

文章编号:1005 - 1538(2009)增刊- 0024 - 006

博物馆文物环境用甲醛净化材料评价方法研究

罗曦芸, 吴来明, 徐方圆

(馆藏文物保护环境国家文物局重点科研基地, 上海博物馆, 上海 200050)

张磊, 袁盛伟, 杜一平*

(华东理工大学, 上海 200237)

摘要: 博物馆文物环境因装饰材料所致甲醛污染以及由此产生对文物危害问题已被普遍关注。为了评价净化材料实际使用中对污染物去除净化能力, 搭建了静态试验舱, 建立了该环境中甲醛的定量分析方法。研究了甲醛溶液法和人造板散发法两种产生甲醛气体的方法, 以及吸附材料不同加入方法等对净化材料评价结果的影响, 研究试验舱内甲醛浓度随时间的变化规律, 建立了净化材料脱附量检测方法, 分别测定了活性炭和三种壳聚糖基净化材料的净化效果。结果表明, 用人造板散发法产生甲醛气体方法能用于甲醛净化材料的评价, 得到净化率指标反映了净化材料在实际文物环境中的应用效果, 脱附量指标能直观比对和反映净化材料对污染物的吸附稳定性。

关键词: 甲醛; 空气污染; 博物馆; 净化材料

中图分类号: 0657; TS653 **文献标识码:** A

0 引言

室内空气污染物特别是甲醛的来源、危害性及对文物的潜在危害长期以来受到博物馆、档案馆等文物保护机构的重视^[1,2], 随着文物预防性保护意识的增强, 对文物藏展环境污染物监控的需求日益迫切。目前我国市场上的室内空气净化材料种类繁多, 形式多样。按净化原理可分为吸附型、化学反应型、生物降解型和复合型。净化材料通过自身多孔结构或在一定外界条件(紫外光、自然光)下与污染物发生氧化、还原、酶解等作用去除污染物, 使空气净化。通常净化方式分为被动型和主动型^[3,4]。被动净化是指将净化材料置于相对密闭小环境中, 与扩散至表面的污染气体发生吸附或化学、生物反应, 使空间内污染物浓度逐渐降低, 起到对特定环境的净化作用。主动净化是指利用动力驱使污染空气通过净化材料, 起到对污染物快速净化的目的。

美国家电制造协会所制定的空气净化器测试标准, 以及我国于 2002 年颁布的《空气净化器》标准中, 针对动力型的空气净化器规定了试验方法和洁

净空气量、风量、噪声等性能指标^[5-7], 其评价方法不完全适用于净化材料在静态条件下被被动净化空气净化性能的评价。2006 年制定的《室内空气净化产品净化效果测定方法》标准中^[8], 提出了被动式净化材料的试验方法, 标准采用吸附材料在含污染物环境中经 24 小时对污染物的去除率为评价指标, 有一定的局限性, 标准中规定的有害物质释放源的准备和样品的准备, 存在不易操作的问题^[9]。

博物馆文物储藏和陈列小环境所用人造板材等装饰材料, 虽然大部分为低甲醛挥发(E1 级)环保型材料, 但由于小环境长期密闭, 内部污染物连续积累, 仍将引起甲醛浓度超标。

合适的净化材料和被被动净化方式更符合文物小环境污染物去除和空气净化特殊需求。

本工作选用活性炭和研发的壳聚糖基吸附净化材料, 比较不同甲醛发生方法和吸附材料放入方式下, 密闭环境内甲醛浓度随时间变化的规律, 对净化效果进行了实验研究。考虑博物馆推荐控制甲醛浓度限值远低于室内标准, 采用动态法考察了净化材料吸附饱和后是否会释放甲醛, 即吸附稳定性。

收稿日期: 2009 - 07 - 29; 修回日期: 2009 - 12 - 15

基金项目: 国家科技支撑计划资助(2006BAK20B01)

作者简介: 罗曦芸(1962—), 女, 副研究员, 上海博物馆文物保护与考古科学实验室, 研究方向: 文物保护, 馆藏文物保护环境,
E-mail: luoxiyun@163.com

