

讨论与综述

三种分光光度法测定人造板 产品甲醛释放量的对比

顾浩飞, 周俊辉, 任 聪, 廖文忠

(深圳出入境检验检疫局, 广东深圳 518045)

摘要: 分光光度法是测定人造板产品甲醛释放量最主要的定量方法。通过对乙酰丙酮法、酚试剂法和变色酸法等分光光度显色定量法的最佳检测线性范围、准确度、检出限、显色稳定性, 以及不同方法之间的检测结果进行对比, 为选择适宜的人造板产品甲醛释放量的定量方法提供依据。

关键词: 甲醛释放量; 分光光度法; 乙酰丙酮法; 酚试剂法; 变色酸法

中图分类号: TS67 文献标识码: B 文章编号: 1001-8654(2013)05-0034-04

Comparison of Different Spectrophotometry Methods for Evaluating Formaldehyde Emissions of Wood-Based Panel Products

GU Hao-fei, ZHOU Jun-hui, REN Cong, LIAO Wen-zhong

(Shenzhen Entry-Exit Inspection and Quarantine, Shenzhen 518045, Guangdong, China)

Abstract: Spectrophotometry is one of the most common methods of quantitatively analyzing formaldehyde emissions from wood-based panel products. The comparative studies on the precision, limit, coloration stability and variability of formaldehyde concentration were conducted among acetylacetone method, MBTH Sawicki's reagent method and chromotropic acid method. The results provided a reference for selecting proper quantifying method for detecting formaldehyde emissions from wood-based panel products.

Key words: formaldehyde emission; spectrophotometry; acetylacetone method; MBTH Sawicki's reagent method; chromotropic acid method

人造板及其制品中甲醛释放量的检测, 是涉及人身安全的检测项目, 国际社会广泛关注, 欧盟、美国、日本等均有严格的限制。各国检测标准虽然在样品的前处理条件上存在较大差异, 但最终吸收液中甲醛的定量方法基本相似, 即多数采用较为方便快捷的分光光度法, 目前使用最为广泛的分光光度定量法有: 乙酰丙酮法、变色酸法和酚试剂法。

收稿日期: 2012-11-01; 修改日期: 2013-07-17

基金项目: 家具出口预警体系数据库的建立及其安全性技术壁垒的研究与应对(SZ2011009)。

作者简介: 顾浩飞(1978—), 男, 深圳出入境检验检疫局高级工程师。

1) 乙酰丙酮法 该方法广泛应用于空气、建材、纺织品等甲醛释放量的测定, 如 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》、GB 18584-2001《室内装饰装修材料 木家具中有害物质限量》、GB/T 17657-1999《人造板及饰面人造板理化性能试验方法》, 及 JIS A 1460-2001《建筑用板材的甲醛释放量试验方法 干燥器法》、EN 717-2: 1995《Wood-based panels - determination of formaldehyde release - Part 2: formaldehyde release by the gas analysis method》、EN 120: 1992《Wood-based

panels - Determination of formaldehyde content - Extraction method called the perforator method》,均采用乙酰丙酮法进行显色定量。

优点是操作简便,误差小,不受乙醛的干扰,显色稳定;缺点是灵敏度较低,反应生成稳定的生色物质的诱导期较长,测定结果易受环境中 SO_2 的影响,使用亚硫酸氢钠作为保护剂或以四氯络汞酸胺为吸收液,可以消除该影响^[1]。

2) 变色酸法 是较为成熟的分析方法,其优点是反应快速、灵敏度高、显色稳定;缺点是酚类、醛类、烯类化合物及 NO_2 和其添加剂离子共存时,对测定呈正干扰或负干扰^[2],操作繁琐,不适用于测定甲醛释放量较高的样品。

ASTM D 6007-2002《Standard test method for determining formaldehyde concentration in air from wood products using a small scale chamber》、ASTM E 1333-2010《Standard test method for determining formaldehyde concentrations in air and emission rates from wood products using a large chamber》和 ASTM D 5582-2000《Standard test method for determining formaldehyde levels from wood products using a desiccator》,均推荐使用变色酸法进行显色定量。

3) 酚试剂法 多用于居室中甲醛的检测^[3], GB/T 18204. 26-2000《公共场所空气中甲醛测定方法》采用此法。其优点是灵敏度高;缺点是乙醛和丙醛会干扰检测结果,反应受温度限制,显色稳定性较差。

