

文章编号:1005-1538(2022)05-0103-10

DOI: 10.16334/j.cnki.cn31-1652/k.20210402093

博物馆环境空气中五种有机酸的定量分析 ——离子色谱法

王倩倩^{1,2}, 石安美¹, 唐 铭¹, 铁付德¹, 陈星灿², 丁 莉¹

(1. 中国国家博物馆, 北京 100006; 2. 中国社会科学院考古研究所, 北京 100101)

摘要: 木质及纸质材料是博物馆环境空气中有机酸最主要的来源, 所释放出的挥发性有机酸包含甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸等短链脂肪酸。这些有机酸气体会导致青铜文物的腐蚀, 铅质器物表面的风化, 珐琅、陶器的腐蚀脆化, 丝织品纤维的劣化, 纸张寿命的缩短等。为此, 本研究建立了一种基于离子色谱同时测定博物馆环境空气中甲酸、乙酸、丙酸、丁酸和戊酸等5种挥发性有机酸浓度的方法。以超纯水作为吸收液, 吸收液体积为10 mL, 采集流量为400 mL/min, 主动采样法采集博物馆环境空气样品。采用5 mmol/L KOH淋洗液等度洗脱, 在9 min内可同时测定五种挥发性有机酸的浓度。结果表明, 在0.05~0.50 $\mu\text{g/mL}$ 的线性范围内, 甲酸根、乙酸根、丙酸根、丁酸根、戊酸根的标准曲线的相关系数均高于0.995, 检出限为0.001~0.009 $\mu\text{g/mL}$, 定量限为0.004~0.030 $\mu\text{g/mL}$; 五种有机酸根的加标回收率为91.4%~107.4%。库房A中检测到的甲酸、乙酸的浓度范围分别为36.40~85.44 $\mu\text{g/m}^3$, 274.42~312.11 $\mu\text{g/m}^3$; 库房B中检测到的甲酸、乙酸、丙酸的浓度范围分别为18.66~34.00 $\mu\text{g/m}^3$, 123.53~152.55 $\mu\text{g/m}^3$, 15.80~24.48 $\mu\text{g/m}^3$ 。该方法具有采样简单, 样品无需前处理, 检测时间短, 成本低等优点, 适用于博物馆的日常检测工作。

关键词: 博物馆; 环境空气; 有机酸; 离子色谱

中图分类号: K87; X823 **文献标识码:** A

0 引言

挥发性有机酸是博物馆环境常见的有害气体, 它会导致青铜文物的腐蚀^[1-2], 铅质器物表面的风化^[3-4], 珐琅、陶器的腐蚀脆化^[5-7], 丝织品纤维的劣化^[8-9], 纸张寿命的缩短^[10-11]等。此外, 有机酸除自身对文物会产生极大损伤外, 还会增强其他污染物对文物的损伤, 例如 NO_x ^[12]、臭氧^[13]; 当发生相互协同作用时, 会加剧对文物的破坏。因此, 对于馆藏文物的预防性保护而言, 有机酸是非常需要关注的有害组分。

博物馆环境空气中挥发性有机酸主要来自于木质囊匣、展柜、纸质包装材料或纸质及木质文物自身降解释放^[11, 14]、胶片的醋酸综合症^[15]、文物藏展装饰装修材料的挥发^[16-17]及甲醛氧化^[18]等过程。其中, 木质及纸质材料的释放挥发是博物馆环境空气

中有机酸最主要的来源。1983年, 善本知孝研究了59种针叶树及341种阔叶树的pH值, 发现大部分木材pH值分布于4~6之间^[19]。此外, 当在较高的温湿度条件下, 木材表面酯类化合物的水解也会进一步释放有机酸^[20]。因此, 采用木材制作的密闭文物陈列柜的微环境中, 有机酸气体的浓度会日积月累不断增加, 使文物受到损害。

周新光等^[17]采用固相微萃取(SPME)富集木材中的挥发性有机物, 结合气相色谱-质谱(GC/MS)联用技术检测; 结果发现, 在西南桦、马来甘巴豆、水青冈、柚木、红橡木、四籽树、椴木、白木及榆木等9种木材中均检测出乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、庚酸、辛酸以及壬酸共8种有机酸。Clark等^[21]通过顶空固相微萃取/气相色谱-质谱法(Headspace SPME/GC-MS)检测了印刷在原木纸上的1859—1939年装订期刊以及15世纪至18世纪初的历史书籍中的

收稿日期: 2021-04-20; 修回日期: 2021-06-28

基金项目: 国家重点研发计划(2020YFC1522102)资助, 中国国家博物馆科研项目(GBKX2019Q20)资助

作者简介: 王倩倩(1989—), 女, 中国国家博物馆工作站和社会科学院考古研究所流动站联合培养博士后, 2019年博士毕业于昆明理工大学, 馆员, 研究方向为文物保护及技术, E-mail: 15925217432@139.com

通信作者: 丁莉, 博士, 馆员, 研究方向为有机质文物保护与科学研究, E-mail: dingli@chnmuseum.cn

挥发性有机物,研究结果发现了70多种挥发性有机物,其中就包含甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸等短链有机酸。

然而,目前国内现有的文物保护行业标准 WW/T 0016—2008《馆藏文物保存环境质量检测技术规范》和 WW/T 0046—2012《馆藏文物保存环境检测 气体扩散采样测定方法 甲酸和乙酸的测定》所涉及的挥发性有机酸气体仅为甲酸和乙酸两种,忽略了实际在木质及纸质材料等释放挥发过程中产生的丙酸、丁酸、戊酸等短链有机酸。因此,急需开发可同时检测多种挥发性有机酸气体的采样和检测方法,以满足日常博物馆环境空气的采样检测需求。

本工作建立了超纯水作为吸收液的主动采样—离子色谱法检测博物馆环境空气中甲酸、乙酸、丙酸、丁酸和戊酸等5种有机酸气体。该方法采用超纯水作为吸收液,采样方法简单,样品处理简单,易于操作,节约了成本;并且可测定博物馆环境空气中甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸等五种挥发性有机酸气体中的一种或多种,检测时间短,适用于博物馆的日常检测工作。

