

建材散发 VOC 测试准确性评价方法及标准散发样品^{*}

清华大学 蔚文娟[☆] 李 睦 张寅平[△]

摘要 环境舱系统被广泛用于测试建材挥发性有机化合物(VOC)的散发速率及散发关键参数,然而其测试结果的准确性亟待检验。介绍了评价环境舱系统测试建材 VOC 散发准确性的方法,综述了适用于环境舱系统的 VOC 标准散发样品——直接蒸发式、PMP 膜式和液-膜式标准散发样品。

关键词 环境舱 标准散发样品 挥发性有机化合物 甲醛 测试准确性

Evaluation methods of measurement accuracy of VOC emissions from building materials and emission references

By Wei Wenjuan[★], Li Mu and Zhang Yinping

Abstract Environmental chamber systems are widely used for measuring the emission rate and emission characteristic parameters of volatile organic compound (VOC) emitted from building materials. However, the measurement accuracy is needed to evaluate. Presents the methods for evaluating the measurement accuracy of VOC emissions. Reviews the VOC emission references, such as the direct evaporative emission reference, the PMP film emission reference and the liquid-film emission reference.

Keywords chamber, emission reference, volatile organic compound, formaldehyde, measurement accuracy

★ Tsinghua University, Beijing, China

①

0 引言

室内建材释放的挥发性有机化合物(VOC)是影响室内空气质量和室内人员身体健康的重要因素^[1]。环境舱系统被广泛用于建材 VOC 散发速率和散发关键参数的测定^[2],测试结果通常被用于预测室内空气化学污染物浓度和人员室内暴露量。因而环境舱系统测试建材 VOC 散发的准确性亟待检验。

1 环境舱系统测试准确性评价方法

造成环境舱测试系统测试误差的原因主要有四个,即环境舱自身控制误差(包括温湿度和换气次数控制误差、混合均匀性、壁面吸附等)、环境舱气体采样体积误差、化学分析误差及操作过程中的人为误差。

评价环境舱系统测试准确性通常需采用一个

已知浓度的散发源,使得环境舱中产生标准浓度 VOC 气体,再通过采样和化学分析确定环境舱中的 VOC 气体浓度。通过对比该实测气体浓度与标准浓度之间的差别,即可评价该环境舱系统的测试准确性,如图 1 所示。

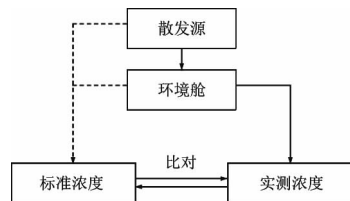


图 1 环境舱系统测试准确性评价方法

①☆ 蔚文娟,女,1987 年 6 月生,博士研究生

△ 张寅平(通信作者)

100084 北京市清华大学建筑技术科学系

(010) 62772518

E-mail: zhangyp@tsinghua.edu.cn

收稿日期:2013-09-06

修回日期:2013-10-10

* 国家自然科学基金资助项目(编号:50725620,51106011),国家“十二五”科技支撑计划项目(编号:2012BAJ02B01)

2 散发源

可用于环境舱测试的散发源,根据其使用中所处的位置可以分为两类:使用时位于环境舱外的散发源(如标准气体发生器等)和使用时位于环境舱内的散发源(如标准散发样品等)。

使用时位于环境舱外的散发源主要包括盛装在气瓶中的标准气体^[3]、扩散管^[4]、渗透管^[5-6]等。散发源释放的标准浓度的 VOC 气体通过载气传输到环境舱中,使环境舱内气体含有可预测的 VOC。这类散发源设计原理简单,使用方便。但该类散发源主要缺点是散发速率受外部发生装置和载气流量的控制,与环境舱的温湿度控制精度无关。因而采用该散发源进行环境舱测量准确性评价,不能反映该环境舱控制温湿度的准确性。