* 通讯作者: 杜一平, E-mail: yipingdu@ecust.edu.cn

1 材料与方法

1.1 环境试验舱

以体积为 0.340m^3 的立方体玻璃密闭柜为试验舱,内装2个风扇,表面风速为 0.6 m/s (Anemometer *avm - 03 prova instruments INC 0.3 - 45m/s*),使人造板释放的甲醛气体分布均匀。将试验舱置于 $21 \pm 2^\circ\text{C}$ 环境中。用 *testo 175 - H₂* v01. 10 datalogger (Testo AG Germany) 连续记录试验舱内温湿度变化,用 DYM3 型空盒气压表(上海风云气象仪器厂)记录舱内压力。以二氧化碳为示踪气体,用 Telaire 7001 红外新风二氧化碳检测仪(Telaire sensor, USA)连续记录检测舱体密封性。

1.2 甲醛发生方式

1.2.1 溶液汽化法 将市售的甲醛溶液稀释10倍,装入棕色瓶中备用。

1.2.2 人造板挥发法 将 5cm 厚E1级人造板切割成 $50\text{cm} \times 50\text{cm}$ 正方形后备用。

1.3 舱内甲醛浓度测定

实际文物藏展环境中,通常采用被动净化方式去除污染物。与主动净化法相比,被动净化法净化效果评价受净化空间限制,存在两种问题:一是受检测环境空间体积局限,若采气体积过低时,达不到低浓度甲醛检测要求;二是当采气体积过大时,舱内甲醛浓度因稀释过多,将影响测定结果的准确性。

为了减少采样引起误差,同时符合甲醛浓度检测限值要求,实验选择采样速度为 0.3L/min ,一次采样体积低于被测环境空间体积的1%。

1.4 甲醛净化性能测试

1.4.1 测试方法一 在放有 0.17kg 吸附材料的密闭试验舱内注入备用甲醛溶液 $4\mu\text{L}$,开启箱内风扇,使甲醛瞬间汽化。每间隔1小时测试甲醛浓度。在不放吸附材料的试验舱内注入同量甲醛溶液,测定舱内甲醛浓度的自然衰减。

1.4.2 测试方法二 将净化材料 0.17kg 与人造板同时放入密闭试验舱内,对照组只是将人造板放入试验舱。以 9.5L/min 的流量向试验舱内冲入常见污染物浓度低于 0.005mg/m^3 洁净空气(M700 零空气发生器, USA),直至舱内甲醛浓度低于 0.010mg/m^3 。每间隔5小时测定试验舱内甲醛浓度,连续检测25小时。

1.4.3 测试方法三 将 $50\text{cm} \times 50\text{cm} \times 5\text{cm}$ 人造板预先置于试验舱内,以 9.5L/min 的流量向试验舱内充入洁净空气,直至舱内甲醛浓度低于 0.010mg/m^3 浓度。静置12小时后,迅速将净化材料从舱顶进样孔倒入,关闭顶孔。每隔1小时从检测口检测舱内甲醛浓度,同时注入洁净空气,连续检测12小时。对照组只是将人造板放入试验舱不加净化材料。

2 脱附量测定

在 $23 \pm 4^\circ\text{C}$ 条件下,将零空气(洁净空气)通入吸附甲醛已达饱和的吸附材料层,由于吸附材料中部分被吸附甲醛气体的脱附,使检测系统气相甲醛浓度发生变化,通过等间隔时间标定气相甲醛浓度,得到脱附曲线,计算脱附量。

