



中华人民共和国国家标准

GB/T 33043—2016

人造板甲醛释放量测定大气候箱法

Standard test method for determining formaldehyde concentrations in air and
emission rates from wood products using a large chamber

2016-10-13 发布

2017-05-01 实施



中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会

发布

目 次

前言	Ⅲ
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 原理	1
5 设备及仪器	1
6 试剂及溶液配制	2
7 试件	2
8 试验材料的运输及试件的预处理	3
9 步骤	3
10 计算	4
11 检测报告	4
12 检出下限、干扰因素、重复性和再现性	5
附录 A (规范性附录) 甲醛标准溶液 A 和 B	6
附录 B (规范性附录) 标准曲线	7
附录 C (规范性附录) 甲醛温度校正系数	8
附录 D (规范性附录) 甲醛相对湿度校正系数	9

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由国家林业局提出。

本标准由全国人造板标准化技术委员会(SAC/TC 198)归口。

本标准起草单位：中国林业科学研究院木材工业研究所、国家家具及室内环境质量监督检验中心、东莞标检产品检测有限公司、深圳市建筑科学研究院股份有限公司、福建省木雕古典家具产品质量监督检验中心、德清县云峰中环佳科技有限公司、浙江升华云峰新材股份有限公司、广东耀东华家具板材有限公司、浙江良友木业有限公司、巴洛克木业(中山)有限公司。

本标准主要起草人：杨帆、贾东宇、孙丽华、樊如梅、陈凤娜、杨晓君、李伯涛、赵永轩、顾水祥、曾敏华、葛晓海、刘硕真。

人造板甲醛释放量测定大气候箱法

1 范围

本标准规定了人造板甲醛释放量大气候箱法的测定方法。

本标准适用于人造板甲醛释放量的测定。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

LY/T 1982 人造板及其制品甲醛释放量检测用大气候室

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

空气置换率 air change rate

单位时间通过气候箱的空气体积与气候箱容积之比,通常用每小时交换的空气次数表示(h^{-1})。

3.2

释放速率 emission rate

试件在单位时间内,单位面积上甲醛的释放量,用 $mg/(m^2 \cdot h)$ 表示。

3.3

承载率 loading ratio

试件表面暴露总面积与气候箱容积之比,用 m^2/m^3 表示。

4 原理

在温度、相对湿度、空气流速和空气置换率控制在一定值的气候箱(容积最小为 $22 m^3$)内,放置已知表面积样品,定期抽取箱内甲醛和空气混合气体。抽取的气体通过盛有吸收液的吸收瓶。采用变色酸法或其他等同方法测定吸收液中的甲醛含量。

5 设备及仪器

5.1 试验箱技术参数要求应满足 LY/T 1982 的规定。试验箱运转时,箱内甲醛浓度应均匀。在距箱体底板及顶板 $0.3 m$ 处和 $1.3 m \sim 1.5 m$ 之间,箱体长度方向距两端各 $1/3$,宽度方向中点处,取至少六个点检测,甲醛浓度差不超过 $0.04 mg/m^3$ 。至少设置两个气体取样口,等距设置在沿气流方向高度 $1.3 m \sim 1.5 m$,并且距内壁至少 $0.6 m$ 处。取样管采用不吸附甲醛的材料。如不锈钢、铝及聚四氟乙烯

(PTFE)等材料,将其牢固固定于采样处。取样管应尽可能短,且箱外的管道长度不得超过 6 m。

5.2 气体采样系统应包括小型气体采样器、过滤装置、流量计(1 L/min)、干燥剂(分子筛)、聚四氟乙烯管、气体采样器泵。

5.3 分光光度计,可以在波长 580 nm 处测量吸光度。

5.4 天平,感量 0.01 g。

6 试剂及溶液配制

6.1 试剂

6.1.1 变色酸(4,5-二羟基-2,7-萘二磺酸二钠盐)。

6.1.2 硫酸(H_2SO_4):硝酸盐浓度小于 0.000 02%,优级纯。

6.1.3 缓冲液:pH 9.0。

6.1.4 盐酸标准溶液(HCl):0.100 mol/L。

6.1.5 亚硫酸钠(Na_2SO_3)。

6.1.6 甲醛溶液(CH_2O):质量分数 37%。

6.1.7 亚硫酸氢钠($NaHSO_3$)。

6.2 溶液配制

6.2.1 变色酸(1%):称取 0.10 g 变色酸溶于新鲜的蒸馏水中,并稀释至 10 mL,此溶液现用现配。

6.2.2 亚硫酸钠溶液(1.0 mol/L):称取 12.67 g 无水亚硫酸钠(纯度大于 99.5%),用蒸馏水溶解,置于 100 mL 容量瓶中,稀释至刻度并摇匀。

