

环境温湿度对便携式甲醛测定仪准确度的影响

卢翠英¹, 周权²

1. 福建省疾病预防控制中心, 福州 350001; 2. 福州市疾病预防控制中心, 福州, 350004

【摘要】目的: 验证便携式甲醛测定仪在不同甲醛浓度、不同温度或不同湿度下检测数据的准确性和方法的可行性。**方法:** 分别在三种状态下, 在同一地点同步用酚试剂分光光度法和便携式甲醛测定仪进行甲醛含量测定, 并对检测结果进行统计分析。**结果:** 酚试剂分光光度法和甲醛分析仪法检测结果受待测甲醛浓度、温度变化影响不大, 可以相互替代。相对湿度在30%~70%之间时, 测定值与酚试剂法对比无显著差异。相对湿度<30%或>70%, 相对误差>5%。而且湿度大于70%时, 统计学上存在差异。**结论:** 便携式甲醛测定仪操作简便、可现场直接读取甲醛浓度, 在一定条件下, 检测数据与国标法具有一定可比性, 测定结果较为准确, 可用于现场监测, 但在用该检测结果进行室内环境甲醛污染状况评价时应综合考虑环境湿度对测定结果带来的影响, 正确选择检测方法, 以使结果准确可靠。

关键词: 环境; 温湿度; 便携式甲醛测定仪; 准确度

甲醛是一种有刺激性气味的气体, 已经被国际癌症研究机构(IARC)确定为致癌物和致畸物质, 因此室内空气中甲醛对健康的危害越来越受关注。甲醛是人体最易感知的室内污染物、也最能代表室内装修后空气质量, 因此通常把甲醛当做室内空气质量检测的首选项目。

《室内空气质量标准》(GB/T 18883-2002)^[2]规定测定空气中甲醛的分析方法有乙酰丙酮分光光度法(GB/T 15516-1995)^[3], 酚试剂分光光度法和气相色谱法(GB/T 18204.26-2000)^[4]。《民用建筑工程室内环境污染控制规范》(GB 50325-2010)可采用简便取样仪器检测法^[5]。便携式甲醛测定仪由于其操作简便、检测快速并能现场出具检测结果, 在开展室内空气质量监测过程中日益受到青睐, 标准GB 50325-2010提到民用建筑工程室内空气中甲醛的测定可采用简便取样仪器检测法, 但要求不确定度小于20%, 有争议时则以酚试剂法为准。室内空气中甲醛受温度, 湿度, 室内装修等多种因素影响^[6~8], 本文选择在不同甲醛浓度, 不同温度或不同湿度三种状态下, 对同一地点同步用酚试剂分光光度法和便携式甲醛测定仪进行甲醛含量测定, 并对检测结果进行统计分析, 以探索环境温湿度及甲醛浓度对便携式甲醛测定仪检测数据的准确性和稳定性的影响, 从而有利于开展甲醛的现场检测工作。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

4160型便携式甲醛分析仪, 美国Scientific Industries公司; VORTEX-2GENIE型漩涡混合器, 美国Scientific Industries公司; Direct-Q8纯水系统, 瑞士Millipore公司, TU1900紫外可见分光光度计, 北京普析通用仪器有限责任公司。大型气泡吸收管, 防爆大气采样器(FCC-1500D型), 江苏盐城银河科技有限公司; 恒流采样器。实验室用水均为超纯水。酚试剂: 分析纯; 硫酸铁铵: 分析纯; 盐酸: 分析纯; 水中甲醛溶液标准物质(国家标准物质中心: BW3450, 1.41mg/L)。

1.2 监测点的布设及样品的采集

参考《室内空气质量标准》(GB/T18883-2002)和相关文献^[9, 10], 本研究选择面积约为130m²的新装修住房为监测对象。采样点的相对高度为0.8-1.5m, 离墙大于0.5m。采样前关闭门窗12h, 采样时关闭门窗。选取使用面积约12m², 木作较多的书房, 通过除湿机及加湿器调节环境湿度(±2%RH), 空调调节房间环境温度(±1℃)营造不同的环境条件。每换一种状态均使书房彻底通风两小时后, 再关闭门窗维持该环境温湿度12小时后进行测定。