实验装置如图1所示。

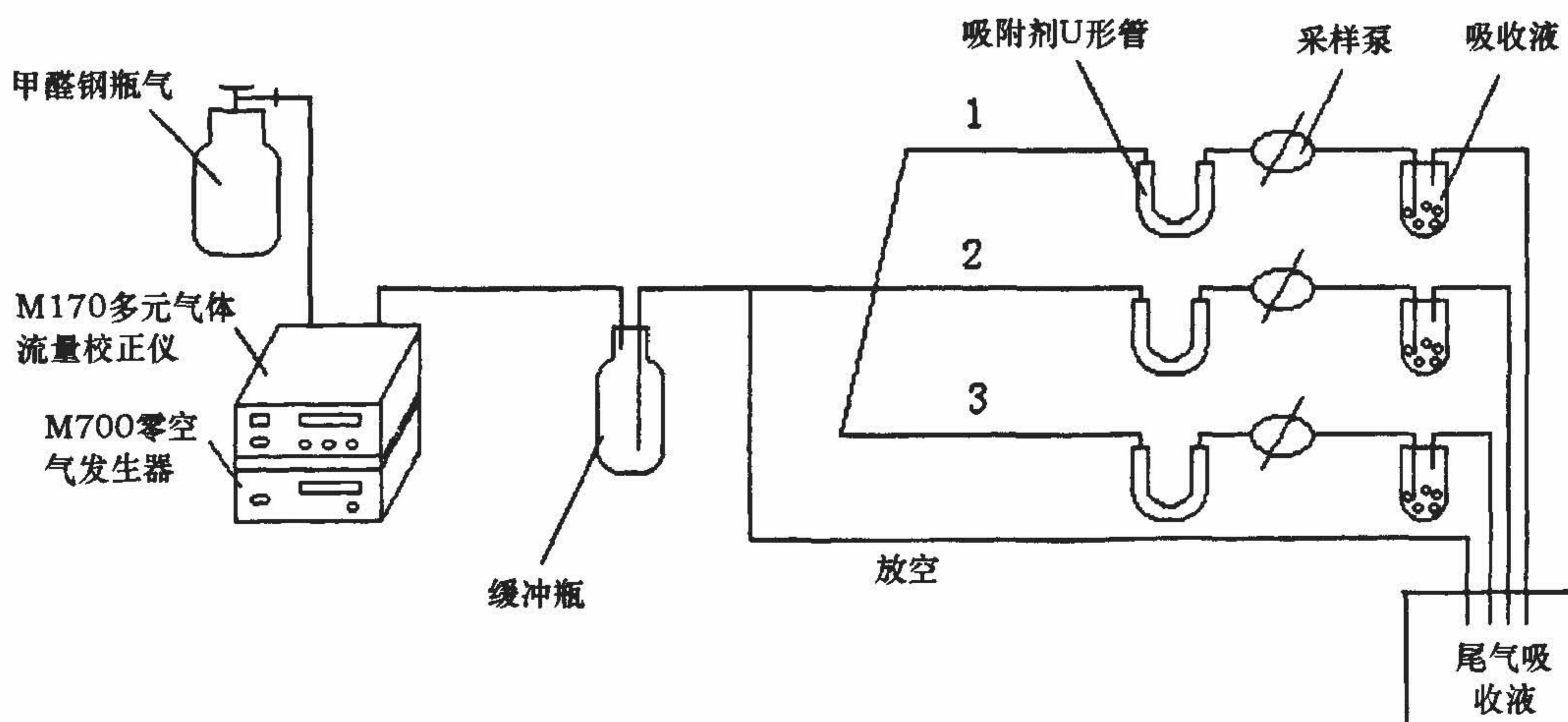


图1 脱附装置示意图

Fig. 1 Device for testing adsorption property of adsorbent

取具塞U形管($20\text{mm} \times 200\text{mm}$)垂直固定于铁架台上,称取 2.0g 干燥的颗粒吸附材料样品($10 -$

20目)倒入具塞U形管内,轻轻敲击管壁,使之均匀、密实。U形管两端填入少量脱脂棉,关闭U形

管活塞后,置于恒温水浴中。

由配气系统配置得到甲醛浓度低于 $0.005\text{mg}/\text{m}^3$ 的洁净空气,经缓冲瓶按图1分成四路,第一、二、三路由空气采样器控制气体流速为 $0.5\text{L}/\text{min}$,其中第一、二路甲醛气体通过装有吸附材料样品的具塞U形管后进入吸收液;第三路为对照气体通过空白具塞U形管直接进入吸收液,经吸收液后的三路气体通过尾气吸收放空。每间隔 2h 采样 30min ,并更换吸收液(吸收液用量为 10mL)^[10]测定甲醛含量,样品吸收液中甲醛含量与对照气体吸收液中甲

