

不同温度条件下浸渍纸层压木质地板的甲醛释放量研究^{*}

李腊梅 谢桂军 李兴伟

(广东省森林培育与保护利用重点实验室 / 广东省林业科学研究院, 广东 广州 510520)

摘要 现今,我国没有专门针对地采暖地板的相关标准。国标 GB 18580—2001 中只对常温条件下 (20 ℃或 23 ℃) 地板的甲醛释放量有明确规定,而对于地采暖条件下 (30~40 ℃) 地板甲醛释放限量值没有可供参考的科学值。又因为甲醛检测方法不同和测试结果的表征方式不同,使得测试结果可比性差。试验采用 3 种测试方法,分别对同种地采暖地板样品进甲醛放量的测试,分析在不同温度条件下甲醛释放量的变化规律,为测试方法的改进和发展提出合理化建议。

关键词 地采暖地板; 甲醛释放量; 气候箱法; 干燥器法

中图分类号 TS67 文献标识码: A 文章编号: 2096-2053 (2017) 06-0015-05

Study on Formaldehyde Emission of Laminate Flooring under Different Temperature Conditions

LI Lamei XIE Guijun LI Xingwei

(Guangdong Provincial Key Laboratory of Silviculture, Protection and Utilization/Guangdong Academy of Forestry, Guangzhou, Guangdong 510520, China)

Abstract Nowadays, there is no specific standard for heating floor in China. In GB 18580-2001, the amount of formaldehyde emission on the floor is clearly defined only at room temperature (20 ℃ or 23 ℃), while the value of formaldehyde released by the heating floor under high temperature (30~40 ℃) is not available for reference. Because of the differences between the various testing methods and different represent ways of test results, leading to poor test results comparable. In this experiment, three kinds of test methods were used to test the amount of formaldehyde in the same kind of floor heating under different temperature conditions, and the change of formaldehyde emission was analyzed, give the rationalization suggestion for the improvement and development of test methods.

Key words ground floor heating; formaldehyde emission; chamber method; desiccator method

随着社会的发展和公众环保意识的增强,人们对居室环境中装修材料的质量有了越来越全面的认识,甲醛的危害尤其受到关注,而室内装修过程中使用的人造板、地板、壁纸等就是室内甲醛的主要来源。由于地采暖方式具有舒适、安全、节能等优点,地暖应用越来越广泛,是现今非常

流行的自采暖方式之一,地采暖地板产业也因此迅猛发展,目前有众多地板标称地热采暖地板或能够在地暖环境下使用^[1-3]。

地采暖地板是指铺设在地面供暖系统上的木质地板,又称地热地板。现今市场上常用的地采暖地板主要有实木复合地板、浸渍纸层压木质地

^{*} 基金项目: 广东省科技计划项目“珍贵树种培育创新团队建设”(2016B070701008)。

第一作者: 李腊梅 (1990—), 女, 助理工程师, 主要从事木质林产品检测研究, E-mail: lilamei_1204@163.com。

通信作者: 谢桂军 (1980—), 男, 高级工程师, 主要从事木材保护药剂开发和木质林产品检测研究, E-mail: 24253924@qq.com。

板、实木地板。但实木地板因为形变较大,目前只有部分材质比较稳定的木材种类用作地采暖地板;而浸渍纸层压木质地板(也称强化地板)、实木复合地板这两种复合地板由于变形量小、热传导性能好,被广泛应用于地采暖地板^[1,4]。有研究表明,室内地板的甲醛释放量受温度、湿度、装载率和换气率等环境因素的影响,其中温度对甲醛释放量的影响最大^[5-7]。

本文通过研究地采暖用浸渍纸层压木质地板在常温(20℃或23℃)和地采暖(30、35℃)两种温度条件下的甲醛释放量。试验采用3种甲醛测试方法,分别是1 m³气候箱法、40 L干燥器法和9~11 L干燥器法,对比分析在不同温度下甲醛释放量的释放规律,以便更好地使用地采暖用木质地板,同时为地采暖用木质地板的研究和标准制定提供相关数据支持。

