

被动式甲醛监测器的研制

耿安朝 程祖良

(中国科学院生态环境研究中心)

摘 要

本文研制的被动式甲醛监测器,以20%二乙醇胺处理过的玻璃棉为吸收介质,并用多聚甲醛在恒温下分解生成甲醛的方法,制备ppb到ppm级的甲醛气源,然后用AHMT比色法测定监测器收集的甲醛量。监测器能准确测定120ppb(取样7d)到20ppm(取样8h)的甲醛,重复性好,变异系数小于16%,平均采样速度为5.0ml/min。

目前,测定空气中甲醛的方法,一般是用采样泵抽取一定量的污染空气,通过装有吸收液的冲击式吸收管或填充有固体衍生试剂的填充管,富集或衍生转化空气中的甲醛,然后用比色法或GC,HPLC法测定^[1]。若用这些方法去准确测定8h工作日浓度不断变化的甲醛暴露量,分析过程相当繁琐耗时。

被动式取样装置具有不需动力、操作简便、适于大面积布点采样等优点,在室内外环境监测方面已得到广泛应用。甲醛的被动式监测装置,国外已有报导^{[2][3]}并有商品出售,国内则尚未见报导。本文所报导的圆柱型被动式甲醛监测器,基于以多聚甲醛恒温分解原理制备的ppb到ppm级动态甲醛气源为标准,采用新型灵敏的吸收介质,能方便地测出8h或一周内的甲醛暴露量。测试性能良好,完全符合被动式取样装置精密度小于25%的要求。

1. 被动式监测器原理^[4]

圆柱型被动式监测装置的结构如图1所示。

气体污染物从管口传递到介质表面的量,根据Ficks第一扩散定律,可推导出下面的关系式:

$$G_1 = \frac{DAC_{at}}{L} \quad (1)$$

式中, G_1 ——污染物传递到介质表面的量(μg);

D ——污染物分子在扩散通道中的扩散系数(cm^2/s);

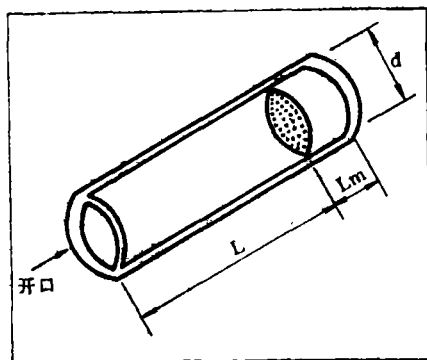


图1 被动式取样装置
Fig.1 Simple tube-style diffusion sampler

- A ——扩散通道的横截面积 (cm^2) ;
 L ——管口到介质表面的长度 (cm) ;
 C_a ——污染物在管口处的浓度 ($\mu\text{g}/\text{cm}^3$) ;
 t ——取样时间 (s) .

同理, 从介质表面传递到介质内部的污染物质(即被介质吸收的量), 亦可根据 Fick 第一扩散定律推导出如下关系:

$$G_2 = \frac{D_m A C_m t}{L_m} \quad (2)$$

- 式中, G_2 ——污染物被介质吸收的量 (μg) ;
 D_m ——污染物分子在介质中的扩散系数 (cm^2/s) ;
 A ——管道的横截面积 (cm^2) ;
 C_m ——污染物在介质表面的浓度 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) ;
 L_m ——介质填充深度 (cm) ;
 t ——取样时间 (s) .

根据 Henry 定律, 污染物在吸收介质表面的浓度正比于上方气相中的浓度, 当达到气液平衡时,

$$C_m = Q C_a \quad (3)$$

Q 为包括 Henry 系数 K_H 在内的比例系数。将 (3) 式代入 (2) 式中, 得:

$$G_2 = \frac{Q D_m A C_a \cdot t}{L_m} \quad (4)$$

(4) 式中的 $\frac{Q D_m A}{L_m}$ 是与介质填充状况、吸收温度等有关的量, 在其为定值时, $G_2 \propto C_a \cdot t$,

这就是被动式监测器的测试原理。

从 (1) 式中可以看出, 污染物传递到介质表面的量 G_1 , 与 L/A 值成反比, 即 G_1 反比于 L/d 值 (d 为管道直径, cm)。 L/d 值小时, 单位时间的传递量增加。但污染物在扩散通道中的传递过程, 很容易受到管口空气扰动的影响, 使监测器的精密程度降低, 因此一般采用 $L/d \geq 3$ 的比例较为合适^[5]。

