

研究与开发

大气候室测定家具中甲醛及其他 VOC 的释放量

龙 玲, 李光荣, 周玉成

(中国林科院木材工业研究所; 国家林业局木材科学与技术重点实验室, 北京 100091)

摘要: 采用 30 m³ 大气候室测定家具中释放的甲醛和其他有机挥发物,并用气相色谱仪和液相色谱仪等分析。结果表明:家具中释放的甲醛和总有机挥发物(TVOC),超过相关标准限量;TVOC 中二甲苯、乙酸丁酯和正十一烷相对较多;甲醛为总醛类挥发物的 88%。基材甲醛释放量为 E₂ 级时,通过贴面并涂饰处理,仍不能阻止甲醛的释放。

关键词: 总有机挥发物; 大气候室; 气相色谱; 液相色谱; 甲醛释放量

中图分类号: TS664; TQ224.12

文献标识码: A

文章编号: 1001-8654(2011)01-0012-04

Formaldehyde and Other Volatile Organic Compound Emissions from Furniture in a Full-Scale Chamber

LONG Ling, LI Guang-rong, ZHOU Yu-cheng

(Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry;

Key Lab of Wood Science and Technology of State Forestry Administration, Beijing 100091, China)

Abstract: Four pieces of furniture, with a 62.9 m² total surface area, were placed in a 30 m³ environmental chamber for two weeks. Formaldehyde and other volatile organic compounds were analyzed using high performance liquid chromatography (HPLC) and gas chromatography (GC). The results showed that both formaldehyde and total volatile organic compound emissions from furniture exceeded the Chinese standards of GB 18883-2002 and GB 50325-2001. It was also noticed that formaldehyde accounted for 88% weight of the total volatile organic compounds.

Key words: total volatile organic compounds (TVOC); full-scale chamber; gas chromatography (GC); high-performance liquid chromatography (HPLC); formaldehyde emission

随着人们生活水平的提高,家具的环保与否已成为关注的焦点。家具中释放的有机挥发物(VOC)主要来源于人造板、胶黏剂、油漆涂料等原材料,危害较大的挥发物主要有甲醛、苯系物等。美国办公家具协会(BIFMA)对整体家具释放的 VOC 测试方法,进行了系统研究,制定了 ANSI/BIFMA M 7.1-2007^[1]和 ANSI/BIFMA X 7.1-2007^[2]标准。我国鲜见整体家具释放 VOC 的研究及文献报道,目前发布的 GB 18584-2001《室内装饰装修材料 木家具中有害物质

限量》,只限定了甲醛释放量,且检测方法也不能真实反应整体家具甲醛释放的状态。另外,对家具中释放的其他挥发物,如苯系物等,未作出检测要求。

笔者利用 30 m³ 大气候室,以书柜为检测物体,模拟正常的家具使用环境,检测板式油漆家具释放的醛类化合物、苯系物以及总有机挥发物(TVOC),旨在为家具 VOC 测试标准的制定提供依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

书柜 尺寸 0.9 m×1.9 m×0.45 m,市场购买。书柜基材为中纤板,覆贴厚 0.3 mm 薄木,涂饰透明聚酯漆(PE)。书柜出厂后放置 2 周,然后用塑料布密封包装。A 款书柜上部为双开木门,有 2 块隔板,

收稿日期: 2009-12-30; 修改日期: 2010-11-18

基金项目: 中国林科院林业新技术研究所基金(CAFINT 2007C06); 质检公益性行业科研专项(200910218);“十一五”国家科技支撑计划课题(2006BAD18B0903)。

作者简介: 龙玲(1967—),女,中国林科院木材工业研究所副研究员。

下部为 3 个抽屉; B 款书柜上部为双开玻璃门, 有 2 块隔板, 下部为双开木门带一块隔板。2 款书柜木质材料的表面积分别约为 18.05 m^2 和 13.4 m^2 。

