

基于三聚甲醛扩散裂解式 甲醛动态标准气体发生器的研制与应用

郑会

(无锡华亿机械制造有限公司, 无锡 214026)

摘要:针对传统静态钢瓶甲醛标准气体吸附损耗大、浓度衰减快、低浓度配制困难、量值溯源性差等工程应用难题, 本文研制一款集成三聚甲醛恒温扩散裂解系统与高精度动态配气系统一体化甲醛动态标气发生器。设备以固态三聚甲醛为气源母体, 通过精密恒温扩散单元实现稳定蒸气释放, 经高温管式裂解装置完成开环裂解生成高纯甲醛单体, 再依托双路质量流量控制器完成精准比例稀释, 实现宽区间、高稳定甲醛标准气体在线实时制备。该设备结构简洁、自动化程度高、运维成本低, 可广泛应用于环境监测仪器校准、室内空气检测、工业建材甲醛释放量检测、实验室科研标定等场景, 具备良好的工程推广价值与行业实用价值。

关键词:甲醛标准气体; 动态配气; 三聚甲醛; 扩散裂解; 质量流量控制; 不确定度; 仪器校准

Development and Application of Formaldehyde Dynamic Standard Gas Generator Based on Trioxane Diffusion and Cracking

ZHENG Hui

(Wuxi Huayi Machinery Manufacturing Co., Ltd., Wuxi 214026, China)

Abstract: Aiming at the engineering application problems of traditional static cylinder formaldehyde standard gas, such as large adsorption loss, rapid concentration attenuation, difficulty in preparing low-concentration gas and poor traceability of measured values, an integrated formaldehyde dynamic standard gas generator integrating constant-temperature trioxane diffusion cracking system and high-precision dynamic gas distribution system is developed in this paper. Taking solid trioxane as the gas source matrix, the equipment realizes stable vapor release through a precision constant-temperature diffusion unit, generates high-purity formaldehyde monomers via a high-temperature tubular cracking device for ring-opening cracking, and then completes accurate proportional dilution relying on dual-channel mass flow controllers, so as to realize on-line real-time preparation of formaldehyde standard gas with wide range and high stability. Featuring simple structure, high degree of automation and low operation and maintenance cost, this equipment can be widely applied in instrument calibration for environmental monitoring, indoor air detection, formaldehyde emission detection of industrial building materials, laboratory scientific research calibration and other scenarios, and has good engineering promotion value and industrial practical value.

Key words: Formaldehyde standard gas; Dynamic gas distribution; Trioxane; Diffusion cracking; Mass flow control; Uncertainty; Instrument calibration

1 引言

1.1 研究背景与工程应用意义

甲醛是现阶段人居环境、工业生产场景中最常见的有毒有害挥发性有机污染物, 已被世界卫生组织确定为人类致癌物。室内装修板材、胶粘剂、涂料、纺织制品等均会持续释放游离甲醛, 长期处于甲醛超标环境中, 极易引发呼吸道疾病、皮肤过敏、免疫功能下降等健康问题。我国现行GB/T 18883-2022《室内空气质量标准》明确规定, 室内密闭环境甲醛1h平均浓度限值不得高于 $0.08\text{mg}/\text{m}^3$, 对应气体摩尔浓度约 $65\text{nmol}/\text{mol}$ 。

随着生态环境治理力度持续加大, 环境空气质量监测、公共场所卫生检测、建筑工程室内环境验收、家居建材质量抽检等工作全面常态化, 各类便携式甲醛检测仪、固定式在线甲醛监测仪、实验室分光光度检测设备得到大

规模普及使用。所有检测仪器在出厂检定、周期校准、现场比对过程中, 均必须依靠定值准确、浓度稳定、量值可溯源的甲醛标准气体完成量值传递, 标准气体的品质直接决定检测数据的准确性与公信力。

现阶段行业内主流甲醛标准气体制备方式分为静态配气法与传统动态配气法两大类, 均存在明显技术短板。高压钢瓶静态甲醛标气受甲醛强极性、高吸附性理化特性影响, 气体极易吸附于钢瓶内壁发生聚合反应, 储存期间浓度持续衰减, 低浓度标气有效期不足30天, 无法满足长期批量校准需求; 液体甲醛溶液汽化配气法存在汽化不充分、管路残留积垢、浓度漂移严重等问题; 普通渗透管配气方式渗透速率受环境温度、使用时长影响极大, 设备使用寿命短、标定频次高, 现场使用局限性较强。