2. 实验步骤

将水洗过的多聚甲醛粉末 (分析纯) 放入 F_2O_6 干燥器中干燥 (经傅立叶红外光谱检验无水峰, FID 气相色谱分析无可检测量甲醇), 然后装入一有机玻璃管中, 管口用聚四氟乙烯膜密封, 膜上开有扩散孔。以恒温水浴 ($30 \pm 0.1^\circ\text{C}$) 中的玻璃套管为甲醛扩散室^[6], 通一定流量的氮气为载气。

产生的甲醛用各盛有 25ml 蒸馏水的两支吸收管串联吸收。改变多聚甲醛量、扩散孔径大小和载气流量可调节甲醛气源的浓度。

被动式监测器采用内径 15mm, 长 45mm 的圆柱型有机玻璃管制成。将处理过的玻璃棉在 20% 乙二醇胺水溶液中浸过后, 松散地填入有机玻璃管底部, 填充量约为管长的四分之一, 暴露前用盖密封。

将已知浓度的甲醛气体通入暴露实验装置(图2)内一定时间后,取出监测器,用水冲洗数次,并将冲洗液转移至25ml容量瓶中,用AHMT比色法测定水溶液中的甲醛量。

3. 结果与讨论

3.1 AHMT 比色法工作曲线

由于AHMT比色法具有较高的灵敏度和较好的重现性^[7],因此被用做本文中甲醛的测定方法,其工作曲线见图3。曲线的线性回归方程为: $A = 0.0060 + 0.000113C$, 式中 A 为吸光度值, C 为甲醛溶液浓度(ppb), 相关系数为0.9997。

大气中的 SO_2 , NO_x , CO和甲醇等均对AHMT比色法无干扰^[8]。二乙醇胺对AHMT比色法有轻微干扰,原因是二乙醇胺具有很大的粘度,它的存在使显色反应速度降低。将原来加 KIO_4 前放置20min,延长至30min,结果表明其吸光度降低不超过5%(表1)。

3.2 甲醛气源的稳定性

选取有代表性的三种甲醛气源,观察其扩散率稳定性(图4)。从图4可以看到:

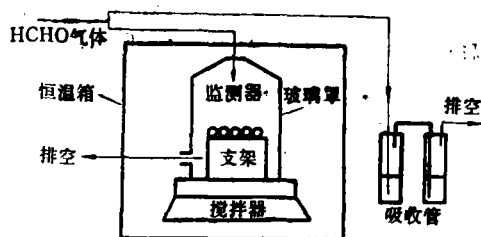


图2 暴露实验装置

Fig. 2 Apparatus for exposure experiment

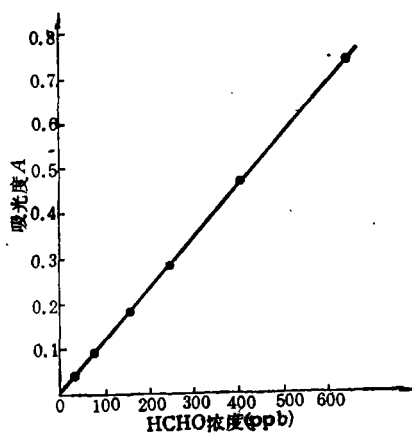


图3 AHMT 比色法标准曲线

Fig. 3 Formaldehyde AHMT colorimetric calibration curve

表1 二乙醇胺对AHMT比色法的干扰

Table 1 DEA Interference for formaldehyde AHMT colorimetric method

HCHO 标液 (ppb)	加 KIO_4 前放置时间 (min)	A (不含 DEA)	A (含 DEA320ppm)	干 扰 (%)
220	20(n=3)	0.254	0.227	-11
230	30(n=3)	0.263	0.255	-3

1#气源(多聚甲醛约0.5g)从开始到第12d,扩散率一直处于下降趋势。在第12d到第16d的5d内,扩散率达到稳定状态,以后又开始下降。稳定期间的平均值为 $2.1\mu g/h$,当载气流量固定在 $231ml/min$ 时,甲醛气源的浓度为123ppb。

