

甲醛释放与检测

王维新 主编



化学工业出版社
环境科学与工程出版中心

甲醛释放与检测

王维新 主编

化学工业出版社

环境科学与工程出版中心

· 北 京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

甲醛释放与检测/王维新主编. —北京: 化学工业出版社, 2003. 1

ISBN 7-5025-4291-4

I. 甲… II. 王… III. 甲醛-污染测定 IV. X502

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 001471 号

甲醛释放与检测

王维新 主编

责任编辑: 王秀鸾

责任校对: 李 林

封面设计: 张 昊

*

化 学 工 业 出 版 社 出版发行

环境科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市昌平振南印刷厂印刷

三河市宇新装订厂装订

开本 850 毫米×1168 毫米 1/32 印张 4 $\frac{3}{4}$ 字数 83 千字

2003 年 3 月第 1 版 2003 年 3 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-4291-4/X·251

定 价: 26.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

京工商广临字 2003-003 号

前 言

改革开放以来，我国人造板工业有了飞速发展，中小企业似雨后春笋般地建立起来，全国已经出现了若干个集中生产基地，为数百万农民的致富开拓了一条道路，人造板已进入千家万户，成为家庭装饰装修和家具制造的最重要材料之一。但随之而来的是因人造板的甲醛释放而污染室内空气的情况越来越遭到消费者的强烈批评。为此，在国家质量监督检验检疫总局的主持下，GB 18580—2001《室内装饰装修材料 人造板及其制品中甲醛释放限量》强制性国家标准已于2002年1月1日开始实施。为了使标准能更好地宣传贯彻和实施；我们编写了这本册子。本书的宗旨是以实用性为主，社会各界，无论是企业管理人员和技术人员、质检机构人员、市场执法人员、宣传媒体或广大消费者，自己需要了解的问题都能从本书中找到基本的答案。人造板的甲醛释放是一个相当复杂的问题，基础理论、实用技术和检测方法都有待于进一步发展和完善。参加本书资料收集、编译工作的有杨帆、罗敏生、曾珍、吕斌、唐召群、许文等。本书内容难免有疏漏不妥之处，敬请读者批评指正。

编者 2002年9月

内 容 提 要

本书内容包括 GB 18580—2001《室内装饰装修材料 人造板及其制品中甲醛释放限量》强制性国家标准的制定和实施；欧、美、日等对人造板甲醛释放量的规定、各种方法测定人造板甲醛释放量等。

本书的宗旨是以实用性为主、宣传媒体或广大消费者，需要了解的问题都能从本书中找到基本答案。

本书可供环境监测技术与管理人员、大专院校环境工程专业师生、建筑行业管理及监理人员参阅。

目 录

一、GB 18580—2001《室内装饰装修材料 人造板及其制品中甲醛释放限量》强制性国家标准的制定 和实施	1
二、甲醛对人体健康的危害	15
三、人造板的甲醛释放	18
四、人造板甲醛释放量的检测	21
五、欧洲、美国和日本等对人造板甲醛释放量的有 关规定	34
六、穿孔法测定人造板甲醛释放量	39
七、9~11L 干燥器法测定人造板甲醛释放量	53
八、40L 干燥器法测定饰面人造板甲醛释放量	58
九、1 立方米气候箱测定人造板甲醛释放量	59
十、人造板甲醛释放量测定——用气体分析法测定甲 醛释放	73
十一、用大气候箱测定空气中甲醛浓度及木制品甲醛释放 率的标准测试方法	83
十二、居住区大气中甲醛卫生检验标准方法——分光 光度法	102
十三、公共场所空气中甲醛测定方法	108
十四、脲醛树脂中游离甲醛含量的测定	120
十五、甲醛的盐酸苯肼比色法测定	123