6.2.3 甲醛标准溶液 A 和 B:溶液配制见附录 A。

6.2.4 亚硫酸氢钠溶液(1%):称取 1 g 亚硫酸氢钠用蒸馏水溶解,置于 100 mL 容量瓶中,用蒸馏水稀释至刻度并摇匀。此溶液在室温条件下一周内稳定。

注:除非另有说明,以上所用试剂均为分析纯,所用水至少达到 GB/T 6682 规定的三级纯度蒸馏水或去离子水的要求。标准溶液的制备按 GB/T 601 执行。

7 试件

7.1 试验板材承载率

试验板材承载率见表 1。

表 1 承载率

单位为平方米每立方米

产品类型	承载率,±2%
普通胶合板、细木工板	0.95
刨花板	0.43
中密度纤维板	0.26
空心刨花板	0.13

若边部暴露面积大于表面积的 5%,则在暴露表面积的计算中应将总的边部暴露面积计算在内。

7.2 单面暴露的产品

如产品两面的甲醛释放状态不同,并且只有一个面暴露于室内居住环境,板材应采用背靠背的方

式,边部用不含甲醛的胶带密封。

7.3 橱柜及家具

由人造板组装而成的产品,检测报告中应注明产品名称(橱柜或家具等)并说明其组成部件。

7.4 组合检测

不同产品在一起组合检测时,报告中应详细写明该实验的目的、产品种类,并注明每个产品的承载率。

8 试验材料的运输及试件的预处理

8.1 运输及取样

测试材料发运时应使用 0.15 mm 厚的聚乙烯膜密封,或从同一批产品中抽取两块同样的板子置于待测板子的上面和下面。取样时不取一堆、一个单元或一货盘板子的最上面和最下面的一张。在试件平衡处理前所有的材料应保持完好状态。

8.2 预处理

试件在温度 $(24 \pm 3)^\circ\text{C}$ 、相对湿度 $(50 \pm 5)\%$ 的条件下,连续处理 $7\text{ d} \pm 3\text{ h}$,试件最小间距为 150 mm。循环空气应平行于试件表面流动。试件周围 30 mm 内空气中甲醛浓度不超过 $0.12\text{ mg}/\text{m}^3$ 。

9 步骤

9.1 试验条件

9.1.1 气候箱保持在温度 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 、相对湿度 $(50 \pm 4)\%$ 、空气置换率 $(0.5 \pm 0.05)\text{ h}^{-1}$ 条件下,持续记录温度及相对湿度。

9.1.2 将试件置于气候箱中,最小间距为 150 mm,试件表面与空气流动方向平行,保证空气自由流动。

9.1.3 放置 16 h~20 h,对气候箱内气体进行取样。

9.2 取样

清洁取样管 5 min,抽取至少两份空气样本。在各取样口将气体分别通入一个盛有 20 mL 1%亚硫酸氢钠溶液的吸收瓶。在吸收瓶与流量计之间应当安装一个过滤装置。抽气速度为 $(1 \pm 0.05)\text{ L}/\text{min}$,最少抽取 $60\text{ min} \pm 5\text{ s}$ 。若两个平行样的甲醛浓度差异超过 $0.04\text{ mg}/\text{m}^3$,按上述过程重复取样。

9.3 样品分析

分别将两个吸收瓶中的吸收液取 4 mL 移入两个 16 mm×150 mm 的试管中。将 4 mL 1%的亚硫酸氢钠溶液移入 16 mm×150 mm 的试管中作为空白液。向每个试管加入 0.1 mL 1%的变色酸,摇动使其混合均匀。移取 6.0 mL 浓硫酸分别加入每个试管,使其缓慢沿试管壁流下。缓慢摇动试管使其均匀。当没有明显的分层现象时可认为其混合均匀。不得快速混合,以免产生热量和压力导致试管破裂。如果光度分析在 2 h 内进行,则加热试管到 95°C 或将试管置于沸水中水浴加热 $(15 \pm 2)\text{ min}$,确保化学反应进行完全。将试管移开,冷却至室温。小心放气,释放压力。