在此行业技术背景下, 研发一款运行稳定、浓度精

准、量程宽广、操作便捷的甲醛动态标准气体发生器，依靠三聚甲醛扩散裂解工艺实现标气现场即时制备，彻底摆脱钢瓶标气储存难、运输难、有效期短的行业痛点，对规范环境检测行业计量校准工作、提升检测设备计量精度、保障环境监测数据真实有效具有极强的现实工程意义，同时也能满足企业质检、科研院所试验、第三方检测机构日常标定等多元化使用需求。

1.2 国内外技术研究现状

1.2.1 国外研究现状

欧美及国内计量领域较早开展甲醛动态配气技术研究，美国国家标准技术研究院NIST、德国物理技术研究院PTB率先建立三聚甲醛裂解制甲醛标准气体溯源体系，制定完善的动态配气量值传递规范。国外成熟商用甲醛动态标气发生器普遍采用高精度恒温控制系统，温控精度可达 $\pm 0.03^\circ\text{C}$ ，搭配进口级热式质量流量控制器，整体设备计量精度高、系统不确定度低，可实现超痕量甲醛标准气体稳定输出。但国外成套设备整体造价高昂，单台设备采购成本超过50万元，设备核心配件垄断化程度高，后期维修保养、配件更换成本居高不下，操作流程复杂，对使用人员专业技术水平要求较高，难以在国内中小型检测机构、基层工程质检单位大范围普及应用。

1.2.2 国内研究现状

国内中国计量科学研究院、中国测试技术研究院、各大高校环境工程与计量检测专业团队，近二十年间持续开展甲醛动态配气技术优化研究。国内科研人员先后完成扩散管标定方法优化、裂解温度区间优选、低吸附气路结构设计等多项技术攻关，逐步实现动态配气核心工艺国产化替代。目前国内已涌现多款简易型甲醛动态配气装置，但多数设备存在一体化集成度低、自动化控制水平不足、温控与流量联动性差、管路吸附抑制措施不完善等缺陷，在长时间连续运行稳定性、宽浓度区间线性匹配度方面仍存在提升空间，适配工程现场移动使用、批量仪器快速校准的专用一体化标气发生器产品依旧偏少。[1,2]

1.2.3 现有技术存在的主要问题

1) 气源稳定性不足：多数配气装置气源单元结构简陋，恒温控温精度偏低，造成母体物质释放速率波动大，输出甲醛浓度持续漂移；

2) 裂解工艺不完善：裂解温度控制区间不合理，存在三聚甲醛裂解不完全、副产物生成等问题，直接降低标气纯度；

3) 气路设计不合理：管路、阀门、腔体选用普通材质，甲醛吸附现象严重，启停设备后管路残留气体影响浓度定值精度；

4) 控制系统集成度低：多为手动调节流量与温度，无法实现目标浓度一键设定，数据自动采集、存储、溯源功能缺失；

5) 量程适配性差：低浓度区间配制精度不足，高浓度区间混合均匀性差，全量程使用稳定性不佳。[3,4]

