



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112098552 B

(45) 授权公告日 2021.07.09

(21) 申请号 202010931827.X

(22) 申请日 2020.09.07

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112098552 A

(43) 申请公布日 2020.12.18

(73) 专利权人 北京理工大学
地址 100081 北京市海淀区中关村南大街5号

(72) 发明人 熊建银 谭彦达 张美霞 王海媚 杨韬

(51) Int. Cl.
G01N 30/02 (2006.01) (续)

- (56) 对比文件
- CN 111562320 A, 2020.08.21
 - CN 101672837 A, 2010.03.17
 - CN 107941933 A, 2018.04.20
 - CN 108107149 A, 2018.06.01
 - CN 101650291 A, 2010.02.17
 - CN 101881688 A, 2010.11.10
 - CN 110187025 A, 2019.08.30
 - CN 110631853 A, 2019.12.31
 - US 2015068280 A1, 2015.03.12
 - US 5447556 A, 1995.09.05
 - WO 2018199565 A1, 2018.11.01

Huang, Shaodan 等. A rapid and accurate method, ventilated chamber C-history method, of measuring the emission characteristic parameters of formaldehyde/VOCs in building materials. 《JOURNAL OF HAZARDOUS MATERIALS》. 2013, 第261卷

黄少丹 等. 测定建材散发关键参数的密闭舱C-history方法与其他方法的比较. 《化工学报》. 2012, 第63卷(第S1期),

张翩翩 等. 描述家具VOCs释放特性的简化模型研究. 《工程热物理学报》. 2018, 第39卷(第12期),

杨韬 等. 直流舱测定材料VOC散发关键参数的浓度轨迹法. 《化工学报》. 2015, 第66卷(第S1期), (续)

审查员 黄林璐

权利要求书1页 说明书4页 附图1页

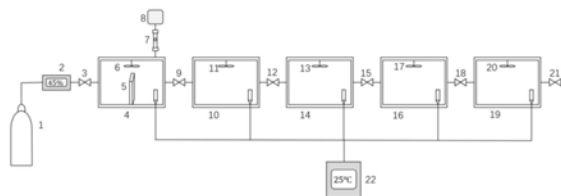
(54) 发明名称

一种测定建材中挥发性有机物初始浓度和分配系数的多联舱法

(57) 摘要

本发明属于室内环境检验技术领域, 特别涉及能够实现装修装饰建材中挥发性有机物初始浓度和分配系数测定的多联舱法。该方法包括: 建立多联舱中建材VOC释放过程的物理模型; 在恒定温湿度的条件下, 将建材置于多联舱中某个密闭舱进行VOC的释放, 测定释放平衡后密闭舱内VOC的气相平衡浓度, 再通过改变相联密闭舱的数量, 获得一系列不同密闭舱数量对应下的VOC

气相平衡浓度; 然后根据物理模型计算得到建材VOC释放过程的两大关键参数, 即初始浓度 C_0 和分配系数K的值。本发明的多联舱法实验系统简单、测试周期短、精度高, 且能同时测定初始浓度和分配系数, 可用于实验室检测和工程应用。



CN 112098552 B

[接上页]

(51) Int.Cl.

G06F 17/12 (2006.01)

G06F 30/20 (2020.01)

(56) 对比文件

刘巍巍 等.室内物品和家具VOC散发环境舱设计思考和实践.《暖通空调》.2013,第43卷(第12期),

Goreham, Vincent C. 等.Diffusion and sorption of volatile organic compounds through soil-cement materials.《ENVIRONMENTAL GEOTECHNICS》.2018,第5卷(第3期),

Salthammer, Tunga 等.Predicting the Gas/Particle Distribution of SVOCs in the Indoor Environment Using Poly Parameter Linear Free Energy Relationships.

《ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY》.2019,第53卷(第5期),

熊建银.建材VOC散发特性研究:测定、微介观诠释及模拟.《中国博士学位论文全文数据库工程科技II辑》.2011,(第8期),

XiaoJunZhou 等.Impact of Temperature and Microstructure on the Emission Characteristics of VOC in Porous Building Materials.《Procedia Engineering》.2015,第121卷

Manoukian, A. 等.Measurements of VOC/SVOC emission factors from burning incenses in an environmental test chamber: influence of temperature, relative humidity, and air exchange rate.《ENVIRONMENTAL SCIENCE AND POLLUTION RESEARCH》.2015,第23卷(第7期),

1. 一种测定建材中挥发性有机物释放关键参数的多联舱方法,其特征在于,包括以下步骤:

1) 将多个换气次数为零的密闭舱相联,建立为多联舱;建立建材中VOC释放过程的物理模型;当建材释放过程达到平衡时,密闭舱中VOC气体浓度可描述为:

$$\frac{1}{C_n} = An + B(n = 1, 2, \dots) \quad (1)$$

$$A = \frac{V}{C_0 V_m} \quad (2)$$

$$B = \frac{K}{C_0} \quad (3)$$

该模型中:n表示密闭舱的个数; C_n 为n个密闭舱相连时VOC的气相平衡浓度, $\mu\text{g}/\text{m}^3$; C_0 为建材中VOC的初始浓度, $\mu\text{g}/\text{m}^3$;K为建材/空气界面处VOC的分配系数;V为单个密闭舱的体积, m^3 ; V_m 为建材体积, m^3 ;

2) 将环境舱的温度、湿度设为所需值:实验时环境舱的温度控制精度为 $\pm 0.5^\circ\text{C}$,湿度控制精度为 $\pm 5\%$;在放入被测建材之前打开所有环境舱的阀门,通入气瓶中不含VOC的纯净空气以创造多个相联环境舱中VOC气体初始浓度为零的条件;

3) 通入足量纯净空气后关闭阀门,将待测建材置于与气瓶相联的密闭舱内进行VOC气体的释放测试,建材转移过程用时较短,因此可以忽略由材料转移过程带来的误差;

4) 建材释放达到平衡之后,用二硝基苯胺吸附管或特纳斯吸附管连接高精度采样泵在密闭舱出口采样VOC气体,然后用高效液相色谱仪或气相色谱-质谱联用仪进行定量分析,获得平衡后环境舱内VOC的浓度,记为相连密闭舱数量为1时的平衡浓度;

5) 打开放有建材环境舱和与之相连环境舱之间的阀门,使两个环境舱相联,待释放过程再次达到平衡,测出VOC气体的浓度,记为相连密闭舱数量为2时的平衡浓度;

6) 仿照步骤(5),依次打开相联环境舱之间的阀门,测出相连密闭舱数量为3、4、5时VOC气体的释放平衡浓度;

7) 测得相连环境舱数量不同时建材释放VOC的平衡浓度之后,绘制出平衡浓度倒数和环境舱数量的散点图,选取呈线性关系的数据点进行拟合,求得拟合直线的斜率A和截距B;

8) 将所得斜率A和截距B代入方程(2)和(3),联立两个方程即可求解建材中VOC的释放关键参数 C_0 和K的值。

一种测定建材中挥发性有机物初始浓度和分配系数的多联舱法

所属技术领域

[0001] 本发明属于室内环境检验技术领域,特别涉及能实现装修装饰建材中挥发性有机物初始浓度和分配系数测定的多联舱法。

背景技术

[0002] 挥发性有机物(VOC)是对一类低沸点有机化合物的总称。建筑室内环境中存在的VOC具有种类繁多、来源广泛、成分复杂、作用时间长等特点,对人体健康造成积累式影响。流行病学的研究表明,人体短期的暴露在VOC气体浓度较高的环境中可能会引起头痛、困倦、恶心、过敏等病态建筑综合征,人体长期地暴露在VOC气体浓度较高的环境中会引起如神经系统损伤、白血病甚至癌症等较为严重的健康问题。日常生活中最为常见的室内VOC包括苯、甲苯、二甲苯、甲醛等,其主要为室内装修装饰用的建材和家具所释放。准确测定建材中VOC的两大释放关键参数——初始浓度 C_0 和分配系数 K 是研究建材中VOC释放规律、并进而评价人体健康风险的基础。目前已经提出的多种用于测量释放关键参数的方法,都需要相对复杂的数据处理过程,需要编程才能获得三角函数的解析解且计算涉及无穷级数的加和,如密闭舱浓度足迹法、直流舱浓度足迹法等,这些方法虽然适用于科学研究,但给实验室检测和工程应用带来了一定的困难和挑战。本专利提出了一种方便且快速的多联舱法,通过相对简单的数据分析处理过程,就能同时测定初始浓度 C_0 和分配系数 K 。