1 材料与方法

1.1 主要仪器和设备

恒温恒湿箱:东莞庆声(JQ-225-TE),主要性能参数:0~150℃,20%~98% RH,精度±0.5℃,±2.5% RH;

可见光分光光度计:精科(723C),波长范围200~1 000 nm,精度±2 nm;

水浴锅:天津泰斯特(HHW21.420A II),控温范围(RT+5~100)℃;

1 m³气候箱:北京伟奥仕(VEROUS-E+),控温范围20~40℃,控湿范围40%~70% RH,空气流速0.1~1.5 m/s;

甲醛释放量检测用小型恒温箱:北京伟奥仕(VEROUS-A320L),控温范围10~40℃;

玻璃干燥器:直径240 mm,容积9~11 L玻璃干燥器及配套金属试件架和直径40 mm,容积40 L玻璃干燥器及配套金属试件架。

1.2 试验样品

样品由广东省肇庆市现代筑美家居有限公司提供,为同一批次生产的浅橡木浸渍纸层压木质地板,基材为中密度纤维板,规格为806 mm×128 mm×12 mm(长×宽×厚),优等品,执行标准为GB/T 18102—2007^[8]。

试验试剂均按标准要求在市面购买。

1.3 试验方法

1.3.1 试验条件 采用上述试验样品,采用3种

不同的方法,对比测试不同温度条件下甲醛释放量的差异,具体试验条件见表1。

表1 甲醛测试方法及试验条件

Table 1 Formaldehyde test method and experimental conditions

方法 Method	条件1 Condition 1	条件2 Condition 2	条件3 Condition 3
1 m ³ 气候箱法	23℃, 50%	25℃, 50%	30℃, 50%
40 L干燥器法	20℃	30℃	35℃
9~11 L干燥器法	20℃	30℃	35℃

1.3.2 甲醛的采集与测定 其中1 m³气候箱法和9~11 L干燥器法根据GB/T 17657—2013^[9]的规定进行测试,40 L干燥器法根据GB/T 18580—2001^[10]的规定进行测试。

(1) 1 m³气候箱法 将按要求封好侧边、暴露表面积为1 m²的样品放入温湿度、空气流速和置换率一定值的气候箱内,甲醛从样品表面释放出来并与气候箱内气体混合。定期抽取箱内混合气体,取样时将空气抽样系统与气候箱的空气出口连接,两个吸收瓶中各加入25 mL的蒸馏水串联在一起,使抽出的混合气体通过吸收瓶,气体中的甲醛全部被蒸馏水吸收,将两个吸收瓶的溶液充分混合,测定吸收液中的甲醛含量,就可计算出每立方米空气中的甲醛含量,从而表征样品的甲醛释放量。

试件放入气候箱内后,从运行的第2天开始取样,从第2天到第5天每天取样2次,每天取样间隔在3 h以上,如果前5天没有达到稳定状态,取样次数降低至每天1次,直至稳定状态。

气候箱法甲醛释放量按式(1)进行计算,精确至0.1 mg/L。

$$c = [f \times (A_s - A_b) \times V_{\text{sol}}] / V_{\text{air}} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中: c 为甲醛浓度,mg/m³; f 为标准曲线斜率,mg/mL; A_s 为待测液的吸光度; A_b 为蒸馏水的吸光度; V_{sol} 为吸收液体积,mL; V_{air} 抽取的空气体积(需校准到标准温度23℃时的体积),mL。

(2) 40 L干燥器法 在直径为400 mm(容积40 L)的干燥器底部放置直径57 mm的结晶皿,并装入20 mL蒸馏水,在其上方放置试件,整个测试装置在温度为(20±1)℃的小型恒温箱中放