1.3 主要研究内容与技术路线

1.3.1 核心研究内容

1) 完成甲醛动态标气发生器整体机械结构与气路系统整体方案设计，划分功能单元，确定设备整体布局与安装结构；

2) 完成三聚甲醛恒温扩散子系统、高温催化裂解子系统、双路动态稀释配气子系统、恒温稳压混合子系统硬件选型与参数匹配设计；

3) 结合物料守恒与理想气体状态方程，推导动态配气甲醛标准气体精准浓度计算公式，明确各影响参数修正方法；

4) 梳理设备浓度误差主要来源，完成A类、B类不确定度分量评定，建立完整的系统不确定度评价体系；

5) 搭建实体试验平台，开展设备温度稳定性、流量稳定性、标气浓度稳定性、重复性、线性度、现场实用性全项性能测试；

6) 总结设备日常使用规范、定期校准流程、故障排查方法与长期维护保养方案。

1.3.2 整体技术路线

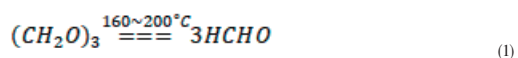
整体遵循方案论证→结构设计→硬件选型→理论建模→程序控制调试→实验性能测试→数据整理分析→优化完善→工程应用总结完整技术流程。首先结合甲醛理化特性与计量检定标准确定设备整体设计方案，其次完成机械结构、气路管路、电气控制三大模块细化设计，完成零部件选型装配与系统联调，再通过理论公式建立浓度计算模型，最后通过大量实测试验验证设备各项性能指标是否达标，最终形成成熟稳定、可批量应用的工程化设备方案。

2 甲醛动态标气发生器总体设计与工作原理

2.1 甲醛理化特性及配气工艺选型依据

甲醛分子式 HCHO ，常温常压下为无色刺激性气体，极易溶于水，具备极强的分子极性与表面吸附活性，易在金属管壁、塑料管路内壁发生物理吸附与化学缔合反应，同时低温环境下易发生聚合反应生成多聚甲醛固体沉淀物，造成管路堵塞、浓度大幅下降。

三聚甲醛作为甲醛环状聚合物，分子式 $(\text{CH}_2\text{O})_3$ ，常温下为白色结晶固态物质，化学性质稳定、不易挥发变质、储存运输便捷，在 $160^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ 高温环境下可发生完全开环裂解反应，无杂质副产物生成，是制备高纯甲醛标准气体最优固态母体原料。其裂解主反应方程式：[5]



1mol固态三聚甲醛完全裂解可生成3mol高纯甲醛单体，反应转化率可达99.9%以上，依托恒温扩散控制三聚甲醛释放速率，即可从源头实现甲醛气源浓度精准可控，该工艺也是国家计量规程优先推荐的甲醛标气制备主流工艺。[6]

2.2 设备总体结构组成

本款甲醛动态标准气体发生器整体采用一体化柜式

集成结构，整机分为六大独立功能单元，结构布局紧凑合理，气路走向简洁顺畅。[7]

1) 高纯气源净化单元：负责对基础载气、稀释空气进行脱水、脱碳、脱有机杂质净化处理；

2) 三聚甲醛恒温扩散单元：恒定温度环境下，匀速释放三聚甲醛饱和蒸气；

3) 高温催化裂解单元：完成三聚甲醛蒸气高温裂解，生成高纯甲醛原始气体；

4) 双路动态流量配比单元：通过两路高精度质量流量控制器实现不同比例气体稀释；

5) 恒温稳压混合输出单元：完成高低浓度气体均匀混合，稳定输出压力与温度；

6) 智能测控与数据采集单元：实现温度、流量、浓度参数自动调控、显示、存储与超限报警。

整机气路全部采用316L电解抛光不锈钢管路+高纯PTFE聚四氟乙烯接头阀门组合形式，最大程度降低甲醛气体体内壁吸附量，从硬件层面控制系统基础误差。[8]

2.3 设备完整工作流程

1) 气源预处理阶段：外界通入的零级高纯空气首先进入多级组合式气体净化装置，依次经过分子筛干燥除水、碱石灰脱除二氧化碳、活性炭吸附去除有机杂质，处理后气体露点低于 -70°C ，满足标气制备气源纯度要求；