9.4 读取吸光度

见附录 B 中 B.5。

10 计算

10.1 将空气取样体积转换为标准状态下的空气体积,按式(1)计算:

$$V_s = \frac{V \times P \times 298}{101 \times (T + 273)} \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

V_s ——标准状态下空气体积(101 kPa 及 298 K),单位为立方米(m^3);

V ——空气样品体积,单位为立方米(m^3);

P ——大气压,单位为千帕(kPa);

T ——抽样温度,单位为摄氏度($^{\circ}C$)。

10.2 每个吸收瓶中收集甲醛总量,按式(2)计算:

$$C_t = C_a \times F_a \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

C_t ——吸收瓶中甲醛总量,单位为毫克(mg);

C_a ——吸收瓶取出的分析用吸收液的甲醛量(见附录 B 中标准曲线),单位为毫克(mg);

F_a ——吸收液总体积(mL)除以分析用吸收液的体积(mL)。

10.3 计算大气候箱中空气甲醛浓度,按式(3)计算,计算结果精确到 0.01 mg/m^3 :

$$C_L = \frac{C_t}{V_s} \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中:

C_L ——空气中含有甲醛的量,单位为毫克每立方米(mg/m^3);

C_t ——吸收瓶中甲醛总量,单位为毫克(mg);

V_s ——标准状态下空气体积(101 kPa 及 298 K),单位为立方米(m^3)。

10.4 当气候箱的温度与 25 $^{\circ}C$ 相差 0.3 $^{\circ}C$ 以上时,将大气候箱中所测得的甲醛浓度校正到标准温度 25 $^{\circ}C$ 时的浓度(见附录 C)。观测温度是从空气抽样前 30 min 到抽样完成这一期间的平均温度。

10.5 当大气候箱中相对湿度的偏差等于或超过 1% 时,甲醛浓度应校正到相对湿度为 50% 时的浓度(见附录 D)。

10.6 释放速率(ER)应当大气候箱中空气甲醛浓度达到稳定状态时再进行测量。甲醛释放速率按式(4)计算:

$$ER = C_s \times N/L \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中:

ER ——单位时间单位面积的甲醛释放量,单位为毫克每平方米小时 $mg/(m^2 \cdot h)$;

C_s ——稳定状态下空气中甲醛浓度,单位为毫克每立方米(mg/m^3);

N ——每小时空气置换率,单位为每小时(h^{-1});

L ——承载率,单位为平方米每立方米(m^2/m^3)。

11 检测报告

检验报告应包括以下内容:

——注明标准面/背板或非标准板测试。

——材料运输或储存的方式;包装方式(独立防潮包装、集中防潮包装、顶层及最底层采用废单板进行包装、使用集装箱进行包装、运输时未包装等);非新生产的产品,注明生产日期和来源。

- 产品制造商或材料供应商的名称;生产日期。
- 试验材料或产品的说明,包括产品名称、规格尺寸,是否经饰面或封边处理,以及已知的特殊处理。
- 加工性能,测试材料是否经开槽,钻孔或其他增加甲醛释放面积的加工处理。
- 试件预处理细节:温度(及范围)、相对湿度(及范围)、时间,以及试件间距、环境空气条件(如风速和空气置换率)。
- 箱体容积;长度、宽度及高度。
- 箱内测试材料或产品的承载率。
- 装入气候箱的试件的说明,包括试件数量及暴露表面积。
- 试验进行期间的平均温度及采样期间的温度范围。
- 箱内空气在试验条件下的甲醛含量(校准到 25 ℃、相对湿度为 50% 时的标准值),精确到 0.01 mg/m³。
- 温度为 25 ℃、相对湿度为 50% 时的甲醛释放速率,精确到 0.01 mg/(m²·h)。
- 采样期间相对湿度平均值及变动范围,箱内测试值是否已经校正到相对湿度为 50% 的标准值(使用附录 D 的公式)。
- 若未使用变色酸分析方法,注明所用分析方法。
- 测试期间平均空气置换率。
- 测试前气候箱中空气甲醛释放量以及循环空气中甲醛含量。
- 抽样速度及时间。
- 测试日期。