1.3 酚试剂分光光度法

按《公共场所空气中甲醛测定方法》(GB/T 18204.26-2000)中第一法:酚试剂分光光度法进行测试。该法用5ml样品溶液,本法测定范围为0.01-1.5 μg;采样体积为10L时,可测浓度范围0.01-0.15 mg/m³。

1.4 便携式甲醛测定仪测定法

严格按照仪器操作规程进行操作,仪器读数单位为ppm,结果计算X (mg/m³)=A*M/B,式中A:仪器示值;B:标准状态下气体的摩尔体积(0℃时,B=22.4L;25℃时,B=24.46 L);M:被测物质的分子量(甲醛M=30.03)。该仪器的量程范围为0~12.5mg/m³,最小检测量0.013mg / m³,分辨率0.01ppm。

1.5 数据统计 用 spss18.0 对所得结果进行统计,检验水准 α=0.05(双侧)。

2 结果与讨论

2.1 酚试剂分光光度法的质量控制

酚试剂分光光度法作为仲裁法,其测定结果具有法律效力。为了确保测定结果的准确可靠,每次试验试剂现配现用,严格实验操作,保证过程一致,同时采用空白样、平行双样、加标回收等进行质量控制。建立标准曲线时,回归方程的回归系数需要达到一般的光度分析方法 $r>0.999$ 的要求,方为合格,可以使用。出现空白值或重现性异常时,则该次样品重新采样测定。被测溶液浓度若超过线性范围,则将溶液稀释后再测定。便携式甲醛测定仪使用前均通过福建省计量研究院校准检定并且经过日常维护,保证了在正常工作条件情况下进行实验。

2.2 方法比对测定结果

2.2.1 不同甲醛浓度对两种方法测定结果一致性的影响

在自然状态下,封闭套房内相对湿度、温度及大气压等环境参数基本一致,但由于装修材料上的差异,甲醛浓度差异较大,采用酚试剂分光光度法和便携式甲醛测定仪按上述实验方法进行比对实验,具体检测数据及统计结果见表1。由表1可见,在自然状态下,甲醛浓度在0.038~0.186 mg/m³之间,两种方法对三个采样点结果之间配对t检验P值在0.389~0.786之间。对整组比对测定结果进行配对t检验, $t=0.945$, $v=17$, $p=0.358$, 表明在 $\alpha=0.05$ 显著性水平上两种测定方法得到的两组数据的方差无显著性差异,即还不能认为两种测定结果不同。两种方法的相对偏差范围-4.86%~4.38%,一致性较好。

表1 不同甲醛浓度时酚试剂分光光度法和便携式甲醛测定仪比对测定结果表

序号	相对湿度 (%)	温度 (℃)	位置	酚试剂测试法(mg/m3)				仪器法测定(mg/m3)				配对 t 检验		均值相对偏差 (%)
				1	2	3	均值	1	2	3	均值	t 值	P 值	
1	50	14	客厅	0.032	0.039	0.044	0.038	0.040	0.040	0.040	0.040	-0.479	0.679	-4.26
2	50	14	主卧	0.084	0.102	0.095	0.094	0.094	0.094	0.107	0.098	-0.734	0.539	-4.86
3	50	14	次卧	0.096	0.103	0.082	0.094	0.094	0.094	0.107	0.098	-0.450	0.697	-4.86
4	50	14	储物间	0.159	0.172	0.145	0.159	0.174	0.161	0.148	0.161	-0.311	0.786	-1.46
5	50	14	厨房	0.115	0.132	0.103	0.117	0.107	0.121	0.107	0.112	1.091	0.389	4.38
6	50	14	书房	0.163	0.192	0.204	0.186	0.188	0.188	0.201	0.192	-0.631	0.592	-3.17