2#气源中的多聚甲醛量约为10g,在第10d后扩散率达到稳定。在所观察的24d内,至少有15d时间,扩散率为一稳定值($14.6\mu g/h$),变异系数为4.6%,载气流量为 $231ml/min$ 时,甲醛气体的浓度为856ppb。

3#为观察时间最长的气源(多聚甲醛量约15g),第4d后扩散率即达稳定。在连续60d内,扩散率稳定在 $41.2\mu\text{g/h}$,变异系数为2.1%。

通过多次改变载气流量,可得到不同浓度的甲醛气体。例如,在3#气源上,当载气流量为 301ml/min 时,甲醛气体浓度为 1.86ppm 。对不同扩散率的多聚甲醛在 $3.0\pm 0.1^\circ\text{C}$ 下的裂解行为,进行长期观察,得出如下结论:

(1) 甲醛扩散率的大小主要取决于多聚甲醛的量和扩散孔径。多聚甲醛量越多,扩散孔径越大,则扩散率越大。因此,调节合适的甲醛扩散率时,主要依据这两条因素。

(2) 达到扩散率稳定所需要的时间,与扩散率大小有关。例如,扩散率为 $2.1\mu\text{g/h}$ 时,达到稳定需要12d,而扩散率为 $41.2\mu\text{g/h}$ 时,只需4d即达稳定。

(3) 扩散率保持稳定的时间,取决于多聚甲醛的量。多聚甲醛越少,稳定时间越短。当多聚甲醛为 0.5g 时,稳定期仅能维持5d左右,原因可能是在 30°C 下,甲醛主要是由某一确定 n 值的聚甲醛分解而成。因此,为保持一定的稳定期,多聚甲醛量不能少于 0.5g 。

(4) 载气流量变化对扩散率有一定影响,因而在某一扩散率时,通过调节载气流量,即可得到ppb到ppm级的已知浓度甲醛气体。

3.3 被动式甲醛监测器工作曲线

将被动式甲醛监测器暴露在一系列不同累计浓度的甲醛气体中,建立了监测器吸收量与累计浓度的线性关系(表2),线性回归方程为:

$$\text{HCHO采样量}(\mu\text{g}) = 1.59 + 0.34 \times \text{累计浓度}(\text{ppm} \cdot \text{h})$$

相关系数为0.996。由此可见,用二乙醇胺做吸收介质,采样量在 $8-60\mu\text{g}$ 范围内与甲醛累计浓度成良好的线性关系。在暴露时间一定时,通过分析吸收介质中的甲醛量,即可求出污染空气中甲醛的平均浓度。

监测器的检测上限为 $160\text{ppm} \cdot \text{h}$,即采样时间为8h时,能准确测定 20ppm 的甲醛(变异系数 $<16\%$)。检测下限为 $20\text{ppm} \cdot \text{h}$,最低可检测浓度为 120ppb (取样7d)。若直接往暴露后的监测器中加入 5.0ml 蒸馏水,离心分离取上层清液分析,则最低可检测浓度将降至更低。

回归方程的斜率($B=0.34\mu\text{g/ppm} \cdot \text{h}$)既表示灵敏度,又反映监测器的采样速度,用下面的公式将其换算一下,即可得出更熟悉的形式。

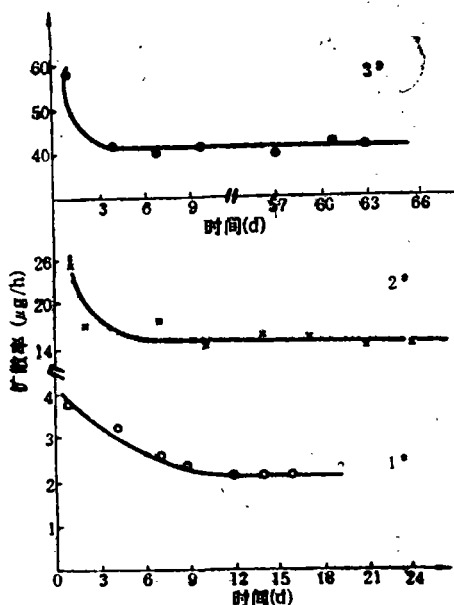


图4 甲醛气源扩散率的稳定性
(恒温 $30\pm 0.1^\circ\text{C}$, AHMT比色法)

