

标准研究

紫外分光光度法测定 酚醛树脂中游离苯酚含量

李敏, 赵威威, 甘雪菲, 张宏伟

(国家木制家具及人造板质量监督检验中心, 江苏邳州 221300)

摘要: 采用紫外分光光度法测定酚醛(PF)树脂中游离苯酚含量,结果表明,在波长 287 nm 处,苯酚质量浓度在 0~80 $\mu\text{g/mL}$ 范围内,吸光度与苯酚质量浓度呈良好线性关系;与标准 GB/T 14074-2006《木材胶黏剂及其树脂检验方法》中规定的溴量法相比,该检测方法更快捷、检测结果更准确。

关键词: 紫外分光光度法; 酚醛树脂; 游离苯酚含量

中图分类号: TQ323.1; O657.3; TS67

文献标识码: B

文章编号: 1001-8654(2014)06-0032-03

Determination of Free Phenol Content in Phenol-Formaldehyde Resin by Ultraviolet Spectrophotometry

LI Min, ZHAO Wei-wei, GAN Xue-fei, ZHANG Hong-wei

(China Wooden Furniture and Plywood Quality Supervision & Inspection Center,

Pizhou 221300, Jiangsu, China)

酚醛(PF)树脂具有优异的耐水耐热性和化学稳定性,且不受菌虫侵蚀等特点,在木材胶黏剂领域一直占据重要地位,且市场发展空间很大^[1]。然而,PF树脂在使用过程中释放的游离苯酚对人体健康存在危害。GB/T 14074-2006《木材胶黏剂及其树脂检验方法》规定了,采用溴量法测定 PF 树脂中的游离苯酚,然而该方法操作较繁琐。分光光度法是测定苯酚的常用方法之一,简便易行,尤其在测定废水中苯酚方面的应用研究较多^[2-4]。有研究者利用 270 nm 和 292 nm 双波长紫外分光光度法,测定纳米级二氧化钛光催化降解苯酚过程中的苯酚释放量,检出限为 0.10 mg/L^[5]。

综合考虑批量检验的便捷性、检测成本及稳定性等诸多因素,笔者尝试采用紫外分光光度法测定 PF 树脂中游离苯酚含量,目的是探寻一种准确、快捷的

测定方法,亦为相关标准的制修订提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1) 药剂

① 苯酚溶液标准物质,质量浓度 1 000 $\mu\text{g/mL}$,外购;② 苯酚,分析纯,白色结晶,外购;③ NaOH,分析纯,用于配制 NaOH 溶液,作为溶剂,外购。

2) 树脂

① PF 树脂 I,苯酚、甲醛、尿素的质量比为 30 : 46 : 5;② PF 树脂 II,苯酚、甲醛、尿素的质量比为 25 : 46 : 5。③ 无苯酚的脲醛(UF)树脂。3 种树脂样品均为某木业公司提供。

1.2 试验装置

TU-1901 型双光束紫外分光光度计等。

1.3 试验方法

1) 标准苯酚溶液配制

按照 GB/T 601-2002《化学试剂 标准滴定溶液的制备》,配制 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液,取苯酚标

收稿日期: 2013-09-18; 修改日期: 2014-08-14

基金项目: 质检公益性行业科研专项“酚醛胶合板中游离苯酚含量测定方法的研究”(2012104011-8)。

作者简介: 李敏(1985—),男,国家木制家具及人造板质量监督检验中心(徐州)工程师。

准溶液 10 mL,用 NaOH 溶液定容,得到质量浓度为 100 $\mu\text{g/mL}$ 的苯酚溶液。以此类推,分别配制质量浓度为 0、0.5、1.0、2.5、5.0、10.0、15.0、30.0、50.0、80.0 $\mu\text{g/mL}$ 共 10 个苯酚标准溶液样本。

2) PF 树脂的苯酚待测液配制

根据 GB/T 14074-2006,用蒸馏法收集苯酚的蒸馏液。因为常温下苯酚微溶于水,在蒸馏过程中,接收液表层有白色析出物,利用水浴加热可保证苯酚完全溶于水。在蒸馏过程中,应尽量减少接收液与空气接触,以防止苯酚氧化变色而干扰测定结果。

在 40~50 min 内蒸馏完成,加蒸馏水定容至 500 mL。

称取 0.4 g NaOH,使其充分溶于少量水中,再取 50 mL 苯酚蒸馏液加入 NaOH 溶液中,将其移入 100 mL 容量瓶中,加蒸馏水至 100 mL 定容,混合均匀,得到 0.1 mol/L 的苯酚待测液。