2.2.2 环境温度对两种方法测定结果一致性的影响

用空调控制房间环境温度,同时用除湿机和加湿器控制环境湿度使之相对恒定,其它环境参数一致,分别用两种方法对甲醛浓度进行测试并进行统计分析,结果如表2所示。由表2可见,在保持环境湿度、大气压等不变,调节环境温度,测定相同地点的甲醛浓度,可见随着温度的升高,室内空气中的甲醛浓度相应增加,表明温度高时房间内甲醛的释放加快,环境空气中甲醛浓度与采样点的温度成正相关性。三个采样点结果之间进行配对t检验, P值在0.445~0.809之间。对整组比对测定结果进行配对t检验, $t=0.970$, $v=11$, $p=0.353$, 表明在 $\alpha=0.05$ 显著性水平上两种测定方法得到的两组数据的方差无显著性差异,即还

不能认为两种测定结果不同。两种方法的相对偏差范围为-0.71%~3.17%，一致性较好。

表2 不同温度时酚试剂分光光度法和便携式甲醛测定仪比对测定结果表

序号	相对湿度 (%)	温度 (℃)	位置	酚试剂测试法 (mg/m3)				仪器法测定 (mg/m3)				配对 t 检验		均值相对偏差 (%)
				1	2	3	均值	1	2	3	均值	t 值	P 值	
1	50	14	书房	0.163	0.192	0.204	0.186	0.174	0.188	0.201	0.188	-0.275	0.809	-0.71
2	50	20	书房	0.192	0.204	0.215	0.204	0.201	0.201	0.201	0.201	0.402	0.727	1.32
3	50	25	书房	0.234	0.218	0.241	0.231	0.214	0.228	0.241	0.228	0.378	0.742	1.45
4	50	30	书房	0.268	0.274	0.259	0.267	0.254	0.254	0.268	0.259	0.943	0.445	3.17

2.2.3 环境湿度对两种方法测定结果一致性的影响

用除湿机和加湿器调节房间环境湿度，用空调控制环境温度使之相对恒定，其它环境参数一致，分别用两种方法对甲醛浓度进行测试，结果如表3所示。由表3可见甲醛浓度随着湿度增大而释放明显增加，这是由于甲醛易溶于水的缘故。此时两种方法的相对偏差范围为-8.51~9.94%之间。在湿度大于70%或小于30%时，出现实验结果偏差大于5%。这是由于空气中的水分直接使便携式甲醛分析仪的传感器产生因此，当湿度太大或太小产生的偏差均导致实验数据误差超出了允许范围。三个采样点结果之间进行配对t检验，在相对湿度<70%范围, P值在0.097~0.902之间在 $\alpha=0.05$ 显著性水平上便携式甲醛测定仪法与酚试剂法对比无显著差异。而相对湿度>70%, P值均小于0.05, $\alpha=0.05$ 显著性水平上存在差异，表明两种测定方法不能相互替代。因此在用甲醛测定仪检测时需要考虑环境湿度对测定结果的影响，以保证数据的准确可靠。

表3 不同温度时酚试剂分光光度法和便携式甲醛测定仪比对测定结果表

序号	相对湿度 (%)	温度 (℃)	位置	酚试剂测试法 (mg/m3)				仪器法测定 (mg/m3)				配对 t 检验		均值相对偏差 (%)
				1	2	3	均值	1	2	3	均值	t 值	P 值	
1	25	20	书房	0.128	0.142	0.135	0.135	0.147	0.147	0.147	0.147	-2.969	0.097	-8.51
2	30	20	书房	0.139	0.150	0.162	0.150	0.147	0.147	0.161	0.152	-0.394	0.732	-0.88
3	40	20	书房	0.151	0.166	0.169	0.162	0.161	0.161	0.174	0.165	-0.756	0.529	-2.04
4	50	20	书房	0.192	0.221	0.215	0.209	0.201	0.201	0.201	0.201	0.943	0.445	4.06
5	60	20	书房	0.235	0.220	0.209	0.221	0.201	0.214	0.241	0.219	0.139	0.902	1.21
6	70	20	书房	0.261	0.241	0.256	0.253	0.241	0.228	0.254	0.241	2.227	0.156	4.73
7	80	20	书房	0.279	0.288	0.266	0.278	0.254	0.268	0.254	0.259	5.019	0.037	6.96
8	85	20	书房	0.309	0.287	0.291	0.296	0.281	0.254	0.268	0.268	9.699	0.010	9.94