1 实验方法

1.1 仪器设备和试剂材料

ICS1000 离子色谱仪(美国赛默飞世尔科技有限公司);配备 AS-DV 自动进样器、KOH 淋洗液发生装置、电化学抑制器和 Chromeleon 7.2 色谱工作站。色谱柱为带有保护柱的阴离子色谱分离柱 AS11-HC(4 mm×250 mm)+AG11-HC(4 mm×50 mm);超纯水机(Millipore Simplicity UV);空气采样器(GASTEC 气体采样泵,日本);10 mL 或 20 mL U 型多孔玻板吸收瓶等。

所用水为新制的超纯水,电阻率不低于 18.2 MΩ/cm。所用试剂均为优级纯或色谱纯。所使用的标准品有:甲酸根标准溶液(1 000 μg/mL, AccuStandard)、乙酸根标准溶液(1 000 μg/mL, 阿拉丁)、丙酸根标准溶液(50 000 μg/mL, Dr. Ehrenstorfer GmbH)、丁酸钠(98%, 麦克林)、戊酸钠(97%, 麦克林)、水中硝酸根离子标准溶液(NO_3^-)(1 000 μg/mL, 国家有色金属及材料分析测试中心)、水中硫酸根离子标准溶液(SO_4^{2-})(1 000 μg/mL, 国家有色金属及材料分析测试中心)、水中碳酸根标准溶液(无二氧化碳)(100 μg/mL, 北京北方伟业计量技术研究所)。

1.2 混酸标准储备液的配制

精确称取 51.02 mg 丁酸钠标准品、51.55 mg 戊酸钠标准品,分别溶解于适量超纯水中,在 50 mL 容量瓶中定容,配制丁酸根标准溶液(1 000 μg/mL)、戊酸根标准溶液(1 000 μg/mL)。

用移液枪分别精确量取 2.5 mL 甲酸根标准溶液(1 000 μg/mL)、2.5 mL 乙酸根标准溶液(1 000 μg/mL)、0.05 mL 丙酸根标准溶液(50 000 μg/mL)、2.5 mL 丁酸根标准溶液(1 000 μg/mL)、2.5 mL 戊酸根标准溶液(1 000 μg/mL)至容量瓶中,再用超纯水定容到 25.00 mL,配制成为含甲、乙、丙、丁、戊酸根各浓度为 100 μg/mL 的混酸标准溶液。定容后摇匀,放置于 4℃ 冰箱中保存备用。

取 100 μg/mL 的混酸标准溶液 2.50 mL 于小瓶中,用超纯水定容至 25 mL,配制成为含甲、乙、丙、丁、戊酸根各浓度为 10 μg/mL 的混酸标准储备液。此溶液应在临用时现配。

1.3 混酸标准工作液的配制

分别准确量取上述所制备的 10 μg/mL 混酸标准储备液 0.125、0.25、0.375、0.50、0.625、0.75、0.875、1.00、1.125 和 1.25 mL,均在 25.00 mL 的容量瓶中定容,依次稀释配成浓度梯度为 0、0.05、0.10、0.15、0.20、0.25、0.30、0.35、0.40、0.45、0.50 μg/mL 的混酸标准工作液。

1.4 采样方法

在某博物馆环境空气采样点,打开装有吸收液的 10 mL 或 20 mL U 型多孔玻板吸收瓶两端连接 GASTEC 气体采样泵,采用超纯水作为吸收液,以 400 mL/min 流量吸收采集 30~60 min 空气样品得到采样吸收液;其中空气样品中含有甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸中的一种或多种有机酸气体;采样吸收液的对照空白样为未采集空气样品的吸收液,即将装有超纯水的吸收管带至采样点,并不连接采样器进行空气样品采集,其余操作同样品。采样后,立即转移至样品瓶内运输和保存。均采用封口膜将样品瓶包严,低温(<4℃)保存与运输。

1.5 实验条件

采用抑制型电导检测器,检测器温度 30℃;IonPac AS11 HC 型分离柱(250 mm×4 mm),IonPac AG11 HC 型保护柱(50 mm×4 mm),柱温 30℃;采用 KOH 淋洗液等度洗脱,KOH 浓度为 5 mmol/L,检测时间为 9 min,流速为 1.2 mL/min,抑制器电流 75 mA,进样 25 μL。

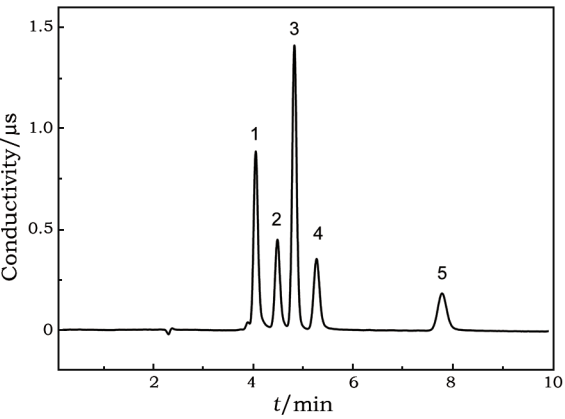
2 实验结果与分析

2.1 色谱条件的选择

通过赛默飞开发的网页版虚拟柱模拟发现,分析甲酸、乙酸、丙酸、丁酸和戊酸等有机酸较为适合的柱子为阴离子色谱分离柱 AS11-HC(4 mm×250 mm)。流动相的种类、浓度和流速是后续为使5种有机酸实现高效分离的关键因素。考虑到,该5种有机酸属于弱保留离子,而且阴离子分析时不可避免会遇到碳酸根、硫酸根、硝酸根等强保留离子,所以 KOH 淋洗液发生装置产生的高浓度 KOH 淋洗液,不仅对强保留离子的洗脱,避免影响后续进样的分离,而且对柱子的日常维护也非常重要。因此,选用 KOH 淋洗液。