两种 PF 树脂分别制备 2 份苯酚待测液。

1.4 检测方法

已知苯酚溶解于 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液中时,在波长(287 $\pm$ 1) nm 处有最大吸光度,采用紫外分光光度法,测定不同质量浓度标准溶液的吸光度,并建立标准曲线,从而计算得出 PF 树脂的游离苯酚含量。同时采用现行标准规定的溴量法测定,与紫外分光光度法检测结果进行对比。

2 结果与分析

2.1 苯酚标准溶液的吸光度

采用紫外分光光度法测量 10 种质量浓度的苯酚标准溶液的吸光度,考察苯酚质量浓度与吸光度的关系,结果见图 1。

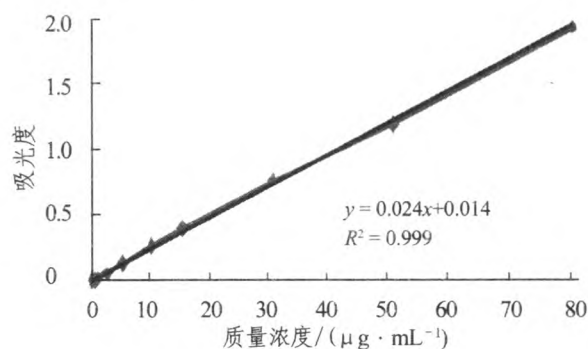


图1 不同质量浓度下的苯酚标准曲线

从图 1 可知,测定系数 $R^2 > 0.99$,因此在 287 nm 波长处,以 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液为溶剂,苯酚质量浓度在 0~80 $\mu\text{g/mL}$ 范围内时,与吸光度具有良好的线性关系。得到的标准曲线可用于测量苯酚待测液中的苯酚含量。

2.2 苯酚含量、稳定性和回收率

2.2.1 游离苯酚含量

采用紫外分光光度法,检测并计算得出 PF 树脂中游离苯酚的含量,列于表 1。

表1 紫外分光光度法测定 PF 树脂中的游离苯酚含量

树脂类别	树脂质量/g	吸光度	质量浓度/ ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	苯酚含量/g	百分比/%
PF-I a	3.9171	1.3590	55.9420	0.05594	1.428
PF-I b	4.0102	1.3570	55.8590	0.05586	1.393
PF-II a	4.1124	0.4710	19.0030	0.01900	0.462
PF-II b	4.0987	0.4700	18.9620	0.01896	0.463

注:a、b 分别表示 PF 树脂的 2 个平行样。

从表 1 可知,PF-I 的游离苯酚含量高于 PF-II,PF-I 平行样之间的苯酚含量相对平均偏差极低(0.0716%),PF-II 的平行样之间,苯酚含量相对平均偏差为 0.1080%,说明采用紫外分光光度法测定 PF 树脂中的游离苯酚含量准确可靠。

2.2.2 稳定性

将 PF-I a 的待测液分别放置了 0、2、4、6、12、24 h,再测定其在 287 nm 波长处的吸光度,对应为 1.358、1.356、1.356、1.359、1.356、1.357,吸光度相对标准偏差仅为 0.0932%,表明 24 h 内待测液的吸光度基本不变,检测结果的稳定性高。

2.2.3 回收率

取 6 份苯酚,各加入 4.0 g UF 树脂,混合均匀,蒸馏后采用紫外分光光度法测量其中的苯酚含量,结果列于表 2。

表2 试样的苯酚回收率

编号	苯酚加入量/g	苯酚检出量/g	回收率/%
1	0.4016	0.4007	99.7759
2	0.4114	0.4044	98.2985
3	0.4059	0.4062	100.0739
4	0.3989	0.3963	99.3482
5	0.4215	0.4211	99.9051
6	0.4101	0.4052	98.8052

表 2 显示,6 组试样的苯酚回收率均超过 98%,说明紫外分光光度法测定结果准确可靠,可用于测定

PF 树脂中的游离苯酚含量。

2.3 与溴量法对比

采用溴量法检测 PF 树脂(质量同表 1)中的游离苯酚含量,并与紫外分光光度法进行对比,结果如表 3 所示。

表 3 光度法与溴量法检测 PF 树脂中苯酚含量百分比

PF 树脂 类别	含量百分比/%	
	溴量法	光度法
PF-I a	1.391	1.428
PF-I b	1.387	1.393
PF-II a	0.168	0.462
PF-II b	0.152	0.463

由表 3 可见,对于 PF-I 树脂,光度法的检测值略高于溴量法;而对于苯酚含量较低的 PF-II 树脂,光度法检测结果明显高于溴量法,可能是两种方法的检出限不同所致,原因有待进一步研究证实。

