

室内空气中甲醛检测及去除方法分析

汪任山 罗丽娜 王伟 胡存书 莫新谱 徐斌

(咸宁市公共检验检测中心)

摘 要: 针对人们对室内空气中甲醛危害的关注问题,本文分析并总结了国家及行业标准中对室内空气中甲醛的限量及检测方法。同时分析当前文献研究中对甲醛去除的方法,主要分为吸附法、催化氧化法、生物降解法,进一步探讨甲醛检测和去除方法的进展及方向。

关键词: 室内空气, 甲醛检测, 去除方法

DOI编码: 10.3969/j.issn.1674-5698.2023.09.018

Analysis of Formaldehyde Detection and Removal Methods in Indoor Air

WANG Ren-shan LUO Li-na WANG Wei HU Cun-shu MO Xin-pu XU Bin

(Xianning Public Inspection and Testing Center)

Abstract: In response to people's concerns about the harm of formaldehyde in indoor air, this article analyzes and summarizes the limits and detection methods for formaldehyde of national and industrial standards in indoor air. At the same time, this article analyzes the methods of formaldehyde removal in current literature research, mainly including adsorption method, catalytic oxidation method, and biodegradation method, and further explores the progress and direction of formaldehyde detection and removal methods.

Keywords: indoor air, formaldehyde detection, removal methods

0 引言

近年来,室内空气主要污染物之一甲醛受到的关注越来越多。早在2004年甲醛就被国际癌症研究署(IARC)和世界卫生组织(WHO)定义为一类致癌物质^[1]。其对人体的危害主要表现为:对皮肤、眼睛、呼吸道及嗅觉都有强烈的刺激作用;长期处于含甲醛环境中会引起头晕头痛、咳嗽、视力和视网膜选择性损伤、记忆力减退以及植物神经紊乱等^[2]。随着生活水平的提高,人们对室内家居环境要求也越来越重视,无论装修风格从至简

版到豪华版,都会使用一些装饰材料,例如:人造地板、涂料、沙发、窗帘等,这些材料往往会缓慢释放游离性的甲醛,从而影响室内空气质量,危害人体健康和生命安全。因此,去除室内环境中的甲醛,提升人们幸福生活指数,成为当前亟待解决的问题。本文通过分析国家及行业标准中室内空气甲醛检测方法及文献资料中甲醛去除方法,探讨空气中甲醛检测和去除技术的进展及方向。

1 甲醛检验标准方法

作者简介: 汪任山,硕士研究生,质量工程师,研究方向为产品的质量检测及方法研究。

国家标准GB/T 18883-2022《室内空气质量标准》规定了室内空气质量相应指标的限量及测定方法,该标准适用于住宅和办公建筑物,其他室内环境可参照标准执行^[3]。标准中甲醛指标要求 $\leq 0.08 \text{ mg/m}^3$ (1小时平均),测定方法分为AHMT分光光度法(GB/T 16129-1995)、酚试剂分光光度法和高效液相色谱法;高效液相色谱法检验原理为:将填充涂渍了DNPH (2,4-二硝基苯肼)采样管采集空气样品,空气中的甲醛在酸催化作用下与DNPH反应生成甲醛-二硝基苯腙,经乙腈洗脱后,通过高效液相色谱仪紫外检测器或二极管阵列检测器分析,外标法定量便能测得相应浓度。

国家标准GB/T 16127-1995《居室空气中甲醛的卫生标准》由国家卫生部提出,标准规定了室内空气甲醛最高容许浓度(0.08 mg/m^3),适用于各类城乡住宅内的空气环境^[4],该标准甲醛检测方法参照GB/T 16129-1995中AHMT分光光度法检测。国家标准GB/T 16129-1995《居住区大气中甲醛卫生检验标准方法 分光光度法》适用于居住区大气和公共场所空气中甲醛浓度的测定,甲醛浓度测定范围为($0.01 \sim 0.16$) mg/m^3 ,测定原理为甲醛在碱性条件下与AHMT (4-氨基-3-联氨-5-巯基-1,2,4-三氮杂茂)缩合,然后被 KIO_4 (高碘酸钾)氧化为6-巯基-5-三氮杂茂[4,3-b]-S-四氮杂苯(III),在分光光度计波长550nm处测定吸收值,通过标准曲线定量^[5]。国家标准GB/T 15516-1995《空气质量 甲醛的测定 乙酰丙酮分光光度法》适用于工业行业排放废气和环境空气中甲醛含量检测,测定范围为($0.5 \sim 800$) mg/m^3 ,测定原理为甲醛在乙酸-乙酸铵缓冲溶液中($\text{pH}=6$)与乙酰丙酮反应,在沸水浴条件下生成黄色稳定化合物,在分光光度计波长413nm处测定吸收值,通过标准曲线定量^[6]。