醛含量之差值,即为从样品中脱附的甲醛量。连续通气,直至通过吸附材料后使气相甲醛浓度恒定时,为脱附完全。

3 结果与讨论

3.1 试验舱密封性及温湿度变化

在试验舱内,放置红外二氧化碳新风检测仪,开启试验舱顶部小孔,充入少量二氧化碳气体后立即关闭小孔。 27h 后取出二氧化碳检测仪,得到记录曲线如图2所示。

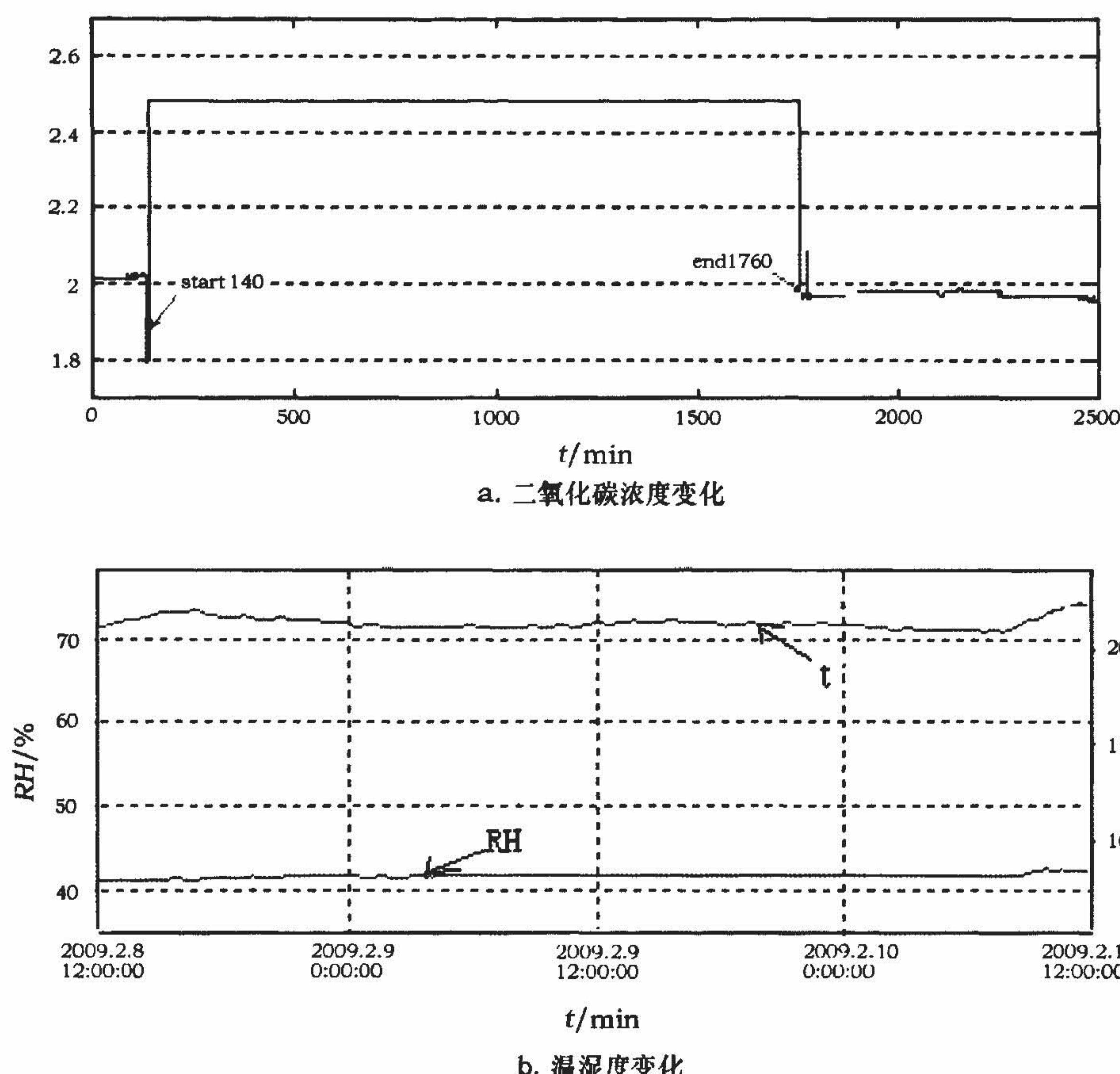


图2 实验舱内实验条件的控制

Fig. 2 Control for testing condition in experimental chamber

由图2看出, 27h 检测期间(从 140min 开始至 1760min ,二氧化碳浓度基本不变,说明在实验时间段内试验舱密封性良好。

实验温度为 $21\sim22.5^\circ\text{C}$,相对湿度为 $41.3\%\sim42.5\%$ 。

3.2 甲醛浓度的检测

取5支 10mL 具塞比色管,按表1制备标准色列管。

各管各加入 $1.0\text{mL} 5\text{mol/L}$ 氢氧化钠溶液、 $1.0\text{mL} 0.5\%$ AHMT溶液,盖上管塞,轻轻颠倒混匀三次,放置 $0.3\text{mL} 1.5\%$ 高碘酸钾溶液,充分摇匀,超声