其他材料 Tenax 管, 购于劳动保护研究所; 2, 4-二硝基苯胂(DNPH) 采样管; TVOC 标样; 正十六烷标样; 正己烷标样; 醛类混合标样(TO11/IP6A Carbony-DNPH Mix); 乙腈(色谱纯); 去离子水等。

1.2 设备仪器

高效液相色谱仪 SUPELCO SILCTM LC-18 色谱柱($250 \text{ mm} \times 4.6 \text{ mm}$, $5 \mu\text{m}$); 检测波长: 360 nm ; 流动相: $V(\text{乙腈}) : V(\text{去离子水}) = 70 : 30$; 流速: 0.65 mL/min ; 进样量: $10 \mu\text{L}$ 。

气相色谱仪 SE-30 石英毛细色谱柱 $50 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 1 \mu\text{m}$; 柱温: 程序升温, 起始温度 50°C , 保留 10 min , 升温速率 5°C/min , 终止温度 250°C ; 进样口温度 260°C ; 检测器: FID, 温度 260°C ; 分流比 50; 流速 75 mL/min ; 柱前压: 0.1 MPa 。

采样系统 双通道大气采样器(QC-2 型), 硅胶管, 密封带、干燥塔等。

VIS-7200 型分光光度计。

30 m^3 大气候室 中国林科院木材工业研究所研制, 配有空气净化系统、温湿度调节系统、通风控制系统等, 气候室内按要求分布 6 个采样点。

1.3 试验方法

1.3.1 大气候室检测条件

依据 GB 18584-2001 修订稿, 室内木家具产品合理装载率为 $2.5 \text{ m}^2/\text{m}^3$, 选用书柜 A 和书柜 B 各 2 个, 其总面积约为 62.9 m^2 , 实际装载率为 $2.1 : 1 \text{ m}^2/\text{m}^3$ 。

参考 BIFMA M7.1-2007 及相关标准, 设定 30 m^3 大气候室检测条件为: 温度(23 ± 1) $^\circ\text{C}$; 相对湿度(50 ± 5)%; 换气次数 0.8 次/h ; 装载率 $2 : 1 \text{ m}^2/\text{m}^3$ 。

1.3.2 样品采集

先测试大气候室中目标物的背景质量浓度, 再打开 4 个书柜的包装, 2 h 后放入大气候室, 抽屉和柜门都呈半开状态。放置 12 h 后, 用双通道采样器采集样品。采样速率 $0.5 \sim 1.0 \text{ mL/s}$, 采样时间 60 min , 连续采样 $12 \sim 15$ 天。每次采样前, 先将通往气候室管道内的气体抽空, 时间为 5 min 。

采用 Tenax 管采集 TVOC, 2, 4-DNPH 管采集醛类物质, 蒸馏水收集甲醛。为了确定气候室内气体流动的均匀性, 同时采用 3 台双通道采样器。6 个采样点, 2 个用于醛类采样, 4 个用于 TVOC 采样; 两次

采样间隔至少 4 h。

1.3.3 样品分析

1) TVOC 分析 利用液体外标法制备 TVOC 标准曲线。取质量浓度为 1 mg/mL 的 TVOC 标样 $0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 \mu\text{L}$, 分别注入 Tenax 管, 在常温下采用 100 mL/min 的高纯氮气, 吹扫 5 min , 标样吸附在 Tenax 管上, 然后用热解析仪在 300°C 下进行高温热脱附, 进样时间 1 min 。再通过气相色谱/氢火焰离子检测器(GC/FID)检测, 得到各进样量的标准色谱(图 1); 各组分的甲苯标准曲线如图 2。