KOH 淋洗液浓度的增加或流速的增大,均会缩短有机酸离子的保留时间,减小离子间的分离度;而 KOH 淋洗液浓度的减小或流速的减小,将增加有机酸离子的保留时间^[22]。本工作对淋洗液流速为 1.2 mL/min 时的淋洗液浓度进行了优化。5 种有机酸的出峰顺序为:乙酸>丙酸>甲酸>丁酸>戊酸,参见图 1。如表 1 所示,当淋洗液浓度在为 2 mmol/L 时,色谱图中甲酸、乙酸、丙酸、丁酸和戊酸等 5 种有机酸之间的分离度相对较高,分别为乙酸-丙酸 3.41、丙酸-甲酸 2.83、甲酸-丁酸 2.80、

丁酸-戊酸 10.96;但此时保留时间较长,完成一个样品的检测需要的时间约为 17 min。当淋洗液浓度为 5 mmol/L 时,色谱图中乙酸、丙酸、甲酸、丁酸和戊酸等 5 种有机酸之间的分离度分别为乙酸-丙酸 2.39、丙酸-甲酸 1.86、甲酸-丁酸 2.24、丁酸-戊酸 8.82,但此时保留时间较长,完成一个样品的检测需要的时间约为 9 min。



1—乙酸根;2—丙酸根;3—甲酸根;4—丁酸根;
5—戊酸根

图1 5 mmol/L KOH 淋洗液在流速为 1.2 mL/min 时 5 种有机酸的出峰情况

Fig.1 Peaks of five organic acids using 5 mmol/L KOH at a flow rate of 1.2 mL/min

表1 流速为 1.2 mL/min 时不同淋洗液浓度下 5 种有机酸的保留时间和分离度

Table 1 Retention time and resolution of five organic acids treated with different concentrations of the eluent at a flow rate of 1.2 mL/min

淋洗液 浓度/(mmol·L ⁻¹)	保留时间/min					分离度			
	乙酸	丙酸	甲酸	丁酸	戊酸	乙酸-丙酸	丙酸-甲酸	甲酸-丁酸	丁酸-戊酸
2	6.700	7.720	8.594	9.574	15.540	3.41	2.83	2.80	10.96
3	4.844	5.454	5.957	6.557	10.127	2.68	2.21	2.36	10.21
4	4.497	5.034	5.454	6.001	9.081	2.48	1.98	2.34	8.85
5	4.050	4.487	4.827	5.274	7.791	2.39	1.86	2.24	8.82

所以,综合考虑保留时间和分离度两个因素,在洗脱条件为:KOH 淋洗液流速为 1.2 mL/min,采用 5 mmol/L KOH 淋洗液等度洗脱,能够在 9 min 的检测时间下实现乙酸、丙酸、甲酸、丁酸和戊酸等 5 种有机酸的快速分离与准确检测。

2.2 标准曲线测试

依次测定 0.05、0.10、0.15、0.20、0.25、0.30、0.35、0.40、0.45、0.50 μg/mL 的混酸标准工作液,每个浓度的标准工作液重复测定 3 次以上,采用

Chromeleon 7.2 软件对检测数据进行定量分析,分别绘制各有机酸的标准曲线并拟合成标准曲线方程;空白对照样为超纯水,其离子色谱图无任何峰,即无目标有机酸检出,证明空白对照样中不含有所要检测的有机酸组分。

检测 0.05~0.5 μg/mL 混酸标准工作液分别得到甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸的标准曲线,而且 5 种有机酸的标准曲线的相关系数均高于 0.995,符合检测标准要求;甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸等 5 种挥

发性有机酸的保留时间、标准曲线方程、线性范围、检出限和定量限,参见表 2。其中,以 3 倍噪音法分

别计算方法的检出限(信噪比 $S/N=3$),以 10 倍噪音法分别计算方法的检出限(信噪比 $S/N=10$)。

表 2 挥发性有机酸的保留时间、标准曲线、线性范围、检出限和定量限

Table 2 Retention time, standard curve, linear range, detection limit and quantitation limit of five volatile organic acids

名称	保留时间/min	标准曲线	线性范围/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	相关系数	检出限/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	定量限/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$
乙酸	3.874	$y=0.1029x-0.0007$	0.05~0.50	0.999 0	0.002	0.006
丙酸	4.251	$y=0.0563x$	0.05~0.50	0.999 5	0.004	0.013
甲酸	4.564	$y=0.1553x+0.0003$	0.05~0.50	0.999 1	0.001	0.004
丁酸	4.941	$y=0.05x+0.0002$	0.05~0.50	0.999 5	0.004	0.014
戊酸	7.161	$y=0.0433x+0.0001$	0.05~0.50	0.998 3	0.009	0.030

2.3 测试精密度

按照 GBZ/T 210.4—2008 标准《职业卫生标准制定指南第 4 部分:工作场所空气中化学物质测定方法》中的规定:以低、中、高 3 种标准溶液连续(0.05, 0.25 和 0.50 $\mu\text{g}/\text{mL}$)在 3~5 d 内进行 6 次重复测定,计算 6 次测试浓度值的相对标准偏差来表示方法的精密度,实验结果见表 3。可以看

出,低、中、高三种浓度中 5 种有机酸 6 次检测浓度值的标准偏差(STDEV)、平均值(AVERAGE)及相对标准偏差(RSD%)。低、中、高三种标准溶液中的五种有机酸的 6 次重复测定值的 RSD% 均低于 10%,表明该 5 种有机酸的离子色谱测定方法的精密度符合 GBZ/T 210.4—2008 标准的要求。