国家标准GB/T 18204.2-2014《公共场所卫生检验方法 第2部分:化学污染物》适用于公共场所室内空气化学污染物和池水中尿素的测定,其他场所、居室等室内环境可参照执行,标准中甲醛测定方法包括AHMT分光光度法、酚试剂分光光度法、气相色谱法、光电光度法、电化学传感器法^[7]。AHMT分光光度法采用GB/T 16129-1995检

测方法;酚试剂法原理:甲醛与酚试剂(MBTH)反应生成嗪,嗪在酸性条件下被高铁离子氧化为蓝绿色化合物,在在分光光度计波长630nm处测定吸收值,通过标准曲线定量,该方法测量范围为($0.01 \sim 0.15$) mg/m^3 ;气相色谱法中甲醛在酸性条件下与涂覆有2,4-二硝基苯肼的担体反应生成甲醛腙,通过二硫化碳洗脱和色谱柱分离,经氢火焰离子化检测器测定,外标法峰高定量,该方法测定范围为($0.02 \sim 1$) mg/m^3 ;光电光度法中甲醛通过浸有发色剂的纸的检测单元,甲醛与发色剂反应后检测单元变为黄色,从而引起检测器反射光强度的变化,反射光强在一定范围内与甲醛浓度成函数关系,该方法测定范围为($0.02 \sim 1.25$) mg/m^3 ;电化学传感器法中甲醛通过传感器,在电解质催化下发生氧化还原反应生成电子转移,形成的电流与甲醛浓度成正比,该方法检测范围为($0.2 \sim 5$) mg/m^3 。

气象行业标准QX/T 216-2013《大气中甲醛测定 酚试剂分光光度法》规定了酚试剂分光光度法测定大气中甲醛的原理、分析步骤、方法特性等内容^[8],测定原理与GB/T 18204.2-2014酚试剂分光光度法相同,该方法测量范围为($0.003 \sim 0.03$) mg/m^3 。卫生行业标准WS/T 150-1999《作业场所空气中甲醛的示波极谱测定方法》规定了测定作业场所空气中甲醛浓度的示波极谱法,测定原理为甲醛在乙酸-乙酸铵-乙酰丙酮底液中与氨和乙酰丙酮反应产生极谱波^[9],在特定峰电位下产生产生极谱峰电流从而求出甲醛浓度,该方法最低检出浓度为 $0.3 \mu\text{g/m}^3$ 。从以上国家和行业标准分析中,可以看出空气中甲醛浓度的测定主要分为分光光度法、色谱法、传感器法和电化学法,根据场所中甲醛浓度差别,相应的检测方法检测范围及原理也有差异,表1列出了标准中甲醛浓度检测相关内容。