12 检出下限、干扰因素、重复性和再现性

12.1 检出下限

本测试方法描述的变色酸分析过程是用于使用脲醛胶的人造板。变色酸分析方法的下限为 0.02 mg/m³。

12.2 干扰因素

本方法中,当出现苯酚甲醛比达到或超过 8:1 时,会干扰试验结果,此时应对分析程序进行校正。

12.3 重复性和再现性

12.3.1 概述

本试验方法估算的产品及甲醛释放量的偏差是材料测试误差与采用的试验方法误差之和。当此方法在一个或更多的实验室中使用时,有限的信息表明,当一个或多个实验室用同样方法测试的结果存在的变动在于其范围内。基本气候箱和另外四个使用同一种测试方法的气候箱之间有很好的 consistency,相关系数为 0.94。

12.3.2 重复性(实验室内)

试验时应采用同一个样品,结果精确度应在 0.04 mg/m³ 之内。

12.3.3 再现性(实验室间)

在两个实验室内对五套配对的经过预处理的单板进行一系列的严格控制下的试验,测得空气中甲醛浓度的变动范围应在 ±6.3% 内(0.32 mg/m³ ~ 0.66 mg/m³)。

附 录 A
(规范性附录)
甲醛标准溶液 A 和 B

A.1 标定甲醛标准溶液 A(1.0 mg/mL)

A.1.1 甲醛标准溶液 A:将 2.70 mL 37.0%的甲醛溶液移入一个 1 L 的容量瓶中,并用蒸馏水稀释至刻度混合均匀,至少稳定一个月。

A.1.2 用 pH 值 9.0 的标准缓冲溶液校准 pH 计。

A.1.3 分别量取 50 mL 标准溶液 A 移入两个 150 mL 的烧杯中,再分别加入 20 mL 1 mol/L 的亚硫酸钠溶液。

注:亚硫酸钠溶液会被陈化,因此,在加入标准溶液前,1 mol/L 亚硫酸钠溶液的 pH 值应被调至 9.5。

A.1.4 溶液置于磁力搅拌器上,放入 pH 电极,用 0.1 mol/L 的盐酸标准溶液滴定至溶液初始 pH 值(9.5)。记录使用的盐酸的体积及相应的 pH 值。绘制一条 pH 值与盐酸体积相对应的曲线。

A.1.5 计算甲醛标准溶液 A 的浓度 c_A ,单位为毫克每毫升(mg/mL):

$$c_A = \frac{V \times c \times 30.03}{50} \dots\dots\dots (A.1)$$

式中:

V ——pH 值为 9.5 时根据 A.1.4 绘制的曲线所对应的 0.100 mol/L 盐酸体积,单位为毫升(mL);

c ——HCl 溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L)。

A.1.6 标准溶液 A 的浓度是分析结果的平均值。

注:如采用其他方法标定甲醛标准溶液,应确保结果与本法相同或更为准确,并在报告中注明标定方法。

A.2 标准溶液 B

A.2.1 将 1 mL 标准溶液 A 及 1 g 亚硫酸氢钠用蒸馏水溶解,并稀释至 100 mL,制得标准溶液 B,稳定期至少为一周。

A.2.2 计算标准溶液 B 的甲醛浓度 c_B ,单位为毫克每毫升(mg/mL):

$$c_B = \frac{c_A \times 1}{100} \dots\dots\dots (A.2)$$

附 录 B
(规范性附录)
标 准 曲 线

B.1 取六个 16 mm×150 mm 试管,按表 B.1 用甲醛标准溶液 B 制备标准系列。

表 B.1 甲醛标准系列

试管编号	亚硫酸氢钠溶液体积/mL	溶液 B 体积/mL	甲醛含量/ μg
1	4.0	0	0
2	3.9	0.10	1.00
3	3.7	0.30	3.00
4	3.5	0.50	5.00
5	3.3	0.70	7.00
6	3.0	1.00	10.00

