

【讨论与建议】

人造板标准甲醛检测技术和方法解析

朱海欧, 卢志刚, 李翔, 张剑, 袁敏

(江苏出入境检验检疫局, 江苏南京 210001)

摘要: 综述了不同的人造板甲醛检测方法的技术要求, 介绍了有代表性的研究成果, 并对不同的检测技术特点和发展趋势进行了探讨, 提出适合我国人造板检测的技术方向和人造板生产的质量控制要求。

关键词: 人造板; 甲醛; 检测技术

中图分类号: TS653

文献标识码: A

文章编号: 1001-8654(2009)05-0037-04

Analysis on Test Methods for Determining Formaldehyde Emission from Wood-based Products

ZHU Hai-ou, LU Zhi-gang, LI Xiang, ZHANG Jian, YUAN Min

(Jiangsu Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Nanjing 210001, Jiangsu, China)

Abstract: This article summarized test methods for determining formaldehyde concentration in air from wood-based products. Advantages and disadvantages of each test method were compared and presented. Finally, suggestions were made on how to revise and use the Chinese national standards for determining formaldehyde emission from wood-based products.

Key words: wood-based panels; formaldehyde; test methods

近年来, 对于建筑和装修引发的室内空气污染投诉不断增加。特别是甲醛, 由于具有刺激、致敏等作用, 与其他室内有机污染物相比, 其对人体健康的影响在非工业性室内环境中最为突出, 引起了广泛的重视^[1]。室内甲醛主要来源于以脲醛树脂为粘合剂的各种木质人造板, 释放途径有: 木材及制板原料自身散发出的甲醛, 胶黏剂中未参与反应的游离状甲醛, 热压时因缩聚和固化释放的甲醛, 以及长期使用过程中大分子可能降解所释放的甲醛^[2-3]。

数学模型模拟研究表明, 温度对室内甲醛含量的影响呈指数关系, 随着温度的升高, 甲醛散发量整体水平会随之上升^[4]; 甲醛的初始含量越大, 温度对甲醛释放量的影响也越大。对人造板甲醛释放影响因素的研究结果表明, 甲醛释放量随湿度的增加, 呈先小幅下降后逐渐上升的趋势^[5]。在模拟气候箱中, 细木工板甲醛释放的规律, 呈现随湿度的增加, 甲醛的

释放速率略有提高, 但与温度对释放量的影响相比, 湿度的影响要小的多的结论^[6]。

2001 年 12 月 10 日, 国家质检总局发布了人造板强制性标准 GB 18580-2001《室内装饰装修材料—人造板及其制品中甲醛释放限量》, 规定了人造板不同系列产品的检测方法。不仅可以有效地改善室内环境, 而且可以促进企业重视人造板的产品质量。笔者就近期人造板甲醛检测技术中有代表性的检测技术进行了归纳和对比, 提出适合我国人造板检测技术的发展方向, 供业内人士及标准制定机构参考。

1 甲醛检测方法

目前, 人造板中甲醛含量的检测, 各个国家采用各自不同的检测标准。可归纳为 3 类: 动态检测法, 静态检测法, 总量萃取法。

1.1 动态检测法

将规定面积的样品放入特定温度、湿度、压力和气流量的气候箱中, 样品在气候箱中释放出的甲醛与

收稿日期: 2008-11-30; 修改日期: 2009-07-15

作者简介: 朱海欧(1978—), 男, 江苏出入境检验检疫局高级工程师。

载气充分混合,并被与气候箱相连接的吸收瓶中的吸收液充分吸收。通过测定吸收液中甲醛含量、吸收时间和样品的表面积,计算出甲醛释放量。具体为:

1) 气候箱法

大气候箱法模拟实际使用条件下(温度、湿度、空气交换率)甲醛释放情况,提供人造板向空气中释放甲醛的可能程度,美国和欧盟均采用大气候箱法。表 1 为欧洲 EN 717-1; 2004《Wood-based panels—determination of formaldehyde release Part 1: formaldehyde emission by the chamber method》,和美国 ASTM E 1333-1996《Standard test method for determining formaldehyde concentrations in air and emission rate from wood products using a large chamber》,所规定的大气候箱试验参数。标准内容还包括了箱体制造、制造材料、试验中板材的定位、系统通风、取样体系,以及试验中决定甲醛含量的空气取样步骤与方法等要求或指南。

表 1 欧美标准中大气候箱法试验参数的对比

Tab. 1 Test parameters used in large-scale chamber test in European and USA Standards