2) 气体分流阶段：净化完成的高纯空气自动分为两路独立气路，一路为载气路，低速通入恒温扩散池携带三聚甲醛蒸气；另一路为稀释气路，作为稀释基底气体使用；

3) 恒温扩散释气阶段：载气以设定恒定流量匀速流经内置三聚甲醛扩散管的恒温腔体，在恒定温控条件下，携带稳定速率的三聚甲醛气态分子；

4) 高温裂解转化阶段：携带三聚甲醛的混合气体通入密闭高温裂解炉，在设定最优裂解温度下完成充分裂解，转化为高浓度原始甲醛气体；

5) 动态比例稀释阶段：高浓度原始甲醛气体与大流量高纯稀释空气在混合腔内部充分对冲混合，通过精准调节两路气体流量比值，精准调配出目标浓度甲醛标准气体；

6) 稳压稳流输出阶段：混合完成的标准气体进入缓冲稳压腔体，消除瞬时流量波动带来的浓度波动，最终从设备专用出气口稳定输出，直接接入检测仪器完成校准标定；

7) 尾气处理阶段：试验多余废气经由专用活性炭尾气吸附装置无害化处理后低空排放，无环境污染隐患。

2.4 设备整体设计技术指标

结合工程实际使用需求与国家计量检定标准，确定本发生器主要设计技术参数：

1) 输出甲醛浓度范围：10 ~ 1000 nmol/mol；

2) 扩散池控温范围： 30°C ~ 60°C ，控温精度 $\leq \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ ；

3) 裂解炉工作温度： 160°C ~ 200°C 可调，常用工作温度 180°C ，控温精度 $\leq \pm 1^{\circ}\text{C}$ ；

4) 质量流量控制精度：满量程 $\pm 0.5\%$ ，流量重复精度 $\leq \pm 0.2\%$ ；

5) 整机连续稳定运行时长： $\geq 24\text{h}$ ；

6) 输出气体压力：微正压平稳输出，压力波动 $\leq \pm 0.2\text{kPa}$ ；

7) 浓度长期稳定性：24h连续运行浓度波动 $\leq \pm 0.3\%$ ；

8) 整机相对扩展不确定度： $U \leq 2.2\%$ ($k=2$)；

9) 工作环境条件：环境温度 15°C ~ 35°C ，相对湿度30% ~ 70%RH。

3 核心子系统详细设计

3.1 三聚甲醛恒温扩散系统设计

恒温扩散系统是决定甲醛标气气源稳定性的核心核心部件，系统主要由密封恒温腔体、高精度PT100测温元件、PID智能温控模块、固态三聚甲醛专用扩散管、气体导流稳压结构五部分组成。

3.1.1 扩散管选型与标定

选用石英玻璃材质一体式扩散管，内部装填高纯度固态三聚甲醛原料，两端采用多孔聚四氟乙烯密封限流结构，既可以保证气态分子正常向外扩散释放，又能有效防止固态粉末被气流吹落造成气路污染。

扩散管使用前必须采用精密称重法完成速率标定：将扩散管置于标准恒温环境中，定时精准称量质量损失量，计算单位时间内三聚甲醛扩散质量速率 R_m ($\mu\text{g}/\text{min}$)，标定完成后建立温度-扩散速率对应曲线，录入设备控制系统数据库，为后续浓度自动计算提供基础参数。扩散管正常使用寿命可达12个月以上，使用后仅需重新标定速率即可继续使用，无需频繁更换。

3.1.2 恒温腔体结构与温控设计

恒温扩散腔体采用圆柱形密闭耐压结构，腔体外壳做保温隔热处理，内部布设均匀导流风道，保证通入载气能够全方位、匀速流过扩散管外壁，避免局部气流死角造成扩散速率不均。

温控系统采用PT100高精度铂电阻温度传感器搭配智能PID自整定温控仪，采用半导体制冷+电热丝双模式控温，实现升温、恒温、小范围降温全工况精准控温，彻底解决环境温度波动对扩散速率造成的干扰，确保长时间工作状态下腔体内部温度恒定不变。[9]

3.2 高温裂解系统设计

3.2.1 裂解温度优选

通过大量对比试验验证：三聚甲醛裂解温度低于 160°C 时，裂解反应不完全，存在大量未反应母体物质混入标气内部，严重降低气体纯度；裂解温度高于 200°C 时，易引发甲醛二次分解产生微量氢气、一氧化碳等副产物，同样破坏标气组分纯度。最终确定 180°C 为最优恒定裂解工作温度，在此温度区间内裂解反应彻底、无副反应发生，裂解转化率稳定维持在99.9%以上。[10]

3.2.2 裂解炉结构设计

裂解装置采用立式管式加热结构，核心反应管选用耐高温透明石英管，方便日常直观观察内部工作状态，石英管外部缠绕耐高温镍铬合金加热丝，外层包裹多层硅酸铝耐高温保温棉，既提升加热升温效率，又能大幅降低设备表面温度，杜绝高温烫伤安全隐患。

