

新旧版 GB/T 17657 干燥器法检测人造板 甲醛释放量的对比

白佳威¹, 蒋国瑜², 李巍¹, 陈旭辉¹

(1. 北京建筑材料科学研究总院有限公司; 北京建筑材料检验研究院有限公司, 北京 100041;

2. 中国恩菲工程技术有限公司, 北京 100038)

摘要:为促进新版 GB/T 17657-2013《人造板及饰面人造板理化性能试验方法》的实施,对比了新、旧版标准中甲醛释放量检测干燥器法的差异,并分别用于细木工板、胶合板和成品木门木板的甲醛释放量检测。结果表明:新版标准的检测方法更系统、全面,对试件数量、平衡处理、空白试验、甲醛吸收液的储存条件及显色反应条件等均有了明确要求,且标线的甲醛浓度范围更小,检测精度更高,易于实现标准化。

关键词: 甲醛释放量; 标准; 干燥器法; 质检

中图分类号: TS653; TS67 文献标识码: B 文章编号: 1001-8654 (2016) 05-0020-04

Comparison of Desiccator Methods between New and Old Version of GB/T 17657 for Testing Formaldehyde Emissions from Wood-based Panel Products

BAI Jia-wei¹, JIANG Guo-yu², LI Wei¹, CHEN Xu-hui¹

(1. Beijing Building Materials Academy of Sciences Research Co., Ltd; Beijing Building Materials Testing Academy Co., Ltd,

Beijing 100041, China; 2. China ENFI Engineering Corporation, Beijing 100038, China)

Abstract: To promote implementation of the National Standard GB/T 17657-2013, the 2013 version and 1999 version of GB/T 17657 were compared. Formaldehyde emissions from blockboard, plywood and wooden door sheets were tested by desiccator methods according to the new and old version of the standard. The results indicated that the new version of the standard was more systematical and comprehensive by clarifying requirements of sample numbers, conditioning, blank test, formaldehyde solution storage conditions and chromogenic reaction. They concluded that the new version had higher testing accuracy and was easy to be standardized.

Key words: formaldehyde emission; standard; desiccator method; quality testing

随着人们环保观念的日益增强,室内装修所带来的环境污染引起了人们的广泛关注。甲醛是室内

污染物之一,主要来源于室内装修和家具制造所用各种人造板材及油漆、涂料等^[1]。其中人造板的甲醛释放量是质检机构重点关注的指标之一。

目前,板材甲醛释放量的检测方法主要有4种:

1) 穿孔萃取法,需大量的甲苯做萃取剂,操作不当易导致环境污染和检测人员中毒;

收稿日期: 2015-12-14; 修改日期: 2016-08-02

作者简介: 白佳威(1987—),女,北京建筑材料检验研究院有限公司工程师。

2) 气候箱法, 虽为我国板材甲醛释放量检测的仲裁方法, 但检测周期较长;

3) 气体分析法, 依靠甲醛气体分析仪进行检测, 但目前国家强制性标准 GB 18580-2001《室内装饰装修材料人造板及其制品中甲醛释放量》中, 并没有明确指定使用该方法;

4) 干燥器法, 对检测设备要求低、操作简便, 被国内检测机构及板材生产企业广泛采用。

鉴于新版 GB/T 17657 标准中, 甲醛释放量检测干燥器法, 在试件数量、检测步骤等方面有所变化。笔者对比分析了两版标准的差异, 以及标准规定对检测结果的影响, 以期检测机构及板材生产企业提供参考。

1 材料和方法

1.1 试验材料

1) 随机抽取不同厂家生产的细木工板、胶合板和成品木门木板各1块, 厚分别为 17 mm、9 mm、33 mm; 幅面均为2 000 mm×1 000 mm。三种板材的含水率均在6.3%~6.5%之间。

在板材中间部位, 分别裁取150 mm×50 mm的试件40块。

按新标准要求, 试件总面积应接近1 800 cm²。据此推算出试验中细木工板、胶合板和成品木门木板的试件数分别为9、10、7块; 而采用旧版标准试验时, 是依据经验, 确定细木工板和胶合板试件数均为10块, 成品木门木板较厚, 干燥器的容量有限, 试件数为7块。