2.3 方法比较

酚试剂分光光度法必须先用采样器的抽气泵将空气中的甲醛抽至吸收液中，再带回实验室进行分析，实验结果容易受采样效率等因素影响，实验周期较长，但其测定结果准确，作为国标规定的仲裁法，数据法律效力强。而便携式甲醛测定仪其操作简单，无需耗材，节省检测成本，可现场检测同时得出甲醛含量水平，适用于开展室内环境甲醛的检测和普查工作。室内甲醛浓度受环境的温湿度的影响较大^[11-14]，所以用测检测结果进行室内合环境甲醛污染状况评价时应结合环境因素中的温湿度，对于湿度较大或在限量值附近, 需要用酚试剂分光光度法进行测定。

3 结论 本文通过INTERSCAN 4160型便携式甲醛测定仪法和酚试剂分光光度法测定室内空气中的甲醛的对比实验，对结果进行统计分析，结果表明酚试剂分光光度法和甲醛分析仪法检测结果受待测甲醛浓度、温度变化影响不大，可以相互替代。在相对湿度在30%~70%范围，测定值与酚试剂法对比无显著差异。相对湿度<30%或>70%时，INTERSCAN4160型便携式甲醛检测仪法测定结果偏差较大，此时应使用酚试剂法进行检测。

参考文献：

[1] 国务院.公共场所卫生管理条例，国发[1987] 24 号[Z]. 1987-4-1

- [2] 中华人民共和国卫生部. GB/T17220-1998. 公共场所卫生监测技术规范[S]. 北京: 人民卫生出版社, 1998.
- [3] 中华人民共和国环境保护局、技术监督局. GB/T 15516 - 1995 空气质量 甲醛的测定 乙酰丙酮分光光度法[S]. 北京: 中国标准出版社, 1995.
- [4] 中华人民共和国卫生部. GB/T 18204.26-2000. 公共场所空气中甲醛测定方法[S]. 北京: 人民卫生出版社, 2000.
- [5] 中华人民共和国住房和城乡建设部. GB 50325-2010. 民用建筑工程室内环境污染控制规范[S]. 北京: 中国计划出版社, 2010.
- [6] 崔凯杰, 古金霞, 侯 瑞, 等. 室内空气甲醛污染状况及其影响因素分析[J]. 南开大学学报(自然科学版), 2013, 46(2):28-32.
- [7] 苏海涛, 阎丽娜, 董杨. 室内空气甲醛污染现状及原因分析[J]. 中国卫生工程学, 2012, 11 (6):512-514.
- [8] 孙湛, 王蔚茹, 张扬. 新装修住宅室内空气甲醛污染状况及影响因素[J]. 中国公共卫生管理, 2013, 29 (1):92-93.
- [9] 李俊, 王玮, 冯瑞俊. 室内环境检测甲醛采样中的布点及控制措施[J]. 环境研究与监测, 2011, 24(4):12-14
- [10] 苏君, 韩芹芹, 郭艳玲. 室内空气中甲醛测定比对试验的探讨[J]. 干旱环境监测, 2009, 23 (3):190-192.
- [11] 王小, 障, 刘兴荣. 环境温度对细木工板甲醛释放的影响[J]. 环境与健康杂志, 2008, 25 (10), 897-899.
- [12] 贾树队, 唱斗, 王生, 等. 相对湿度对装修后室内空气中甲醛和氨浓度的影响[J]. 环境与健康杂志, 2005, 22 (1), 35-36.
- [13] 周纯良, 饶俊 . 湖南省新装修房屋室内空气甲醛动态变化规律调查研究[J]. 实用预防医学杂志, 2009, 16 (6), 1846-1847.
- [14] 周纯良, 饶俊, 李原浩, 等. 室内空气净化产品甲醛净化效果对比研究[J]. 实用预防医学杂志, 2010, 17 (8), 1586-1587 -36.