置 24 h, 得到待测液。在这个过程中, 试样以一定速率释放甲醛, 试样表面也以一定速率吸收甲醛, 结晶皿中的蒸馏水也不断吸收空气中的甲醛。经过一定时间, 干燥器中空气的甲醛浓度达到一种动态平衡。

40 L 干燥器法甲醛释放量按式 (2) 进行计算, 精确至 0.1 mg/L。

$$c = f \times (A_s - A_b) \quad (2)$$

式中: c 为甲醛浓度, mg/L; f 为标准曲线斜率, mg/L; A_s 为待测液的吸光度; A_b 为蒸馏水的吸光度。

(3) 9~11 L 干燥器法 在直径为 240 mm (容积 9~11 L) 的干燥器底部放置直径 125 mm 的结晶皿, 装入 300 mL 蒸馏水, 在其上方固定的金属支架上放置试件, 测试装置在温度为 $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ 的小型恒温箱中放置 24 h, 释放出的甲醛被蒸馏水吸收, 得到待测液。

9~11 L 干燥器法甲醛释放量按式 (3) 进行计算, 精确至 0.1 mg/L。

$$c = f \times (A_s - A_b) \times 1800/A \quad (3)$$

式中: c 为甲醛浓度, mg/L; f 为标准曲线斜率, mg/L; A_s 为待测液的吸光度; A_b 为蒸馏水的吸光度, A 为试件表面积, cm^2 。

(4) 待测液甲醛测定 取 10 mL 吸收液放入 50 mL 容量瓶中, 加入 10 mL 乙酰丙酮溶液和 10 mL 乙酸铵, 塞上瓶塞摇匀, 再放到 $(60 \pm 1)^\circ\text{C}$ (气候箱法为 65°C) 的水槽中加热 10 min, 然后把这种黄绿色的溶液在室温下的避光处存放 1 h, 用分光光度计在 412 nm 波长处, 以蒸馏水作为参比溶液, 用 10 mm (气候箱法 50 mm) 的比色皿测定吸收液的吸光度。

1.4 标准曲线的绘制

制备 15 mg/L 甲醛标准溶液, 用刻度吸管分别吸取 0, 5, 10, 20, 50, 100 mL 甲醛标准溶液到 100 mL 容量瓶中, 并用蒸馏水定容至刻度, 在分光光度计上 412 nm 处测定吸光度, 得到 0~15 mg/L 甲醛溶液的吸光情况, 并绘制标准曲线 1, 斜率由标准曲线计算确定。

制备 3 mg/L 甲醛标准溶液, 并用同样方法得到 0~3 mg/L 甲醛溶液的吸光度值, 并绘制标准曲线 2。

2 结果与分析

2.1 标准曲线

2.1.1 标准曲线 1 40 L 干燥器法和 9~11 L 干燥器法的甲醛释放量计算公式中标准曲线斜率采用标准曲线的斜率 f_1 , 见图 1 计算结果。

标准曲线为 $c = 12.744A - 0.0648$, $R^2 = 1.0000$, 斜率 $f = 12.744 \text{ mg/L} \approx 12.74 \text{ mg/L}$

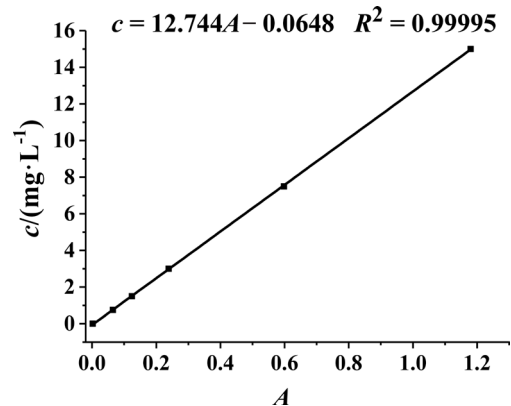


图 1 40 L 干燥器法和 9~11 L 干燥器法甲醛释放量标准曲线

Fig.1 Standard curve for formaldehyde emission from the 40 L dryer method and the 9-11 L dryer method