试验参数	EN 717-1;2004	ASTM E 1333-1996
箱体容积/ m ³	12.1 和 0.225	≥22
板承载率/(m ² · m ⁻³)	1.0±0.02	0.26~0.95
温度/℃	23±0.5	25±1
相对湿度/%	45±3	50±5
空气交换量/h	1.0±0.05	0.5±0.05
试件表面空气速度/(m · s ⁻¹)	0.1~0.3	

最初试验的大气候箱需要操作人员进入,然而小气候箱更易于在企业内使用而被认可。在欧洲,大量的试验结果表明,大、小气候箱的试验结果相似;美国在 ASTM D 6007-2002《Standard test method for determining formaldehyde concentration in air from wood products using small-scale chamber》中规定,1 m³ 和 0.02 m³ 的小气候箱可替代大气候箱用于检测。

因此,企业在产品自检或认证检测时,可先用小气候箱法(ASTM D 6007-2002)检测,再与大气候箱法(ASTM E 1333-1996)的检测结果进行相关性统计计算,如符合要求,可以采用小气候箱法检测结果。若有争议,则要以大气候箱法的检测结果为准。ASTM 检测法目前在美国得到广泛运用,但试验用气候箱造价高,且检测时间至少需要 7 天,这使得其难以在其他地区采用。

2007 年 4 月 26 日,美国加利福尼亚州空气资源

委员会(California Air Regulatory Board, CARB),颁布了《Airborne toxic control measure to reduce formal-dehyde emissions from composite wood products,ATCM》法令,提出采用大气候箱法作为认证符合规定与否的唯一检测方法。对硬木胶合板、刨花板、中密度纤维板的甲醛释放量制定了更为严格的标准。该措施已在 2009 年 1 月生效,并根据不同的人造板种类,在随后的 3 年时间里分两个阶段实施,具体的标准要求和生效时间见表 2。

表 2 CARB 制定的 ATCM 措施的甲醛释放量要求

Tab. 2 Formaldehyde emission restriction required by California Air Regulation Board

阶段	生效日期	甲醛释放量/(mL · m ⁻³)				
		硬木胶合板单板板芯	硬木胶合板复合板芯	刨花板	中密度纤维板	薄型中密度纤维板
P ₁	2009 年 1 月	0.08		0.18	0.21	0.21
	2009 年 7 月		0.08			
	2010 年 1 月	0.05				
P ₂	2011 年 1 月			0.09	0.11	
	2012 年 1 月					0.13
	2012 年 7 月		0.05			

2) 气体分析法

气体快速分析法是欧盟于 1994 年研发,采用小气候箱测定样品中的甲醛,在 60℃ 的条件下甲醛快速释放的检测方法(EN 717-2; 1994《Wood-based panels—determination of formaldehyde release Part 2: formaldehyde release by the gas analysis method》),适用于未加工的人造板材以及加工过的刨花板、纤维板和胶合板样品。在此基础上,国际标准化委员会于 2008 年表决通过的 ISO 12460-3:2008《Wood-based panels—determination of formaldehyde release Part 3: Gas analysis method》,即采用小气候箱进行甲醛快速释放检测,两者的试验参数基本一致(表 3)。

表 3 气体分析法试验参数比较

Tab. 3 Test parameters for gas analysis method

试验参数	EN 717-2;1994	ISO 12460-3;2008
箱体容积	长 555 mm,直径 96 mm,容积 4017 mL	直径 90~100 mm,总容积(4000±200) mL
空气流速	(60±3) L/h	(60±3) L/h
温度	(60±0.5)℃	(60±0.5)℃
相对湿度	≤3%	≤3%
光度分析	乙酰丙酮法定量	乙酰丙酮法定量
定量条件	40℃水浴加热 15 min	60℃水浴加热 10 min

采用气体分析法,检测时间仅需要 4 h,适合企业在生产过程中的产品控制。然而,由于该方法的

检测设备容积较小,难以进行家具的整体检测;同时,该方法仅针对尺寸为 400 mm×50 mm 的样品,而检测温度采用 60 ℃ 的温度,对于甲醛释放量较大、且板材密度不均匀的某些刨花板材料,测量误差较大。

1.2 静态检测法

目前较常用的静态检测法为干燥器法,如:日本工业标准 JIS A 1460: 2001《Building boards. Determination of formaldehyde emission—desiccator method》,和美国 ASTM D 5582-2000《Standard test method for determining formaldehyde levels from wood products using a dessicator》。试样放入干燥器中(底部放置盛有蒸馏水的结晶皿),将干燥器置于恒定温度环境中,使样品散发出的甲醛扩散后溶解于蒸馏水中。通过测量蒸馏水中的甲醛含量,计算甲醛释放量。不同国家的干燥器法检测标准如表 4 所示。