2 甲醛去除主要方法

目前,室内空气中甲醛去除方法主要分为吸附法、催化氧化法、等离子体法、生物法。

2.1 吸附法

表1 国家标准和行业标准中甲醛检测方法、适用范围和指标及要求

检测标准	测定方法	适用范围	甲醛指标及要求
GB/T 18883-2022	AHMT分光光度法 酚试剂分光光度法 高效液相色谱法	适用于住宅和办公建筑物, 其他室内环境可参照标准执行	$\leq 0.08 \text{ mg/m}^3$
GB/T 16127-1995	AHMT分光光度法	适用于各类城乡住宅内的空气环境	最高容许浓度 (0.08 mg/m^3)
GB/T 16129-1995	AHMT分光光度法	适用于居住区大气和公共场所	($0.01 \sim 0.16$) mg/m^3
GB/T 15516-1995	乙酰丙酮分光光度法	工业行业排放废气和环境空气	($0.5 \sim 800$) mg/m^3
GB/T 18204.2-2014	1. AHMT分光光度法 2. 酚试剂分光光度法 3. 气相色谱法 4. 光电光度法 5. 电化学传感器法	适用于公共场所室内空气化学污染物, 其他场所、居室等室内环境可参照执行	1. $\leq 0.08 \text{ mg/m}^3$ 2. ($0.01 \sim 0.15$) mg/m^3 3. ($0.02 \sim 1$) mg/m^3 4. ($0.02 \sim 1.25$) mg/m^3 5. ($0.2 \sim 5$) mg/m^3
WS/T 150-1999	示波极谱法	适用于作业场所空气中甲醛浓度测定	$\geq 0.3 \text{ } \mu\text{g/m}^3$
QX/T 216-2013	酚试剂分光光度法	适用于大气中甲醛测定	($0.003 \sim 0.03$) mg/m^3

吸附法分为物理吸附法和化学吸附法。物理吸附法原理为吸附剂分子间的范德华力将甲醛分子吸附在表面或孔道内, 吸附无选择性、吸附力较小、易脱附且具有饱和性等特点, 常用吸附剂主要有活性炭、分子筛、多孔氧化铝等^[10-12]。牛永红^[10]等人用粉煤灰为原料, 通过碱熔融—水热法制备粉煤灰沸石分子筛, 研究不同条件下对室内空气甲醛净化效果。结果表明降低室内空气温度、适当增加湿度以及控制空气流速有利于强化净化效果。张宏^[12]等人采用溶胶-凝胶法制备出多孔氧化铝, 通过加入适量的造孔剂能极大提高对甲醛的吸附性能, 研究表明添加造孔剂能提高造孔率, 从而提高氧化铝吸附性能。

化学吸附法主要是通过吸附剂表面的原子或基团与甲醛分子发生化学反应, 达到甲醛去除效果^[13-15]。范晓星^[13]等人通过浸渍法对活性炭材料表面进行改性, 相同测试条件下改性的活性炭材料相比于未改性活性炭对甲醛的消除有较大提升, 其原因为改性活性炭表面负载的乙酰亚胺与尿素反应后, 游离的氨基数量增加, 氨基氢键与甲醛的碳氧双键发生反应形成碳氮单键, 从而起到增强吸附甲醛的作用。郑水林^[14]等人利用改性剂SCA-1102对硅藻土进行改性, 改性后的硅藻土对甲醛有良好的吸附性能和循环稳定性, 主要为改性后的硅藻土表面氨基基团增加, 氨基与甲醛反应生成稳定的亚胺化合物。刘燕^[15]等人通过水热法合成金属有机骨架

NH₂-MIL-101 (Cr) 对甲醛的吸附量可达92.29mg/g, 吸附过程以化学吸附为主导, 主要为-NH₂和C-N键起主导作用。

2.2 催化氧化法

催化氧化法去除甲醛主要分为热催化、光催化及光-热催化结合。

热催化氧化法基本原理: 在室温下, 空气中的O₂和H₂O分子与催化剂反应产生含氧活性物种, 活性物种与甲醛分子反应, 最终生成为CO₂和H₂O^[16-18]。郭耘^[16]等人通过草酸盐共沉淀法合成NiO掺杂的MnO_x催化剂, NiO的掺杂使得Ni进入MnO_x的晶格从而形成无定型的Ni-Mn复合氧化物, 增加了表面Mn⁴⁺的比例和表面活性氧的含量, 使得对甲醛的吸附及氧化能力增强。Ke^[17]等人通过共沉淀法合成 δ -MnO₂/ACF复合材料, ACF (活性碳纤维) 为多孔材料、较大的比表面积, 从而有较好的吸附性能; 将 δ -MnO₂与ACF结合能提升 (ACF) 对甲醛的吸附性能, 同时能将甲醛氧化, 从而达到去除甲醛作用。Wang^[18]等人通过缺陷工艺合成PtO_x@BIT-72-DE复合材料, 尽管Pt含量较低 (0.015wt %), 该研究表明在室温连续200h对甲醛 (25ppm, 气体流速60000mL·g⁻¹·h⁻¹) 能完全降解, 并且该材料成本较低 (0.0769\$·g⁻¹), 有助于其商业应用。

