

室内材料和物品中气态有害物 散发特性测定方法评述^{*}

北京理工大学 熊建银[☆] 杨 韬
清华大学 黄少丹

摘要 室内材料和物品散发的气态有害物(主要是挥发性有机化合物 VOC)是造成室内空气质量低劣的主要原因之一,并可能对人体健康、室内舒适性和工作效率产生长期的影响。室内环境中 VOC 的源散发和控制研究已成为当前传热传质学和建筑环境科学交叉领域的研究热点。对室内材料和物品(主要为建材和家具)散发特性的测定方法进行了评述,这些方法对表征材料散发过程本质规律的三个关键参数——初始可散发浓度、扩散系数和分配系数进行测定,重点介绍了具有代表性的直流舱 C-history 方法。

关键词 室内空气质量 挥发性有机化合物 建材 家具 散发关键参数

Review on measurement methods of pollutant emission characteristics from indoor materials and products

By Xiong Jianyin[★], Yang Tao and Huang Shaodan

Abstract The gaseous pollutant (mainly volatile organic compound, VOC) emitted from indoor materials and products is one of the main cause for poor indoor air quality, which would significantly affect people's health, comfort and productivity. Study on the emission and control of VOC from indoor materials has therefore become a hot interdisciplinary topic in the fields of heat and mass transfer and building environment science. Reviews the existing methods for measuring the pollutant emission characteristics of indoor materials and products (mainly building materials and furniture). These methods focus on determining three emission characteristic parameters, i. e., the initial emittable concentration, the diffusion coefficient and the partition coefficient. Emphasizes a typical method—the ventilated chamber C-history method.

Keywords indoor air quality, volatile organic compound, building material, furniture, emission characteristic parameter

[★] Beijing Institute of Technology, Beijing, China

①

0 引言

统计表明,我国已成为世界人造板建材生产第一大国,截止到 2008 年底,我国人造板建材企业超过 6 000 家,产量更是在 2009 年突破 1 亿 m³,同时建材和家具的产值亦居世界第一^[1]。而另一项调查和分析则显示,室内材料和物品(主要为建材和家具)散发的气态有害物(主要为挥发性有机化合物 VOC)是造成室内空气质量低劣的“罪魁祸首”^[2]。目前,建材和家具 VOC 的源散发和控制研究已成为传热传质学和建筑环境科学交叉领域

的研究热点。

建材或家具在室内环境中的散发过程如图 1 所示,VOC 经过材料内部的扩散传质和表面的对流传质散发出来,进而导致环境中 VOC 浓度的逐时变化。目前对建材或家具散发特性的研究可分为两大类:实验研究和模型研究。通过实验研究可以直接测定建材在某一条件下的 VOC 散发速率、

①[☆] 熊建银,男,1981 年 2 月生,博士,副教授
100081 北京理工大学机械与车辆学院
(010) 68914304
E-mail: xiongjianyin@gmail.com

收稿日期:2013-09-06

修回日期:2013-10-07

^{*} 国家自然科学基金资助项目(编号:51106011),国家“十二五”科技支撑计划项目(编号:2012BAJ02B01)

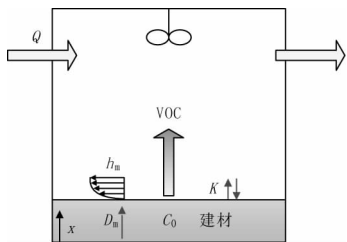


图1 室内环境中建材或家具 VOC 散发过程示意图

浓度或含量,很多国际及国内标准规定了相关测试方法^[3],并据此对建材质量进行评价和分级。散发速率或浓度只是建材 VOC 散发过程的外在体现指标,进一步的研究发现其内在散发规律由三个关键参数控制:建材中 VOC 初始可散发浓度 C_0 , VOC 在建材中的扩散系数 D_m , VOC 在空气和建材界面处的分配系数 K 。也就是说,散发速率或浓度实际上是上述关键参数综合影响的结果,或者说是它们的函数。因此,更多的研究集中于如何测定这些散发关键参数。模型研究主要致力于发展相应的数学物理模型来精确描述建材中 VOC 的散发规律,但其用于预测实际散发特性前提是已知上述三个关键参数。因此本文主要介绍散发关键参数的典型测定方法。