石英反应管内部填充惰性陶瓷乱堆填料，有效延长混合气体在高温腔体内部的停留反应时间，保证低流速工况下依旧可以实现100%充分裂解，彻底消除不完全裂解带来的浓度误差。裂解炉配套独立超温断电保护装置，一旦温控失效温度超限，系统自动切断加热电源并声光报警，保障设备使用安全。[11]

3.3 动态配气流量控制系统设计

动态配气系统依靠双路独立热式质量流量控制器（MFC）完成精准气体配比，是实现浓度精准调节的关键执行单元。

3.3.1 流量通路划分

1) 载气支路MFC1：小量程低流速控制，主要用于精准控制携带三聚甲醛蒸气的基础载气流量，量程设定0~100mL/min；

2) 稀释气支路MFC2：大量程宽范围调节，用于调配稀释气体比例，量程设定0~10L/min；

两路流量控制器均选用抗腐蚀、低吸附专用气体型MFC，气路接触材质全部适配甲醛介质，杜绝内部元件被腐蚀损坏。

3.3.2 流量联动控制逻辑

设备内置联动配比控制程序，操作人员仅需在触摸屏直接输入目标甲醛浓度，控制系统调取提前录入的扩散管标定参数、环境温压参数，自动运算两路气体所需流量数值，自动完成流量闭环调节，无需人工手动反复调试配比，真正实现浓度一键设定、自动配气，大幅降低设备操作难度。

3.4 气体混合与稳压输出系统设计

单纯两路气流直接对冲混合极易出现气体分层、局部浓度不均等问题，尤其在高低流量配比差距较大时混合效果更差。本设备采用多级紊流混合腔+缓冲稳压罐组合结构：

混合腔体内部布设多层交错式气流扰流板，让两路气体形成无序紊流充分交融，完成初次均匀混合；混合完成后的气体进入圆柱形缓冲稳压罐，延长气体静置混匀时间，同时抵消瞬时流量波动造成的压力与浓度波动，最终输出浓度均匀、压力平稳的标准气体，满足各类高精度检测仪器的进气使用要求。

3.5 智能电气测控系统设计

整机测控系统采用PLC可编程逻辑控制器+工业触摸显示屏一体化控制方案，具备完整的参数显示、参数设定、自动调控、数据存储、故障报警五大核心功能：

1) 实时显示界面：同步显示扩散池温度、裂解炉温

度、两路气体实时流量、环境温湿度、系统计算甲醛输出浓度、设备运行状态；

2) 参数设定界面：支持温度上下限设定、流量限值设定、目标浓度直输、系统时间校准、数据存储周期设置；

3) 自动调控功能：依靠PID闭环控制自动稳定温度与流量，实时修正外界环境参数带来的微小偏差；

4) 数据存储导出：按设定时间间隔自动记录所有运行参数，支持本地存储与U盘导出，方便试验数据整理与计量溯源存档；

5) 安全保护功能：集成超温保护、流量异常保护、气源欠压保护、系统过载保护等多重安全联锁机制，出现异常自动停机报警，保障设备长期安全稳定运行。[12]

4 浓度计算公式推导与系统不确定度评定

4.1 甲醛标准气体浓度理论计算公式

4.1.1 基础物理参数定义

R_m ：三聚甲醛扩散质量速率， $\mu\text{g}/\text{min}$ ；
 η ：三聚甲醛裂解转化效率，取值0.999；
 Q_1 ：载气实时体积流量， mL/min ；
 Q_2 ：稀释气实时体积流量， mL/min ；
 Q ：气体总输出流量， $Q=Q_1+Q_2$ ， mL/min ；
 M_1 ：三聚甲醛摩尔质量，取值90.08g/mol；
 M_2 ：甲醛摩尔质量，取值30.03g/mol；
 V_0 ：标准状态下理想气体摩尔体积，22.4L/mol；
 T_0 ：标准状态热力学温度，273.15K；
 P_0 ：标准大气压，101.325kPa；
 T ：现场实际环境热力学温度，K；
 P ：现场实际大气压力，kPa。

