

# 穿孔萃取法测定甲醛释放量影响因素的探讨\*

廖红霞 李重根 云虹 罗锦泉

(华南农业大学林学院 广州 510642)

**摘要** 文章采用穿孔萃取法研究不同影响因素对人造板甲醛释放量检测结果的影响,结果表明:碘量法和光度法测得的甲醛释放量差异显著;甲醛释放量随萃取温度的升高而升高;硫代硫酸钠浓度、乙酸铵浓度、乙酰丙酮用量对测定结果影响显著;乙酸铵试剂用量的微小差别对测试结果影响不明显。

**关键词** 人造板 甲醛释放量 穿孔萃取法

**中图分类号:** S784 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-4427(2008)02-0014-04

## Study on the Factors Affecting the Determination of Formaldehyde Released from Wood-based Panels with Extraction Method

Liao Hongxia Li Chonggen Yun Hong Luo Jinquan

(College of Forestry, South China Agriculture University, Guangzhou, 510642)

**Abstract** The factors affecting the determination of formaldehyde released from wood-based panels with extraction method were tested, the results show that: A comparison of formaldehyde emission was made between iodometry method and spectrometer method, significant difference was observed. With the rise of extraction temperature, the formaldehyde emission increase. The effects of concentration changes of reagents (sodium thiosulfate, ammonium acetate) were obvious, as well as small amount difference of acetylacetone. The effects of small amount difference of ammonium acetate were not obvious.

**Key words** wood-based panel, formaldehyde emission, extraction method(perforator method)

随着人们对室内居住环境要求的提高,家具及装修给室内带来的空气污染也越来越受到关注,这其中的有害物质主要是人造板中释放的甲醛<sup>[1-4]</sup>。对甲醛释放量的检测国内外学者对此做了大量的研究工作<sup>[5-10]</sup>。国家标准 GB 18580-2001 标准规定刨花板、定向刨花板、中密度及高密度纤维板中甲醛释放量的测定均采用穿孔萃取法。穿孔萃取法是测定人造板材中游离甲醛含量的传统方法,在欧洲提出并为我国采用。国家标准 GB/T17657-1999 标准规定了萃取液的两种测试分析方法:碘量法和分光光度法<sup>[11]</sup>。影响人造板甲醛释放量测定结果的因素是多方面的<sup>[12]</sup>,检测过程中人手操作比较多,检测结果往往有差别。有鉴于此,本文以中密度纤维板为试验材料,按国标 GB/T17657-1999 采用穿孔法进行甲醛的萃取,旨在寻找检测中不同因素对最终检测结果的影响,以使人造板甲醛释放量检测结果更符合实际值,为质检部门、企业及相关管理部门提供更为准确的测试结果,也为完善国家检测标准提供一定的参考依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

1.1.1 主要试剂 甲苯( $C_7H_8$ ),分析纯;硫代硫酸钠( $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ ),分析纯;乙酰丙酮( $CH_3COCH_2COCH_3$ ),优级纯;乙酸铵( $CH_3COONH_4$ ),优级纯;甲醛溶液( $CH_2O$ ),浓度 35%~40%。

\* 作者简介:廖红霞(1972-),女,讲师,硕士,E-mail:hxliao@scau.edu.cn。

1.1.2 主要仪器及设备 穿孔萃取仪,套式恒温器,滴定管,恒温水浴锅,空气对流干燥箱(恒温灵敏度 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ ,温度范围 $40\sim 200^{\circ}\text{C}$ ),干燥器,天平2种(感量 $0.01$ 和 $0.0001\text{g}$ )。

1.1.3 试材 将一张中密度纤维板按国家标准 GB/T17657-1999 在板中间取样(幅面为 $600\text{mm}\times 600\text{mm}$ ),并锯解成 $20\text{mm}\times 20\text{mm}\times$ 厚度的数块小样,约 $3\text{kg}$ 经充分混合,用密封袋装好,以防试样甲醛释放和吸湿。

## 1.2 试验步骤

称样及标准溶液配制 $\rightarrow$ 萃取 $\rightarrow$ 用碘量法滴定或用分光光度计法按国家标准 GB/T17657-1999 进行测定甲醛释放量。具体见表1。

表1 试验因子及试验方案

试验组	试验因子	水平				备注
		1	2	3	4	
第一组	测量方法	碘量法	光度法			
第二组	萃取温度( $^{\circ}\text{C}$ )	112	96	80		光度法及碘量法
第三组	滴定速度( $\text{mL}/\text{min}$ )	4.5(慢速)	7.1(标准速度)	14.3(快速)		碘量法
第四组	硫代硫酸钠浓度( $\text{mol}/\text{L}$ )	0.009	0.01	0.011		碘量法
第五组	乙酸铵浓度( $\%$ )	19.0	19.5	20.0		光度法
第六组	乙酸铵用量( $\text{mL}$ )	9.5	9.8	10.0	10.2	光度法
第七组	乙酰丙酮用量( $\text{mL}$ )	9.5	9.8	10.0	10.2	光度法