1 材料和物品散发关键参数的测定方法

1.1 测定方法概述

前已述及,建材中 VOC 散发特性由三个关键参数表征。初始可散发浓度的高低直接影响到建材“绿色度”的评价。Yang 等人根据数值模型对直流环境舱中建材散发特性进行了模拟,结果表明:环境舱中 VOC 浓度和 C_0 呈线性增长关系; D_m 越大,峰值浓度越高,散发速率降低越快; K 越大,初始散发速率越低,但衰减时间越长^[4]。如果能精确测定上述关键参数,则可以借助数学模型或数值方法实时预测室内环境中建材 VOC 的散发情况,进而便于对室内污染状况进行控制和改善。因此,下面介绍目前典型的初始可散发浓度、扩散系数和分配系数的测定方法。

1.1.1 初始可散发浓度

初始可散发浓度 C_0 是指在外界环境浓度为零时建材能够散发的 VOC 总量。对于环境舱测试,其困难在于散发过程是一个长期过程,从而导致目标 VOC 全部散发出来的时间接近无限长。因此,如何缩短实验时间成为 C_0 测试的关键。目前有两

种方式来解决这一难题。一般来说,建材中 VOC 的散发特性主要受建材内部的扩散过程控制,散发时间和传质路径的平方及扩散系数的倒数成正比。因此,一种方式是通过缩短传质路径(将建材研磨成粉末)或者增大扩散系数(将建材加热)来降低散发时间。典型的测试方法包括流化床解吸附法^[5]和常温萃取法^[6]。这些方法能使绝大部分 VOC 散发出来,称之为 C_0 的直接测量方法。然而,这些方法的实验系统通常较为复杂,而且需要对建材进行研磨处理,有可能破坏建材原有的物理/化学特性。

上述方法着眼于将建材中的绝大部分 VOC 释放出来然后获得 C_0 ,而如果可以通过释放部分 VOC 的方式来获得 C_0 ,则无疑会缩短实验时间,这正是第二种方式的思想。第二种方式通过利用密闭舱中建材散发时 VOC 的质量守恒来获得 C_0 。当建材置于密闭舱中散发达到平衡时,环境舱中 VOC 的平衡浓度与 C_0 , K 以及建材和环境舱的体积直接相关。因此,如果预先测定了 K 或者建立了 C_0 和 K 之间的两个或两个以上的方程,就可以通过求解质量守恒方程或线性拟合来获得 C_0 。考虑到密闭舱中散发达到平衡时建材中只有部分 VOC 释放出来,因此实验时间大为缩短。典型的方法包括多次散发/吹风法^[7]、多平衡态回归法^[8]、密闭舱 C-history 方法^[9]、直流舱 C-history 方法^[10]、变体积法^[11]等。上述方法的实验时间通常不超过 7 d,而传统方法则一般需 7~28 d,因此具有较大的优势。

此外,一些文献中也提出了其他方法来测量 C_0 ,即利用传质模型直接对实验数据进行拟合来获得 C_0 ,称之为非线性拟合法,如预测-校正法^[12]、数值法^[5]、反方法^[13]、三参数回归法^[14]等。需要指出的是,这些方法的处理过程一般较为复杂,因为它涉及到一些数学分析和求解技术,而且存在参数多解的风险。

1.1.2 扩散系数

扩散系数 D_m 表征建材内部 VOC 扩散过程的强弱。从微观角度看,建材均为多孔介质,多孔介质中的扩散可分为菲克扩散、过渡扩散和努森扩散。这些微观扩散机制的综合影响可等效为一个宏观意义上的扩散系数,这种处理方式被很多研究者采用。目前,测量 D_m 的方法包括湿杯法^[15]、双