发明内容

[0003] 现有的建材释放解析模型在获得建材中挥发性有机物VOC初始浓度 C_0 和分配系数 K 时的数据处理过程较为复杂,不便于工程应用,且往往需要测定变化的逐时浓度,存在一定误差,本发明针对以上缺陷,提出一种可快速、准确、同时测定建材中VOC释放关键参数 C_0 和 K 的多联舱方法,本发明的参数测定方法实验系统简单、测试周期短、精度高(只需测量平衡浓度,比逐时浓度测量准确),便于实验室检测和工程应用。

[0004] 为实现上述目的,本发明基于密闭舱中建材VOC的释放特性及规律,提出了同时测定初始浓度 C_0 和分配系数 K 两个释放关键参数的多联舱法,包括如下步骤:

[0005] 1) 建立多联舱(多个换气次数为零的密闭舱相联)中建材VOC释放过程的物理模型;当建材释放过程达到平衡时,密闭舱中VOC气相平衡浓度可描述为:

$$[0006] \quad \frac{1}{C_n} = An + B(n = 1, 2, \dots) \quad (1)$$

$$[0007] \quad A = \frac{V}{C_0 V_m} \quad (2)$$

$$[0008] \quad B = \frac{K}{C_0} \quad (3)$$

[0009] 该模型中: n 表示密闭舱的个数; C_n 为 n 个密闭舱相联时VOC的气相平衡浓度, $\mu\text{g}/\text{m}^3$;

C_0 为建材中VOC的初始浓度, $\mu\text{g}/\text{m}^3$; K 为建材/空气界面处VOC的分配系数, 无量纲; V 为单个密闭舱的体积, m^3 ; V_m 为建材体积, m^3 ;

[0010] 2) 将环境舱的温度、湿度设为所需值; 实验时环境舱的温度控制精度为 $\pm 0.5^\circ\text{C}$, 湿度控制精度为 $\pm 5\%$; 在放入被测建材之前打开所有环境舱的阀门, 通入气瓶中不含VOC的纯净空气, 以创造多个相联环境舱中VOC初始气相浓度为零的条件;

[0011] 3) 通入足量纯净空气后关闭阀门, 将待测建材置于与气瓶相联的密闭舱内进行VOC的释放测试, 建材放入过程用时较短, 因此可以忽略由该过程带来的误差;

[0012] 4) 建材释放达到平衡之后, 密闭舱内VOC浓度达到稳定; 用二硝基苯腈 (DNPH) 吸附管或特纳斯 (Tenax-TA) 吸附管联接高精度采样泵在密闭舱出口采样VOC气体, 然后用高效液相色谱仪 (HPLC) 或气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS) 进行定量分析, 获得平衡后环境舱内VOC的浓度, 记为相联密闭舱数量为1时的平衡浓度;

[0013] 5) 打开放置建材环境舱和与之相联环境舱之间的阀门, 使两个环境舱相联, 待释放过程再次达到平衡, 测出VOC气体的浓度, 记为相联密闭舱数量为2时的平衡浓度;

[0014] 6) 重复步骤(5), 依次打开相联环境舱之间的阀门, 测出相联密闭舱数量为3、4、5时VOC气体的释放平衡浓度;

[0015] 7) 测得相联密闭舱数量不同时建材释放VOC的气相平衡浓度之后, 绘制出平衡浓度倒数和环境舱数量的散点图, 选取呈线性关系的数据点利用方程(1)进行拟合, 求得拟合直线的斜率 A 和截距 B ;

[0016] 8) 将所得斜率 A 和截距 B 代入方程(2)和(3), 联立两个方程即可获得建材中VOC的释放过程的两大关键参数, 即初始浓度 C_0 和分配系数 K 的值。

[0017] 本发明的特点及效果:

[0018] 本发明的测定方法, 通过研究相联数量不同的密闭舱中目标建材VOC的释放特性, 运用数学方法对环境舱内易于测量的VOC气相平衡浓度进行拟合, 求得建材VOC释放过程的初始浓度 C_0 和分配系数 K , 是一种实验周期短(不超过5天)、采样方便且测试精度高的检验方法, 可用于实验室检测和工程应用。