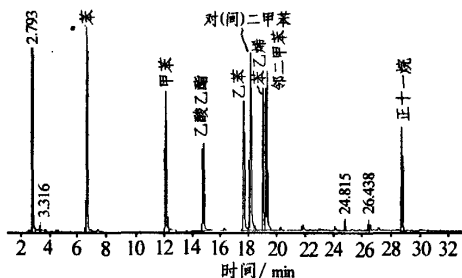


图 1 TVOC 标样气相色谱流出图

Fig. 1 GC-FID spectrum of standard TVOC samples

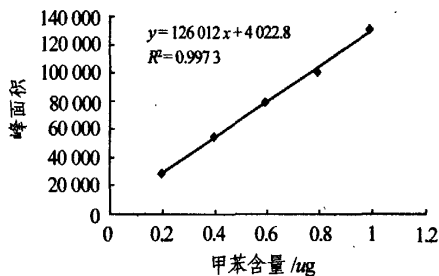


图 2 甲苯标准曲线

Fig. 2 Correlation between GC-FID spectrum and standard toluene samples

本试验中, Tenax 管吸附的苯系物及其他 VOC 先通过热解析仪进行脱附处理, 再用 GC/FID 检测。

2) 醛类化合物分析 醛类混合标样含有 15 种 2, 4-DNPH 醛类衍生物, 质量浓度均为 $15 \mu\text{g/mL}$ 。分析前先用乙腈把标样质量浓度稀释到 $3 \mu\text{g/mL}$ 。

DNPH 采样管内部涂覆了 2, 4-二硝基苯胂的细小担体, 当气体通过时, 与其中的醛类物质 2, 4-二硝基苯胂反应, 生成 2, 4-二硝基苯腙滞留在管内^[3]。

用乙腈溶液洗脱 DNPH 采集管内的 2, 4-二硝基苯腙衍生物, 定容到 5 mL , 然后采用 HPLC 检测。2, 4-二硝基苯腙在波长为 360 nm 处, 出现系列稳定的波峰, 根据出峰保留时间, 确定醛类衍生物成分, 并

根据标样图谱,测定出醛类衍生物含量。

HPLC 分析的标样色谱如图 3。

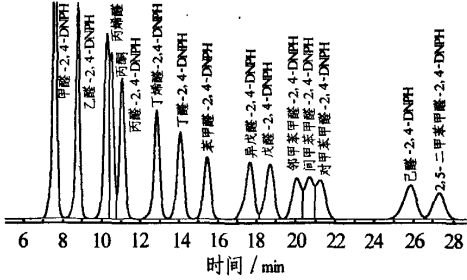


图 3 醛类衍生物混合标样液相色谱流出图
Fig. 3 HPLC spectrum of standard DNPH samples

蒸馏水收集的甲醛,用乙酰丙酮分光光度法测定。

2 结果与讨论

2.1 背景质量浓度测定

采用气候室测定 VOC 的标准规定,背景质量浓度单项目标物不得超过 2 μg/m³,TVOC 不得超过 20 μg/m³[1, 4-5]。试验前气体先通过活性碳装置,再通过蒸馏水,除去其中的挥发物。试验发现,TVOC 和单项目标物背景质量浓度都超过规定值;醛类中发现有甲醛、乙醛、丙醛、苯甲醛和邻甲苯甲醛,其中苯甲醛背景质量浓度亦超过规定值。显然,活性碳不能完全除去苯系物、烷烃等;蒸馏水对溶于水的醛类除去效果好。

本试验数据已剔除背景质量浓度的影响。由于大气候室处于室外,空气中的挥发物变动,可影响背景成分变化,但背景成分的质量浓度变化较小。

2.2 TVOC 释放

图 4 是书柜释放的 TVOC 气相色谱。从图 4 中可看出,被测书柜释放挥发物有:苯、甲苯、乙酸丁酯、

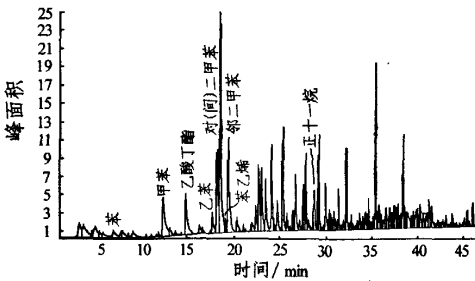


图 4 被测书柜释放的 TVOC 气相色谱流出图
Fig. 4 GC-FID spectrum of TVOC of emission for furniture in the test chamber