室法^[16]、压汞法^[17]和非线性拟合法等。对于前三种方法, D_m 的测试是基于菲克扩散定律, 建立了 D_m 和相关实验参数之间的联系, 表达式简单且易于理解。

对于非线性拟合法, D_m 是利用传质模型直接对环境舱中 VOC 的浓度数据进行拟合而获得的。对于拟合过程, 目前有三种情况: 1) D_m 为唯一的拟合参数; 2) D_m 和 K 同时拟合得到; 3) 拟合同时获得三个关键参数 C_0 , D_m 和 K 。典型的非线性拟合法包括预测-校正法^[13]、扩散仪法^[18]、数值法^[5]、微天平法^[19]、反方法^[13]、同时测定法^[20]、动静舱法^[21]等。对于拟合方法, 其关键在于合适的解析模型或数值模型的选取, 以及非线性拟合时需要获得的参数个数。如果一次拟合中需要获得两个及以上的参数, 由于参数之间彼此耦合, 就会存在多解的可能。

1.1.3 分配系数

分配系数 K 表征 VOC 在气相和固相分配的程度。对于大多数建材而言, 相对于内部的扩散过程, 建材界面处的吸附平衡瞬时就能达到, 因此分配系数定义为建材界面处固相浓度和气相浓度之比。目前测定分配系数的方法主要有微天平法^[19]、顶空法^[22]、非线性拟合法^[5, 12, 18]等。前两种方法直接利用分配系数的定义进行测定, 简单且较直观。如前所述, 非线性拟合法会存在多解的风险。

对上述参数测定方法进行详细的对比研究发现, 密闭舱 C-history 方法^[9]及直流舱 C-history 方法^[10]具有测试时间短、测试精度高、操作方便等优点, 便于工程应用, 有望成为建材及家具散发测试的标准方法。而且这两种方法能够同时测定三个关键参数 C_0 , D_m 和 K , 比较有代表性。考虑到密闭舱 C-history 方法更多适用于大型环境舱测试, 而直流舱 C-history 方法对于小型、大型环境舱测试都比较适用, 因此下面仅对直流舱 C-history 方法的测定原理、测试系统及典型建材的测量结果作详细介绍, 对其他测定方法感兴趣的读者可参考相关文献。

1.2 测定三个关键参数的直流舱 C-history 方法

1.2.1 测定原理

直流舱 C-history 方法包括两个物理过程: 1) 建材在密闭条件中自由散发(换气次数 $N=0$)达

到平衡, 采样测得舱内 VOC 平衡浓度 C_{equ} ; 2) 向环境舱中通入换气次数恒定的干净空气(即直流舱), 实时采集环境舱出口处的 VOC 浓度 $C_a(\tau)$ 。图 2 显示了上述两个过程中环境舱内 VOC 浓度随时间的变化。

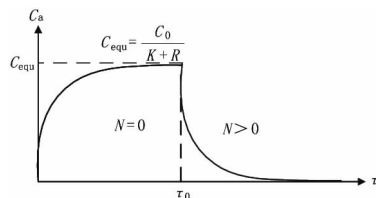


图 2 直流舱 C-history 方法舱内 VOC 浓度随时间的变化

对于物理过程 1), 根据建材和环境舱中 VOC 质量守恒, 可得

$$C_{\text{equ}} = \frac{C_0}{K+R} \quad (1)$$

式中 R 为环境舱体积 V_c 与建材体积 V_m 之比。

对于直流舱中的散发过程 2), 利用拉普拉斯变换可得环境舱内 VOC 浓度的解析解为

$$C_a(\tau) = 2\alpha C_{\text{equ}} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cos q_n - K B i_m^{-1} q_n \sin q_n}{G_n} e^{-D_m L^{-2} q_n^2 (\tau - \tau_0)} \quad (2)$$