表 3 检测方法的精密度结果

Table 3 Precision results of the detection method

标准溶液/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	计算值	标准溶液中 5 种有机酸				
		乙酸	丙酸	甲酸	丁酸	戊酸
0.05(低)	标准偏差	0.005 6	0.004 0	0.005 0	0.004 7	0.002 2
	平均值	0.059 4	0.056 1	0.059 7	0.056 0	0.059 0
	RSD%	9.45	7.05	8.33	8.41	3.65
0.25(中)	标准偏差	0.004 6	0.001 8	0.001 6	0.001 4	0.003 8
	平均值	0.248 5	0.249 7	0.244 4	0.250 8	0.250 9
	RSD%	1.84	0.73	0.65	0.58	1.52
0.50(高)	标准偏差	0.001 6	0.003 6	0.001 1	0.003 6	0.018 1
	平均值	0.501 2	0.500 9	0.503 1	0.498 8	0.507 1
	RSD%	0.31	0.72	0.21	0.72	3.56

2.4 采样加标回收实验

在博物馆环境空气采样点,打开装有吸收液的 U 型多孔玻板吸收瓶两端连接空气采样器,采用超纯水作为吸收液以 400 mL/min 流量吸收采集 30 min 空气样品得到采样吸收液;在所得到的采样吸收液中分别加入 0.10 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 0.20 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 0.40 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 等低、中、高 3 个标准工作液进行采样加标回收实验。

以未加标及加标后的采样吸收液中五种挥发性酸的质量来计算加标回收率。某种有机酸的加标回收率的计算公式如式(1):

$$P = (m_2 - m_1) / m_3 \times 100\% \quad (1)$$

式中, P 为加标回收率,%; m_1 为采样吸收液中某一有机酸的质量, μg ; m_2 为加标后采样吸收液中某一有机酸的质量, μg ; m_3 为加标用标准溶液中某一有机酸的质量, μg 。

其中:

$$c_1 = m_1 / V_1 \quad (3)$$

式中, c_1 为采样吸收液中某一有机酸的浓度, $\mu\text{g}/\text{mL}$; V_1 为采样吸收液中某一有机酸的体积, mL 。

$$c_2 = m_2 / V_2 \quad (4)$$

式中, c_2 为加标后采样吸收液中某一有机酸的浓度, $\mu\text{g}/\text{mL}$; V_2 为加标后采样吸收液中某一有机酸

的体积,mL。

$$c_3 = m_3/V_3 \tag{5}$$

式中, c_3 为加标用标准溶液中某一有机酸的质量浓度, $\mu\text{g/mL}$; V_3 为加标用标准溶液中某一有机酸的体积,mL。

当 $V_1 = V_2$ 条件下,式(1)可简化为式(5):

表 4 低中高 3 种混标的采样加标回收率

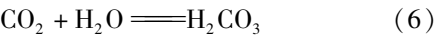
Table 4 Recovery rate of three mixed standards (low, medium and high)

加标浓度	加标回收率/%				
	甲酸	丙酸	乙酸	丁酸	戊酸
低浓度 0.10 $\mu\text{g/mL}$	99.4	91.6	91.4	107.4	94.4
中浓度 0.20 $\mu\text{g/mL}$	96.2	100.2	103.2	101.7	106.2
高浓度 0.40 $\mu\text{g/mL}$	98.9	99.9	99.1	100.4	101.3

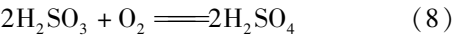
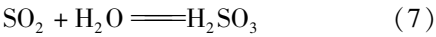
2.5 方法的抗干扰实验

在水吸收空气采样过程中,不能忽略 CO_2 ,及微量 SO_2 和 NO_2 气体的在水中的吸收,故检验 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 阴离子等对含量较低的甲酸、乙酸、丙酸、丁酸和戊酸的离子色谱的检测是否造成干扰,是非常有必要的。

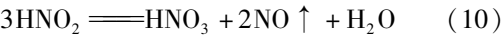
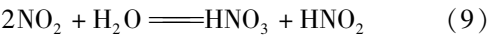
二氧化碳和水反应会发生反应(6):



二氧化硫和水反应会发生反应生成 H_2SO_3 (7),但 H_2SO_3 与氧气接触时极易被氧化(8)。



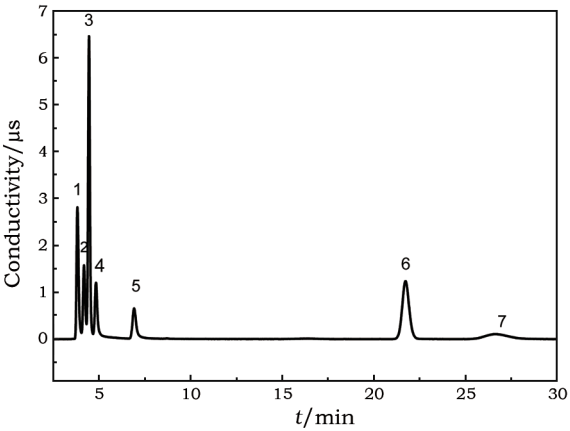
二氧化氮和水反应会发生反应生成 HNO_3 和 HNO_2 (9),但 HNO_2 不稳定,会分解为 HNO_3 、 NO 和 H_2O (10)。



综上所述,因 CO_2 及微量 SO_2 和 NO_2 气体在水中的吸收而产生的干扰的阴离子主要有 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 。因此,为干扰试验的测试,配制了一含有 0.50 $\mu\text{g/mL}$ 甲酸根、0.50 $\mu\text{g/mL}$ 乙酸根、0.50 $\mu\text{g/mL}$ 丙酸根、0.50 $\mu\text{g/mL}$ 丁酸根、0.50 $\mu\text{g/mL}$ 戊酸根、5 $\mu\text{g/mL}$ CO_3^{2-} 、5 $\mu\text{g/mL}$ SO_4^{2-} 和 5 $\mu\text{g/mL}$ NO_3^- 的混合标准溶液。该混合标准溶液检测结果中出峰顺序如图 2 所示;乙酸根、丙酸根、甲酸根、丁酸根、戊酸根、硝酸根、碳酸根和硫酸根。 NO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 均出峰在 5 种有机酸之后,保留时间分别为 22.447 min、26.001 min、26.124 min。所以,在 5 种有机酸之后出峰的 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 CO_3^{2-} 阴离子均不会对 5 种有机酸的分析造成干扰。

$$P = (c_2 - c_1)/c_3 \times 100\% \tag{5}$$

采用式(5)进行五种挥发性有机酸的加标回收率的计算,结果见表 4。从表 4 可知,甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸的加标回收率为 91.4% ~ 107.4% ,均在微量仪器分析要求的回收率 80% ~ 120% 范围内,精密度较好。