附图说明

[0019] 图1为多联舱中建材VOC释放过程的测试系统图

[0020] 图2为本发明的多联舱内建材释放的甲苯平衡浓度倒数与环境舱数量的线性拟合图

具体实施方式

[0021] 本发明提出的方法可快速、准确、同时测定出建材中挥发性有机物VOC初始浓度 C_0 和分配系数 K , 所用的多联舱测定方法结合附图及实例详细说明如下:

[0022] 本发明的多联舱中建材VOC释放过程的测试系统如图1所示, 建材VOC释放测试系统分为四部分: 环境舱系统、采样系统、湿度控制系统和温度控制系统。环境舱4、10、14、16、19内部由抛光不锈钢材料制成, 各环境舱顶部设有轴流风扇(标号6、11、13、17、20)以确保舱内空气混合均匀。环境舱和气瓶1, 以及环境舱之间通过阀门3、9、12、15、18、21相联。环境舱湿度由湿度控制系统2调控, 温度由温度控制系统22调控。将待测建材5置于环境舱4中,

在环境舱出口用二硝基苯腈 (DNPH) 吸附管或特纳斯 (Tenax-TA) 吸附管7采样环境舱出口处的VOC气体,然后用高效液相色谱仪 (HPLC) 或气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS) 8进行定量分析。

[0023] 本实施例的初始浓度 C_0 和分配系数 K 的测定方法包括以下步骤:

[0024] 1) 建立多联舱(多个换气次数为零的密闭舱相联)中建材VOC释放过程的物理模型;当建材释放过程达到平衡时,密闭舱中VOC气相平衡浓度可描述为:

$$[0025] \quad \frac{1}{C_n} = An + B(n=1,2,\dots) \quad (1)$$

$$[0026] \quad A = \frac{V}{C_0 V_m} \quad (2)$$

$$[0027] \quad B = \frac{K}{C_0} \quad (3)$$

[0028] 该模型中: n 表示密闭舱的个数; C_n 为 n 个密闭舱相联时VOC的气相平衡浓度, $\mu\text{g}/\text{m}^3$; C_0 为建材中VOC的初始浓度, $\mu\text{g}/\text{m}^3$; K 为建材/空气界面处VOC的分配系数; V 为单个密闭舱的体积, m^3 ; V_m 为建材体积, m^3 ;

[0029] 2) 将环境舱的温度设为 $(25 \pm 0.5)^\circ\text{C}$,湿度设为 $(45 \pm 5)\%$,在放入被测建材之前打开阀门3、9、12、15、18、21,通入气瓶1中不含VOC的纯净空气,以创造多个相联环境舱中VOC初始气相浓度为零的条件;

[0030] 3) 通入足量纯净空气后关闭阀门3、9、12、15、18、21,选择室内常见的中密度板为待测建材,将中密度板迅速放入密闭舱4内进行VOC的释放测试,建材放入过程用时较短,因此可以忽略由该过程带来的误差,所选取的中密度板尺寸为 $0.02\text{m} \times 0.02\text{m} \times 0.003\text{m}$;

[0031] 4) 中密度板释放过程达到平衡之后,选择甲苯为目标污染物,用特纳斯 (Tenax-TA) 吸附管联接高精度采样泵在密闭舱出口采样甲苯气体,然后用气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS) 对采样的甲苯气体进行定量分析,获得平衡后环境舱4内甲苯的浓度,记为相联密闭舱数量为1时的平衡浓度;

[0032] 5) 打开阀门9,连通环境舱4和环境舱10,待释放过程再次达到平衡,测出甲苯气体浓度,记为相联密闭舱数量为2时的平衡浓度;

[0033] 6) 重复步骤(5),依次打开阀门12、15、18,测量相联密闭舱数量为3、4、5时甲苯气体的释放平衡浓度。实验测得当相联密闭舱的数量为1、2、3、4、5时,密闭舱内甲苯平衡浓度分别为 $4631\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $4091.\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $3744.\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $3603.\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $3379.\mu\text{g}/\text{m}^3$;

