

穿孔萃取 - 光度法测定大芯板中甲醛含量的研究

欧 滔, 贺国文*, 游一兰, 马德崇, 钟桐生, 齐风佩, 吴 丹

湖南城市学院, 材料与化学工程学院, 湖南 益阳

收稿日期: 2022年10月10日; 录用日期: 2022年10月30日; 发布日期: 2022年11月11日

摘 要

本论文采用穿孔萃取法和乙酰丙酮分光光度法成功测定了大芯板中游离的甲醛的含量。甲醛与乙酰丙酮反应, 产生稳定的黄色化合物3-亚甲基-2,4-戊二酮, 再于波长412 nm处测定其吸光度。试验测得的板材中甲醛含量为0.0159 mg/m³。结果表明, 利用穿孔萃取法和乙酰丙酮分光光度法测定大芯板中的甲醛含量时, 甲醛含量在0~10 μg/ml范围内与吸光度呈现出良好的线性关系, 其线性相关系数为 $r = 0.99872$, 加标回收率为97.6%~99.7%, 平均加标回收率为99.0%, 检出限为0.0890 μg/ml。由此可见, 该法灵敏度较高, 准确度较高, 可适用于大芯板中甲醛含量的测定。

关键词

大芯板, 甲醛, 穿孔萃取法, 分光光度法

Study on Determination of Formaldehyde Content in Large Core Board Using Perforated Extraction Combined with Spectrophotometry

Tao Ou, Guowen He*, Yilan You, Dechong Ma, Tongsheng Zhong, Fengpei Qi, Dan Wu

School of Materials and Chemical Engineering, Hunan City University, Yiyang Hunan

Received: Oct. 10th, 2022; accepted: Oct. 30th, 2022; published: Nov. 11th, 2022

Abstract

In this paper, the content of free formaldehyde in large core board was successfully determined

*通讯作者。

文章引用: 欧滔, 贺国文, 游一兰, 马德崇, 钟桐生, 齐风佩, 吴丹. 穿孔萃取-光度法测定大芯板中甲醛含量的研究[J]. 分析化学进展, 2022, 12(4): 309-316. DOI: 10.12677/aac.2022.124037

by perforated extraction and acetyl acetone spectrophotometry. In the environment of constant temperature shaking water bath and acetic acid-ammonium acetate buffer solution (pH = 6), formaldehyde reacts with acetyl acetone to produce a stable yellow compound 3-methylene-2,4-pentanedione, which is then measured at a wavelength of 412 nm Its absorbance. The results show that when using perforated extraction and acetyl acetone spectrophotometry to determine the formaldehyde content in large core plates, the formaldehyde content has a good linear relationship with the absorbance in the range of 0~10 $\mu\text{g/ml}$, and its linear correlation coefficient (R)reaches 0.99872. The recovery rate of standard addition was 97.6%~99.7%, the average recovery rate of standard addition was 99.0%, and the detection limit was 0.0890 $\mu\text{g/ml}$. It can be seen that the method has high sensitivity and high accuracy, and can be applied to the determination of formaldehyde content in large core boards.

Keywords

Large Core Plate, Formaldehyde, Perforated Extraction Method, Spectrophotometry

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

大芯板具有媲美天然木材的性能(易加工、板型变化小、抗折强度大等)外,具有表面平整、尺寸精准、贴合度高等优点[1] [2], 广泛应用在装饰装修、车厢、船舶以及建筑业等行业[3]。人造板材是室内空气污染的主要来源。在各种人造板材中,大芯板的甲醛释放量位居第二[4] [5] [6]。甲醛的常用测定方法有光度法[7] [8]、色谱法[9]和电化学法[10]。于海霞等[11]采用气候箱法收集人造板材中甲醛,对比分析了采用乙酰丙酮分光光度法和酚试剂法来定量检测人造板中甲醛释放量。Böhm M 等[12]使用欧洲小型燃烧室和气体分析方法获得了用于建筑和装修材料的等多种人造板材中甲醛的测量值。对于人造板材中甲醛的收集,相较于干燥器法和气候箱法,穿孔萃取法测试数据准确,检测成本低,能反映人造板的实际甲醛含量。邵文峰等[13]利用穿孔萃取法,分析了测定过程中多个影响因素对测定结果的影响,证明了穿孔萃取法结合光度法在测定细木工板中甲醛含量时准确度高。洪洋[14]通过对穿孔萃取仪进行改进并对效果进行验证,确立了测定板材中的甲醛释放量更为精准的方法。本论文通过穿孔萃取法收集大芯板中游离甲醛,采用乙酰丙酮分光光度法测定了甲醛,对于人造板材中甲醛的测定、环境中甲醛含量的控制以及企业生产绿色板材具有重要意义。