1. 乙酸根;2. 丙酸根;3. 甲酸根;4. 丁酸根;
5. 戊酸根;6. 硝酸根;7. 碳酸根和硫酸根

图 2 有机酸与常见硫酸盐、硝酸盐、碳酸盐等阴离子的分离效果

Fig.2 Separation of five organic acids from common anions such as sulfate, nitrate and carbonate

2.6 博物馆采样

在某博物馆某库区的两个大约 120 m² 的库房进行采样测试,两个库房均有木制桌子、柜子等有机酸释放源。每个库房布了 3 个检测点,其中检测点 1、2、3 在同一个库房 A 的不同位置,其中检测点 1 如图 3 所示;检测点 4、5、6 在另一个库房 B 的不同位置,库房 B 的布置与库房 A 的布置相似。

按照标准要求,在采样点,打开装有吸收液的 U 型多孔玻板吸收瓶,两端连接空气采样器,以 400 mL/min 流量吸收采集空气样品得到主动采样吸收液。此外,还在每个采样点,做了一组被动采样的对比实验,以验证水对有机酸的吸收能力。即在采样点,打开装有吸收液的 U 型多孔玻板吸收瓶与

空气接触,并不连接空气采样器采集样品,得到被动采样吸收液。对照空白样为未采集空气样品的吸收液,即将装有超纯水的 U 型多孔玻板吸收瓶带至采样点,并不连接空气采样器采集样品,也不与空气接触。

采样中,采用超纯水作为吸收液,吸收液体积为 10 mL,采集流量为 400 mL/min。在库房 A 中的检测点 1、2、3 采集了 30 min,采样体积 12 L;在库房 B 中的检测点 4、5、6 采集了 60 min,采样体积 24 L。采样同时对环境条件的温度和大气压进行记录。



图 3 博物馆库房 A 检测点 1

Fig. 3 Test point 1 at Warehouse A of the museum

用与 0.05 ~ 0.50 $\mu\text{g/mL}$ 标准工作液的相同的检测条件检测采样吸收液;采用 Chromeleon 7.2 软件对检测数据进行定量分析,计算出采样吸收液中

所含有的有机酸的浓度;由离子色谱检测的采样吸收液中有有机酸的浓度,计算空气样品中所含有机酸气体的浓度的方法:

1) 首先,将采样体积换算成标准状态下的采样体积:

在计算浓度时应按式(11)将采样体积换算成标准状态下的体积,采样体积校正:

$$V_0 = V \cdot \frac{T_0}{T} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (11)$$

式中, V_0 为换算成标准状态下的采样体积,L; V 为采样体积,L; T_0 为标准状态的温度,273 K; T 为采样时采样点现场的温度,K; P 为采样时采样点的大气压力,kPa。 P_0 为标准状态下的大气压力,101.3 kPa。

2) 按式(12)通过已知的采样吸收液中有有机酸的浓度,计算空气样品中所含有机酸气体的浓度:

$$C = \frac{(C_1 - C_0) V_1}{V_0} \quad (12)$$

式中, C 为空气样品中某有机酸的浓度, mg/m^3 ; C_1 为采样吸收液中某有机酸的浓度, $\mu\text{g/mL}$; C_0 为空白吸收液中某有机酸的浓度, $\mu\text{g/mL}$; V_1 为采样吸收液体积,mL; V_0 为标准采样体积,L。

6 个检测点的主动采样吸收液中甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸的检测浓度值见表 5;其中,被动采样吸收液中均检测到有机酸,而空白样中均未检出有机酸。说明超纯水对有机酸具有极强的吸收能力,通过泵提供动力的主动采样优于被动采样,可提高采样吸收液中有机酸的浓度。实际工作中,应提前封装好超纯水,为防止因与空气中有有机酸气体接触而造成的干扰。检测点 5 检测到的乙酸根、丙酸根、甲酸根见图 4 离子色谱图。

表 5 主动/被动采样吸收液中有有机酸的检测浓度值

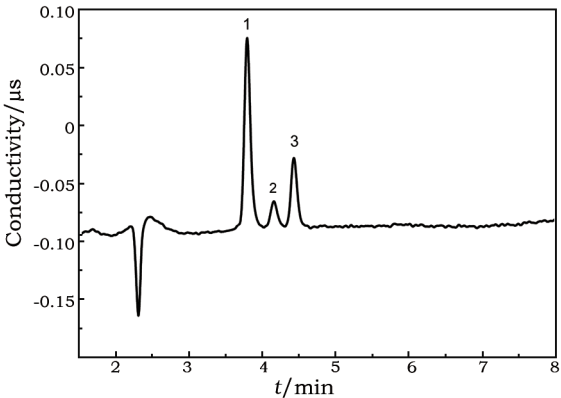
Table 5 Detection concentrations of five organic acids in sample absorption solutions by active or passive sampling

样品编号	采样吸收液中的测定浓度/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$				
	乙酸	丙酸	甲酸	丁酸	戊酸
检测点 1(被动)	0.013	ND	0.014	ND	ND
检测点 1(主动)	0.169	ND	0.046	ND	ND
检测点 2(被动)	0.014	ND	0.013	ND	ND
检测点 2(主动)	0.150	ND	0.021	ND	ND
检测点 3(被动)	0.008	ND	0.018	ND	ND
检测点 3(主动)	0.149	ND	0.020	ND	ND
检测点 4(被动)	0.036	0.017	0.021	ND	ND
检测点 4(主动)	0.155	0.025	0.034	ND	ND
检测点 5(被动)	0.038	0.023	0.015	ND	ND