目前,已有研究是针对公共场所空气中甲醛含量检测方法的比较,总结了多种分光光度法测定甲醛的现状、面临问题及各方法的应用前景^[2,4]。本文则着重于人造板产品的甲醛释放量测定,对3种分光光度法测定甲醛的线性范围、准确度、检出限、显色稳定性等指标进行比较,以期为提高人造板产品甲醛释放量检测方法的准确性提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1) 试剂 ① 甲醛标准溶液, 10.0 mg/mL, 国家标准物质中心提供。按照试验要求, 配制不同质量

浓度的溶液; ② 变色酸, 粉末状, 化学纯, 外购; ③ 酚试剂, 粉末状, 质量分数 97%, 外购; ④ 硫酸铁铵, 晶体; ⑤ 乙酰丙酮, 无色液体; ⑥ 乙酸铵, 白色晶体, 均为分析纯, 均外购。

2) 试板 胶合板, 幅面 1 220 mm×2 440 mm, 厚度 12 mm, 含水率为 7.3%, 深圳某家具企业提供, 用于验证试验。

1.2 试验仪器

UV1800 紫外可见分光光度计, SW22 型水浴振荡器等。

1.3 试验原理

分别对乙酰丙酮法、酚试剂法和变色酸法显色后的溶液进行全波长扫描, 最大吸收波长分别为 412、630 和 580 nm。

1) 乙酰丙酮法: 在过量铵盐的条件下, 甲醛与乙酰丙酮反应生成二乙酰基二氢二甲基吡啶, 溶液呈黄色, 在 412 nm 下比色定量。

2) 酚试剂法: 甲醛与酚试剂反应生成嗪, 嗪在酸性溶液中被高铁离子氧化形成蓝绿色化合物, 在 630 nm 下比色定量。

3) 变色酸法: 甲醛在浓硫酸介质中与铬变酸(1, 8-二羟基萘-3, 6-二磺酸)作用, 在沸水浴中生成紫红色化合物, 在 580 nm 下比色定量。

1.4 试验方法

1) 线性范围

参照 GB/T 17657-1999、ASTM D 6007-2002、GB/T 18204. 26-2000, 分别绘制乙酰丙酮法、酚试剂法、变色酸法的变化曲线, 以确定各方法适宜的线性范围。

2) 显色稳定性

溶液经显色反应后, 在不同时间段, 通过分光光度计检测吸光度值, 分析其显色稳定性。

3) 验证试验采样方法

以 ASTM D 6007-2002 中的气候箱法为例, 采样前, 通过空气采样器先将空气采样通道清洗约 1 min。不同的显色方法需采用不同的吸收液。乙酰丙酮法采用 20 mL 水作为吸收液; 酚试剂法采用 20 mL 酚试剂作为吸收液; 变色酸法采用 20 mL 质量分数 1% 的亚硫酸氢钠溶液作为吸收液。

采样速率 (1 ± 0.05) L/min, 时间 30 min。

2 结果与分析

2.1 线性范围

2.1.1 乙酰丙酮法

甲醛质量浓度为 0~2 mg/L 和 0~15 mg/L 的吸光度值变化曲线,分别如图 1a 和 1b 所示。甲醛质量浓度为 0~2 mg/L 时,显色后的溶液颜色较浅,采用 5 cm 比色皿增加光程,以获得较大的吸光度值,提高灵敏度;甲醛质量浓度为 0~15 mg/L 时,采用 1 cm 比色皿即可达到理想的吸光度值。

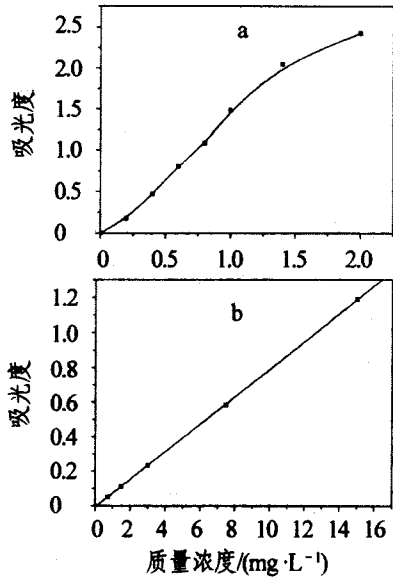


图 1 乙酰丙酮法测定吸光度随甲醛质量浓度变化曲线
Fig. 1 Relationship between absorbance and formaldehyde concentration by acetylacetone method