Fig. 4 Stability of diffusion rates of formaldehyde gas generators

表 2 吸收量与 HCHO 累计浓度的线性关系
Table 2 Linear character of the passive personal formaldehyde dosimeter

HCHO 浓度 (ppm)	暴露时间 (h)	累计浓度 (ppm·h)	采 样 量 (μg)	变异系数 (%)	采样速度 (ml/min)	暴露温度 (℃)	相对湿度 (%)
0.123	168.0	20.3	$8.5 \pm 0.93 (n=5)$	11	5.8	16	40
2.87	19.0	54.6	$17.6 \pm 1.77 (n=4)$	10	4.4	15	43
1.12	62.5	70.0	$26.2 \pm 1.54 (n=4)$	6	5.1	16	41
1.58	45.1	71.3	$27.0 \pm 2.65 (n=5)$	10	5.1	16	41
1.86	46.0	85.6	$31.1 \pm 4.50 (n=5)$	14	5.1	18	38
2.09	46.0	96.1	$36.0 \pm 5.62 (n=4)$	16	5.1	15	43
4.08	41.0	167.7	$57.8 \pm 1.28 (n=3)$	2	4.7	14	35

$$\text{采样速度 (ml/min)} = \frac{\text{HCHO 采样量 } (\mu\text{g})}{\text{HCHO 浓度 } (\mu\text{g/ml}) \times \text{采样时间 (min)}}$$

换算后, 采样速度为 $5.0 \pm 0.43 \text{ ml/min}$, 变异系数为 8.6%, 表明此监测器具有很高的采样效率。

3.4 温度的影响

理论上, Henry 定律中的比例系数 K_H 和 Ficks 第一扩散定律中的扩散系数 D 都与温度有关。因此, 采样温度的变化势必影响监测器对 HCHO 的采样量。考虑到气温变化 (现场温度) 一般都在 5—35℃ 范围内, 本文将累计浓度恒定在 $85.6 \text{ ppm}\cdot\text{h}$, 观察了采样温度分别为 12, 18, 24 和 36℃ 时, 采样量的变化, 结果见表 3。

其线性回归方程为:

$$Q(\mu\text{g}) = 26.1 + 90.4 \times \frac{1}{t}$$

(t ——采样温度, ℃)

相关系数为 0.998。被动式甲醛监测器的工作曲线是在 $16 \pm 2^\circ\text{C}$ 下建立的。因此, 在现场采样温度处于 12—36℃ 之间时, 可用下面的校正方程对采样量进行校正。

$$Q(\mu\text{g})(\text{校正值}) = Q(\mu\text{g})(\text{实测值}) + \left(\frac{1}{16} - \frac{1}{t}\right) \times 90.4 \quad (t\text{——采样温度, } ^\circ\text{C})$$

3.5 风向实验

被动式监测器是建立在理想扩散基础上的, 本文对监测器开口面对风向和垂直风向两种情况, 做了对比实验。其结果为垂直风向时采样量为 $22.4 \mu\text{g}$, 面对风向为 $25.2 \mu\text{g}$, 增加 12%, 表明面对风向时, 风力加快了污染物的传递速度。为减小误差, 现场测试时要求监测器开口与风向保持垂直。

4. 现场测试

在北京化工厂甲醛车间的泵房和操作室, 分别布设了 4 个采样点, 对空气中的甲醛浓度进行测试, 结果列于表 4。

表 3 温度实验数据

(HCHO 累计浓度 $85.6 \text{ ppm}\cdot\text{h}$)

Table 3 Effect of temperatures on the collected HCHO

温度 (℃)	12	18	24	36
采样量 (μg)	33.8	31.1	29.9	28.8
标准偏差 (s)	3.30	4.50	1.50	3.66
测定次数 (n)	4	5	3	9

表 4 现场测试结果(采样温度12℃)
Table 4 Results of field test (field temperature 12℃)

日 期	数 值	操 作 室		泵 房	
		暴露量-4h (μg)	TWA-4h (ppm)	暴露量-4h (μg)	TWA-4h (ppm)
1987,3,3		10.8	6.6	20.5	13.8
1987,3,6		14.7	9.5	24.6	16.8