(续表 5)

样品编号	采样吸收液中的测定浓度/($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)				
	乙酸	丙酸	甲酸	丁酸	戊酸
检测点 5(主动)	0.165	0.027	0.037	ND	ND
检测点 6(被动)	0.034	0.013	0.019	ND	ND
检测点 6(主动)	0.134	0.017	0.020	ND	ND
空白	ND	ND	ND	ND	ND

注: ND 表示未检出。



1. 乙酸根;2. 丙酸根;3. 甲酸根
图 4 检测点 5 采样吸收液的离子色谱图

Fig. 4 Ion chromatogram of the sampling absorption solution at Test point 5

由式(11)和式(12)计算出 6 个检测点的空气样品中甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸等 5 种挥发性有机酸的浓度值,见表 6;从表 6 可知,在库房 A 中,主要有有机酸

的种类为甲酸、乙酸,其浓度范围分别为 $36.40 \sim 85.44 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $274.42 \sim 312.11 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。在库房 B 中,主要有有机酸的种类为甲酸、乙酸、丙酸,其浓度范围分别为 $18.66 \sim 34.00 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $123.53 \sim 152.55 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $15.80 \sim 24.48 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

0.05 ~ 0.50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 线性范围中,乙酸、丙酸、甲酸、丁酸、戊酸的检出限分别为 0.002、0.004、0.001、0.004、0.009 $\mu\text{g}/\text{mL}$,定量限分别为 0.006、0.013、0.004、0.014、0.030 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。6 个检测点的采样吸收液中有机酸的浓度值均高于其检出限和定量限。在库房 A 中的检测点 1、2、3 采集了 30 min,采样体积 12 L;在库房 B 中的检测点 4、5、6 采集了 60 min,采样体积 24 L。而库房 B 中甲酸、乙酸的浓度均低于库房 A。可见,为使检出数据能在线性范围里面,建议还可根据实际情况增加采样体积,或延长采样时间,或适当减少吸收液的体积等等,限于篇幅,在此不作为重点讨论。

表 6 空气样品中 5 种挥发性有机酸的浓度平均值

Table 6 Concentrations of five volatile organic acids in air samples

样品编号	空气样品中有机酸的浓度平均值/($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)				
	乙酸	丙酸	甲酸	丁酸	戊酸
检测点 1	312.11	ND	85.44	ND	ND
检测点 2	277.74	ND	39.42	ND	ND
检测点 3	274.42	ND	36.40	ND	ND
检测点 4	143.06	15.86	31.66	ND	ND
检测点 5	152.55	24.48	34.00	ND	ND
检测点 6	123.53	15.80	18.66	ND	ND

注: ND 表示未检出。

2.7 采样样品的保存条件和有效期验证

为了确认采样吸收液样品在 4℃ 温度的保存条件下的有效期,分别配制了浓度为 0.15 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 和 0.30 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 10 个样品。10 个样品均保存于冰箱保鲜室 4℃ 温度的条件下,每日监测一个样品中 5 种有机酸浓度的变化,连续监测两周,共计 10 个工作日。测试结果发现,两个浓度的样品在第一天和第二天的测试结果基本一致,参见图 5;浓度

为 0.30 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的样品随时间的变化小于浓度为 0.15 $\mu\text{g}/\text{mL}$,说明浓度越高,样品也更为稳定。

采用本研究所述的方法采样和检测应注意,采样后立即转移至样品瓶内运输和保存。均采用封口膜将样品瓶包严,低温($<4^\circ\text{C}$)保存与运输。如果不能及时分析,应保存于低温($<4^\circ\text{C}$)下,并在 2 d 内完成检测。此外,样品从冰箱保鲜室中取出后,不宜在室温条件下放置太久,应立即检测。若待测

样品从冰箱保鲜室中取出后在室温下放置过久,溶液中出现微小气泡,则该待测样品已失效,不建议使用。

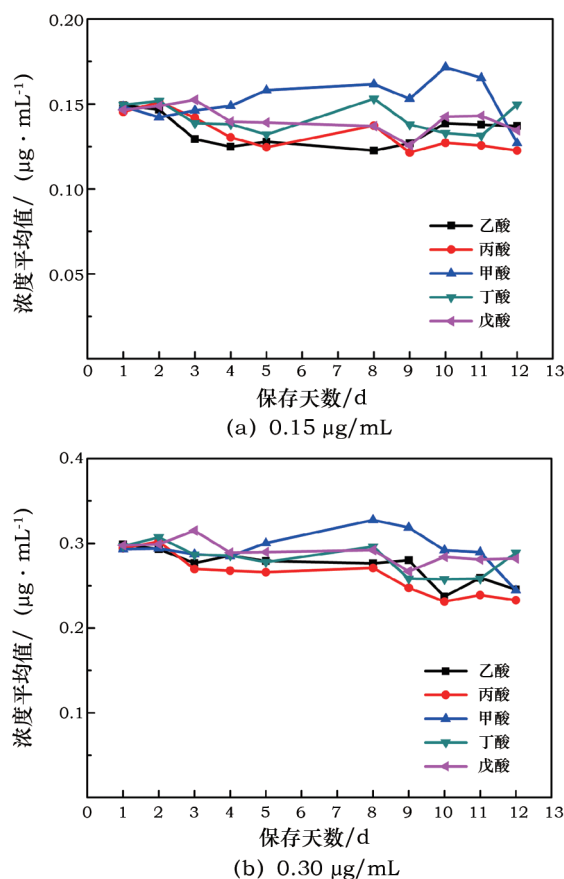


图 5 不同浓度样品在冰箱保鲜室 4 °C 温度下保存两周内测定的浓度平均值

Fig. 5 Average concentrations of samples with different concentrations stored in a refrigerator preservation room at 4 °C for two weeks