4.1.2 公式推导过程

单位时间内扩散流出三聚甲醛质量：

$$m=R_m \times 10^{-6} \text{g}/\text{min}$$

单位时间三聚甲醛物质的量：

$$n_1 = \frac{R_m \times 10^{-6}}{M_1} \quad (2)$$

经高温裂解后生成甲醛物质的量：

$$n_2 = 3 \cdot n_1 \cdot \eta$$

换算为标准状态下甲醛气体体积：

$$V_{\text{HCHO}} = n_2 \cdot V_0$$

结合理想气体状态方程完成温压修正，最终得到现场实际工况下甲醛体积摩尔浓度（nmol/mol）：

$$C = \frac{3 \times 22.4 \times 10^9 \cdot R_m \cdot \eta \cdot T_0 \cdot P}{90.08 \cdot Q \cdot T \cdot P_0} \quad (3)$$

在常规工程工况下，裂解效率近似取1，代入固定常数完成公式简化，设备控制系统直接嵌入简化公式完成实时浓度自动计算。

4.2 系统误差主要来源分析

结合设备结构与配气原理, 本甲醛动态标气发生器浓度定值误差主要分为五大来源:

1) 扩散速率标定误差: 扩散管称重标定过程引入的基准确定值误差;

2) 温度控制误差: 扩散池恒温波动误差、裂解炉温度波动误差、环境温度修正误差;

3) 流量控制误差: 两路质量流量控制器自身计量误差、气流管路阻力造成的流量偏移误差;

4) 大气环境参数误差: 现场大气压力实时波动、环境湿度带来的微量介质影响误差;

5) 系统吸附残留误差: 气路管壁、阀门腔体对甲醛气体微量吸附造成的浓度损耗误差。

4.3 系统合成不确定度评定

按照计量不确定度评定规范, 将所有误差分量划分为A类不确定度与B类不确定度, 分别完成分量计算后采用方和根法合成整体相对标准不确定度:

$$= \frac{u_{\text{rel}}(C)}{\sqrt{u_{\text{rel}}^2(R_m) + u_{\text{rel}}^2(T) + u_{\text{rel}}^2(Q) + u_{\text{rel}}^2(P) + u_{\text{rel}}^2}}$$

(4)

结合设备实测标定数据代入各分量相对不确定度数值, 计算得出整机合成相对标准不确定度, 取包含因子 $k=2$ (置信概率95%), 最终得到设备相对扩展不确定度 $U \leq 2.2\%$, 优于国家检定规程2.5%的限值要求, 计量精度满足中级工程相关试验、仪器校准工作使用标准。[13]

5 设备性能试验测试与结果分析

5.1 试验整体测试条件

试验场地: 室内恒温标准实验室;

环境温度: $22^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$;

环境相对湿度: $50\% \pm 5\% \text{RH}$;

试验气源: 0级高纯零空气, 气体纯度 $\geq 99.999\%$;

试验标准溯源设备: 经过省级计量院检定合格的高精度光声光谱甲醛标准分析仪;

试验设定基础参数: 扩散池恒温 40°C , 裂解炉恒温 180°C , 选用标定扩散速率 $R_m=5.0 \mu\text{g/min}$ 标准扩散管。

5.2 浓度稳定性试验

设定设备稳定输出 100nmol/mol 常用中间浓度, 设备连续不间断运行24h, 每间隔1h记录一组标准分析仪实测浓度数据, 整理汇总试验数据得出: 24h全程浓度最大偏差仅为 $\pm 0.28\%$, 全程无明显浓度漂移现象, 证明本设备恒温扩散系统、裂解系统、流量配比系统协同运行稳定性极强, 完全满足长时间连续校准作业需求。[14]

5.3 浓度重复性试验

选取 10nmol/mol 、 50nmol/mol 、 100nmol/mol 、 500nmol/mol 、 1000nmol/mol 五个典型常用浓度点, 每个浓度点连续