使用时位于环境舱内的散发源主要包括真实建材切片^[7-8]及标准散发样品。真实建材切片来源丰富、加工方便、成本低廉,测试结果可以真实反映建材在环境舱中的散发规律。其主要缺点为建材的加工不是通过严格设计,因而散发关键参数(扩散系数、分配系数和初始可散发浓度)不详,导致散发不可预测。用真实建材作为散发源进行环境舱测试实验室比对,其散发速率参考值只能通过求取各实验室测试值的平均值得出。

2.1 标准散发样品

与真实建材切片相比,通过严格设计加工出的标准散发样品具有散发关键参数可控、散发速率可预测的优点。这一类标准散发样品的散发速率可控,理论计算或精确测试得出的散发速率即为其标准散发速率。常用的标准散发样品包括将化学纯 VOC 液体置于培养皿中的直接蒸发式标准散发样品^[9]、吸附 VOC 分子再释放的 PMP 膜式标准散发样品^[10]及液体 VOC 通过阻隔膜释放的液-膜式标准散发样品^[11-13]。

2.1.1 直接蒸发式标准散发样品

直接蒸发式标准散发样品以培养皿为容器,内盛有单一成分化学纯 VOC 液体,敞口置于电子天平上,进行环境舱测试时与电子天平一起放入环境舱中,如图 2 所示。

在环境舱气流稳定的情况下,该标准散发样品散发速率恒定。该散发速率可通过电子天平读数与实验时间得出。环境舱气体中的 VOC 标准浓度可由式(1)计算得出。

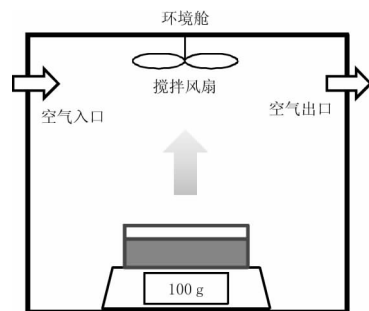


图2 直接蒸发式标准散发样品测试方法

$$C_a(\tau) = \frac{\dot{m}}{Q} \left[1 - \exp\left(-\frac{Q}{V}\tau\right) \right] \quad (1)$$

式中 $C_a(\tau)$ 为环境舱气体中 VOC 质量浓度, $\mu\text{g}/\text{m}^3$; $\dot{m}$ 为标准散发样品的散发速率, $\mu\text{g}/\text{s}$; Q 为环境舱的换气速率, m^3/s ; V 为环境舱的体积, m^3 ; τ 为实验时间, s 。

直接蒸发式标准散发样品结构简单,制作方便。其主要缺点为散发速率受环境舱内气流影响很大,且散发速率测量的准确性受电子天平测量精度影响较大,因而不适用于散发速率小的样品。

2.1.2 PMP 膜式标准散发样品

PMP 膜式标准散发样品使用聚甲基戊烯膜作为基材,使其在 VOC 高浓度气体容器内吸附 VOC 分子。吸附达到平衡时,PMP 膜内 VOC 初始浓度(C_0)可通过微天平称量 PMP 膜的质量变化得出。VOC 与 PMP 膜的分配系数(K)可由膜内 VOC 初始浓度与吸附容器内空气中 VOC 浓度之比得出。VOC 在膜中的扩散系数(D)可由吸附曲线回归得出。

在环境舱测试中,PMP 膜被直接放置在环境舱内的支架上,如图 3 所示。其散发速率可由已知的散发关键参数(C_0, D, K)通过 Little 散发模型预测^[14]。

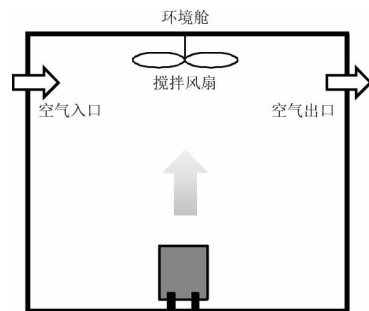


图3 PMP膜式标准散发样品测试方法

PMP 膜式标准散发样品具有良好的一致性,

在环境舱中的散发速率变化与真实建材高度相似,在小型环境舱测试中具有较大优势。其主要缺点是由于膜结构和大小的局限,不能适用于全尺寸环境舱,且需在干冰保温条件下运输,较复杂、昂贵。