式中 $C_a(\tau)$ 为环境舱内 VOC 质量浓度, $\mu\text{g}/\text{m}^3$; $\alpha = QL^2/D_m V_c$, 其中 Q 为通风量, m^3/s , L 为建材厚度的一半(双面散发), m ; q_n 为式(3)的正根; $B i_m = h_m L/D_m$, 其中 h_m 为对流传质系数, m/s ; $G_n = [K\beta + (\alpha - q_n^2) K B i_m^{-1} + 2] q_n^2 \cos q_n + [K\beta + (\alpha - 3q_n^2) K B i_m^{-1} + \alpha - q_n^2] q_n \sin q_n$, 其中 $\beta = AL/V_c$, A 为建材散发的总表面积, m^2 ; τ 为散发时间, s ; τ_0 为直流舱中散发开始的时间, s 。

$$q_n \tan q_n = \frac{\alpha - q_n^2}{K\beta + (\alpha - q_n^2) K B i_m^{-1}} \quad (n = 1, 2, \dots) \quad (3)$$

式(2)可变形为

$$\frac{C_a(\tau)}{C_{\text{equ}}} = 2\alpha \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cos q_n - K B i_m^{-1} q_n \sin q_n}{G_n} e^{-D_m L^{-2} q_n^2 \tau^*} \quad (4)$$

式中 τ^* 定义为 $\tau - \tau_0$, 表示直流舱中的散发时间, s 。

借鉴密闭舱 C-history 方法的处理思想^[9], 对于式(4)右边的指数求和项, 由于衰减很快, 当传质傅里叶数 Fo_m 大于 0.125 时, 只有 $n=1$ 的项是主要的, 其他项可忽略不计, 此时式(4)可变形为

$$\ln \frac{C_a(\tau)}{C_{\text{equ}}} = -D_m L^{-2} q_1^2 \tau^* + \ln \left(2\alpha \frac{\cos q_1 - K B i_m^{-1} q_1 \sin q_1}{G_1} \right) \quad (5)$$

式中 q_1 为式(3)的第一个根; G_1 为 G_n 的第一项。

定义量纲一浓度为 $C_a(\tau)/C_{\text{equ}}$, 则式(5)表示量纲一浓度的对数和时间 τ^* 呈线性关系。记斜率和截距分别为 SL 和 INT , 此时式(5)可表示成如下形式:

$$\ln \frac{C_a(\tau)}{C_{\text{equ}}} = SL \tau^* + INT \quad (6)$$

其中

$$SL = -D_m L^{-2} q_1^2 \quad (7)$$

$$INT = \ln \left(2\alpha \frac{\cos q_1 - K B i_m^{-1} q_1 \sin q_1}{G_1} \right) \quad (8)$$

对于式(6)~(8), h_m 可通过传热传质类比由经验关联式预先求得^[10], 因此公式中的未知参数为 D_m 和 K 。根据式(6)对环境舱内 VOC 浓度数据进行线性拟合可获得 SL 和 INT 。此时, 由关于 SL, INT 的两个方程和关于 D_m, K 的两个未知数, 从数学上可方便地求得 D_m 和 K 。然后结合式(1)即可获得 C_0 。考虑到该方法仅利用了密闭条件下的一个浓度轨迹(平衡浓度)和直流条件下的多个浓度轨迹(逐时浓度), 故称之为直流舱 C-history 方法(C 代表浓度)^[10]。