注: 试管 1 中没有加入溶液 B,试管 1 是空白试剂。

B.2 向每个试管中加入 0.1 mL 1% 的变色酸,摇匀。

B.3 用移液管缓慢小心地向每个试管中加入 6.0 mL 浓硫酸,让其自然滴净。在盖上盖子之前,检查聚四氟乙烯盖子内沿是否干净无污染。

B.4 缓慢摇动试管(当没有明显的分层现象时可认为混合均匀)加快反应速度。快速混合会引起温度及压力的上升,可能导致试管炸裂。若光度分析在 2 h 内进行,则加热带塞试管到 95 ℃或将带塞试管置于沸水中水浴加热(15±2)min,确保化学反应进行完全。将试管移开,小心移动试管塞子释放压力,冷却至室温。

B.5 根据仪器说明,在波长 580 nm 处用蒸馏水校正分光光度计。空白液吸光度(试管 1)应当在蒸馏水校正之后进行测试。如果空白液的吸光度比蒸馏水高出 0.040(光程 12 mm 的比色皿)或 0.030(光程 10 mm 的比色皿)以上,应重新进行测试。

在 580 nm 处读取并记录每支试管的吸光度读数。如果吸收液的吸光度超出允许的范围(>1.0 或超出标准曲线范围)稀释溶液,重复进行 9.3 的步骤。

B.6 在 580 nm 处测试并记录每支试管的吸光度(试管 2 到试管 6)。

B.7 绘制甲醛含量吸光度曲线。

根据每支试管的吸光度和其甲醛质量(mg)绘制标准曲线。通过标准曲线,计算每个吸收瓶的甲醛质量,用 10.2 中的 C_s 表示。

B.8 标准曲线的绘制(B.2~B.7)应至少重复一次。如果 B.7 绘制的曲线显示出最后的几个点偏离了曲线,则忽略这几个点或重复整个步骤。另外,应经常检查曲线。

附 录 C
(规范性附录)
甲醛温度校正系数

表 C.1 基于 Berger 方程,根据温度校正空气中甲醛浓度:

$$C = C_0 \cdot e^{-R(1/t-1/t_0)} \dots\dots\dots (C.1)$$

$$\text{或 } C_0 = C \cdot e^{R(1/t-1/t_0)} \dots\dots\dots (C.2)$$

式中:

- C ——测得的空气甲醛浓度,单位为毫克每立方米(mg/m³);
- C₀ ——校正后的空气甲醛浓度,单位为毫克每立方米(mg/m³);
- R ——温度系数(9 799);
- t ——实际温度,单位为开尔文(K);
- t₀ =校正温度,单位为开尔文(K)。

表 C.1 甲醛温度校正表

实际/℃	转换为 25 ℃时乘以	实际/℃	转换为 25 ℃时乘以
22.2	1.36	25.3	0.97
22.5	1.32	25.6	0.94
22.8	1.28	25.8	0.91
23.1	1.24	26.1	0.89
23.3	1.20	26.4	0.86
23.6	1.17	26.7	0.83
23.9	1.13	26.9	0.81
24.2	1.10	27.2	0.78
24.4	1.06	27.5	0.76
24.7	1.03	27.8	0.74
25.0	1.00	—	—

注: Berger 方程是一个试验函数。实际温度与校正温度差距越大,表明误差越大。表中列出了具体的测试温度 (25±1)℃[(77±2)°F]。

附录 D

(规范性附录)

甲醛相对湿度校正系数

表 D.1 基于 Berger 方程,根据相对湿度校正空气中甲醛浓度:

$$C = C_0 [1 + A(H - H_0)] \quad \dots\dots\dots (D.1)$$

$$\text{或 } C_0 = \frac{C}{1 + A(H - H_0)} \quad \dots\dots\dots (D.2)$$

式中:

 C ——测得的空气甲醛浓度,单位为毫克每立方米(mg/m^3); C_0 ——校正后的空气甲醛浓度,单位为毫克每立方米(mg/m^3); A ——湿度系数(0.017 5); H ——实际相对湿度,%; H_0 ——校准后的相对湿度,%。

表 D.1 甲醛相对湿度校正表

实际 RH	转换为 50% 应乘以	实际 RH	转换为 50% 应乘以
46	1.08	51	0.98
47	1.06	52	0.97
48	1.04	53	0.95
49	1.02	54	0.93
50	1.00	—	—