重复6次配气测试, 记录实测浓度并计算各组相对标准偏差RSD。

试验数据结果显示: 全量程范围内各组测试相对标准偏差均小于 0.35% , 低浓度区间与高浓度区间重复性表现均良好, 设备批量配气、多次重复标定一致性优异。

5.4 全量程线性度试验

以设备设定目标浓度为横坐标, 高精度标准分析仪实测浓度平均值为纵坐标, 完成全量程数据线性拟合处理, 最终拟合得出线性回归方程, 计算得出全量程线性相关系数 $R^2 > 0.9999$, 证明设备在 $10 \sim 1000 \text{nmol/mol}$ 全工作量程内浓度配比线性关系优良, 浓度调节线性无偏移。

5.5 浓度准确度比对试验

将本发生器输出标气浓度计算值, 与省级计量溯源级甲醛标准分析仪实测数值进行逐点对比, 统计全量程浓度相对示值误差, 实测最大示值误差 $\leq \pm 0.75\%$, 定值准确度完全满足工程计量校准使用标准。[15]

6 工程应用场景与设备运维管理

6.1 主要工程应用场景

1) 生态环境监测领域: 大气甲醛在线监测设备、便携式环境甲醛检测仪定期强制计量校准;

2) 建筑工程检测领域: 室内空气验收检测仪器校准, 住宅、办公场所装修甲醛验收标定;

3) 建材质检领域: 人造板材、家具、涂料、胶粘剂等建材产品甲醛释放量检测设备标定;

4) 第三方检测机构: 各类第三方环境检测实验室日常标准气体自主制备与仪器比对试验;

5) 科研试验领域: 高校、科研院所甲醛降解催化试验、污染物吸附试验专用标准气源供给。

6.2 设备标准操作流程

1) 开机预热流程: 接通设备电源, 依次启动气源净化系统、温控系统, 预热30分钟直至扩散池、裂解炉温度完全稳定;

2) 参数设定流程: 在触摸屏录入现场环境温压数值, 直接输入所需目标甲醛浓度, 设备自动匹配两路气体流量;

3) 通气稳定流程: 开启气路阀门, 设备自动开始动态配气, 稳定10~15分钟后浓度达到稳定定值状态;

4) 试验使用流程: 将稳定输出标气接入待校准检测设备, 开展校准、比对、试验相关工作;

5) 关机收尾流程: 试验完成后先关闭加热裂解系统, 继续通入常温高纯空气吹扫内部气路30分钟, 彻底清除管路残留甲醛气体, 最后依次关闭气源与整机电源。

6.3 设备分级维护保养方案

6.3.1 日常简易维护 (每日使用前后)

检查设备气路接头有无漏气、显示屏参数显示是否正常、出气口气流是否顺畅, 清理设备表面灰尘杂物。

6.3.2 月度常规维护

检查温度传感器、流量控制器工作状态,利用皂膜流量计简易核对气体流量准确度,查看尾气吸附装置吸附状态。

6.3.3 季度专项维护

更换气体净化单元内部分子筛、活性炭、碱石灰吸附填料,拆开裂解炉腔体检查石英反应管内部洁净程度,清理微量积尘杂质,完成扩散管外观状态检查。

6.3.4 年度计量校准维护

委托具备资质的计量检测机构,对设备整体控温精度、流量计量精度、标气浓度定值精度进行全面计量检定,重新修正系统基础参数,确保设备量值长期可溯源。

7 结束语

本文针对传统甲醛标准气体制备方式存在的诸多行业痛点,成功研制完成一体化三聚甲醛扩散裂解型甲醛动态标准气体发生器,通过整体结构设计、核心子系统优化、理论公式建模、大量实体性能试验,得出以下核心研究结论:

1) 采用固态三聚甲醛恒温扩散+高温完全裂解工艺制备甲醛气源,从理化根源上解决了液态原料汽化不均、钢瓶标气吸附衰减等行业难题,气源稳定性与气体纯度得到大幅提升;

2) 设备采用双路高精度质量流量动态稀释配气模式,搭配智能PLC自动配比控制系统,实现甲醛标气浓度一键精准调配,操作简便易学,适配基层工程技术人员日常使用;

3) 整机采用全流程低吸附气路材质设计,配合多级气体混合稳压结构,有效降低系统吸附误差,进一步提升标气输出均匀度与定值精准度;