## 1.3 试验方案

本研究分别进行七组试验,探讨不同影响因子对同一板材的甲醛释放量的影响,试验因子及方案见表1,按表1进行单因素试验。先进行第二组试验,用同一萃取仪分别按3种萃取温度进行3次重复试验,其他各组试验以萃取温度为 $112^{\circ}\text{C}$ 时的一瓶甲醛吸收液为试验液,按表1不同水平进行碘量法与分光光度法的测定。每1水平试验进行3次重复测试,结果取平均值。

## 2 结果与分析

表2 测试结果及方差分析比较

组号	因子	甲醛释放量 $E(\text{mg}/100\text{g})$				标准差				$F$ 值
		水平1	水平2	水平3	水平4	水平1	水平2	水平3	水平4	
第一组	测量方法	31.93	28.07			0.200	0.132			719.5**
第二组	萃取温度(碘量法)	27.04	29.72	31.93		0.300	0.191	0.200		324.5**
第二组	萃取温度(光度法)	24.49	26.51	28.07		0.217	0.182	0.132		297.3**
第三组	滴定速度	31.93	31.93	31.88		0.147	0.200	0.157		0.087
第四组	硫代硫酸钠浓度	33.32	31.93	35.84		0.178	0.200	0.125		423.5**
第五组	乙酸铵浓度	31.46	30.38	28.07		0.227	0.187	0.132		415.9**
第六组	乙酸铵用量	28.39	28.14	28.07	28.20	0.114	0.120	0.132	0.096	2.15 $\Delta$
第七组	乙酰丙酮用量	28.65	28.50	28.07	28.20	0.189	0.139	0.132	0.142	5.15*

注: \*\*为 $0.01$ 水平显著,\*为 $0.05$ 水平显著, $\Delta$ 为有影响。

由表2中的第一组及第二组的结果对比可知,在不同温度下进行萃取,无论是碘量法测试还是光度法测试,测试结果差异非常显著,两种不同测试方法对甲醛测释放量测试值的影响非常显著。碘量法测试值平均

比光度法测试值略大 3 mg/100 g。采用碘量法滴定萃取液,是一个氧化还原反应的过程:不仅甲醛参与反应,所有萃取液中所含的其他还原性物质也可参与反应。试样在甲苯沸腾温度(110℃)下蒸煮时,纤维素大分子所含还原性基团(如甲氧基)可能断裂或通过水解而产生醛、酮或醇类产物,经穿孔萃取转移至水中,与碘反应,滴定结果均被视作甲醛。同时,甲苯中的不饱和物在萃取过程中也会转移到萃取的甲醛待测液中,在碘量法进行定量时可能产生干扰<sup>[11]</sup>,使检测结果比实际样板的甲醛释放大。

从第一至七组试验测试值的标准差也可看出,采用碘量法测试的偏差一般高于用光度法测试值的偏差。用分光光度法方法测定甲醛含量具有较高的排他性,是高度特异的,选择性很强,少量的其他醛、酮及醇等物质对测定的干扰很小,因此测定结果精度高<sup>[10-11]</sup>。因此,在实验中尽量采取分光光度法进行甲醛释放量的测定。

萃取温度为 80℃ 和 96℃ 时试验测得的甲醛释放量都低于标准测试条件(甲苯沸腾时)下的测试值,甲醛测试值随着萃取温度的降低而降低。试件中的甲醛随着萃取温度的提高,甲醛挥发性增强,同时组成试件的纤维在高温和甲苯存在的情况下也发生了一些化学反应,木材中的半纤维素分解,木素中的某些共聚体甲氧基断链而释放出甲醛。再加上温度越高,萃取过程中回流液的回流速度也越快,相当于延长了萃取时间,因此导致试件的甲醛释放量有较大的变化。张剑等<sup>[13]</sup>也判定人造板中甲醛释放量的测量不确定度主要来源之一是甲醛释放的收集过程。因此在测试过程中应更加注意调节和监控甲醛萃取仪的温度,按国家标准严格控制萃取温度,保持每分钟 30 mL 恒定回流速度,使其尽量稳定,以提高检测结果的准确性。