乙苯、对(间)二甲苯、苯乙烯、邻二甲苯、正十一烷。根据样品出峰保留时间与标样图谱的对比,并利用标准曲线,确定出 VOC 各组分及其含量。

依据 GB 18883-2002《室内空气质量标准》,利用 Tenax GC 或 Tenax TA 采样,非极性色谱柱(极性指数小于 10)进行分析,在正己烷和正十六烷之间的挥发性化合物,称为总挥发性有机化合物(TVOC),因此,TVOC 不包括醛类物质。通过试验,确定正己烷与正十六烷的出峰时间分别约为 6.5 和 43 min。在正己烷和正十六烷之间未确定的物质以甲苯为响应因子,计算出 TVOC_{甲苯}含量。

表 1 为书柜释放的 TVOC 及各组分的平衡质量浓度,TVOC 是已知各组分的量与未知组分量 TVOC_{甲苯}之和。显然,未知组分的量远高于已知物质量,应该存在不少源自木材的萜烯类物质。

释放量相对较多的是:二甲苯 130.7 μg/m³、乙酸丁酯 39.0 μg/m³ 和正十一烷 36.5 μg/m³。随着时间的延长,各组分及 TVOC 释放量都逐渐降低。

试验中发现,由于 Tenax 管杂质较多,在目标物含量很低时,使采样分析数据产生波动。

表 1 被测书柜的 TVOC 释放量
Tab. 1 The concentration of TVOC emission from the cabinets

	TVOC 释放量/(μg·m ⁻³)											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
苯	42.1	15.2	17.2	19.2	18.0	20.7	17.1	15.6	14.2	12.9	13.2	14.1
甲苯	23.4	114.9	38.4	30.2	27.2	36.9	23.3	20.0	18.8	19.2	20.2	18.6
乙苯	9.6	28.3	15.3	9.9	8.2	13.4	15.6	11.7	10.9	12.5	10.6	11.9
对(间)二甲苯	39.4	65.7	63.8	40.0	31.4	49.8	78.6	52.9	48.8	51.3	49.9	51.0
苯乙烯	1.9	6.9	4.3	3.8	2.5	4.0	2.8	2.1	2.9	3.0	2.5	2.7
邻二甲苯	65.4	103.6	116.7	68.8	57.8	71.6	79.6	83.4	80.8	78.6	81.5	79.7
乙酸丁酯	31.9	43.5	51.4	34.6	29.5	39.8	40.1	39.2	38.7	37.9	40.2	39.0
正十一烷	34.3	35.7	57.4	36.6	25.2	25.6	27.0	41.6	37.4	39.6	38.4	36.5
TVOC _{甲苯}	785.8	823.3	828.7	507.4	472.3	433.8	428.6	452.8	441.8	454.3	445.7	439.9
TVOC	1 033.8	1 237.0	1 193.1	750.4	672.2	695.4	712.7	719.2	694.3	709.1	702.3	693.3

在本试验中,书柜释放的 TVOC 已超过 GB 18883-2002 和 GB 50325-2001《民用建筑工程室内环境污染控制规范》的限量值。这可能是由于家具出厂后只放置 2 周,聚酯涂料未完全固化引起的。因此,新家具应置于通风处一段时间,再移入室内。

2.3 醛类挥发物释放

图 5 是书柜释放的醛类衍生物液相色谱流出图。

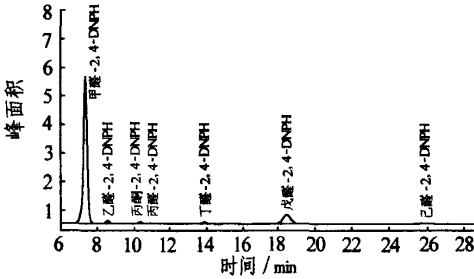


图 5 书柜释放的醛类衍生物液相色谱

Fig. 5 HPLC spectrum of DNPH derivatives of aldehydes emission for furniture in the test chamber