3 结 论

本研究建立了一种基于离子色谱同时测定博物馆环境空气中甲酸、乙酸、丙酸、丁酸和戊酸等 5 种挥发性有机酸浓度的方法。

1) 以超纯水作为吸收液,主动采样法采集博物馆环境空气样品。采用 5 mmol/L KOH 淋洗液等度洗脱,在 9 min 内可同时测定 5 种挥发性有机酸的浓度。结果表明,在 0.05 ~ 0.50 µg/mL 的线性范围内,甲酸根、乙酸根、丙酸根、丁酸根、戊酸根的标准曲线的相关系数均高于 0.995,检出限为 0.001 ~ 0.009 µg/mL,定量限为 0.004 ~ 0.030 µg/mL;五种有机酸根的加标回收率为 91.4% ~ 107.4%,精密度较好;此外,精密度符合 GBZ/T 210.4—2008 标准

的要求。在超纯水吸收空气采样过程中,因空气中 CO₂ 及微量 SO₂ 和 NO₂ 等气体在水中吸收所产生的 CO₃²⁻、SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 阴离子均在五种有机酸之后出峰,均不会对五种有机酸的检测分析造成干扰。

2) 以超纯水作为吸收液采样的缺点是,吸收液样品应尽快检测;若必须在冰箱保鲜室 4 °C 温度下保存,也应在 2 天内完成检测,并且从冰箱保鲜室中取出后不宜放置太久,应立即检测。

3) 库房 A 中检测到的甲酸、乙酸的浓度范围分别为 36.40 ~ 85.44 µg/m³, 274.42 ~ 312.11 µg/m³; 库房 B 中检测到的甲酸、乙酸、丙酸的浓度范围分别为 18.66 ~ 34.00 µg/m³, 123.53 ~ 152.55 µg/m³, 15.80 ~ 24.48 µg/m³。

4) 该方法具有采样简单,样品无需前处理,检测时间短,并在博物馆文物保护中环境空气中有机酸的日常检测工作得到了应用。

参考文献:

- [1] PENA - POZA J, AGUA F, GIL C, *et al.* Lanthanum - silica sol - gel coatings for protecting metallic materials in museums: approaches to copper, bronze, lead and steel[J]. *Coatings*, 2018, **8**:138:1 - 138:15.
- [2] 吴雪威. 典型有机酸性气体对带锈青铜文物材料的腐蚀发展行为研究[D]. 上海:华东理工大学, 2017.
WU Xuewei. Research on corrosion development behavior of typical organic acid gas on rusted bronze cultural relics[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2017.
- [3] CRUZ A J, PIRES J, CARVALHO A P, *et al.* Adsorption of acetic acid by activated carbons, zeolites, and other adsorbent materials related with the preventive conservation of lead objects in museum showcases[J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2004, **49** (3): 725 - 731.
- [4] PATERAKIS A B, STEIGER M. Salt efflorescence on pottery in the Athenian Agora: a closer look[J]. *Studies in Conservation*, 2015, **60**(3): 172 - 84.
- [5] MSALLAMOVA S, KOURIL M, STRACHOTOVA K C, *et al.* Protection of lead in an environment containing acetic acid vapour by using adsorbents and their characterization [J]. *Heritage Sciences*, 2019, **7**:76:1 - 76:9.
- [6] ROBINET L, HALL C, EREMIN K, *et al.* Alteration of soda silicate glasses by organic pollutants in museums: mechanisms and kinetics [J]. *Journal of Non - Crystalline Solids*, 2009, **355** (28 - 30): 1479 - 88.
- [7] 李沫, 成小林, 吴娜, 等. 一件馆藏新石器时代彩陶鼓表面结晶盐的分析及处理[C]// 东亚文化遗产保护学会第六次国际学术研讨会论文集. 北京: 中国国家博物馆, 2017: 76 - 82.
LI Mo, CHENG Xiaolin, WU Na, *et al.* Analysis and treatment of crystal salt on the surface of a Neolithic colored pottery drum[C]// The Proceeding of the Sixth Symposium of the Society for Conservation