2) 试剂 乙酰丙酮(CH₃COCH₂COCH₃)、乙酸铵(CH₃COONH₄)、冰乙酸(CH₃COOH), 均为分析纯; 甲醛标准溶液(100 mg/L, 2 mL)。均外购。

将甲醛标准溶液稀释为 30 mg/L 的校订溶液 500 mL 待用。

1.2 试验仪器

紫外-可见分光光度计, 9 L干燥器, 光程为50 mm的石英比色皿, 恒温水槽等。

1.3 试验方法

分别依据1999年版和2013年版的GB/T 17657《人造板及饰面人造板理化性能试验方法》中甲醛释放量检测干燥器法, 检测待测试件的甲醛释放量,

平行测试3次。

具体操作步骤: 以蒸馏水作为吸收液, 取300 ml 倒入干燥器底部的结晶皿中, 把固定有待测试件的金属支架放置其上, 样品24 h释放出的甲醛被吸收液吸收, 作为待测溶液。

将待测溶液与显色剂混合、摇匀, 待显色反应充分完成后, 用分光光度计测定待测溶液的吸光度, 由预先绘制的标准曲线, 计算被测样品的甲醛浓度。进行2组平行试验。

1.4 标准曲线

按照新、旧版GB/T 17657的要求, 分别绘制了标准曲线, 通过单点校正, 验证标线的有效性, 允许相对误差在±5%以内, 结果列于表1。

表 1 甲醛标准曲线配制
Tab.1 Preparation of formaldehyde standard curve

项目	标准 版本	取样编号					
		1	2	3	4	5	6
甲醛校定 溶液取样 量/mL	旧	0.00	5.00	10.00	20.00	50.00	100.00
	新	0.00	1.00	2.00	4.00	10.00	20.00
甲醛浓度 y/(mg/L)	旧	0.00	0.75	1.5	3.0	7.5	15.0
	新	0.00	0.15	0.30	0.60	1.50	3.00
吸光度x/A	旧	0.007	0.034	0.062	0.121	0.293	0.577
	新	0.004	0.014	0.020	0.042	0.100	0.195
甲醛标准 曲线	旧	$y=26.2526x-0.1617, R^2=1.0000$					
	新	$y=15.6295x-0.0580, R^2=0.9997$					

2 新、旧版标准中干燥器法相关条件的差异

新、旧版标准中甲醛释放量检测干燥器法相比, 主要差异有9项:

1) 试件数量

旧版标准并未规定试件的数量; 而新版标准规定, 试件总面积应接近1 800 cm², 包括了试件的侧面、端面 and 表面, 据此确定试件数量。

新版标准规定的取样数量, 不同的板材厚度取样量不同, 有助于提高检测精度和评判的公正性。

2) 平衡处理

已有研究表明, 试件含水率对甲醛释放量有一定影响^[2]。旧版标准中没有对待测试件的含水率做相关规定; 新标准则规定, 检测前, 需对样品进行平衡处理, 即在相对湿度(65±5)%、温度(20±2)℃条件下放置7 d, 或平衡至质量恒定。

3) 检测条件

新版标准要求,干燥器容积为 (11 ± 2) L,检测时,将其置于 (20 ± 0.5) °C温度下 $24\text{ h}\pm 10\text{ min}$;而旧版标准要求,干燥器容积为9~11 L,检测时将其置于 (20 ± 2) °C温度下24 h。

可见,新版标准对检测环境的温度和检测时间要求更为严格,即使在配备恒温恒湿机的实验室内,也很难控制温度波动在 ± 0.5 °C内。实验室需配备高精度的控制设备,如整个试验在环境试验舱或恒温恒湿箱中进行。

4) 空白试验

新版标准增加了空白试验,即在干燥器内不放置试件,按照与样品测试完全相同的条件进行,空白值应 $\leq 0.05\text{ mg/L}$ 。

空白试验可监控实验环境中的甲醛背景浓度,解决因背景浓度偏高而影响试验结果准确度的问题。

5) 温度监控

新版标准规定,应在空干燥器中放置温度控制装置,并与置有试件的干燥器相邻摆放,连续监测干燥器内部温度,或每不超过15 min间隔测定一次,记录试验期间的平均温度;旧版标准并未规定试验温度的监控方法。