表 4 不同国家的干燥器法试验参数对比
Tab. 4 Test parameters for desiccators method

试验参数	ASTM D 5582-2000	JIS A 1460:2001	GB/T 17657-1999	GB 18580-2001
干燥器	内径 250 mm, 容积 10.5 L	直径 240 mm, 容积 10 L	直径 240 mm, 容积 9~11 L	容积 40 L
结晶皿	直径 100 mm, 高度 20 mm	外径 120 mm, 高度 60 mm	直径 120 mm, 高度 60 mm	直径 57 mm, 高度 50~60 mm
吸收水量	25 mL	300 mL	300 mL	20 mL
试样尺寸	127 mm×70 mm, 8 块石蜡封边	150 mm×50 mm, 总面积约 1 800 cm ²	150 mm×50 mm, 10 块	总面积为 450 cm ² , 铝胶带封边
操作条件	温度 24 ℃,时间 2 h	温度 20 ℃,时间 24 h	温度 20 ℃,时间 24 h	温度 20 ℃,时间 24 h
光度分析	铬变酸法定量	乙酰丙酮法定量	乙酰丙酮法定量	乙酰丙酮法定量

针对不同类型的木质人造板,可采用不同容积的干燥器进行检测。如我国对胶合板、细木工板等,采用 GB/T 17657-1999《人造板及饰面人造板理化性能试验方法》进行检测;而实木复合地板、竹地板、浸渍胶膜纸饰面人造板等,则采用 GB 18580-2001《室内装饰装修材料—人造板及其制品中甲醛释放限量》进行检测。干燥器法操作简单,重复性好。然而,甲醛的释放和吸收属于静态扩散过程,与动态测量相比,甲醛的释放速率和溶剂吸收效果较弱,不得不采用较长的检测周期。

除干燥器法外,EN 717-3: 1996《Wood-based panels—determination of formaldehyde release Part 3: formaldehyde release by the ask method》,采用在容积为 500 mL 的聚乙烯广口瓶中放入 50 mL 蒸馏水,用橡皮筋将试件悬挂在瓶中的水面上方,加盖密

封,并将广口瓶置于 40 ℃ 保温,放置 3 h,使甲醛完全被水吸收,然后用乙酰丙酮法定量。该方法操作简单,但试验结果受样品、操作条件的影响较大,重复性要低于干燥器法,因此目前应用不多。

1.3 总量萃取法

常用的总量萃取法为穿孔法,以欧洲刨花板工业联合促进会(FESYP)的研究为基础,适用于未经饰面的平压刨花板、挤压刨花板和中密度纤维板,EN 120: 1991《Wood-based panels—determination of formaldehyde content—extraction method called perforator method》采用此法。

穿孔法是在穿孔萃取仪中,用沸腾的甲苯萃取板材试样中的甲醛(液-固萃取),溶有甲醛的甲苯再通过穿孔器与水进行液-液萃取,使甲醛溶于蒸馏水中,再采用分光光度法进行定量。由于萃取过程不受环境温度及气候的影响,检测结果重复性较好。但萃取设备较为复杂,操作费用较高,而甲苯溶剂的使用对环境也造成一

定的污染。因此,在设备的使用、成本比较和环境保护等方面,要劣于前者^[7]。

2 不同检测方法的对比

由于不同国家有各自的限制标准,对人造板甲醛含量的检测结果差异较大,

使得企业采用本国的检测手段,则难以判断是否适合其他国家的释放标准。目前,有学者对不同的检测标准进行了分析对比,希望能用数据归纳等手段拟合出一个通用公式,以对不同检测标准的数据进行相互换算。

Risholm-Sundman^[8]对不同的检测方法进行对比研究后发现,试样封边、检测前的试样预处理和检测温度等因素,对检测结果影响较大。在恒定检测条件的情况下,对比了 JIS A 1460: 2001、EN 717-1: 2004 和 EN 120: 1991 检测刨花板中甲醛释放量的关系,拟合了不同标准之间的数据转换方程。Groah^[9]研究了 2 种大气候箱法(EN 717-1 和 ASTM E 1333)检测刨花板、中纤板的甲醛释放量,通过数据对比,并拟合了 2 个标准的数据转换方程。以刨花板为例,不同标准的数据转换关系如表 5 所示。

表 5 不同检测标准的甲醛测试数据转换方程

Tab. 5 Correlations for determining formaldehyde emission from among different standards

标准转换	方程
[EN 717-1] → [JIS A 1460]	$6.8561 \times [\text{EN 717-1}] + 0.0463 = [\text{JIS A 1460}]^{[11]}$
[EN 120] → [JIS A 1460]	$0.0825 \times [\text{EN 120}] + 0.0816 = [\text{JIS A 1460}]^{[11]}$
[EN 120] → [EN 717-1]	$0.012 \times [\text{EN 120}] + 0.005 = [\text{EN 717-1}]$
[EN 717-1] → [ASTM E 1333]	$0.98 \times [\text{EN 717-1}] = [\text{ASTM E 1333}]^{[12]}$