2.1.3 液-膜式标准散发样品

液-膜式标准散发样品使用聚四氟乙烯瓶作为盛装化学纯 VOC 液体(或甲醛水溶液)的容器,瓶口覆盖遴选的具有合适散发关键参数(扩散系数和分配系数)的阻隔膜,使其具有可预测的散发速率。当作为散发源的液体为化学纯液体时,散发速率可由式(2)计算得出。

$$\dot{m} = \frac{-ADKC_{\text{sat}}}{\frac{ADK}{Q} \left[\exp\left(-\frac{Q\tau}{V}\right) - 1 \right] - L} \quad (2)$$

式中 A 为阻隔膜的散发面积, m^2 ; C_{sat} 为瓶中 VOC 饱和蒸气浓度, $\mu\text{g}/\text{m}^3$; L 为阻隔膜的厚度, m 。量纲一分析表明当环境舱内对流传质系数大于 0.001 m/s 时,甲苯液-膜式标准散发样品在 0.4 h 后达到稳定散发,此时散发速率恒定为 $ADKC_{\text{sat}}/L$ 。当作为散发源的液体为甲醛水溶液时,需对该二元传质系统建立传质模型,通过有限差分法编程求解。

为使液-膜式标准散发样品的散发速率与真实家具相吻合,阻隔膜的尺寸和散发关键参数需要经过遴选。甲苯标准散发样品的阻隔膜选用三氧化二铝浸渍纸,其扩散系数为 $8.5 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$,分配系数为 704。甲醛标准散发样品的阻隔膜选用聚二甲基硅氧烷膜,扩散系数为 $1.4 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$,分配系数为 1 000。环境舱中甲苯或甲醛的设计质量浓度为 $0.1 \text{ mg}/\text{m}^3$,可通过调节阻隔膜的散发面积实现该目标。

在环境舱测试中,液-膜式标准散发样品被直接放置在环境舱中,如图 4 所示。当作为散发源的液体为化学纯液体时,环境舱气体中的 VOC 标准

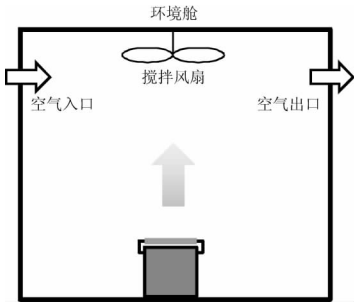


图 4 液-膜式标准散发样品测试方法

浓度可由式(1)计算得出。当作为散发源的液体为甲醛水溶液时,环境舱气体中的甲醛标准浓度需建立传质模型,通过有限差分法编程求解。

液-膜式标准散发样品环境舱测试流程如图 5 所示,洁净载气通过加湿器输入环境舱,环境舱温

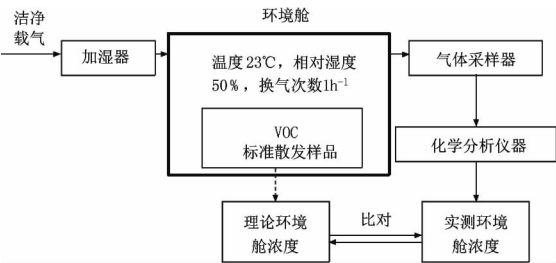


图 5 液-膜式标准散发样品环境舱测试流程

度控制为 $23 \text{ }^{\circ}\text{C}$,相对湿度为 50% ,换气次数为 1 h^{-1} 。VOC 标准散发样品被置入环境舱中,在控制的环境条件下向环境舱气体中散发 VOC 分子。根据 VOC 分子的不同,可采用 Tenax-TA 等吸附剂对环境舱中气体进行采样,并由 GC-MS 等化学分析仪器测量环境舱空气样品中的 VOC 浓度。将该测量浓度与式(1)计算结果比对,即可得出该环境舱系统的测量结果与真实结果的偏差。

文献中已有的液-膜式标准散发样品的散发速率及环境舱测试结果如表 1 所示^[11-13]。散发速率理论值预测与环境舱测试均在温度 $23 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 和相对湿度 50% 的条件下进行。