对于密闭舱 C-history 方法, 需要多次采样测定密闭舱中 VOC 逐时浓度。如果环境舱体积较小(10~100 L), 多次采样造成的 VOC 质量损失将不能忽略, 会破坏密闭舱内 VOC 的质量守恒, 进而导致测量误差。因此, 对小型环境舱测试而言, 直流舱 C-history 方法比密闭舱 C-history 方法更有优势, 此时一些常规的测试分析设备, 如 GC/MS, HPLC 均可使用; 而对于密闭舱 C-history 方法, 只能采用一些特殊的测量设备, 如多组分气体分析仪 INNOVA(物理分析方法, 采样不造成 VOC 质量损失), 但该设备只能测量非常有限的几种 VOC。需要指出的是, 对于大型环境舱测试, 直流舱和密闭舱 C-history 方法没有明显差别, 均可使用常规测试设备进行采样分析。

对于直流舱 C-history 方法, 需要指出的是密闭条件下的散发过程可以看作是预处理过程, 因为仅需要知道平衡浓度而不关心其逐时浓度变化, 也就是说, 只有直流条件下的散发时间($\tau - \tau_0$ 或 τ^*) 是重要的。考虑到在用式(6)对浓度数据进行线性

拟合时不要求直流舱中的散发过程达到准稳态, 只用散发中期的实验数据进行分析即可, 因此将大大缩短实验时间。

1.2.2 关键参数测量结果

文献[10]对一种典型的中密度板散发甲醛、己醛和丙醛的关键参数进行了测试。其中甲醛同时用 MBTH 和 HPLC 两种方法测量分析, 而己醛和丙醛则只用 HPLC 方法测量分析。图 3 为依据式(6)对环境舱内甲醛浓度数据进行线性拟合的结果, 限于篇幅, 其他醛类的拟合结果不再列出。

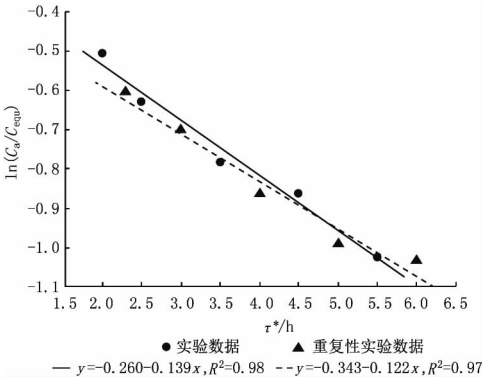


图3 依据式(6)对甲醛浓度数据进行线性拟合的结果

基于拟合直线的 SL 和 INT , 即可获得散发关键参数 C_0, D_m 和 K , 其结果列于表 2。可以看出,

表 2 直流舱 C-history 方法测定的散发关键参数值					
测量方法	VOC	$C_0/(\mu\text{g}/\text{m}^3)$	$D_m/(\text{m}^2/\text{s})$	K	R^2
MBTH	甲醛	2.58×10^6	1.16×10^{-10}	1.21×10^3	0.97
	己醛	2.45×10^6	2.08×10^{-10}	1.12×10^3	0.99
HPLC	己醛	5.37×10^5	2.03×10^{-10}	2.55×10^2	0.96
	丙醛	8.21×10^4	1.97×10^{-10}	9.72×10^1	0.98

线性拟合的相关系数平方 R^2 位于 0.96~0.99 之间, 表明测量精度较高。对于甲醛而言, 表 2 显示 MBTH 方法和 HPLC 方法获得的结果较为接近, 两种方法测量得到的 C_0, D_m 和 K 的相对偏差分别为 2.6%, 28.4% 和 3.9%。 C_0 和 K 的相对偏差较小, 而 D_m 的相对偏差相对较大, 但也不超过 30%, 完全适合于工程应用。散发关键参数测定结果的一致性说明 MBTH 方法和 HPLC 方法在进行甲醛散发测试时效果是相同的。

对于直流舱 C-history 方法, 其有效实验时间(不考虑预处理过程)为 12 h, 相对于其他方法的 1~28 d 是非常省时的。测试时间的缩短将有效降低测试成本, 因此无论是科学研究还是工程应用