由图 1 可见,采用乙酰丙酮法进行检测,甲醛质量浓度范围在 0~2 mg/L 时,测定系数 $R^2=0.9761$,线性水平不理想。因此,采用 5 cm 比色皿增加光程以提高灵敏度的方法,对检测结果的准确度有较大影响。在甲醛质量浓度范围为 0~15 mg/L 时,采用 1 cm 比色皿,表现出良好的线性关系,测定系数 $R^2=0.9997$,说明乙酰丙酮法适用于较高质量浓度甲醛吸收液的定量。

2.1.2 酚试剂法

甲醛质量浓度范围为 0~0.4 mg/L 和 0~2.5 mg/L 的吸光度变化曲线,分别见图 2a 和 2b。

图 2 显示,采用酚试剂法进行定量时,在质量浓度 0~0.4 mg/L 范围内,吸光度变化曲线表现出良好的线性, $R^2=0.9997$ 。当甲醛质量浓度增大至

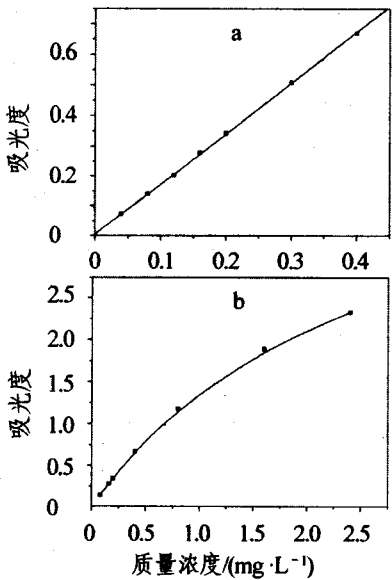


图 2 酚试剂法测定吸光度随甲醛质量浓度变化曲线
Fig. 2 Relationship between of absorbance and formaldehyde concentration by MBTH method

1 mg/L 左右时,线性关系开始变差。说明酚试剂法适用于低质量浓度(<1 mg/L)甲醛吸收液的测定。

2.1.3 变色酸法

甲醛质量浓度范围为 0~5 mg/L 和 0~10 mg/L 的吸光度变化曲线,分别如图 3a 与 3b 所示。

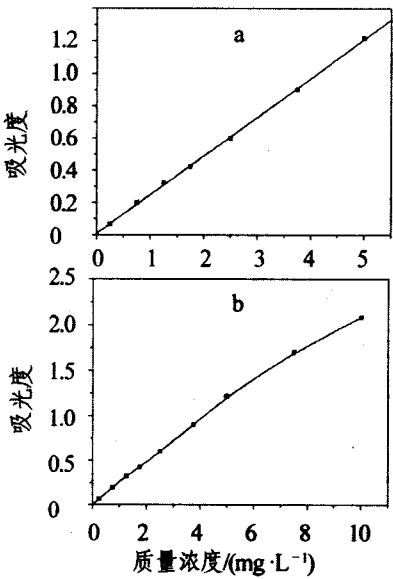


图 3 变色酸法测定吸光度随甲醛质量浓度变化曲线
Fig. 3 Relationship between of absorbance and formaldehyde concentration by chromotropic acid method

从图 3 看出,在甲醛质量浓度 0~5 mg/L 范围内,利用变色酸法测定获得的变化曲线线性关系良

好, $R^2=0.9996$ 。当甲醛质量浓度增大, 线性关系逐渐变差。由此可见, 变色酸法适用于中、低质量浓度 ($<5 \text{ mg/L}$) 甲醛吸收液的测定。

2.2 检出限和准确度

分光光度法中, 可用扣除空白值后, 吸光度为 0.01 时对应的甲醛质量浓度作为检出限。在本试验条件下, 乙酰丙酮法、酚试剂法、变色酸法 (均采用 1 cm 比色皿) 的检出限分别为: 0.200、0.006、0.050 mg/L, 其中: 酚试剂法的检出限值最低, 乙酰丙酮法的检出限值最高。同样显示了, 酚试剂法和乙酰丙酮法分别适用于低质量浓度、较高质量浓度甲醛吸收液的定量。