2. 实验部分

2.1. 主要实验原料和仪器设备

大芯板, 3A 型板, $36 \times 30 \times 2 \text{ mm}^3$, 湖南福湘木业, 使用前将大芯板切割成边长为 20 mm 的正方形小块(在距离边缘 20 cm 处取样), 试样四边用锡箔纸密封避光储存; NaOH, AR, 天津市恒兴化学试剂; $\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$, AR, 天津市北辰方正试剂; $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, AR, 天津市大茂化学试剂; HCHO, 纯度 37%~40%, 西陇化工; H_2SO_4 , 纯度 95%~98%, 株洲市星空空玻; CH_3COOH , 纯度 $\geq 99.5\%$, 天津市风船化学试剂; Na_2SO_3 , 纯度 $\geq 97\%$, 天津市风船化学试剂; $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$, 纯度 $\geq 99\%$, 西陇化工; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 纯度 $\geq 99.7\%$, 天津市恒兴化学试剂; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, 纯度 $\geq 99.5\%$, 衡阳市凯信化工试剂。

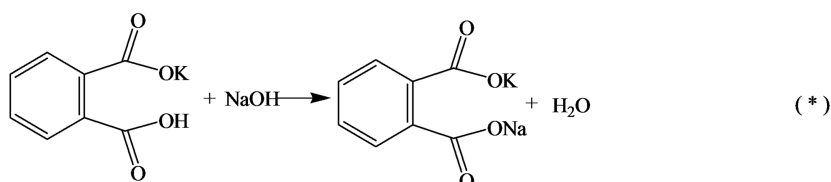
穿孔萃取仪, EXC-EX10, 昆山伊克赛尔环保科技; 低温恒温反应浴, DHJF-5/40, 南京信博仪器; 真空干燥箱, DZF 型, 北京科伟永兴仪器; 数显恒温振荡器, XMTE-206, 上海量壹科学仪器; 722 可见分光光度计, 上海奥谱勒仪器; 集热式恒温加热磁力搅拌器, DF-101S, 郑州生化仪器; 场发射扫描电镜, FEI Sirion200, 美国 FEI 公司。

2.2. 甲醛原液的标定

本研究采用甲醛标准溶液与过量的亚硫酸钠反应, 产生出游离碱, 以百里酚酞为指示剂, 用硫酸标准溶液进行反滴定, 从而来标定甲醛原液中甲醛的含量。在标定硫酸溶液之前, 必须先标定氢氧化钠溶液。

2.2.1. 氢氧化钠溶液的标定

本研究根据基准试剂邻苯二甲酸氢钾($C_8H_5KO_4$)与 OH^- 反应时化学计量数之比为 1:1 的原理, 来标定 NaOH 溶液。反应原理见方程式(*)



具体步骤如下:

① 待测氢氧化钠溶液的配制: 称取 4.0268 g 粒状 NaOH 放烧杯中, 加入适量的蒸馏水, 使之溶解后, 倒入 1 L 的容量瓶中后定容, 摇匀待用。

② $C_8H_5KO_4$ 基准试剂的准备: 将 $C_8H_5KO_4$ 放入 115°C 的真空干燥箱中 2 h 后, 置于干燥器中备用。控制每份质量在 0.4~0.6 g, 平行称取 $C_8H_5KO_4$ 基准试剂 7 份(0.4846、0.4560、0.5794、0.4329、0.4725、0.5285、0.4532 g), 依次倒入不同的锥形瓶中, 加入 40 ml 蒸馏水溶解。

③ NaOH 溶液的标定: 分别向 7 个装有 $C_8H_5KO_4$ 溶液的锥形瓶中滴 2 滴 1% 酚酞指示剂, 用待标定的 NaOH 溶液滴定至呈现微红色, 并保持 30 s 内不褪色即为滴定终点。同时设置空白对照, 测定 NaOH 溶液的浓度。标定数据见表 1。

Table 1. Data for calibration of sodium hydroxide solution
表 1. NaOH 溶液标定数据表

序号	1	2	3	4	5	6	7
$C_8H_5KO_4$ 质量/(g)	0.4418	0.4360	0.4840	0.4863	0.4024	0.4272	0.4490
$\Delta V_{(\text{NaOH})}$ /(ml)	21.05	19.70	21.99	23.17	19.28	20.01	21.29
$C_{(\text{NaOH})}$ /(mol/l)	0.1084	0.1089	0.1083	0.1032	0.1027	0.1051	0.1038
$C_{\text{平均}(\text{NaOH})}$ /(mol/l)	0.1058						