新版标准明确试验温度的监控方法,有利于精准的控制试验条件,使整个试验过程在持续稳定的环境中进行。

6) 甲醛吸收液的保存

甲醛水溶液在常温下密闭容器中,会发生聚合反应,而在0~5 °C的低温下,可减缓聚合反应的发生,但储存时间不宜过久。

新版标准规定,如甲醛吸收液不能立即检测,应密封贮存在容量瓶中,保存在0~5 °C下,时间 $\leq 30\text{ h}$;而旧版标准并未针对此情况作出规定。

新版标准明确了甲醛吸收液的保存条件,更有助于提高检测精度。

7) 显色反应

① 显色剂

新版标准中为乙酰丙酮-乙酸铵溶液(乙酰丙酮体积分数为0.2%),配制方法:称取150 g乙酸铵于800 mL蒸馏水或去离子水中,再加入3 mL冰乙酸和2 mL乙酸丙酮,并充分搅拌,定容至1 L,避光保存。

旧标准中,显色剂为体积分数0.4%的乙酰丙酮溶液和质量分数为20%的乙酸铵溶液,配制方法分别为:

用移液管吸取4 mL乙酰丙酮于1 L棕色容量瓶中,并加水稀释至刻度,摇匀,储存于暗处;称取200 g乙酸铵于500 mL烧杯中,加蒸馏水完全溶解后转至1 L棕色容量瓶中,稀释至刻度,摇匀,储存于暗处。

② 储存时间

新版标准明确规定了显色剂的储存时间为3 d;旧版标准并未明确显色剂的储存时间。

③ 显色条件

新版标准规定,25 mL甲醛溶液和25 mL乙酰丙酮-乙酸铵溶液混合均匀后,置于 (65 ± 2) °C的水槽中加热10 min,再放在避光处20 °C下存放 (60 ± 5) min;

而旧版标准是:10 mL乙酰丙酮、10 mL乙酸铵溶液和10 mL甲醛溶液混合均匀后,置于 (40 ± 2) °C的水槽中加热15 min,再置于暗处,冷却至室温 $(18\sim 28)$ °C,约1 h。

新版标准使用乙酰丙酮-乙酸铵缓冲溶液作为显色剂,明确了显色剂的储存时间,提高了显色温度,有助于提高检测效率和精度,降低检出限。

8) 标准曲线的浓度范围

新版标准中,标准曲线的浓度范围为0~3 mg/L;旧版标准的浓度范围为0~15 mg/L;新版标准更适用于中低质量浓度甲醛的测定。

GB 18580-2001规定,干燥器法E₁级和E₂级板材甲醛释放量的限值,分别为1.5 mg/L和5.0 mg/L,目前绝大部分板材的甲醛释放量 $\leq 3\text{ mg/L}$,所以新版标准更适用。

9) 计算公式

旧版标准中,甲醛浓度的计算公式为:

$$c=f\times(A_s-A_b);$$

而在新版标准中,计算公式引入了试件的表面积,计算精度更高。

$$c=f\times(A_s-A_b)\times 1800/A。$$

式中:c—甲醛质量浓度,mg/L;f—标准曲线的斜率,mg/mL;A_s—待测溶液吸光度;A_b—蒸馏水的吸光度;A—试件表面积,cm²。

3 新、旧版标准中干燥器法检测结果的差异

鉴于试件含水率对其甲醛释放量的影响显著，因此，测试前，按新版标准规定，对所有试件均进行了平衡处理，再按新、旧版标准中的干燥器法，分别测试了3类人造板试件的甲醛释放量，结果列于表2。

表 2 甲醛释放量检测结果对比

Tab.2 Comparison of determination of formaldehyde emissions

样品 类型	编号	试件表面积/cm ²		样品吸光度/A _s		甲醛释放量/(mg/L)	
		旧	新	旧	新	旧	新
细 木 工 板	1	2 180	1 962	0.025	0.038	0.5	0.49
				0.025	0.038		
	2	2 180	1 962	0.062	0.093	1.4	1.25
				0.059	0.090		
	3	2 180	1 962	0.010	0.010	<0.1	0.09
				0.010	0.010		
胶 合 板	1	1 860	1 860	0.015	0.017	0.2	0.18
				0.013	0.015		
	2	1 860	1 860	0.056	0.084	1.3	1.23
				0.054	0.086		
	3	1 860	1 860	0.036	0.052	0.8	0.73
				0.039	0.053		
成 品 木 门 木 板	1	1 974	1 974	0.028	0.033	0.6	0.42
				0.029	0.034		
	2	1 974	1 974	0.038	0.042	0.8	0.52
				0.038	0.039		
	3	1 974	1 974	0.027	0.029	0.5	0.34
				0.025	0.027		