光度法与溴量法各有优缺点。溴量法需要标定规定浓度的标准溶液,操作繁琐;处理中还需加入强酸,存在一定危险性;定量滴定时对操作人员的技能要求较高,同时存在主观误差;测量耗时较长,不宜用于批量检测。但是该方法所用的分析仪器价格较低,检测成本较低。紫外分光光度法采用精密分析仪器,误差小、方法科学,试样处理后可批量测量,时间短,较适宜实验室统一推行,但分析仪器

价格较高。

3 结论

1) 本试验中,以 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液为溶剂,苯酚质量浓度在 0~80 $\mu\text{g/mL}$ 范围内时,与吸光度有良好的线性关系。因此,紫外分光光度法可用于测量 PF 树脂中的游离苯酚含量,结果准确,操作简单可行。

2) 紫外分光光度法与传统的溴量法相比,所用试剂少,速度快,稳定性好,易于操作,建议将其纳入 PF 树脂的测定方法标准中。

参考文献:

- [1] 薛斌,张兴林.酚醛树脂的现代应用及发展趋势[J].热固性树脂,2007(4): 47-50.
- [2] 陈燕清,倪水年,王小波.多元校正一紫外吸收光度法同时测定苯酚、苯胺、对苯二酚[J].南昌航空大学学报(自然科学版),2008(1): 59-62.
- [3] 李会平,王立新.紫外差示分光光度法同时测定含苯系物废水中苯胺和苯酚[J].分析试验室,2010(12): 90-93.
- [4] 白家磊,魏子章,王莹,等.水中苯胺、苯酚快速分离及分光光度法测定[J].中国公共卫生,2011(2): 133-134.
- [5] 徐高扬,宋洪昌,贾海红,等.光催化降解过程中苯酚的分光光度法测定[J].分析试验室,2005(11): 49-52.

(责任编辑 张一萍)

(上接第 31 页)

- [17] 刘君良,江泽慧,许忠允,等.人工林软质木材表面密实化新技术[J].木材工业,2002,16(1):202-228.
- [18] 刘君良,李坚,刘一星,等.高温水蒸气处理固定大青杨木材横纹压缩变形的研究[J].林业科学,2003,39(1): 126-131.
- [19] 蔡家斌.高温热处理对杨木压缩板物理力学性能的影响[J].林业科技开发,2009,23(3): 104-107.
- [20] 方桂珍,刘一星,崔永志,等.低分子量 MF 树脂固定杨木压缩木回弹技术的初步研究[J].木材工业,1996,10(40): 18-21.
- [21] 刘君良,李坚,刘一星. PF 预聚物处理固定木材压缩变形的机理[J].东北林业大学学报,2002,28(4):16-20.
- [22] 刘君良,江泽慧,孙家杰.酚醛树脂处理杨树木材物理力学性能测试[J].林业科学,2002,38(4):176-180.
- [23] 刘君良,刘一星,罗志刚.杨木、柳杉表面压密材的研究[J].吉林林学院学报,1998,14(3): 125-128.
- [24] 雷亚芳,李增超,邱增处,等.色木径向、弦向、非标准向压缩木的干缩性[J].西北林学院学报,2000,15(1): 46-48.
- [25] 雷亚芳,吕晓峰,田兆坤,等.色木径向、弦向、非标准向压缩木的

主要力学性能[J].西北林学院学报,2000,15(2): 29-32.

- [26] 雷亚芳,赵荣军,杨创创.色木径向、弦向、非标准向压缩木的吸水性[J].西北林学院学报,2000,15(3): 51-55.
- [27] 刘一星,刘君良,李坚,等.水蒸气处理法制作压缩整形木的研究(I):构造变化和尺寸稳定性[J].东北林业大学学报,2000,28(4): 9-12.
- [28] 林铭,谢拥群,杨庆贤,等.水温对杉木压缩木吸水厚度膨胀率的影响[J].福建林学院学报,2004,24(2): 172-174.
- [29] 陈瑞英.杉木间伐材压缩密化与回复变形的研究[J].福建林学院学报,2005,25(4): 294-298.
- [30] 陈太安.后期热处理对压缩木尺寸稳定性的影响[J].西南林业大学学报,2011,31(4): 77-79.
- [31] 王洁瑛,赵广杰.木材变形的产生、回复及其永久固定[J].北京林业大学学报,1999,21(3):71-77.
- [32] 井上雅文.压缩木研究现状与今后展望[J].人造板通讯,2002(9):3-6.

(责任编辑 向琴、孟凡丹)