光催化法原理为: 在光催化过程中, 当能量大于等于禁带宽度的光照射在光催化剂表面, 其价带电子激发至导带, 产生光生电子和空穴对, 光

生电子-空穴对将催化剂表面-OH、H₂O、O₂等转化·OH、·O₂-等氧化活性物种,可将甲醛等有机物氧化分解成CO₂和H₂O^[19-20]。Yu^[19]等人通过一步煅烧法合成g-C₃N₄/TiO₂光催化复合材料,g-C₃N₄纳米颗粒的引入有助于提升TiO₂光催化性能,通过调节两种材料的比例到达最佳复合效果,两种材料结合形成了Z型结构,有助于光生电子-空穴对的分离^[19]。Rong^[20]等人通过水热法合成α-MnO₂/g-C₃N₄Z型复合材料,在室温下该材料对甲醛有较优的光热催化活性。

2.3 生物法

生物法主要分为植物净化法和微生物法。在植物净化过程中,甲醛通过气孔和角质层进入植物叶片,或溶解在水溶液中,然后通过根的毛细管扩散作用,进入植物组织后,进而将甲醛代谢或转化为CO₂^[21-23]。微生物法主要分为同化反应和异化反

应。其中,后者是微生物代谢甲醛的主要反应,即甲醛在脱氢酶的作用下催化生成甲酸,然后降解成CO₂和H₂O。研究表明,能降解甲醛的微生物主要包括假单胞菌、甲基营养菌、芽孢杆菌等^[24]。

3 结语

从国家及行业制定的相关标准中可以看出,甲醛检测方法步骤较为繁琐,检测周期较长,一般为现场采样之后再到实验室进行分析,因此检测结果受到多因素的影响,例如:吸收液种类、吸收液用量、样品储存条件等。甲醛去除方法主要为吸附法、催化氧化法、生物法,同时除了单一方法,多种方法相结合效果更佳。相信随着科学技术的发展,甲醛检测和去除技术将会更加便捷化、高效化、安全化。

参考文献

- [1] Hauptmann Michael, Lubin Jay H, Stewart Patricia A, et al. Mortality from lymphohematopoietic malignancies among workers in formaldehyde industries[J]. Journal of the National Cancer Institute, 2003, 95(21):1615-1623.
- [2] 翟淑妙,徐晓俨,张九乾. 甲醛的暴露与健康效应[J]. 环境与健康杂志, 1994(05).
- [3] GB/T 18883-2022, 室内空气质量标准[S].
- [4] GB/T 16127-1995, 居室空气中甲醛的卫生标准[S].
- [5] GB/T 16129-1995, 居住区大气中甲醛卫生检验标准方法分光光度法[S].
- [6] GB/T 15516-1995, 空气质量 甲醛的测定 乙酰丙酮分光光度法[S].
- [7] GB/T 18204.2-2014, 公共场所卫生检验方法 第2部分: 化学污染物[S].
- [8] QX/T 216-2013, 大气中甲醛测定 酚试剂分光光度法[S].
- [9] WS/T 150-1999, 作业场所空气甲醛的示波极谱测定方法[S].
- [10] 牛永红,王忠胜,吴会军,等. 粉煤灰沸石分子筛对室内空气甲醛净化性能的实验研究[J]. 建筑科学, 2017,33(12):22-26.
- [11] 蒋剑春,孙康. 活性炭制备技术及应用研究综述[J]. 林产化学与工业, 2017,37(01):1-13.
- [12] 管蒙蒙,邱建勋,高修涛,等. Sol-gel法制备多孔氧化铝及其对甲醛的吸附研究[J]. 山东化工, 2008(04):4-6.
- [13] 刘田泽,姜海燕,郭浩霞,等. 活性炭表面改性及其吸附室内甲醛污染物性能的研究[J]. 黑龙江工业学院学报, 2022,22(08):71-77.
- [14] 李铭哲,刘阳钰,郑水林,等. 改性硅藻土的甲醛吸附性能与吸附机理[J]. 非金属矿, 2019,42(03):83-86.
- [15] 谢书淇,董子恂,刘燕. NH₂-MIL-101 (Cr) 材料对甲醛的吸附性能研究[J]. 环境污染与防治, 2022,44(05):593-597.
- [16] Zhao Hailin, Tang Jie, Li Zengyuan, et al. Nickel oxide regulating surface oxygen to promote formaldehyde oxidation on manganese oxide catalysts[J]. Catalysis Science & Technology, 2021,11(21): 7110-7124.
- [17] Dai Zijian, Yu Xiaowei, Huang Chen, et al. Nanocrystalline MnO₂ on an activated carbon fiber for catalytic formaldehyde removal[J]. RSC Advances, 2016,6 (99), 97022-97029.
- [18] Ren Lantian, Ma, Qinglang, Yin, Anxiang, et al. Low Loading and High Activity of Platinum Oxide Nanoclusters Formed by Defect Engineering of a Metal-Organic Framework for Formaldehyde Degradation[J].CHEMSUSCHEM, 2022,15(24).
- [19] Yu Jianguo, Wang Shuhan, Low, Jingxiang, et al. Enhanced photocatalytic performance of direct Z-scheme g-C₃N₄-TiO₂