- of Cultural Heritage in East Asia. Beijing: National Museum of China, 2017: 76–82.
- [8] 罗曦芸, 马雯婷, 武敬青, 等. 利用红外光谱评价文物微环境中有机酸对蚕丝纤维化学结构影响[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(4): 921–924.
- LUO Xiyun, MA Wenting, WU Jingqing, *et al.* Evaluation of the effect of organic acids in the cultural relics microenvironment on the chemical structure of silk fibers by infrared spectroscopy [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2012, 32(4): 921–924.
- [9] 杨柳. 模拟老化氨基酸分析法研究污染性气体对丝织品损害的影响[D]. 上海: 华东理工大学, 2013.
- YANG Liu. Study on the influence of pollution gas on silk fabric damage by simulated aging amino acid analysis [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2013.
- [10] 韩俊鹏. 纤维素的降解[J]. 河北化工, 2011, 34(9): 28–32.
- HAN Junpeng. Degradation of cellulose [J]. Hebei Chemical Industry, 2011, 34(9): 28–32.
- [11] 吴红娥. 霉菌代谢物有机酸对档案影响的分析研究[J]. 兰台世界, 2009(7): 69–70.
- WU Hong'e. Analysis and study on the influence of organic acids of mold metabolites on archives [J]. Lantai World, 2009(7): 69–70.
- [12] 魏华, 修光利, 刘兆辅, 等. 光催化降解馆藏文物环境的低浓度 NO_x 和有机酸[J]. 环境科学与管理, 2009, 34(4): 113–117.
- WEI Hua, XIU Guangli, LIU Zhaofu, *et al.* Photocatalytic degradation of low concentration NO_x and organic acids in the environment of cultural relics [J]. Environmental Science and Management, 2009, 34(4): 113–117.
- [13] 周浩, 闫莹, 吴来明, 等. 馆藏环境中臭氧及其复合污染物对青铜文物腐蚀过程的影响研究[C]//全国第十三届考古与文物保护化学学术研讨会论文集. 合肥: 安徽科学技术出版社, 2015.
- ZHOU Hao, YAN Ying, WU Laiming, *et al.* Study on the influence of ozone and its compound pollutants in the collection environment on the corrosion process of bronze cultural relics [C]//Proceedings of the 13th National Symposium on Chemistry of Archaeology and Conservation of Cultural Relics. Hefei: Anhui Science and Technology Press, 2015.
- [14] 周婷, 李玉虎, 贾智慧, 等. 馆藏纸质文献释放气体的分析[J]. 陕西师范大学学报(自然科学版), 2016, 44(2): 60–65.
- ZHOU Ting, LI Yuhu, JIA Zhihui, *et al.* Analysis of gas released from paper documents in the library [J]. Journal of Shaanxi Normal University (Natural Science Edition), 2016, 44(2): 60–65.
- [15] 周亚军, 李玉虎. 浅谈电影胶片醋酸综合症的危害及其预防措施[J]. 影像科学与光化学, 2011, 29(6): 464–470.
- ZHOU Yajun, LI Yuhu. Discussion about the hazards and preventive measures of cine film acetic acid syndrome [J]. Image Science and Photochemistry, 2011, 29(6): 464–470.
- [16] 王荣, 刘霞, 施超欧, 等. 博物馆藏展材料中挥发性有机酸的快速采样及检测方法研究[J]. 环境化学, 2011, 30(7): 1372–1373.
- WANG Rong, LIU Xia, SHI Chaou, *et al.* Study on rapid sampling and detection methods of volatile organic acids in museum materials [J]. Environmental Chemistry, 2011, 30(7): 1372–1373.
- [17] 周新光, 吴来明, 宋国新. 木材中挥发性有机酸的 SPME–GC/MS 分析研究[J]. 文物保护与考古科学, 2009, 21(增刊1): 30–32.
- ZHOU Xinguang, WU Laiming, SONG Guoxin. SPME–GC/MS analysis of volatile organic acids in wood [J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 2009, 21(Suppl 1): 30–32.
- [18] 潘晓通. 博物馆预防性保护研究之二: 甲酸与乙酸[J]. 文物保护与考古科学, 2007, 19(1): 71.
- PAN Xiaotong. Research on preventive protection of museums II: formic acid and acetic acid [J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 2007, 19(1): 71.
- [19] 今村博之. 木材利用的化学[M]. 东京: 共立出版株式会社, 1983.
- IMAMURA H. Chemistry of wood utilization [M]. Tokyo: Kyodo Publishing Co., Ltd., 1983.
- [20] 徐方圆, 解玉林, 刘霞, 等. 文物藏展常用木材挥发性酸快速检测评价方法研究[J]. 文物保护与考古科学, 2010, 22(2): 1–5.
- XU Fangyuan, XIE Yulin, LIU Xia, *et al.* Study on rapid detection and evaluation methods of volatile acids in wood commonly used in cultural relics collection and exhibition [J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 2010, 22(2): 1–5.
- [21] CLARK A J, CALVILLO J L, *et al.* Degradation product emission from historic and modern books by headspace SPME/GC–MS: evaluation of lipid oxidation and cellulose hydrolysis [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2011, 399(10): 3589–3600.
- [22] 孙芸芸, 于帅, 栾玲玉, 等. 离子色谱法同时测定环境样品中有机酸的研究[J]. 山东科学, 2017, 30(4): 92–98.
- SUN Yyunyun, YU Shuai, LUAN Lingyu, *et al.* Study on simultaneous determination of organic acids in environmental samples by ion chromatography [J]. Shandong Science, 2017, 30(4): 92–98.

Quantitative analysis of five organic acids in the air of museums by ion chromatography

WANG Qianqian^{1,2}, SHI Anmei¹, TANG Ming¹, TIE Fude¹, CHEN Xingcan², DING Li¹

(1. National Museum of China, Beijing 100006, China;

2. The Institute of Archaeology, Chinese Academy of Social Sciences, Beijing 100101, China)

Abstract: Wood and paper materials are the main sources of organic acids in the air of museums. Released volatile organic acids include formic acid, acetic acid, propionic acid, butyric acid, valeric acid and other short – chain organic acids. These organic acid gases will lead to the corrosion of bronze relics, surface weathering of lead utensils, corrosion and embrittlement of enamel and pottery, deterioration of silk fibers, and shortening of paper life. In our study, a method based on ion chromatography for the simultaneous determination of formic acid, acetic acid, propionic acid, butyric acid and valeric acid in the air of museum was established. Using ultrapure water as an absorbent with the volume of 10 mL, air samples were collected by the active sampling method at a flow rate of 400 mL/min. A 5 mmol/L KOH eluent was used for isocratic elution, and concentrations of the five volatile organic acids could be determined simultaneously within 9 min. The results show that in the linear range of 0.05 ~ 0.5 $\mu\text{g/mL}$, correlation coefficients of formate, acetate, propionate, butyrate and valerate were higher than 0.995, detection limits were 0.001 ~ 0.009 $\mu\text{g/mL}$ and quantitation limits were 0.004 ~ 0.030 $\mu\text{g/mL}$. Recoveries of the five organic acids were 91.4% ~ 107.4%. Concentration ranges of formic acid and acetic acid detected in Warehouse A were 36.40 ~ 85.44 $\mu\text{g/m}^3$ and 274.42 ~ 312.11 $\mu\text{g/m}^3$, respectively, and concentration ranges of formic acid, acetic acid and propionic acid detected in Warehouse B were 18.66 ~ 34.00 $\mu\text{g/m}^3$, 123.53 ~ 152.55 $\mu\text{g/m}^3$ and 15.80 ~ 24.48 $\mu\text{g/m}^3$, respectively. This method has the advantages of simple sampling, no sample pretreatment, short detection time and low cost, which is suitable for the daily detection in museums.

Key words: Museum; Ambient air; Organic acid; Ion chromatography

(责任编辑 潘小伦;校对 谢 燕)