对吸收液进行 11 次准确度平行检测试验, 结果表明: 乙酰丙酮法、酚试剂法、变色酸法的相对标准偏差 (RSD) 分别为 0.5%、5.7%、5.6%。由此可见, 乙酰丙酮法具有很高的准确度, 再现性好。因此, 采用乙酰丙酮法检测时, 无需在每次测定前都绘制标准曲线, 可按某段时间区间内 (7d) 的同一条标准曲线进行定量; 而变色酸法和酚试剂法, 在每次对待测液进行显色的同时, 均需绘制标准曲线。

2.3 显色稳定性

将质量浓度为 8.0、0.2、2.0 mg/L 的甲醛溶液, 分别经乙酰丙酮法、酚试剂法、变色酸法显色, 放置 15 min、30 min、1 h、2 h、5 h、10 h 和 18 h 后, 其吸光度的变化趋势如图 4 所示。

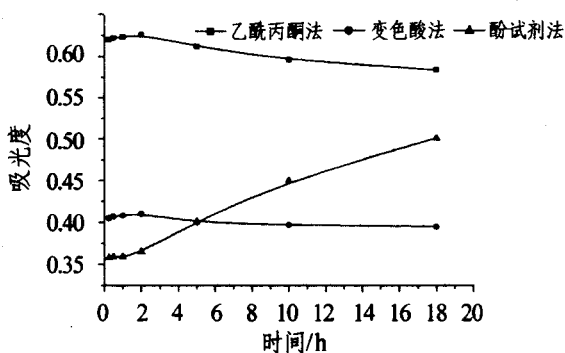


图4 乙酰丙酮法、酚试剂法、变色酸法的吸光度随时间变化曲线

Fig. 4 Relationship between absorbance and time by acetylacetone, MBTH and chromotropic acid method

图4显示, 乙酰丙酮法和变色酸法在显色 15 min~2 h, 吸光度值稳定, 随后吸光度有小幅降低。因此, 实际测定时, 应尽可能在显色后 15 min~

2 h 内完成测定。

酚试剂法在显色 15 min 至 1 h, 吸光度较为平稳, 之后吸光度值逐渐升高。因此, 应使待测溶液的显色时间与绘制标准曲线的溶液显色时间保持一致, 在溶液显色后 15 min~1 h 内完成测定。

2.4 验证试验

在同一时间段内, 在同一气候箱中, 对同一胶合板达到甲醛释放稳定后的气体进行采集, 使用 3 种方法分别对其进行定量分析, 测试结果: 乙酰丙酮法 0.06 ppm、酚试剂法 0.09 ppm、变色酸法 0.10 ppm。

结果表明: 酚试剂法和变色酸法的检测结果较准确, 且基本一致, 而乙酰丙酮法的检测结果偏低。主要是由于乙酰丙酮法用 20 mL 水作为吸收液, 吸收效率较低, 且在甲醛低质量浓度的情况下, 采用 5 cm 比色皿显色的标准曲线线性不甚理想。

3 结论

1) 三种方法均可作为人造板产品甲醛释放量的定量检测方法, 其中乙酰丙酮法线性范围最宽, 应用范围最广, 适合中、高质量浓度甲醛吸收液的测定; 酚试剂法在低质量浓度区间 ($<1 \text{ mg/L}$) 具有良好的线性关系; 变色酸法则适合于中、低质量浓度 ($<5 \text{ mg/L}$) 吸收液的测定。

2) 乙酰丙酮法准确度高, 显色稳定性强, 但检出限值较高; 酚试剂法的检出限值最低; 变色酸法介于二者之间。采用气候箱法测定时, 在甲醛吸收液质量浓度较低时, 变色酸法和酚试剂法的检测结果具有很好的—致性。

3) 今后将从三种分光光度法的显色反应机理、抗干扰能力, 以及样品采集方法等方面进行深入研究, 使三种方法在实际应用中, 可充分发挥各自的—优势。

参考文献:

- [1] 安从俊, 丁哨兵, 杨波, 等. 室内空气环境中微(痕)量甲醛的主要分析方法[J]. 武汉大学学报: 理学版, 2001, 47(4): 433-437.
- [2] 赵晶, 范必威. 分光光度法测定甲醛[J]. 广东微量元素科学, 2006, 13(2): 17-22.
- [3] 张淑霞, 王晓文, 高亚辉, 等. 甲醛检测方法研究进展[J]. 农业机械, 2011(26): 141-145.
- [4] 王明清, 黄杰, 张建珍, 等. 公共场所空气中三种甲醛监测方法的对比研究[J]. 宁夏医学杂志, 1994, 16(1): 30-32.

(责任编辑 张一萍、姜征)