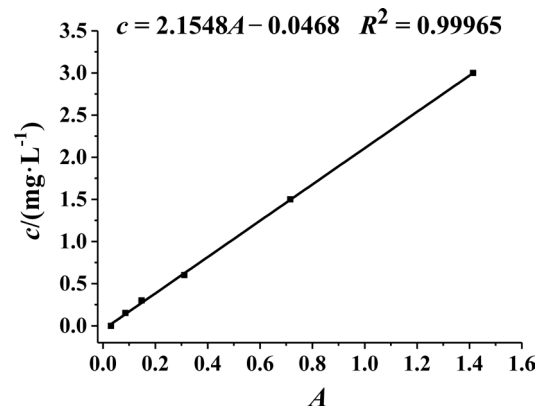


图 2 1 m^3 气候箱法的甲醛释放量标准曲线

Fig.2 Standard curve for formaldehyde emission from 1 m^3 climate box method

2.1.2 标准曲线 2 1 m^3 气候箱法的甲醛释放量计算公式中标准曲线斜率采用标准曲线的斜率 f_2 , 见图 2 计算结果。

标准曲线为 $c = 2.1548A - 0.0468$, $R^2 = 0.9997$, 斜率 $f = 2.1548 \text{ mg/L} \approx 2.155 \text{ mg/L} = 0.002155 \text{ mg/mL}$

2.2 气候箱法

1 m^3 气候箱法在 23、30、35 $^\circ\text{C}$ 条件下 3 组地板试样的甲醛释放量测试结果见表 2。

从表 2 的数据可以看出, 在 23、30 $^\circ\text{C}$ 条件下, 地板样品甲醛释放较平稳, 在运行前 5 天已

表 2 1 m³ 气候箱法 23、30、35℃条件下试样的甲醛释放量值
Table 2 Formaldehyde release value of sample under 23,30and 35℃ of 1m³ climate box

序号 Ordinal number	A_b	A_s	$c/(\text{mg} \cdot \text{m}^{-3})$	序号 Ordinal number	A_b	A_s	$c/(\text{mg} \cdot \text{m}^{-3})$	序号 Ordinal number	A_b	A_s	$c/(\text{mg} \cdot \text{m}^{-3})$
23-1	0.033	0	0.01	35-1	0.035	0.1	0.09	35-16	0.024	0.121	0.13
23-2	0.033	0.1	0.02	35-2	0.035	0.098	0.09	35-17	0.024	0.129	0.14
23-3	0.033	0.1	0.02	35-3	0.035	0.106	0.1	35-18	0.024	0.165	0.19
23-4	0.033	0.1	0.02	35-4	0.035	0.105	0.1	35-19	0.023	0.204	0.25
23-5	0.033	0.1	0.02	35-5	0.035	0.112	0.11	35-20	0.021	0.217	0.27
23-6	0.033	0.1	0.02	35-6	0.035	0.099	0.09	35-21	0.021	0.213	0.26
23-7	0.036	0.1	0.02	35-7	0.035	0.101	0.09	35-22	0.049	0.218	0.23
23-8	0.033	0.1	0.02	35-8	0.035	0.105	0.1	35-23	0.049	0.21	0.22
30-1	0.03	0.1	0.06	35-9	0.035	0.104	0.09	35-24	0.038	0.196	0.22
30-2	0.03	0.1	0.07	35-10	0.035	0.104	0.09	35-25	0.034	0.202	0.23
30-3	0.03	0.1	0.07	35-11	0.035	0.094	0.08	35-26	0.036	0.209	0.24
30-4	0.03	0.1	0.08	35-12	0.035	0.1	0.09	35-27	0.032	0.212	0.25
30-5	0.03	0.1	0.07	35-13	0.023	0.107	0.11	35-28	0.032	0.176	0.2
30-6	0.03	0.1	0.07	35-14	0.023	0.121	0.13	35-29	0.032	0.2	0.23
30-7	0.03	0.1	0.07	35-15	0.021	0.107	0.12	35-30	0.032	0.203	0.23
30-8	0.03	0.1	0.07								