2.2.2. 硫酸溶液的标定

本研究中, H_2SO_4 溶液的标定采用酸碱中和滴定的方法, 利用之前标定好的 NaOH 溶液来滴定待测 H_2SO_4 溶液的浓度。取 5.4 ml 98% H_2SO_4 溶液至 1 L 的容量瓶中, 定容, 摇匀。平行移取 5 份 25 ml 经稀释过的 H_2SO_4 溶液, 依次倒入锥形瓶中, 滴加 2 滴 1% 酚酞指示剂, 再用 NaOH 溶液进行滴定至溶液呈

微红, 并保持 30 s 内不褪色即为终点, 同时做空白对照, 最后计算出 H_2SO_4 溶液的浓度。 H_2SO_4 溶液标定数据见表 2。

Table 2. Data for calibration of sulfuric acid solution
表 2. H_2SO_4 溶液标定数据表

序号	1	2	3	4	5
$V_{(\text{H}_2\text{SO}_4)}/\text{ml}$	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00
$\Delta V_{(\text{H}_2\text{SO}_4)}/\text{ml}$	48.27	48.30	48.00	48.15	48.05
$C_{(\text{H}_2\text{SO}_4)}/(\text{mol/l})$	0.1021	0.1022	0.1016	0.1019	0.1017
$C_{\text{平均}(\text{H}_2\text{SO}_4)}/(\text{mol/l})$			0.1019		

测得该 H_2SO_4 溶液的浓度为 0.1019 mol/L, 而标准中所使用的 H_2SO_4 浓度约为 0.01 mol/L, 应加水稀释。方法: 取 50 ml H_2SO_4 溶液至 500 ml 的容量瓶中定容, 即为 0.0102 mol/L 的 H_2SO_4 标准溶液。

2.2.3. 甲醛的标定

利用 HCHO 标准液与过量的 Na_2SO_3 反应, 产生 NaOH, 以 1% 百里酚酞为指示剂, 用 H_2SO_4 标准溶液进行反滴定, 来标定原液中 HCHO 的含量。

① 1 mol/L Na_2SO_3 溶液的制取: 将 Na_2SO_3 固体放入 35℃ 的真空干燥箱中干燥 0.5 h 后, 称取 63.4600 g Na_2SO_3 溶解后转入 500 ml 容量瓶中, 定容。

② HCHO 溶液的配制: 取 2.8 ml HCHO 溶液(37%~40%), 转入 1 L 容量瓶中定容, 摇匀, 制成的溶液浓度约为 $C_{(\text{HCHO})} = 1.0610 \text{ mg/ml}$ 。使用时配制成 $C_{(\text{HCHO})} = 10.61 \text{ } \mu\text{g/ml}$ 的标准工作溶液。

③ 甲醛的标定: 取 50 ml 1 mol/L Na_2SO_3 溶液至锥形瓶中, 加 2 滴百里酚酞, 再加几滴 H_2SO_4 溶液至溶液蓝色消失。移取 10 ml HCHO 溶液移至锥形瓶中, 溶液呈深蓝色。随着 0.01 mol/L H_2SO_4 标准溶液的不断加入, 溶液中蓝色变浅, 由深蓝色突变成极浅的淡蓝色即为终点, 记录下 H_2SO_4 的用量, 见表 3。计算得到溶液中甲醛的平均浓度为 0.8895 mg/l。

Table 3. Data for calibration of formaldehyde stock solution
表 3. HCHO 原液标定的数据表

序号	1	2	3
$V_{(\text{Na}_2\text{SO}_3)}/\text{ml}$	50.00	50.00	50.00
$V_{(\text{HCHO})}/\text{ml}$	10.00	10.00	10.00
$\Delta V_{(\text{H}_2\text{SO}_4)}/\text{ml}$	14.63	14.55	14.42
$C_{(\text{HCHO})}/(\text{mg/l})$	0.8954	0.8905	0.8826
$C_{\text{平均}(\text{HCHO})}/(\text{mg/l})$		0.8895	

2.3. 甲醛标准曲线的制作

本研究中需要对甲醛测定建立标准曲线。具体操作步骤如下:

① $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 试剂的配制：取 50.6159 g $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 固体于 500 ml 烧杯中，加入少量蒸馏水溶解，再加入 5 ml CH_3COOH 以及 0.5 ml 乙酰丙酮($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$)溶液，转入 100 ml 容量瓶中，加水至刻度线，摇匀，最后转至棕色瓶中置于 $2^\circ\text{C}\sim 5^\circ\text{C}$ 环境下贮存，其 $\text{pH} = 6$ 。

② 吸光度的测定：分别准确移取 0、5.0、10.0、20.0、50.0、100.0 ml 的 HCHO 标准溶液至 100 ml 容量瓶中，用蒸馏水稀释到刻度。然后按由稀到浓的顺序依次取出 5.0 ml 溶液于 10 ml 具塞比色管中，依次加入 5.0 ml 乙酰丙酮试剂，在 60°C 的恒温振荡水浴中显色 30 min，常温下避光静置 30 min 至室温，以空白为参数比，取不少于 6.7 mm 的反应液至 10 mm 比色皿中，最后用分光光度计在 412 nm 波长处测定吸光度。

③ 标准曲线的绘制：横坐标为甲醛浓度，纵坐标为对应的吸光度。浓度和吸光度之间具有良好的线性关系(见图 1)，线性系数为 0.99872。

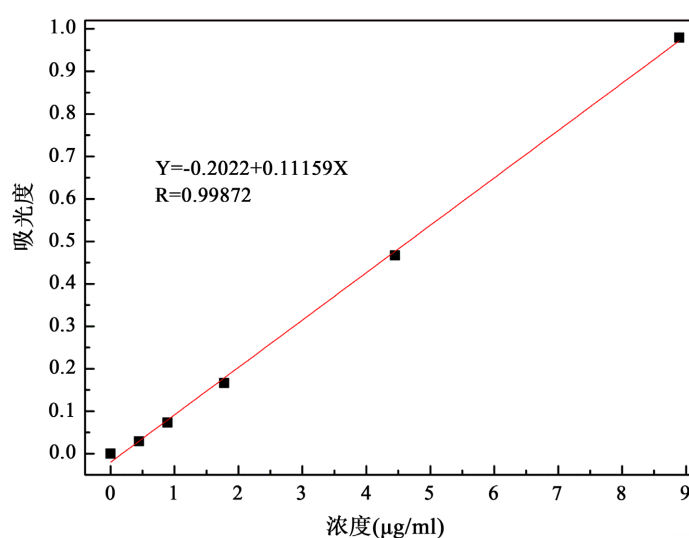


Figure 1. Formaldehyde standard curve
图 1. 甲醛标准曲线图

2.4. 穿孔萃取法收集大芯板中的甲醛

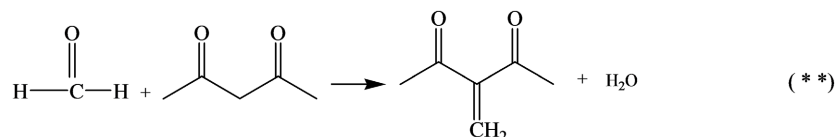
穿孔萃取法是利用液-固、液-液萃取的原理收集甲醛的，先将甲苯与试件共热，让甲醛从试件中溶解出来，然后将甲醛萃取液通过穿孔器与水进行萃取，把甲醛转溶入水中，最后利用分光光度法来测定甲醛含量。具体步骤如下：

① 样品、试剂的添加：关闭萃取管底部活塞，萃取管中加入 1 L 蒸馏水，同时向底部圆底烧瓶中加入 100 ml 蒸馏水、600 ml 甲苯、103.18 g 的大芯板样板。

② 萃取甲醛：打开低温恒温反应浴出水口阀门，然后打开电加热套进行加热，使甲苯沸腾，记下冷凝管第一滴甲苯冷却滴下的时间，再继续回流 2 h。待冷却后打开萃取管底部的活塞，把萃取液转移至容量瓶中并定容。

2.5. 甲醛含量的测定

本实验利用乙酰丙酮分光光度法测定大芯板中游离甲醛的含量。乙酰丙酮分光光度法[8]是指甲醛与乙酰丙酮在恒温震荡水浴下以及乙酸-乙酸铵缓冲液($\text{pH} = 6$)中发生反应，快速产生稳定的黄色物质，然后利用分光光度法在波长 412 nm 处测定其吸光度，进而得知甲醛浓度。测定原理见方程式(**)。



测定具体步骤如下:

- 1) 用移液管从装有萃取出甲醛的容量瓶中吸取出 5 ml 溶液于 10 ml 具塞比色管中。
- 2) 加入 5 ml 乙酰丙酮试剂, 密封, 摇匀。
- 3) 将具塞比色管放入 60℃ 的恒温振荡水浴中显色 30 min, 取出置于常温下避光静置 30 min 至室温。
- 4) 取样完毕, 此时溶液显黄色, 将反应后的待测液移取一定量至 10 mm 比色皿中, 利用 722 可见分光光度计在 412 nm 波长处测定吸光度。
- 5) 用蒸馏水代替甲醛萃取液做空白对照, 步骤与(2)(3)(4)步相同。

2.6. 甲醛溶度的计算

由于未经稀释的甲醛萃取液浓度过高, 所以在测定时, 先将其稀释 20 倍再进行吸光度的测定。样品甲醛溶度的计算见公式(1)。

$$E = \frac{(A_s - A_b) \times f \times (100 + H) \times V}{M_0} \quad (1)$$

公式中, E ——每 100 g 试件释放甲醛毫克数, $\mu\text{g}/100 \text{ g}$; A_s ——萃取液的吸光度; A_b ——蒸馏水的吸光度; H ——试件含水率, %; f ——标准曲线的斜率, $\mu\text{g}/\text{ml}$; M_0 ——板材的质量, g; V ——容量瓶体积, ml。

测定结果见表 4, 测得 5 ml 待稀释的甲醛萃取液稀释至 100 ml 容量瓶中的溶度为 0.7961 $\mu\text{g}/\text{ml}$, 经计算可得 2000 ml 容量瓶中甲醛的浓度为 15.922 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。

Table 4. Determination data of formaldehyde concentration in large core board

表 4. 大芯板中甲醛浓度测定数据表

序号	1	2	3	4	5
吸光度(A)	0.067	0.068	0.069	0.069	0.069
C/($\mu\text{g}/\text{ml}$)	0.7836	0.7925	0.8015	0.8015	0.8015
C _{平均} /($\mu\text{g}/\text{ml}$)			0.7961		

3. 结果与分析

本实验采用湖南福湘木业有限责任公司生产的大芯板, 其规格为(36 × 30) mm, 体积为 $2.16 \times 10^{-6} \text{ m}^3$, 测定其所含有的游离甲醛浓度为 0.0159 mg/m^3 , 测定结果远小于最新国家标准中甲醛释放限量值 0.124 mg/m^3 (GB18580-2017)。结果表明, 湖南福湘木业有限责任公司生产的大芯板符合国家标准。

3.1. 加标回收率的测定

测定加标回收率可以判断所配试剂是否标准, 待测样的测定是否准确。具体步骤为: 取 5 ml 甲醛萃取液至 100 ml 容量瓶中, 稀释至刻度线。然后再分别取 5、10、15 ml 甲醛标准溶液于 100 ml 容量瓶中, 稀释至刻度线, 摇匀, 依次取出 2.5 ml 溶液于 10 ml 具塞比色管中, 各加入 2.5 ml 甲醛萃取液、5.0 ml

乙酰丙酮试剂, 放置在 60℃ 的恒温振荡水浴中显色 30 min, 常温下避光静置 30 min 至室温, 以空白为参
数比, 在分光光度计 412 nm 波长处测定吸光度。

其结果可见表 5, 测得的加样回收率为 97.6%~99.7%, 平均加样回收率为 99.0%, 表明本测定方法回
收率良好。

Table 5. Data of spiked recovery rate

表 5. 加标回收率数据表

样品	甲醛含量($\mu\text{g/ml}$)	加标量($\mu\text{g/ml}$)	吸光度	甲醛测得量($\mu\text{g/ml}$)	回收率/%
1	0.4448	1.5922	0.095	1.0309	97.6%
2	4.4475	1.5922	0.317	3.0259	99.6%
3	8.8950	1.5922	0.566	5.2515	99.7%

3.2. 检出限的测定

检出限的意义在于重点关注空白对照, 即以一定的置信度于空白对照相区别的最小浓度或量为检
出限。具体操作为: 配制一系列浓度不同的甲醛溶液, 分别测定其吸光度, 以浓度 - 吸光度作图, 见图 2。
不断降低溶液浓度, 观察曲线何时发生弯曲, 发生弯曲前对应的浓度即为检出限。从图中容易得到本研
究中甲醛的检出限为 0.0890 $\mu\text{g/ml}$ 。