[0034] 7) 基于相联密闭舱数量不同时建材释放VOC的气相平衡浓度,绘制平衡浓度倒数和环境舱数量的散点图,绘制结果如图2所示,选取呈线性关系的数据点利用方程(1)进行拟合,求得拟合直线的斜率 A 和截距 B 分别为 1.93×10^{-5} 、 2.02×10^{-4} ,拟合结果如图2所示;

[0035] 8) 将斜率 A 和截距 B 代入方程(2)和(3),联立两个方程即可求解中密度板中甲苯的初始浓度 C_0 和分配系数 K 的值,分别为 $1.29 \times 10^7\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 2.62×10^3 ;

[0036] 本发明的原理:所建立的多联舱由多个密闭舱相联,将建材置于某个特定的密闭舱中进行VOC的释放,获得释放平衡之后舱内VOC的气相平衡浓度,通过调节阀门的开闭状态改变相联密闭舱的数量,多次重复达到平衡之后,获得一系列不同密闭舱数量对应下的VOC气相平衡浓度,再根据物理模型将测量的平衡浓度数据整理成倒数形式,绘制平衡浓度

倒数和相联环境舱数量关系的散点图,选取呈线性关系的点进行拟合求得斜率值和截距值,由于斜率和截距是关于初始浓度 C_0 和分配系数 K 的函数,通过求解2个方程即可获得建材VOC释放过程两大关键参数 C_0 和 K 的值。

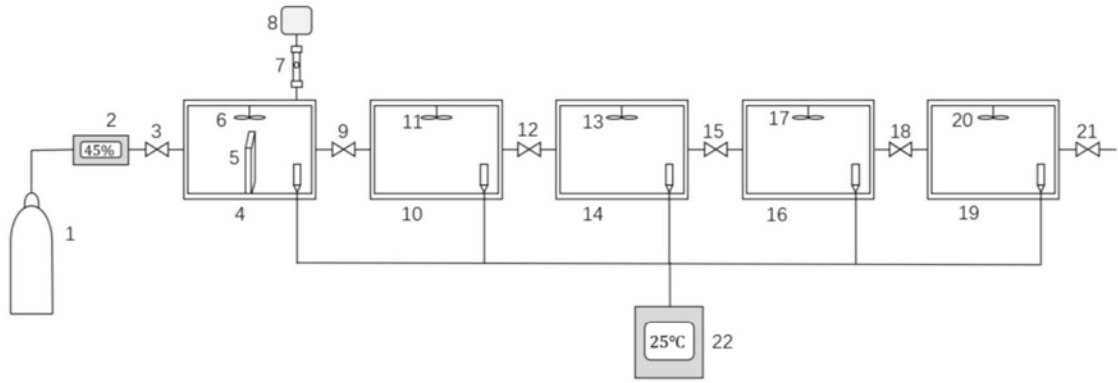


图1

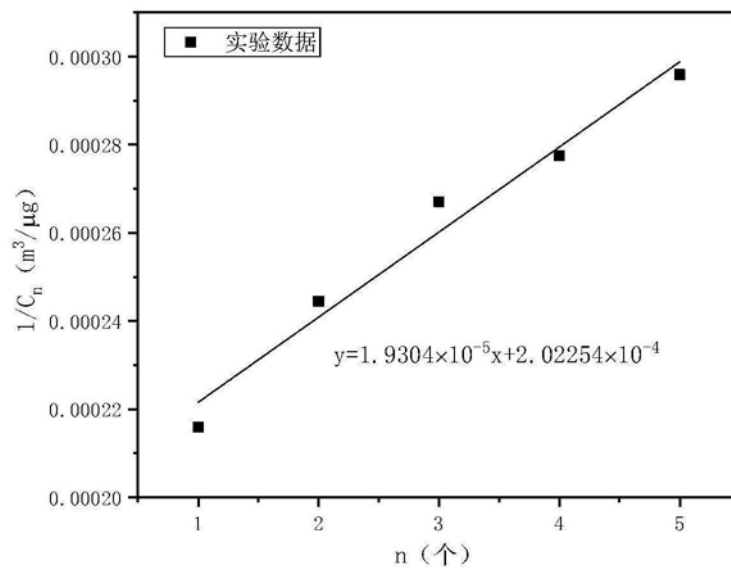


图2