注：23-1~23-8 为 23℃ 条件下的试验结果，30-1~30-8 为 30℃ 条件下的试验结果，35-1~35-30 为 35℃ 条件下的试验结果；其中 $V_{\text{sol}}=50\text{ mL}$ ；每次抽取的气体体积为 120 L，根据 $PV=nRT$ ，体积与温度成正比，则 23、30、35℃ 条件下 V_{air} 结果分别如下 $V_{\text{air}}=120\text{ L}=0.12\text{ m}^3$ ， $V_{\text{air}}=120\text{ L} \times (23/30)=92\text{ L}=0.092\text{ m}^3$ ， $V_{\text{air}}=120\text{ L} \times (23/35)=78.86\text{ L}=0.07886\text{ m}^3$ 。Note: 23-1~23-8 is the test results of 23℃, 30-1~30-8 is the test results of 30℃, and 35-1~35-30 is the test results of 35℃; And $V_{\text{sol}}=50\text{ mL}$; Each extraction of gas volume is 120 L, according to $PV=nRT$, volume is proportional to the temperature, the V_{air} results of 23℃ and 30℃, 35℃ were as follows: $V_{\text{air}}=120\text{ L}=0.12\text{ m}^3$, $V_{\text{air}}=120 \times (23/30)\text{ L}=92\text{ L}=0.092\text{ m}^3$, $V_{\text{air}}=120 \times (23/35)\text{ L}=78.86\text{ L}=0.07886\text{ m}^3$.

达到稳定状态，其甲醛释放量值分别是 0.02、0.07 mg/m³；在 35℃ 条件下，地板样品甲醛释放量在第 17 天达到峰值，之后稍有降低并趋于平缓，测试 28 天结束后未达到标准规定的稳定状态，临时甲醛释放量值为 0.22 mg/m³；在 23、30℃ 条件下地板样品的甲醛释放量值符合 GB/T 18580—2001 中对甲醛释放量 $E_1 \leq 0.12\text{ mg/m}^3$ 的要求，但当温度升高到 35℃ 时，甲醛释放量值已远远超过 E_1 级限量值要求。

根据 3 组试验的结果可以初步断定，温度在 23~35℃ 范围内，地板 c 值随温度升高而成 3 倍增加。因此，对于一些在常温条件下甲醛释放量符合 E_1 级限量值的地板材料，随着使用环境温度升高，将造成室内甲醛含量过量而对人体造成伤害，尤其是部分地采暖温度高于 35℃ 甚至达到 40℃ 以上，即使在常温下甲醛释放量极低的地板也有可能超标。

2.3 干燥器法

40 L 干燥器法在 20、30、35℃ 条件下 3 组地板样品的甲醛释放量测试结果见表 3。

表 3 40 L 干燥器法不同温度下试样的甲醛释放量值
Table 3 Formaldehyde release value of sample at different temperature of 40 L dryer

温度 Temperature/℃	A_b	A_s	$f/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$c/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
20	0.009	0.108		1.26
30	0.014	0.447	12.744	5.64
35	0.015	0.488		6.03

9~11 L 干燥器法在 20、30、35℃ 条件下 3 组地板样品的甲醛释放量测试结果见表 4。

如表 3 所示，在常温环境下，40 L 干燥器法测试样品的甲醛释放量值为 1.26 mg/L，低于 GB/T 18580—2001 中对甲醛释放量 $E_1 \leq 1.5\text{ mg/L}$ 的限量要求。但随着温度升高，在地采暖温度条件

表 4 9~11 L 干燥器法不同温度下试样的甲醛释放量值

Table 4 Formaldehyde release value of sample at different temperature of 9~11 L dryer