十六、甲醛的变色酸比色法测定	127
附录 人造板及其制品中甲醛释放限量（摘自 GB 18580—2001）	129

一、GB 18580—2001《室内装饰装修材料 人造板及其制品中甲醛释放限量》强制性国家标准的制定和实施

2001年6月27日，国家质量监督检验检疫总局标准化司在北京召开“制定室内建筑装饰装修材料有害物质限量强制性国家标准研讨会”，下达了10项《室内建筑装饰装修材料有害物质限量》国家标准的制定计划。2001年10月19日，国家标准化管理委员会召开了“室内建筑装饰装修材料有害物质限量等10项国家标准起草工作协调会议”。2001年12月上旬，召开了该10项国家标准的审定会。2001年12月10日，10项《室内装饰装修材料有害物质限量》强制性国家标准正式发布，自2002年1月1日起，生产企业的产品应执行该10项国家标准，自2002年7月1日起，市场上停止销售不符合该10项国家标准的产品。

10项室内装饰装修材料之一的人造板，是由不同尺度和不同形态的木材（或其他植物纤维原料）经胶合而成的板材、方材或其他异形材料。按它的结构单元的不同，大致可分成三大类：一类是由木块或大幅面薄木片胶合而成的胶合木和胶合板类产品；另一类是由木刨花或木颗粒胶合热压而成的刨花板类产品（包括普通刨

花板、定向刨花板、华夫板和大片板等)；第三大类是由木纤维胶合热压而成的纤维板类产品。还有少量结构单元比较特殊的人造板产品。胶合要用胶黏剂，人造板企业常用胶黏剂有脲醛树脂，酚醛树脂和三聚氰胺甲醛树脂等，其中脲醛树脂以其价格低廉、使用方便和胶合性能优良而成为人造板生产上最为常用的胶黏剂。特别是室内使用的人造板，考虑到成本的因素脲醛树脂仍然是首选对象，即使是工业发达国家目前也仍是这样，而且短期内不会改变这种局面。使用脲醛树脂作胶黏剂的人造板的最大不足之处是能够长时间释放甲醛气体。

人们对人造板甲醛释放的危害性问题是逐步加以认识的。二次世界大战前，人造板产品主要是胶合板，湿法硬质纤维板和绝缘板，甲醛释放的问题尚未提出。工业发达国家是在 20 世纪 60 年代因人造板工业的快速发展和脲醛树脂的大量使用而注意到了甲醛的释放，并从 20 世纪 80 年代开始逐步加严控制人造板的甲醛释放。

改革开放以前，我国的人造板工业规模很小，且产量最大的是湿法硬质纤维板，中密度纤维板尚未正式生产，胶合板和刨花板产量很小，人均消费量很低，因使用脲醛树脂生产的人造板而造成的甲醛释放根本不会引起人们的注意，甚至认定甲醛释放量越大，人造板的内在质量越好。现在，我国的人造板年产量虽然没有确切的统计数据，但基本上可以肯定已居世界首位。20 世纪 90 年代，大中城市兴起了室内装饰装修热潮，一个十几平方米的房间要使用数十平方米的人造板，必然会

引发甲醛释放污染空气的严重问题。2000 年“3.15”活动时，国家人造板质检中心在短短的两个半小时内，接待的咨询有 50 多起，几乎都是对家庭装修后的甲醛污染表示强烈不满。国家人造板质检中心虽然并不具备接受投诉的责职，但投诉电话和人员来访仍应接不暇。

20 世纪 90 年代起，国家人造板质检中心每年都有国家监督抽查的任务；此外，还进行了生产许可证发放的质量普查。根据这些检测结果的统计，2002 年 1 月 1 日以前，我国各种类人造板的甲醛释放量的整体状况确实很不理想。刨花板和中密度纤维板当时的产品标准规定的甲醛限量指标分别是：50mg/100g 和 40mg/100g（穿孔值），要求并不高，但有一半以上的企业达不到规定要求，甲醛释放量超过 100mg/100g 的也不少见。胶合板和细木工板，由于当时的产品标准尚未列入甲醛释放量规定，即使按刨花板或中密度纤维板的规定来衡量，超过限量规定的企业更远大于 50%，这必然造成家庭装修装饰后严重的甲醛污染，而且人造板的甲醛释放十分缓慢，经过一年半载，仍可感受到甲醛的刺激。严格讲来，脲醛树脂人造板在长期使用过程中总会有微量的游离甲醛存在。