5min 。以水作参比,在波长 550nm 下,测定各管吸光度。以甲醛含量为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制标准曲线,并计算回归曲线的斜率,以斜率的倒数作为样品测定计算因子 $\text{BS}(\mu\text{g}/\text{吸光度})$ 。

表1 甲醛标准色列管

Table 1 Series of standard formaldehyde solutions

管号	0	1	2	3	4
标准溶液/ mL	0	0.1	0.4	0.8	1.2
吸收溶液/ mL	4	3.9	3.6	3.2	2.8
甲醛含量/ μg	0	0.0911	0.3644	0.7288	1.0932

样品采集和测定用一个内装 5mL 吸收液的气泡吸收管,以 0.3L/min 流量,采气 3L。记录采样时温度与大气压;每次从气泡吸收管中吸取 4mL 吸收液为分析液,按制作标准曲线的操作步骤测定吸光度。在每个样品测定同时,用 4mL 未采样的吸收液,按相同样步骤作试剂空白和制作标准曲线。实验舱内甲醛浓度按下式计算:

$$c = \frac{(A - A_0) \times 1250 \times B}{V_0} \quad (1)$$

式中,c 为实验舱内甲醛浓度($\mu\text{g}/\text{m}^3$);A 为样品溶液的吸光度; A_0 为实际空白溶液的吸光度; B ,为计算因子,对应每个样品测定的计算因子($\mu\text{g}/\text{吸光度}$); V_0 为标准状况下的采样体积(L)。