- photocatalysts for the decomposition of formaldehyde in air[J]. PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS, 2013,15 (39):16883–16890.
- [20] Nan Zhang, Weijiang He, Zeyi Cheng, et al. Construction of $\alpha\text{-MnO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ Z-scheme heterojunction for photothermal synergistic catalytic decomposition of formaldehyde[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 466(15): 143160.
- [21] 王永靖,余良浪,秦琴,等. 室内空气甲醛检测及去除技术的最新进展[J]. 武汉工程大学学报, 2022,44(05):482–489.
- [22] Liang Hanxiao, Zhao Suyu, Su Yuhong. Self enhancement effect and mechanism of potted chlorophytum comosum on formaldehyde removal from air[J]. International Journal of Environmental Research, 2018, 12(3):337–346.
- [23] Shao Yunhai, Wang Yanxin, Zhao Rui, et al. Biotechnology progress for removal of indoor gaseous formaldehyde[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2020,104(9):3715–3727.
- [24] 徐琴如,吴旭阳,姚雨薇,等. 微生物降解甲醛的研究概述[J]. 生物学通报, 2021,56(4):1–5.

(上接第60页)

因在于普通分析工作所采用测量系统不够稳定且水平有限而无法控制影响因素对测量结果所造成的偏倚。相对地,对于可控稳定测量系统而言,利用漂移修正的方法能够使测量结果更准确,但该分析方法存在大量数据分析工作导致效率较低。如果科研分析工作对数据结果有更高要求,则应当采用该分析方法以保证每次试验数据具有较高

的可靠性。此外,偏倚研究方法不仅仅局限于气体分析,无论对物理测量还是对化学测定都具有非常重要的意义。将“偏倚”研究的数据分析方法推广到各科研领域,使得数据利用率更高、更充分以及更精确,同时也为与国际化数据分析统计方式接轨打下坚实基础。

参考文献

- [1] 董祺. 测量系统分析方法的研究及应用[D]. 西安: 西安电子科技大学, 2011.
- [2] 林娜. 测量系统的偏倚和线性分析方法讨论[J]. 工业计量, 2022, 32(02): 8–12+15.
- [3] 胡顺奇. 抽样调查样本偏倚问题探讨[J]. 调研世界, 2014, 07: 49–51.
- [4] 黄德发, 李梅兰. 离子选择性电极标准加入法的测量误差研究[J]. 化学分析计量, 2002, 04: 32–33.
- [5] 毕经亮. 标准测量方法在冶金分析仪器计量性能评价中的应用[J]. 化学分析计量, 2018, 27(02): 92–95.
- [6] 窦艳艳, 任兰, 徐荣, 等. 基于两独立样本均数t检验的标
- 准溶液期间核查方法修正[J]. 化学分析计量, 2015, 24(06): 91–94.
- [7] HAESSELBARTH W. Accounting for bias in measurement uncertainty estimation[J]. Accreditation and quality assurance, 2004, 9: 509–514.
- [8] ATKINSON G, DAVISON R, NEVILL A. Performance characteristics of gas analysis systems: what we know and what we need to know[J]. International journal of sports medicine, 2005, 26(S1): S2–S10.
- [9] GB/T 17989.2–2020, 控制图 第2部分: 常规控制图[S].