注：旧标准要求测试结果精确到0.1 mg/L，新版标准测试精度为0.01 mg/L；旧版标准蒸馏水的吸光度A_b为0.007，新版标准A_b为0.004。

由表2可知，采用新版标准测得的三类人造板试件的甲醛释放量，均略低于按旧版标准的检测值。究其原因^[3-4]：

1) 新、旧版标准的试件数量有所不同，且新标准在结果计算时引入了试件总表面积这一因素；

2) 旧版标准试验时，未监控甲醛背景浓度，导致实际甲醛背景浓度>0.05 mg/L，造成检测结果偏高；

3) 两种方法中，标准曲线的甲醛浓度范围不同，本试验所测样品的甲醛释放量均<1.5 mg/L，在此范围内，新版标准方法的检测精度更高。

4 结论

1) 从检测方法来看，新版GB/T 17657更全面、系统，对试件数量、平衡处理、空白试验、甲醛吸收液的储存条件及显色反应条件等均有明确要求，易于实现规范化操作。

2) 试件数量是影响测试结果的主要因素，新版标准明确了试件数量的确定方法，标线的甲醛浓度范围更小，提高了检测精度。

3) GB 18580-2001中，关于甲醛释放量检测方法，现仍是引用GB/T 17657的旧版本，有待修订。

建议检测机构和板材生产厂家在能满足检测条件的情况下，尽量按照新版的GB/T 17657检测。

4) 新版标准对试验温度要求严苛，普通实验室难于实现。建议GB 18580-2001修订时，能够对温控条件进行补充说明，明确温控装置或温控手段。

参考文献：

[1] 司琳琳. 干燥器法检测条件对人造板甲醛释放量检测值的影响[J]. 质量技术监督研究, 2014 (4): 65-67.
[2] 龙玲, 陆熙娴. 人造板含水率对游离甲醛释放量的影响[J]. 北京林业大学学报, 2005, 27 (5): 98-102.
[3] 吴新德, 刘劭刚, 梁逸曾, 等. 乙酰丙酮法测定甲醛反应的产物[J]. 分析化学简报, 2002, 30 (12): 1463-1465.
[4] 江俊俊, 汪模辉, 王静波, 等. 乙酰丙酮分光光度法测定室内空气中甲醛的研究[J]. 广东微量元素科学, 2005, 12 (6): 57-60.

(责任编辑 向 琴、劳万里)

(上接第 19 页)

[7] Yu S, Jeng B. Pultrusion shaping method of fiber-reinforced phenolic resin-producing composite material with high strength, flame resistant, low smoke, low chemical smog, TiWan[P]. 227189-B1, 2005-02-01.
[8] 郑志锋, 张宏健. 粉状酚醛树脂胶黏剂的制备与性能[J]. 林产工业, 2004, 32 (6): 25-26.
[9] 吴羽飞, 徐寿华. 粉状酚醛树脂胶黏剂的研究[J]. 南京林业大学学报, 1997, 21 (3): 71-75.
[10] 卢俊, 袁纳新, 王明峰, 等. 酚醛树脂/废弃中密度纤维板制备复合材料的燃烧特征分析[J]. 木材工业, 2015, 29 (4): 14-17.
[11] Furuno T, Imamura Y, Kajita H. The modification of wood by treatment with low molecular weight phenol-formaldehyde resin: A properties enhancement with neutralized phenolic-resin and resin penetration into wood cell walls[J]. Wood Science and Technology, 2004, 37 (5): 349-361.
[12] 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, 2000, 28 (4): 16-20.
[13] 金婉菊. 木质复合材料与实木的防腐性能对比[J]. 林业科技开发, 2009, 23 (4): 1-5.

(责任编辑 向 琴)