温度 Temperature/℃	组别 Group	A_b	A_s	A/cm^2	$f/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$c/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	平均值 Mean value/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
20	第 1 组	0.007	0.049	1980	12.744	0.49	0.49
	第 2 组	0.007	0.049			0.49	
30	第 1 组	0.007	0.334			3.79	3.82
	第 2 组	0.007	0.339			3.84	
35	第 1 组	0.008	0.508			5.79	5.61
	第 2 组	0.008	0.476			5.42	

下 (30、35 ℃), 地板的甲醛释放量值远远高于 E_1 的限量要求, 甚至超过了 E_2 级的要求。数据表明, 随着温度的升高, 地板的甲醛释放量急剧增加, 这是因为地板基材所使用的胶黏剂中未完全反应的甲醛以及胶黏剂因高温释放分解甲醛所致。

如表 4 数据所示, 9~11 L 干燥器法测试的样品甲醛释放量得到与 40 L 干燥器法完全一致的结果。对比数据可知, 两种方法中 6 组样品的甲醛释放量均随温度的升高而成倍增加, 但每一个样品由于工艺、材料、施胶均匀度不同而存在差异。

3 结论与建议

从本试验的数据可看出, 在常温条件下, 按国标要求检测合格的地采暖用地板样品甲醛释放量值远低于 E_1 级限量值, 当处于地采暖的高温环境中, 常温下的测试值并不具有代表性。

在 3 种温度条件下, 气候箱法测得的地板甲醛释放量值均低于两种干燥器法的测试结果, 但干燥器法与气候箱法之间表征方式不一样, 且测试结果单位也不一致, 三者之间必须进行相关性分析才具有可比性。但是, 采用气候箱法检测装饰装修材料的甲醛释放量, 其检测结果与室内空气质量标准 GB 50325—2010 的限量可以进行比较, 具有一定可比性, 同时气候箱法可以更好地表征装饰装修材料对室内空气质量的影响^[4]。

综上所述, 温度对地采暖地板的甲醛释放量值有重要影响, 地采暖地板的甲醛释放量随着温度的升高而成倍数关系甚至成指数关系快速增加, 因此要控制好地采暖地板在地暖的高温条件下甲

醛不超标, 可以安全使用, 必须控制好该种地板在常温条件下的甲醛释放量比国标规定的 E_1 级更严格, 并且应进一步完善地采暖地板相关标准。

参考文献

- [1] 霍一夫. 高温时甲醛释放量八成超标[N]. 中国质量报, 2017-2-23(5).
- [2] 张静. 解析气候箱法侧板材中甲醛释放量[J]. 化学计量与分析技术, 2016(8): 80-81.
- [3] 顾浩飞, 刘闽, 章雅玲, 等. 人造板甲醛释放量不同检测方法之间的相关性分析[J]. 木材工业, 2013, 27(2): 33-37.
- [4] 孙路, 唐超君, 葛大中. 不同温湿度条件下家具的甲醛释放量[J]. 标准与检测, 2014, 35(1): 97-100.
- [5] 叶春香, 崔启鹏, 吴玉琪, 等. 地采暖用实木复合地板甲醛释放量变化规律[J]. 林业与环境科学, 2016, 32(2): 31-33.
- [6] 王武康, 陈曦曦, 王国琴, 等. 地暖环境下地板甲醛释放特征研究[J]. 林产工业, 2016, 43(9): 49-51.
- [7] 谢桂军, 刘磊, 廖红霞. 马尾松木材热处理研究[J]. 广东林业科技, 2007, 23(4): 6-10.
- [8] 中国林业科学研究院木材工业研究所. 浸渍纸层压木质地板: GB 18102—2007[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008: 1-14.
- [9] 中国林业科学研究院木材工业研究所. 人造板及饰面人造板理化性能试验方法: GB 17657—2013[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014: 96-104.
- [10] 中国林业科学研究院木材工业研究所. 室内装饰装修材料人造板及其制品中甲醛释放限量: GB 18580—2001[S]. 北京: 中国标准出版社, 2002: 1-4.