根据图 5 可确定,家具释放的醛类挥发物有甲醛、乙醛、丙酮、丙醛、戊醛等。根据样品出峰保留时间与标样图谱的对比,并利用峰面积归一化法,确定醛类衍生物各组分和含量,及醛类释放量见表 2。

表 2 被测书柜的醛类释放量

Tab. 2 The concentration of aldehydes emission from the cabinets

组分	甲醛	乙醛	丙酮	丙醛	丁醛	戊醛	己醛	总醛类
释放量/ ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)	472.26	3.71	4.91	1.84	5.21	38.30	10.25	603.95

由表 2 可见,家具中释放的醛类挥发物主要是甲醛,占总醛类挥发物的 88%。甲醛主要来自基材和贴薄木的胶黏剂,其他醛类物质来自木材本身^[6]。在本试验条件下,家具甲醛释放量达 $472.26 \mu\text{g}/\text{m}^3$,已远超 GB 18883-2002 和 GB 50325-2001 的限量值。

采用穿孔法测定家具基材的甲醛释放量,结果为 E₂ 级。显然,基材通过贴薄木和涂饰处理,仍不能阻止甲醛的释放。试验中还发现,采用 2,4-DNPH 采样管和蒸馏水收集甲醛,测试结果有较大差异,前者较低,具体原因尚待进一步研究。

图 6 为书柜释放的 VOC 随测试时间延长所呈现的变化趋势。随着时间的延长,各组分及 TVOC 逐渐降低,6 天后释放量基本稳定。显然,大气候室比 1 m³ 气候箱达到稳定状态所需时间短,且稳定后对外界条件的变化,也没有小气候箱敏感。

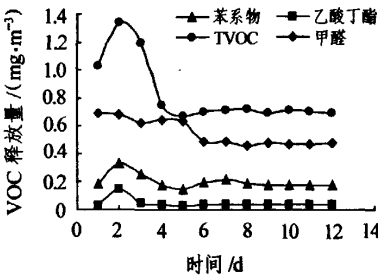


图 6 书柜释放的 VOC 随时间变化的趋势

Fig. 6 Duration effect on VOC emission from cabinet furniture in the test chamber

3 结论

1) 利用 30 m³ 大气候室对整体木家具释放的甲醛及其他 VOC 测定,采用 Tenax 管采集 TVOC,通过热解析,再使用 GC/FID 分析,可定量苯系物和 TVOC;采用 2,4-DNPH 管采集醛类,经乙腈洗脱,通过 HPLC 分析,可定量除甲醛外的其他醛类挥发物。为家具 VOC 释放的测试方法提供了基础数据。

2) 室内家具在装载率 2.1 : 1 m²/m³ 和 0.8 次/h 换气条件下,测定出主要污染物是甲醛和 TVOC,并已超过相关标准规定的安全限量。

3) 醛类挥发物主要是甲醛,还有少量的戊醛和己醛,微量的丁醛、丙酮、乙醛和丙醛。甲醛释放量为总醛类挥发物的 88%。家具释放的 TVOC 中,相对较多的是二甲苯 $130.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、乙酸丁酯 $39.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和正十一烷 $36.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

参考文献:

[1] BIFMA M 7. 1; 2005, Standard test method for determining VOC emissions from office furniture systems, components and seating[S].
[2] BIFMA X 7. 1; 2005, Standard for formaldehyde and TVOC emissions of low-emitting office furniture systems and seating [S].
[3] Gerald S Workman Jr, Joette Steger. Field validation of the DNPH method for aldehydes and ketones[R]. United States Environmental Protection Agency, 1996.
[4] ISO 16000-9; 2006, Indoor air-Part6: Determination of volatile organic compounds from building products and furnishing—Emission test chamber method[S].
[5] JIS A 1901; 2009, Determination of the emission of volatile organic compounds and aldehydes for building products—Small chamber method[S].
[6] 龙玲,陆熙炯. 4 种木材常温下醛和萜烯挥发物的释放[J]. 木材工业, 2007, 21(3): 14-17. (责任编辑 鲍加芬)