注:不同标准的甲醛含量单位:EN 717-1,mg/m³;JIS A1460,mg/L;EN 120,mg/100 g;ASTM E1333,mL/m³。

表 6 给出了日本 JIS A 1460 限量值与其他标准值的对比。

表 6 JIS A 1460 限量值与 EN 717-1、EN 120、ASTM E 1333 对应标准值的对比

Tab. 6 Formaldehyde emission limits required by JIS A 1460 and EN 717-1, EN 120 and ASTM E 1333

JIS A 1460 / (mg · L ⁻¹)	EN 717-1 / (mg · m ⁻³)	EN 120 / (mg · 100 g ⁻¹)	ASTM E 1333 / (mL · m ⁻³)
0.3(F☆☆☆☆)	0.04	2.7	0.04
0.5(F☆☆☆☆)	0.07	5.1	0.07

由表 6 可看出,与 JIS A 1460 的 F☆☆☆☆限量值,相对应的 ASTM E 1333 测量值为 0.04。但美国 2009 年生效的 ATCM 中,刨花板的限量值 2011 年为 0.09 mL/m³,要高于日本的 F☆☆☆☆限量标准。

3 建议

1) 我国人造板甲醛检测主要采用干燥器法和穿孔萃取法,大气候箱的检测设施不足是企业的一大难题。我国目前的人造板甲醛限量值较高,有必要参照国外的甲醛限量标准,对我国检测标准进行修订。就检测方法而言,气体分析法的检测结果较准确,检测时间仅需要 4 h,更适合我国企业的产品质量控制。建议在对有关国标修订时考虑采用该检测方法,进一步完备标准的实用性和通用性。

2) 由于检测条件、预处理方法和板材类型等差异,目前尚难作出不同标准之间的比较。我国对出口人造板的检测,必须要按照进口国的标准要求,使企业操作难度增大。因此,应加强不同检测方法和不同检测对象之间的检测数据转换关系,将更有利于我国人造板生产企业的质量控制。

参考文献:

[1] 刘晓红,周定国. 室内空气污染研究现状与展望[J]. 木材工业, 2003,17(2):8-11.

[2] 樊洁. 人造板及其制品中甲醛释放量及其检测的探讨[J]. 中国标准化,2004(6):55-56.

[3] Jarnstrom H, Saarela K, Kalliokoski P. Comparison of VOC and ammonia emissions from individual PVC materials, adhesives and from complete structures [J]. Environment International, 2008, 34 (3): 420-427.

[4] Mayers G E. The effect of temperature and humidity on formaldehyde emission from UF-Bolded boards: a literature critique[J]. Forest Prod, 1985, 35 (9): 20-31.

[5] 周连,陈晓东,陈宇炼,等. 温、湿度变化对木质人造板甲醛释放影响[J]. 中国公共卫生,2007,23(2):172-173.

[6] 庄晓虹,王维宽,马春蕾. 大芯板中甲醛的释放规律及影响因素分析[J]. 环境保护科学,2008,34(3):21-23.

[7] Que Z L, Furuno T, Katoh S. Evaluation of three test methods in determination of formaldehyde emission from particleboard bonded with different mole ratio in the urea-formaldehyde resin [J]. Building and Environment, 2007, 42 (3): 1242-1249.

[8] Risholm-Sundman M, Larsen A, Vestin E, et al. Formaldehyde emission-Comparison of different standard methods [J]. Atmospheric Enviroment, 2007(41):3193-3202.

[9] Groah J W, Bradfield J, Gramp G, et al. Comparative response of reconstituted wood products to European and North Americantest methods for determining formaldehyde emission[J]. Environmental Science & Technology, 1991,25(1):117-122.

(责任编辑 鲍加芬)

行业简讯

Bangalore 木工网络培训平台建成

为传播意大利木工技术,意大利对外贸易协会(ICE)、意大利木工机械与工具制造商协会(ACIMALL),联合印度木材科学与技术研究所(IWST),于 2003 年在 Bangalore 开办了高级木工培训中心,近期,该中心又推出了网络培训平台(www. awtc. in)。

通过该网络培训平台,不仅可以了解到培训机构

• 40 •

的组成、课程设置、学员入选程序、培训期间的住宿等信息,还可以免费获得培训申请表格。

目前,Bangalore 培训中心已为木工行业培训了 4 000 多名技术人员。该网络平台的建立和使用,必将有效地拓展木材加工技术的传播范围,提升传播速度。

本刊讯