我国的卫生部门早就规定：人们居室中的空气甲醛浓度不能大于 $0.08\text{mg}/\text{m}^3$ ，而公共活动场所空气中的甲醛浓度不得大于 $0.12\text{mg}/\text{m}^3$ 。根据实测发现，如果人们的眼睛或嗅觉已经感受到了甲醛的刺激，则空气中的甲醛浓度必定已经远远超出了 $0.12\text{mg}/\text{m}^3$ 的限量指

标。人造板的生产车间中，热压机卸板时是甲醛释放最多的时候，曾经测到过超过 $10\text{mg}/\text{m}^3$ 的空气甲醛浓度。因此，为了保护生产工人的身体健康，也应降低人造板的甲醛释放。

改革开放 20 多年来，我国的人造板工业，无论是产量、质量、品种各方面都有了飞速发展；降低和控制人造板及其制品的甲醛释放，技术上已经完全可以解决；涉及的原材料的供应，设备的改造和人员素质的培训等具体实施过程中的要求，也都能顺利予以满足。降低人造板甲醛释放的办法主要有以下几种：一是改变脲醛树脂的配方和反应工艺条件；二是在人造板生产过程中施加能降低甲醛释放的添加剂，加在热磨机之前或加在拌胶之前、或与胶黏剂直接混合的都有；三是对人造板进行后期处理；四是对人造板暴露表面进行密封处理。

在降低和控制甲醛释放的同时还必须注意以下几点：（1）生产成本的增加应该控制在企业可以接受的范围之内；（2）对人造板的生产工艺全过程不能有苛刻的要求；（3）人造板的其他质量指标应能得到保证；（4）不能产生新的其他污染。以上问题实际上都不同程度的发生过，故请提供低醛胶的化工企业和提供低醛胶技术转让的单位和个人能理解以上的要求。

降低甲醛释放需要增加投入，给企业带来不小的压力和风险。不过这也不是绝对的，根据北京建材市场的信息反馈，低甲醛释放的人造板虽然价格有所提高，仍颇受欢迎。然而，在中小城市、西部地区，低甲醛释放

的人造板的销售与价格之间的矛盾还会存在一段时间。

GB 18580—2001《室内装饰装修材料 人造板及其制品中甲醛释放限量》强制性国家标准最重要的内容为甲醛释放限量指标和检验方法。该标准对不同的板种采用了不同的限量值和不同的检验方法。中密度纤维板、刨花板、定向刨花板等人造板产品的甲醛释放限量值和检验方法采用了欧洲标准的规定。即： E_1 级产品的甲醛释放限量值为 $\leq 9\text{mg}/100\text{g}$ ； E_2 级产品为 $>9 \sim \leq 30\text{mg}/100\text{g}$ 。检验方法采用穿孔萃取法。这是因为欧洲是中密度纤维板和刨花板工业最为发达的地区，他们的标准具有一定的先进性。长期以来，我国的中密度纤维板企业和刨花板企业一直使用穿孔萃取法进行检测；积累了很多知识经验和数据资料，为标准的顺利实施打下了良好的基础。胶合板、细木工板、装饰单板贴面胶合板的甲醛释放限量和检验方法则采用了日本农业标准的规定， E_1 级产品的甲醛释放限量为 $\leq 1.5\text{mg}/\text{L}$ ， E_2 产品为 $>1.5 \sim 5.0\text{mg}/\text{L}$ 。检验方法同时采用日本标准规定的9~11L干燥器法。日本农业标准对人造板甲醛释放限量的规定即使在工业发达国家中也是最为严格的。胶合板等产品为什么没有采用穿孔萃取法检验甲醛释放，这与我国的具体情况有关。因为我国的胶合板生产企业遍布南北，使用木材的密度差异甚大，杨木和泡桐的密度较小，南方其他阔叶材密度较大，二者相差可达一倍以上。如用穿孔萃取法检验甲醛含量，同样100g绝干样品，杨木和泡桐胶合板（或细木工板）的