从第三组试验的结果可看出,滴定的速度对最终测试结果影响很小,几乎可忽略,故在以后的测试中可以通过提高前期滴定速度来缩短试验时间,提高测试的效率。

另外,从表 2 的第四组的结果还可看出,硫代硫酸钠的浓度对最终测试的结果有非常显著的影响,仅次于测试方法的对测试结果的影响。用浓度为 0.009 mol/L 的硫代硫酸钠溶液滴定时的测试值接近用标准浓度(0.01 mol/L)滴定的测试值。这是因为用于滴定的硫代硫酸钠溶液浓度越低,所需用量越多,实验过程中待测甲醛液颜色的变化也越缓慢、越明显,更易于观测和控制。相对的滴定液浓度越高,其用量越少,滴定反应越激烈,过程可控制性越差,结果可信的也就越低,故表现为浓度为 0.011 mol/L 的硫代硫酸钠溶液滴定时试验测试值与差异较大些。因此,在碘量法测试中,可适当将硫代硫酸钠溶液浓度降低,人为减缓反应速度,增强实验变化的可观察性,减少人为操作和控制失误,从而提高试验准确度。

从第五试验结果可看出,乙酸铵浓度的变化也会对测试结果产生明显的影响,乙酸铵浓度比标准液浓度降低 0.5%,测试值升高近 2 mg/100 g,故在使用光度法测试时必须严格配制乙酸铵试剂的浓度。

从第六、七组试验可见,在光度法测试中,乙酸铵用量的微小差别(相差 0.2 mL,约一滴),对实验结果有一定的影响,但影响不大。但乙酰丙酮用量的微小差别(相差 0.2 mL)对测试结果有显著的影响。其影响与其他因素相比,此差异对人造板甲醛释放量的等级评定影响不大。分光光度计采用的是甲醛与乙酰丙酮在过量铵盐存在时的特征反应,甲醛与乙酰丙酮反应生成二乙酰基二氢卢剔啶,在波长为 412 nm 时,它的吸光度最大<sup>[10]</sup>,故在测试时一定要严格控制乙酰丙酮用量,保证测试结果的精确度。

### 3 结论

3.1 对于相同的萃取吸收液,碘量法和光度法测得的甲醛释放量有非常显著的差异,前者测试值高于后者测试值,在测试时应优先采用光度法。

3.2 不同萃取温度下制得的萃取液,测得的甲醛释放量差异较大,甲醛释放量随萃取温度的升高而升高。在萃取过程中应按国家标准严格控制萃取温度,保持每分钟 30 mL 恒定回流速度。

3.3 试剂(硫代硫酸钠、乙酸铵)的浓度对定量甲醛释放量有较大的影响,要严格按照国家标准配制试剂的浓度。

3.4 用光度法测试时,乙酸铵试剂用量的微小差别对测试结果无明显的影响;乙酰丙酮试剂的用量微小差别对测试结果有一定的影响。

## 参考文献

- [1] 张健. 人造板产品中的甲醛对室内环境的影响[J]. 木材加工机械, 2003(6):9-11.
- [2] 王春. 装修后居室空气中甲醛和总挥发性有机物污染现状[J]. 环境与健康杂志, 2005(5):356-358.
- [3] 陆军. 人造板的甲醛释放及其控制措施的研究进展[J]. 林产工业, 2003(6):12-15.
- [4] 史小娟, 张亚祖, 张远群, 等. 人造板释放甲醛问题的探讨[J]. 西北林学院学报, 2003, 18(3):90-92.
- [5] 左国防. 荧光分光光度法测定人造板中游离甲醛的含量[J]. 林产化工通讯, 2003, 37(6):35-37.
- [6] 马心, 颜镇. 游离甲醛和人造板释放甲醛[J]. 木材工业, 1997, 11(2):27-29.
- [7] 杨帆, 许文. 人造板中的甲醛释放及其检测方法[J]. 林产工业, 1997, 24(6):39-42.
- [8] EN 717-2: Wood-based panels-Determination of formaldehyde release—Part2: formaldehyde release by the gas analysis method [S]. 1994.
- [9] 高秋玲, 曹清平. 穿孔法测定人造板甲醛释放量的比较与分析[J]. 2005(9):16-18.
- [10] 唐朝发, 张士成, 沈德君, 等. 人造板甲醛释放量限值及测试方法的发展——主要测试方法[J]. 林产工业, 2005, 32(6):48-51.
- [11] 吴路明, 周航. 人造板甲醛释放量检测的影响因素分析[J]. 现代测量与实验室管理, 2006(4):28-29.
- [12] 廖可军. 人造板甲醛释放量检测及影响因素探讨[J]. 贵州林业科技, 2006, 35(2):37-39.
- [13] 张剑, 卢志刚, 袁敏, 等. 气体分析法测定人造板甲醛释放量的不确定度评定[J]. 中国人造板, 2007(5):10-12.