都非常合适。

对于直流舱 C-history 方法,三个关键参数的测定不是利用解析模型(即式(2))对实验数据直接进行非线性拟合而获得。因此,可以将测定的关键参数代入解析模型中计算出环境舱内 VOC 浓度,然后与实验测试数据进行对比,来初步验证该方法的准确性。图 4 为基于所测参数的甲醛浓度的模拟值与实测值的对比,可以看到,两者符合较好,由此验证了直流舱 C-history 方法的有效性。

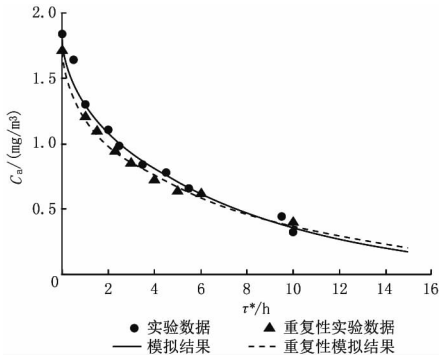


图 4 甲醛浓度的模拟值与实测值的对比

为进一步验证所测定的关键参数值,文献[10]也开展了独立性实验,其步骤为:1) 将中密度板放入环境舱中;2) 直接向环境舱中通入干净空气;3) 在环境舱出口处采样测定 VOC 浓度,实验时间为 24 h。这里仅选择甲醛为目标污染物,用 MBTH 方法分析。对于该散发情形,也可以将直流舱 C-history方法测定的散发关键参数值结合解析模型预测得到环境舱内的甲醛浓度变化,然后与实验数据进行对比,结果如图 5 所示。该图显示,模拟值和实测值吻合较好。考虑到用来进行验证的实验和用来获得散发关键参数的实验是不同的,因此独立性实验有效验证了直流舱 C-history 方法的可靠性。

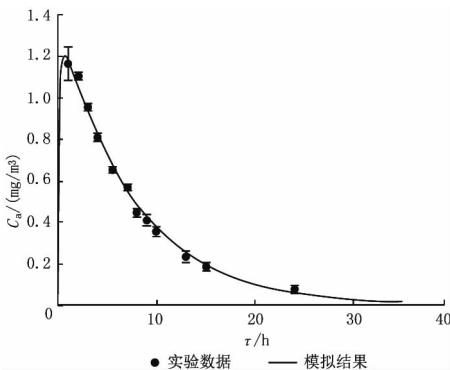


图 5 直流舱 C-history 方法的独立性实验验证

2 结语

室内 VOC 污染所导致的空气质量问题已引起国内外研究者和各国政府的普遍关注,我国建材及家具的规模和产值均居世界第一,导致我国的室内空气质量问题远较发达国家严重,尤其需要引起重视。VOC 从散发源到实际环境中的传输特性由初始可散发浓度、扩散系数和分配系数三个关键参数表征,理解并测定这些参数对实现污染物的源头治理具有重要意义。对文献中各种测定方法的对比研究表明,直流舱 C-history 方法具有时间短、精度高、操作方便等优点,非常便于理论研究及工程应用,有望成为建材和家具散发测试的标准方法。

在现阶段,由于追求节能导致部分供暖空调房间新风量供应不足,也会引起室内空气质量问题。如何协调建筑节能和空气质量的关系,进而构建节能、舒适的可持续室内环境,将是摆在建筑环境工作者面前的一个重要课题。

参考文献:

- [1] 张寅平. 中国室内环境与健康研究进展报告 2012 [M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2012
- [2] 周中平, 赵寿堂, 朱立. 室内污染检测与控制 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002
- [3] Salthammer T, Mentese S, Marutzky R. Formaldehyde in the indoor environment [J]. Chemical Reviews, 2010, 110: 2536-2572
- [4] Yang X, Chen Q, Zhang J S, et al. Numerical simulation of VOC emissions from dry materials [J]. Building and Environment, 2001, 36(10): 1099-1107
- [5] Cox S S, Little J C, Hodgson A T. Measuring concentrations of volatile organic compounds in vinyl flooring [J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2001, 51(8): 1195-1201
- [6] Smith J F, Gao Z, Zhang J S, et al. A new experimental method for the determination of emittable initial VOC concentrations in building materials and sorption isotherms for IVOCs [J]. Clean-Soil Air Water, 2009, 37(6): 454-458
- [7] Xiong J Y, Chen W H, Smith J F, et al. An improved extraction method to determine the initial emittable concentration and the partition coefficient of VOCs in dry building materials [J]. Atmospheric Environment, 2009, 43(26): 4102-4107
- [8] Wang X K, Zhang Y P. A new method for determining the initial mobile formaldehyde concentrations, partition coefficients, and diffusion

- coefficients of dry building materials[J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2009, 59(7): 819-825
- [9] Xiong J Y, Yao Y, Zhang Y P. C-history method: rapid measurement of the initial emittable concentration, diffusion and partition coefficients for formaldehyde and VOCs in building materials[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(8): 3584-3590
- [10] Huang S D, Xiong J Y, Zhang Y P. A rapid and accurate method, ventilated chamber C-history method, of measuring the emission characteristic parameters of formaldehyde/VOCs in building materials[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 261: 542-549
- [11] Xiong J Y, Yan W, Zhang Y P. Variable volume loading method: a convenient and rapid method for measuring the initial emittable concentration and partition coefficient of formaldehyde and other aldehydes in building materials[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(23): 10111-10116
- [12] Little J C, Hodgson A T, Gadgil A J. Modeling emissions of volatile organic-compounds from new carpets[J]. Atmospheric Environment, 1994, 28(2): 227-234
- [13] Li F, Niu J L. Simultaneous estimation of VOCs diffusion and partition coefficients in building materials via inverse analysis[J]. Building and Environment, 2005, 40(10): 1366-1374
- [14] He G, Yang X D, Shaw C Y. Material emission parameters obtained through regression[J]. Indoor and Built Environment, 2005, 14(1): 59-68
- [15] Kirchner S, Bady J R, Knudsen H N, et al. Sorption capacities and diffusion coefficients of indoor surface materials exposed to VOCs: proposal of new test procedures[C]// Indoor Air 99, Proceedings of the 8th International Conference on Indoor Air Quality and Climate, 1999:430-435
- [16] Meininghaus R, Gunnarsen L, Knudsen H N. Diffusion and sorption of volatile organic compounds in building materials-impact on indoor air quality[J]. Environmental Science & Technology, 2000, 34(15): 3101-3108
- [17] Xiong J Y, Zhang Y P, Wang X K, et al. Macro-meso two-scale model for predicting the VOC diffusion coefficients and emission characteristics of porous building materials [J]. Atmospheric Environment, 2008, 42(21): 5278-5290
- [18] Bodalal A, Zhang J S, Plett E G. A method for measuring internal diffusion and equilibrium partition coefficients of volatile organic compounds for building materials[J]. Building and Environment, 2000, 35(2): 101-110
- [19] Cox S S, Zhao D Y, Little J C. Measuring partition and diffusion coefficients for volatile organic compounds in vinyl flooring [J]. Atmospheric Environment, 2001, 35(22): 3823-3830
- [20] Ito K, Takigasaki K. Multi-target identification for emission parameters of building materials by unsteady concentration measurement in airtight micro-cell-type chamber[J]. Building and Environment, 2011, 46(2): 518-526
- [21] He Z K, Wei W J, Zhang Y P. Dynamic-static chamber method for simultaneous measurement of the diffusion and partition coefficients of VOCs in barrier layers of building materials[J]. Indoor and Built Environment, 2010, 19(4): 465-475
- [22] Tiffonnet A L, Blondeau P, Allard F, et al. Sorption isotherms of acetone on various building materials[J]. Indoor and Built Environment, 2002, 11(2): 95-104