由于车间泵房内存在几处泄漏源, 甲醛浓度远高于操作控制室, 实测结果正确地反映了这一点。两次测试结果表明, 甲醛在车间的 4h 平均浓度都严重超标 (2.3ppm), 说明污染是相当严重的。

致谢: 本文承徐晓白研究员审阅, 在此深表谢意。

参 考 文 献

- [1] 松村年郎, 1985. 空气中的ホルムアルデヒドの測定法について. PPM, 3:2—15
- [2] Geisling K L, Tashima M K et al., 1982. A Passive Sampling Device for Determining Formaldehyde in Indoor Air. *Environment International*, 8:153—158
- [3] Kring E V, Thornley G D et al., 1982. A New Passive Colorimetric Air Monitoring Badge for Sampling Formaldehyde in Air. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 43(10):786—788
- [4] Fowler W K, 1983. Fundamentals of Passive Vapor Sampling. *International Laboratory*, April: 40—48
- [5] Brown R H et al., 1981. The Development of An Improved Diffusive Sampler. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 42:865—869
- [6] 李文宝, 程祖良, 1986. 环境分析甲醇蒸气浓度标准的研究. *分析化学*, 14(6):649—473
- [7] 前田泰昭, 1986. 低浓度ホオムアルデヒド标准ガス连续发生方法. *大气污染学会志*, 21(5):440—445
- [8] 三村春雄, 金子幹宏, 西山信, 1980. ホルムアルデヒドの新レンソ分析方法——AHMT法. *岛津科学器械ニエース*, 16(4):17—18
- [9] Matthews T G et al., 1982. Evaluation of Selected Monitoring Method for Formaldehyde in Domestic Environments. *Environment International*, 8:143—151
- [10] Geisling K L et al., 1982. Generation of Dry Formaldehyde at Trace Levels by the Vapor-Phase Depolymerization of Trioxane. *Anal. Chem.*, 54:140—142
- [11] 程祖良等, 1986. 被动式(无动力)甲醇个体监测器的研究. *环境化学*, 5(4):60—65

1987年9月11日收到。

A PASSIVE PERSONAL FORMALDEHYDE DOSIMETER AND ITS APPLICATION

Geng Anchao Chen Zuliang

(Research Center for Eco-Environmental Sciences, Academia Sinica)

ABSTRACT

A passive personal formaldehyde dosimeter has been developed for determination of formaldehyde in ambient air. The dosimeter consists of a capped polymethyl methacrylate tube packed with glass wool treated with 20% diethanolamine. The formaldehyde was analyzed by 4-amino-3-hydrazino-5-mercapto-1,2,4-triazole(AHMT) colorimetric method. The continuous generation of gaseous formaldehyde was accomplished by decomposing para-formaldehyde at 30°C. Results indicated that the dosimeter is suitable over a range of formaldehyde concentrations from 120ppb(7-day sample) to 20ppm (8-h sample). The reproducibility was found to be good, with a relative standard deviation of less than 16%. A sampling rate of 5.0ml/min has been obtained.

CNAI 第二届FIA 学术报告会在桂林召开

第二届流动注射学术报告会于1988年10月25至30日在桂林举行。会议由中国有色金属工业总公司矿产地质研究院、株州冶炼厂和北京矿冶研究总院共同主办。会议旨在推广与促进流动注射分析技术在岩矿测试及冶金分析中的应用。推动国内外流动注射分析仪器及配套设备的生产。会议评选出7篇优秀论文：(1)流动注射技术在硅酸盐系统分析中的应用研究；(2)流动注射氢化物发生原子吸收光谱法分析地质样品中痕微量砷、锑、铋的自动化研究；(3)流动注射法连续测定锌净化液中微量钴和镍的分析方法研究；(4)光度法测的集成微管Cl⁻道FIA系统；(5)FIA-C法测定土壤中的有机质；(6)电子计算机在流动注射分析中的应用；(7)流动注射分析发展前景。会议认为。为了使流动注射分析技术在我国进一步推广应用，有必要进一步在理论上和技术上进行深入研究，开展在线分析技术、预浓缩技术、停流技术以及多组分联合检测技术的研究与推广应用。会议期间还举办了流动注射分析仪器及配套设备展览，八个厂家展出了近几个月来推出的流动注射分析仪及配套产品。会议取得了预期的效果。

(本刊讯)