体积远多于其他树种的胶合板，使用同样的脲醛树脂，检验结果必然相差很大。其次密度很小的杨木和泡桐胶合板样品在甲苯中进行萃取时，样品浮于甲苯表面，影响萃取效果。正因为这些原因，我国的胶合板等产品不宜使用穿孔萃取法检测甲醛含量，当然也不能采用以穿孔值为依据的限量值了。对于已经完成表面处理的饰面人造板，标准的规定参照了木地板的日本农业标准，采用 40L 干燥器法检验，由于已经完成了表面处理，因此限量值只允许达到 E_1 级的限量指标，即 $\leq 1.5\text{mg/L}$ ，而没有 E_2 级的限量指标，而且还规定，如果对 40L 干燥器法的检测结果，有关双方发生争议时，允许使用 1m^3 气候箱法进行仲裁检测，（ 1m^3 气候箱法检测的限量值为 0.12mg/m^3 ）。穿孔萃取法的检测结果表示了被检测的人造板样品中含游离甲醛量的多少，干燥器法的检测结果则在一定程度上反映了被测样品向周围环境释放甲醛的可能性。而气候箱法最接近于使用时的实际状态，检测结果也比较接近于实际的空气中的甲醛浓度。三种检测方法具有不同的物理意义，影响它们测定结果的各种因素的差异也较大，因此这三种方法测定结果的相关关系并不密切。总之，在制定标准、确定检验方法及相应的限量指标时，必须考虑诸多因素，如企业的检验条件、检测成本、有没有长期积累的验证数据，以及检测结果与国外的相互认同等。

根据国家人造板质检中心 2002 年已完成的三千多项人造板产品检验结果的统计，基本情况如下：GB

18580—2001 国标对刨花板和中密度纤维板的甲醛释放限量规定为 E_1 级： $\leq 9\text{mg}/100\text{g}$ ； E_2 级： $\leq 30\text{mg}/100\text{g}$ 。绝大多数产品已能达到 E_2 级要求，以前只有几个大型企业才能生产的 E_1 级产品，现在已占了一定的比例。GB 18580—2001 国标对胶合板和细木工板的甲醛释放限量规定为： E_1 级 $\leq 1.5\text{mg}/\text{L}$ ； E_2 级 $\leq 5.0\text{mg}/\text{L}$ 。在 2002 年 1 月 1 日以前，国内市场上的胶合板和细木工板，除个别企业能达到 $\leq 10\text{mg}/\text{L}$ 外，普遍的状况是高于 $10\text{mg}/\text{L}$ ；现在已有 50% 以上的企业能达到 E_2 级要求， E_1 级产品也不再是个别现象了。强化木地板和实木复合地板的甲醛释放量，原来就与发达国家的產品相差无几，现在仍然是人造板各类产品中甲醛释放量总体水平最好的板种。GB 18580—2001 国标对强化木地板和实木复合地板的甲醛释放限量规定为 $E_1 \leq 1.5\text{mg}/\text{L}$ 。正规企业的产品应该都能达到这一要求。

有关 GB 18580—2001 国标的技术内容在实施过程中也引起了诸多反响，很多企业和地方质检机构在进行检验操作时发生了各种新的问题，下面就提得最多的问题提出一些看法与读者商榷。该标准的两部分最实质性的内容是限量值和检验方法，下面主要针对这两部分内容进行阐述。

刨花板和中密度纤维板采用穿孔萃取法和碘量法进行定量，对此分歧意见很少。这是因为自上海木材工业研究所于 20 世纪 80 年代首先开展这项工作以来，经过 20 多年的实践，企业和质检机构都积累了丰富的知识

和经验，该方法干扰因素较少。检验机构内部和不同检验机构之间的对比都容易吻合，重现性好。很少出现对检验结果的争议，仅出现过一次明显的争议是对无胶中密度纤维板采用穿孔萃取和碘量法定量的检验结果是甲醛释放量大于 20mg/100g，企业不能接受，通过解释后，终于消除了争论。但是，自 2002 年 1 月 1 日起采用该方法检验的企业和质检机构越来越多，新的情况和新的问题也随之多了起来。有多个单位反映（有企业也有地方质检机构）使用不同化工企业生产的甲苯用于对试样的萃取，检验结果有很大的差异。甲苯是一种重要的化工原料，用途很广，需要量也很大，来源大致是从煤焦油中分馏而得或石油中的低沸点馏分经铂重整或石油热裂生产乙烯过程中所得，个别化工企业提供的甲苯中，某些杂质含量偏高（尚未确定是哪些特定的化学成分），在萃取过程中转移到蒸馏水中，用碘量法定量分析时产生干扰，使检测数据明显偏大，从事该项检测任务的机构必须严格控制甲苯进货的来源，特别是专职质检机构请高度重视，在第一次使用时可以用空白试验来验证。还有一个问题，所有的人造板企业都在为降低甲醛释放而采取措施，普遍采用的办法还是改变脲醛胶的配方和相应的制胶工艺，目前通常采用的多次投加尿素的办法，导致脲醛胶分子量分布发生较大变化，分子量较低的部分有可能成为穿孔萃取法测定甲醛释放量的新的不确定因素。有的质检机构反映，脲醛胶的游离甲醛含量很低，但用它生产的刨花板和中密度纤维板用穿孔