表 1 液-膜式标准散发样品的散发速率及环境舱测试结果

VOC 种类	理论散发速率/($\mu\text{g}/\text{s}$)	环境舱体积/ m^3	实测散发速率/($\mu\text{g}/\text{s}$)	偏差/%
甲苯	5.76	30	5.56	3.47
甲醛	3.54×10^{-3}	0.051	3.68×10^{-3}	3.95

液-膜式标准散发样品制作简单,使用方便,测试时间短,与直接蒸发式标准散发样品的主要区别在于遴选的阻隔膜使得液-膜式标准散发样品的散发速率可预测,同时消除了环境舱内气流对散发速率的影响。其与 PMP 膜式标准散发样品的主要

区别在于散发源由液体构成,源强度大,可适用于各种尺寸的环境舱。

液-膜式标准散发样品在使用过程中的散发速率对环境舱内温湿度变化较为敏感,能有效反映环境舱温湿度控制精度。

液-膜式标准散发样品的主要缺点是散发速率类似于恒流源,与真实建材散发速率差距较大。该缺陷可以通过调整其等效散发关键参数(等效 C_0 , D , K)来改进,使等效后的散发关键参数与真实建材相似。相关研究正在进行中。

3 结语

本文介绍了环境舱系统测试准确性的评价方法,综述了常用的几种散发源,尤其是经过传质设计标准散发样品。这些方法和样品可有效提高环境舱系统测定建材 VOC 散发速率和散发关键参数的准确性。

参考文献:

- [1] WHO. Guidelines for air quality [R/OL]. (2000). <http://www.airimpacts.org/documents/local/AQGAQGU.pdf>
- [2] ASTM. ASTM D6670-2007 Full-scale chamber determination of volatile organic emissions from indoor materials/products [S]. USA, 2007
- [3] Koziel J A, Martos P A, Pawliszyn J. System for the generation of standard gas mixtures of volatile and semi-volatile organic compounds for calibrations of solid-phase microextraction and other sampling devices [J]. Journal of Chromatography A, 2004 (1): 3-9
- [4] Gautrois M, Koppmann R. Diffusion technique for the production of gas standards for atmospheric measurements [J]. Journal of Chromatography A, 1999(1/2): 239-249
- [5] Chalk S J, Tyson J F, Olson D C. Permeation tubes for calibration in flow-injection analysis [J]. Analyst, 1993, 118(9): 1227-1231
- [6] Tumbiolo S, Vincent J L, Gal F, et al. Thermogravimetric calibration of permeation tubes used for the preparation of gas standards for air pollution analysis [J]. Analyst, 2005, 130 (10): 1369-1374
- [7] Mlynar M F. Formaldehyde round robin testing update [J]. Tappi Journal, 1998, 81(9): 185-188
- [8] Risholm-Sundman M, Wallin N. Comparison of different laboratory methods for determining the formaldehyde emission from three-layer parquet floors [J]. Holz Als Roh-Und Werkstoff, 1999, 57 (5): 319-324
- [9] Zhang J S, Nong G, Mason M, et al. Assessing the performance of full-scale environmental chambers using an independently measured emission source[C] // Indoor Air 99, 8th International Conference on Indoor Air Quality and Climate, 1999: 81-86
- [10] Cox S S, Liu Z, Little J C, et al. Diffusion-controlled reference material for VOC emissions testing: proof of concept [J]. Indoor Air, 2010, 20 (5): 424-433
- [11] Wei W J, Zhang Y P, Xiong J Y, et al. A standard reference for chamber testing of material VOC emissions; design principle and performance [J]. Atmospheric Environment, 2012, 47: 381-388
- [12] Wei W J, Greer S, Howard-Reed C, et al. VOC emissions from a LIFE reference: small chamber tests and factorial studies [J]. Building and Environment, 2012, 57: 282-289
- [13] Wei W J, Howard-Reed C, Persily A, et al. Standard formaldehyde source for chamber testing of material emissions; model development, experimental evaluation and impacts of environmental factors [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47 (14): 7848-7854
- [14] 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