3.3 试验舱内甲醛浓度的变化

分别按 1.4.1、1.4.2 和 1.4.3 三种测试方法测得试验舱内甲醛浓度如图 3 所示。

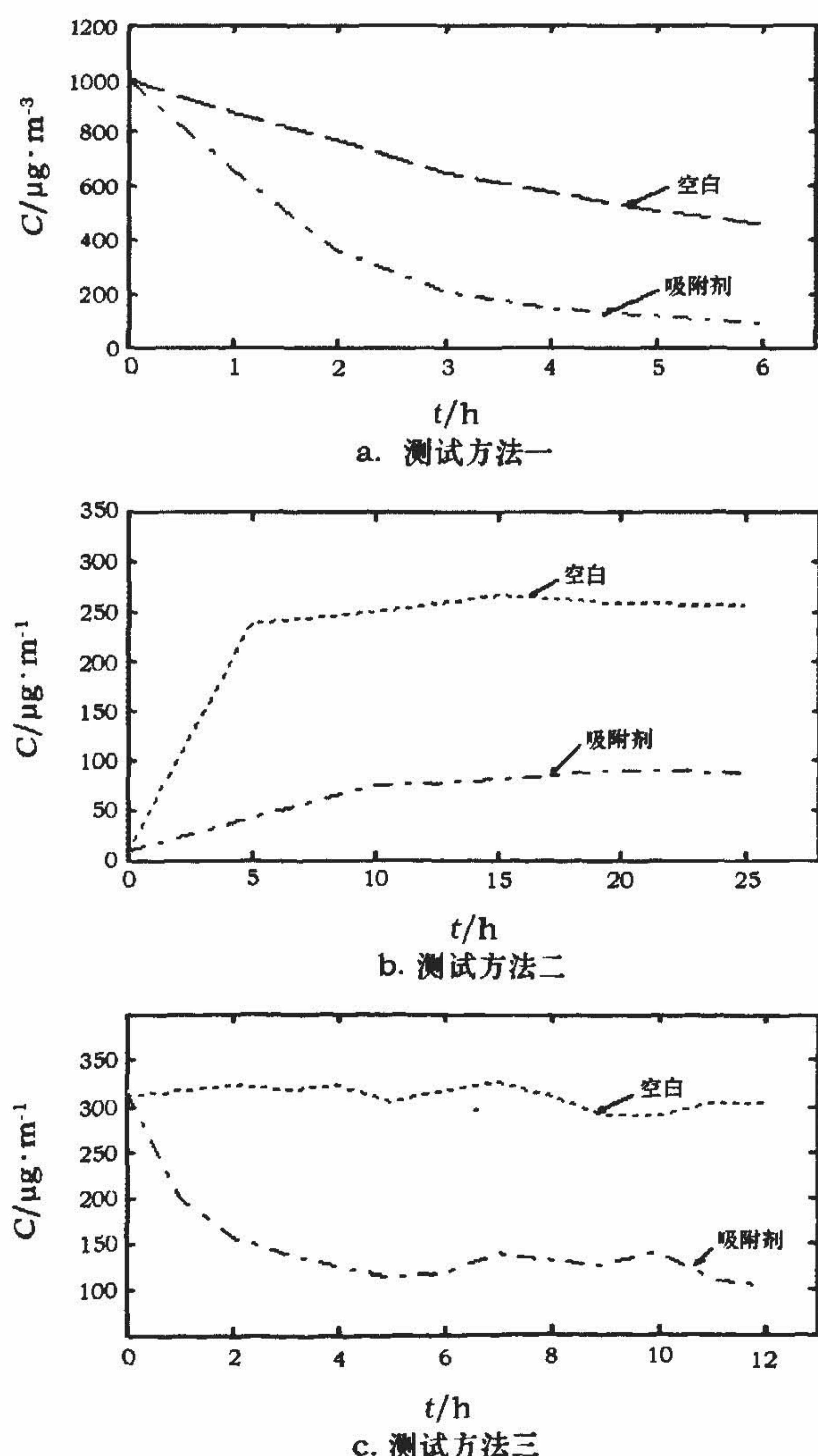


图 3 环境实验舱内甲醛浓度变化

Fig. 3 Concentration of formaldehyde in experimental

由图 3 可看出:按测试方法一发生甲醛时(图 3a),试验箱内甲醛浓度具有明显自然衰减现象,在评价吸附性能时,为扣除自然衰减的影响,得到较好的吸附曲线,通常选择的实验初始浓度远远高出实际环境浓度,净化材料在高浓度下的吸附性能与实际较低浓度环境中仍存在很大差别;此外,由于甲醛的性质不够稳定,在空气中汽化和被箱体内壁吸附情况均随温湿度波动影响很大,甲醛气体在高湿环境还可能聚合形成三聚甲醛等,导致实验结果重现性较差。

用人造板方式发生甲醛(图 3b.c),试验舱内初始浓度可以通过增减人造板数量加以控制,板内甲醛连续稳定释放。从图 3c 看出,采用测试方法三,即待人造板在实验条件下达到平衡后,再加入净化材料的方式,得到实验舱内甲醛浓度随时间延长逐渐降低并趋于平衡的曲线。当加入净化材料后,得到能反映材料净化速率大于人造板中甲醛释放速率的吸附平衡曲线,直观反映出净化材料对试验舱内甲醛气体的抑制作用和净化能力。