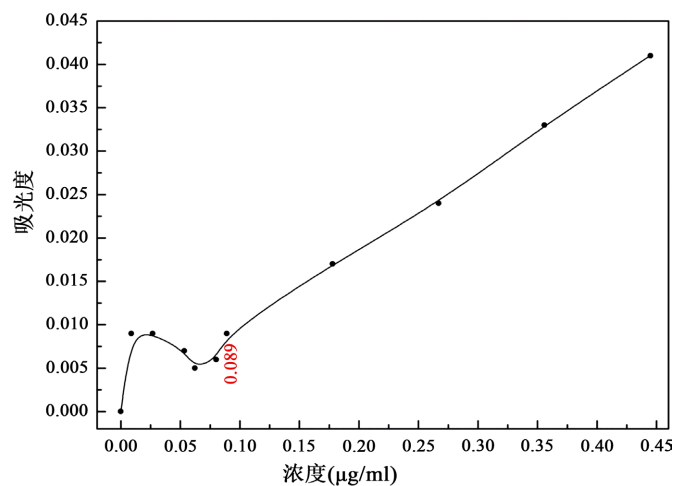


Figure 2. Detection limit diagram of formaldehyde

图 2. 甲醛的检出限测定图

4. 结论

本实验利用穿孔萃取法收集大芯板中的甲醛, 采用乙酰丙酮分光光度法对收集到的甲醛进行浓度的
测定, 通过对加标回收率、检出限的测定来对测定结果进行分析。试验测得的板材中甲醛含量为 0.0159
 mg/m^3 。甲醛含量在 0.0~10 $\mu\text{g/ml}$ 范围内与吸光度呈现出良好的线性关系, 线性相关系数 $r = 0.99872$, 加
标回收率为 97.6%~99.7%, 平均加样回收率为 99.0%, 检出限为 0.0890 $\mu\text{g/ml}$ 。

基金项目

湖南省教育厅科学研究重点项目(19A085)。

参考文献

- [1] 倪畅远. 人造板及其制品甲醛释放原因及对策[D]: [硕士学位论文]. 沈阳: 沈阳建筑大学, 2016.
- [2] 王少丽. 细木工板甲醛释放量现状及控制[J]. 福建质量管理, 2011(Z3): 65-66.
- [3] 杨越飞. 我国细木工板产品质量现状[J]. 中国人造板, 2017, 24(10): 29-31, 37.
- [4] 瞿芬. 人造板甲醛释放量的检测方法分析[J]. 中国高新科技, 2017, 1(2): 79-80, 93.
- [5] 刘一平. 人造板中的甲醛释放及其检测方法探究[J]. 科技创新与应用, 2019(28): 125-126.
- [6] 赵琼慧. 干燥器法与环境舱法对细木工板检测的对比[J]. 建材与装饰, 2018(9): 174-176.
- [7] 李艳荣. 乙酰丙酮分光光度法测定水中甲醛校准曲线相关参数的探讨[J]. 环保科技, 2018, 24(4): 27-29, 51.
- [8] 曾金耀. 生活用纸及纸制品甲醛含量的测定乙酰丙酮分光光度法方法验证报告[J]. 福建轻纺, 2018(9): 42-46.
- [9] 林云周, 赵东贤, 管铨烽, 等. 高效液相色谱法测定丙烯酸树脂皮革涂饰剂中游离甲醛含量[J]. 西部皮革, 2011, 33(10): 22-25.
- [10] 郝玉翠, 康天放, 孙秀君. 预处理金电极微分脉冲伏安法测定甲醛[J]. 理化检验(化学分册), 2011, 47(11): 1323-1325.
- [11] 于海霞, 方崇荣, 徐漫平, 等. 人造板及其制品中甲醛释放量的定量方法探讨[J]. 木材工业, 2018, 32(3): 21-24.
- [12] Böhm, M., Salem, M.Z.M. and Srba, J. (2012) Formaldehyde Emission Monitoring from a Variety of Solid Wood, Plywood, Blockboard and Flooring Products Manufactured for Building and Furnishing Materials. *Journal of Hazardous Materials*, **221-222**, 68-79. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.04.013>
- [13] 邵文峰, 李威, 石红, 等. 穿孔萃取法测试人造板中甲醛释放量影响因素分析[J]. 中国人造板, 2009, 16(9): 20-22.
- [14] 洪洋. 人造板甲醛释放量检测用穿孔萃取仪的改进[J]. 建材与装饰, 2018(9): 41.