 94.
[7] 李景舜, 赵淑华, 邢 义, 等. 装修后室内空气(甲醛)污染研究 [J]. 卫生毒理学杂志, 2002, 3(1): 136 - 137.
LI Jing - shun, ZHAO Shu - hua, XING Yi. Investigation on the housing decoration pollution from formaldehyde [J]. Chin J Public Health Eng, 2002, 3(1): 136 - 137.
[8] 方惠群, 李根喜, 陈洪渊. 低电流密度下恒电流法制备的聚苯胺修饰电极 [J]. 高等学校化学学报, 1994, 15(3): 348 - 351.
FANG Hui - Qun, LI Gen - Xi, CHEN Hong - Yuan. Polyaniline modified electrode prepared by galvanostatic at low current density [J]. Chem J Chin Univ, 1994, 15(3): 348 - 351.

Research on detection of formaldehyde, a typical gas pollutant in museum environments, using a quartz crystal microbalance

ZHOU Hao, WU Lai - ming

(Key Scientific Research Base of the Museum Environment, State Administration for Cultural Heritage, Shanghai Museum, Shanghai 200050, China)

YAN Ying, ZHAO Li - hong, PENG Xi - yu, CAI Lan - kun

(School of Resources & Environmental Engineering, East China University of Science & Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Among environmental issues affecting cultural relics, art objects and documentation materials, low concentrations of the pollutant, formaldehyde, have a great potential for causing damage. In the presence of light and heat, formaldehyde may form complex substances which may cause even more damage. There is little research on the effect of formaldehyde on different categories of cultural relics. In the present study, different concentration of formaldehyde in micro - environments were tested using a quartz crystal film electrode (the composite electrode) modified with polyaniline in conjunction with a quartz crystal microbalance (QCM). The results showed the composite electrode responds well to the formaldehyde. The frequency change of the composite electrode shows a direct relationship with time. Moreover, as the concentration of formaldehyde increases, the change in frequency of the composite electrode and the speed decreases. The study also indicates that there is a linear correlation between the concentration of formaldehyde and change in frequency of the composite electrode. Therefore, the concentration of formaldehyde could be deduced from experimental results. This method provides a means for real - time monitoring of the concentration of formaldehyde and represents way to evaluate the storage environment of cultural relics.

Key words: Quartz crystal microbalance; Formaldehyde; Detection; Sensor