法检验时，却发现甲醛释放量明显较大，原因可能就在这里。前面提到的无胶中密度纤维板，用碘量法定量时，检测结果的甲醛释放量超过 20mg/100g，那是因为木片在高温、高压蒸汽处理下，半纤维素酸性水解和热解产生了糠醛等产物，试样经穿孔萃取部分转移至蒸馏水中，与碘反应而被认定为是甲醛。欧洲于 1991 年起已停止使用碘量法作为定量分析之用。中密度纤维板和刨花板采用穿孔萃取法检验甲醛释放量时，还有一个已经引起争议的新问题，即要不要乘以含水率系数。国标 GB/T 11718—1999 中，确有含水率系数。例如试件含水率为 6.5%，系数为 0.9955；含水率为 4.5%，系数为 1.2615；含水率为 8.5% 时，系数为 0.7295。系数对检验结果的影响相当大。在国标 GB/T 11718—1999 的前言中说明“本标准等效采用欧洲中密度纤维板厂商协会（EMB）技术委员会制定的《欧洲中密度纤维板工业标准》（EMB 第三版，1995）第 1 部分和第 2 部分。”经查阅原文，有关甲醛释放量的规定如下。

甲醛释放量穿孔值：A 级 $\leq 9.0\text{mg}/100\text{g}$ ，B 级 $>9.0 \sim \leq 40.0\text{mg}/100\text{g}$ 。规定的“穿孔值”应是两种情况之一：在企业内部的产品质量控制的情况下，在经常性的检测并有足够的检测结果符合规定的限量值；在外部监控的情况下，至少是 3 张板子的平均值符合规定的限量值，单个值不能超过限量值的 10%。

规定的穿孔值适用于板子的含水率为 6.5%：当中密度纤维板的含水率不同时，穿孔值还应乘以系数 F ，

F 值由以下计算确定：

当板子的含水率 h 为 $4\% \leq h \leq 9\%$ 时

$$F = -0.133h + 1.86$$

当板子的含水率 h 为： $<4\%$ 和 $>9\%$ 时

$$F = 0.636 + 3.12e^{-0.346h}$$

F 值的确定依据，我们尚未查知。很多中密度纤维板企业都知道，在其他工艺条件不变时，热压时间增加，可以明显降低板子的甲醛释放，当然板子的含水率也会降低；反之亦然。这是一种情况。还有一种情况，是不是因为试件的含水率不同影响了测定结果，含水率低穿孔值也低，因此要求乘一个大于 1 的系数，含水率高，穿孔值会偏高，因此要乘以一个小于 1 的系数。如果仅仅是前一种情况，那么，根据国标的性质，只是作为对产品的合格评定而用，而非以企业的质量控制为目的，系数 F 就不必考虑进去；如果是后一种情况，系数 F 应予考虑，前已说过，低甲醛脲醛胶的分子量分布不同于过去，有可能因试件含水率的不同得到不同的检测结果。一些企业反映了这一情况的存在。我们的对比试验也证明确有影响，但困难在于不同企业的产品，试件含水率对检测结果的影响差异很大，有的影响很小，有的影响远大于计算得出的 F 值。我国中纤板企业很多。每个企业都有自己的制胶工艺和热压工艺，出现这种差异并不奇怪，请有条件的企业和单位继续这方面的工作。在条件成熟时，再进行专题讨论。

还有一个较为一致的反映是，穿孔萃取法所得的