4 净化材料性能评价

4.1 甲醛净化效果

采用测试方法三,对市售大颗粒活性炭和自行研制的三种壳聚糖基吸附净化材料(表 2)进行净化性能测试,并按公式(2)计算净化率,得到结果如表 3 和表 4 所示。

$$\eta = \left(1 - \frac{\sum C_i}{\sum C_0} \right) \times 100\% \quad (2)$$

式中, η 为净化率(%); C_0 为初始浓度为空白值($\mu\text{g}/\text{m}^3$); C_i 为不同时间间隔点箱内甲醛浓度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)。

表 2 净化材料种类

Table 2 Kinds of absorbent material

名称	吸附剂 1	吸附剂 2	吸附剂 3	吸附剂 4
有效成分	壳聚糖、活性炭	羧甲基壳聚糖、氧化锰、活性炭	羧甲基壳聚糖、二氧化锰	羧甲基纤维素纳、壳聚糖、无机盐、二氧化锰

表 3 实验舱内甲醛浓度测定值
Table 3 Value of formaldehyde concentration in experimental chamber

时间/h	C_i	浓度/ $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$			
		吸附剂 1	吸附剂 2	吸附剂 3	吸附剂 4
0	C_0	240.6	267.0	274.0	264.4
1	C_1	209.9	149.3	178.5	206.5
2	C_2	176.3	105.9	104.1	160.2
3	C_3	145.6	88.6	95.3	93.9
4	C_4	119.2	44.3	74.3	81.4
5	C_5	95.6	62.6	92.6	75.5
6	C_6	66.1	66.5	75.5	66.2
7	C_7	76.7	104.1	84.5	75.0
8	C_8	57.1	106.9	118.7	99.3
9	C_9	59.8	74.8	102.6	84.7
10	C_{10}	63.8	98.3	91.7	78.5
11	C_{11}	59.1	59.6	93.4	85.4
12	C_{12}	72.8	74.6	86.5	91.4

表 4 吸附材料净化率
Table 4 Purification effect of absorbents (%)

样 品	6 小时净化率	12 小时净化率
吸附剂 1	43.7	58.4
吸附剂 2	67.7	67.9
吸附剂 3	62.3	63.6
吸附剂 4	56.9	62.2

由表 3 和表 4 看出, 虽然开始 6 小时净化率略低于 12 小时净化率值, 但不同吸附材料在 2 个时间段得到的净化率值排列次序一致。为了缩短实验时间, 可用 6 小时净化率来评价吸附材料对甲醛的净化效果。采用测试方法三, 可进而估算不同污染程度的有限空间内吸附材料的使用量和使用寿命。

4.2 脱附量测定

按式(3)计算单位重量净化材料的甲醛脱附量($\mu\text{g/g}$), 结果如表 5 所示。

$$m = f \times \frac{1}{w} \times \sum_{n=1}^{\infty} (A_{n1} - A_n) \times B_n \quad (3)$$

式中: m 为吸附材料的甲醛脱附量($\mu\text{g/g}$); w 为吸附材料的质量(g); A_{n1} 为第 n 个 30min 内吸附材料管路中的吸收液的吸光度; A_n 为第 n 个 30min 内的对比气体管路中的吸收液的吸光度; B_n 为 AHMT 分光光度法中用标准溶液绘制标准曲线得到的计算因子($\mu\text{g}/\text{吸光度}$); $f=5$ 。

表 5 吸附材料甲醛脱附量

Table 5 The amount of adsorption

样品名称	吸附剂 1	吸附剂 2	吸附剂 3	吸附剂 4
脱附量/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	3.65	0.47	0.6	0.25

由表 5 看出, 由于吸附剂 1 为物理吸附, 而吸附剂 2, 3, 4 为物理化学吸附, 因此吸附剂 1 的甲醛脱附量高于其他吸附剂; 吸附剂 4 净化率值低于吸附剂 2 和吸附剂 3, 虽甲醛脱附量低, 但吸附稳定性好。因此, 确定吸附材料性能指标时应综合考虑。本实验在对吸附材料净化率评价的同时, 增加洁净空气中评价吸附材料对甲醛吸附稳定性评价。

5 结 论

文物藏展环境甲醛主要来源是人造板, 本文通过比较人造板法和溶液法两种甲醛污染物发生法, 以及采用不同实验方法比较得出如下结论:

(1) 用人造板可替代甲醛溶液作为甲醛净化材料评价方法中的污染源。

(2) 采用试验舱内甲醛浓度趋于平衡后放入净化材料, 在污染源连续释放甲醛和净化材料连续吸收甲醛的动态条件下评价净化材料对甲醛的净化效果, 得到净化率结果能更直观反映净化材料在文物实际环境中的作用性能。

(3) 在博物馆所用空气净化材料评价中, 引入脱附量指标, 能直观比较不同种类净化材料对污染物的吸附稳定性。

参考文献:

- [1] Berndt H S. American Institute for Conservation of Historic and Artistic Works 15th Annual Meeting[C]. Canada, 1987: 22-33.
- [2] Gibson L T, Brokerhof A W. A passive tube-type sampler for the determination of formaldehyde vapours in museum enclosures[J]. Stud Conserv, 2001, 46: 289-303.
- [3] 韩桂泉, 季蕾琰, 苏晔, 等. 室内空气净化材料介绍[J]. 住宅科技, 2006, 12: 41-45.

- Han Gui - quan, Ji Lei - yan, Su Ye, et al. Overview indoor air purifying materials [J]. Housing Sci, 2006, 12: 41 - 45.
- [4] 俞 珊,瞿爱莎,付新梅,等.室内空气净化材料研究进展[J].科技导报,2008,26(5):89-92.
YU Shan, QU Ai - sha, FU Xin - mei, et al. Research progress in indoor air purifying materials [J]. Rev Sci Technol, 2008, 26 (5) : 89 - 92.
- [5] ANSI - AHAMAC ~ 1 ~ 2000. Association of home appliance manufacturers'method for measuring performance of portable household electric cord - connected room air cleaners[Z].
- [6] 张 妍,李振海.室内空气净化器性能指标的探讨[J].环境与健康杂志,2007,24(6):453-455.
ZHANG yan, LI ZHeng - hai. Studies on the index of performance for electrical apparatus Indoor Air Cleaner [J]. J Envir Health, 2007, 24 (6) : 453 - 455.
- [7] GB/T 18801 - 2002 ,空气净化器[s].
GB/T 18801 - 2002 ,Air cleaner[s].
- [8] GB/T 2761 - 2006 ,室内空气净化产品净化效果测定方法[s].
GB/T 2761 - 2006 ,Methods for determination of purificatory effect of indoor environment decontamination product[s].
- [9] 王继梅,王 静,冀志江,等.室内空气净化材料及标准发展概况[J].中国建材科技,2008,1:4-7.
WANG Ji - mei, WANG Jing, JI Zhi - jing, et al. The development of indoor air purification materials and standards [J]. China Building Mat Sci Technol, 2008, 1:4 - 7.
- [10] GB/ T 16129 - 1995 居住区大气中甲醛卫生检验标准[s].
GB/ T 16129 - 1995 Standard method for hygienic examination of formaldehyde in air of residential areas—spectrophotometric method[s].

Method for evaluating the effectiveness of formaldehyde absorbents used in museum

LUO Xi - yun¹, WU Lai - ming¹, XU Fang - yuan¹

(1. Key Scientific Research Base of Museum Environment, State Administration for Cultural Heritage, Shanghai Museum, Shanghai 2000050, China)

ZHANG Lei², YUN Sheng - wei², DU Yi - ping²

(2. East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Formaldehyde pollution from decoration materials may damage the museum objects on display, which is widely concerned. In order to evaluate the effectiveness of formaldehyde removal by absorbent materials, a closed test chamber was set up and the formaldehyde concentration in the chamber was measured. Formaldehyde was generated from solution or synthetic board, various absorbents were added and a formaldehyde concentration vs. time curve in the chamber was recorded. An evaluation method was established. Active charcoal and three chitosan - based absorbents were tested for their ability to remove formaldehyde. This work showed that air purification studies are best done with formaldehyde generated from synthetic board, which better reflects the true situation in museum environments. The absorb stability of absorbents could be used to compare and reflect the stability of absorbents.

Key words: Formaldehyde; Air pollution; Museum; Purification materials