4) 经多项标准化性能试验验证,本设备各项核心技术指标均满足JJG 1022-2016国家计量检定规程要求,运行稳定可靠、计量精度高、量程覆盖广,工程实用性极强;

5) 设备自主现场制气模式彻底摆脱高压钢瓶标气采购、运输、储存、定期更换的繁琐流程,大幅降低长期使用成本,具备极高的经济实用性与行业推广价值。

本次研制的甲醛动态标气发生器已满足主流工程应用需求,但依旧存在部分可优化完善之处:

1) 设备整机体积偏大,目前仅适用于实验室、固定检测工位使用,后续可进一步优化内部结构布局,精简冗余结构,开发小型化便携式机型,满足野外现场移动校准作业需求;

2) 现阶段设备仅单一实现甲醛标准气体制备,后续可拓展多组分挥发性有机物配气模块,实现甲醛、苯系物等多种有害气体标准气体一体化制备,提升设备通用适配性;

3) 可进一步升级物联网远程监控模块,实现设备运行参数远程查看、远程浓度调节、故障远程预警诊断,推动设备向智能化、无人值守方向升级;

4) 优化超低浓度配比控制算法,进一步压低设备最低

输出浓度下限,满足超痕量甲醛精密检测仪器的高端标定使用需求。

参考文献

- [1] 熊华亮,王美霞,刘沂玲,等.基于动态配气技术的气体标准物质研制进展[J].化学试剂,2023,45(7):36-45.
- [2] 熊华亮,刘沂玲,王德发,等.扩散管法配制甲醛标准气体的研究[J].卫生研究,1994,23(S1):100-112.
- [3] 王美霞,刘沂玲,熊华亮,等.动态配气仪研制及性能评价[J].化学试剂,2023,45(7):46-52.
- [4] 耿安朝,程祖良.扩散管配制甲醛标准气体的准确性分析[J].环境与健康杂志,2003,20(2):102-104.
- [5] 王美霞,熊华亮,刘沂玲,等.用甲醛扩散管评价甲醛分析仪的性能[J].卫生研究,2001,30(2):107-109.
- [6] 夏国光,徐晓杰.酒中甲醛的测定[J].卫生研究,1990,19(3):39-42.
- [7] Grandjean A, Becker A, Kustner C, et al. Portable temperature-controlled permeation device for the generation of formaldehyde gas standard[J]. Microchemical Journal, 2024, 206: 111544.
- [8] Ho M H. Generation of standard gaseous formaldehyde in test atmospheres[M]//Turoski V. Formaldehyde: Analytical Chemistry and Toxicology. Washington, DC: American Chemical Society, 1985: 179-192.
- [9] Balnat J L. Generation of constant formaldehyde levels for inhalation studies[J]. American Industrial Hygiene Association Journal, 1985, 46(11): 690-692.
- [10] 桑丽霞,钟顺和,王希涛,等.介孔TiO₂光催化降解甲醛的研究[J].催化学报,2005,26(8):693-697.
- [11] 国家质量监督检验检疫总局. JJG 1022-2016 甲醛气体检测仪检定规程[S]. 北京:中国质检出版社,2016.
- [12] International Organization for Standardization. ISO 6145-8:2003 Gas analysis — Preparation of calibration gas mixtures using dynamic volumetric methods — Part 8: Diffusion method[S]. Geneva: ISO, 2003.
- [13] 中国计量科学研究院. 甲醛扩散管标准物质研制及计量溯源体系建立[R]. 北京:中国计量科学研究院,2017.
- [14] 刘沂玲,熊华亮,王美霞,等.室内空气中甲醛快速检测方法研究[J].计量学报,2008,29(2):182-186.
- [15] 熊华亮,王美霞,刘沂玲,等.甲醛气体检测仪检定规程解读及校准技术进展[J].中国计量,2017,(5):107-109.

作者简介:郑会,男,工程师,主要研究气体检测仪器的设计与制造。

收稿日期:2026-05-09

修回日期:2026-05-18

接受日期:2026-06-13

版权所有,作者保留所有权利。本文为开放获取文章,遵循知识共享署名(CC BY)许可协议(<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)的条款和条件进行发布。

Copyright by the authors. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).