



中华人民共和国国家标准

GB/T 32379—2015

矿物棉及其制品甲醛释放量的测定

Determination of mineral wool and its products formaldehyde emission

2015-12-31 发布

2016-11-01 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

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中国建筑材料联合会提出。

本标准由全国绝热材料标准化技术委员会(SAC/TC 191)归口。

本标准负责起草单位:南京玻璃纤维研究设计院有限公司、国家玻璃纤维产品质量监督检验中心。

本标准主要起草人:李勇、王玲、王玉梅、王佳庆、李志鹏、杨勇、周琴、廖兵。

矿物棉及其制品甲醛释放量的测定

1 范围

本标准规定了以下 3 种测定矿物棉及其制品中甲醛释放量的方法：

- 干燥器法；
- 气体分析法；
- 1 立方米气候箱法。

本标准适用于岩棉、玻璃棉、矿渣棉、硅酸铝棉等矿物棉及其制品甲醛释放量的测定，也适用于矿物棉天花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 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 干燥器法

3.1 原理

在干燥器底部放置盛有蒸馏水的结晶皿，试样放在结晶皿上部，密闭放置在 20 ℃ 环境中，24 h 后测定水中甲醛浓度。

3.2 试剂

本标准中试验用水符合 GB/T 6682 中一级水的规定。除非另有说明，干燥器法中所使用的以下试剂均为分析纯及以上：

- a) 硫酸溶液：1 mol/L；
- b) 盐酸： $\rho = 1.19 \text{ g/cm}^3$ ；
- c) 乙酸铵溶液：称取 200 g 乙酸铵($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{NH}_4$)，用水溶解后移入 1 000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度线，摇匀；
- d) 乙酰丙酮溶液：4 mL/L；
- e) 碘(I_2)标准溶液：0.05 mol/L，用前标定；
- f) 淀粉指示剂：10 g/L，用时现配；
- g) 硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)标准滴定溶液：0.1 mol/L，称取 26 g 硫代硫酸钠于 500 mL 烧杯中，加入新煮沸并已冷却的水，完全溶解后，加入 0.05 g 碳酸钠(防止分解)及 0.01 g 碘化汞(防止发霉)，然后再用新煮沸并已冷却的水稀释成 1 L，盛于棕色磨口瓶中，摇匀，静置 8 d~10 d，过滤后标定。

标定：称取在 120 ℃ 烘至恒重的基准重铬酸钾(K_2CrO_7) 0.10 g~0.15 g，精确至 0.1 mg，置于 500 mL 碘量瓶中，加 25 mL 水，摇动使之溶解，再加 2 g 碘化钾及 5 mL 盐酸，立即塞上瓶塞，液封瓶口，摇匀于暗处放置 10 min。加水 150 mL，用待标定的硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定到呈草绿色，

加入淀粉指示剂 3 mL,继续滴定至突变为亮绿色为止,记下硫代硫酸钠标准滴定溶液的用量。

硫代硫酸钠标准滴定溶液的浓度按式(1)计算:

$$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{m \times 1\,000}{V \times 49.04} = \frac{m}{V \times 0.049\,04} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

m ——重铬酸钾的质量,单位为克(g);

V ——滴定消耗的硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

49.04——重铬酸钾($1/6 \text{K}_2\text{CrO}_7$)的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)。

h) 氢氧化钠(NaOH)溶液:1 mol/L;

i) 甲醛(CH_2O)溶液:质量浓度 35%~40%;

j) 甲醛储备液 A:

取约 1 mL 甲醛溶液移入到 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,此为甲醛储备液 A。取 20.00 mL 甲醛储备液 A 于 250 mL 具塞三角烧瓶中,加入 25.00 mL 碘标准溶液和 10.0 mL 氢氧化钠溶液,摇匀,加塞,避光保存 15 min。加入 15 mL 硫酸溶液后,用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定多余的碘。在接近滴定终点时加入数滴淀粉指示剂。同时取 20 mL 水,以相同步骤做空白试验。

甲醛储备液 A 的浓度按式(2)计算:

$$c(\text{HCHO})_0 = \frac{(V_0 - V_1) \times 15.01 \times c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \times 1\,000}{20} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

$c(\text{HCHO})_0$ ——甲醛储备液 A 的甲醛浓度,单位为毫克每升(mg/L);

V_0 ——滴定空白所消耗的硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_1 ——滴定甲醛溶液所消耗的硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

15.01——甲醛($1/2 \text{HCHO}$)的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol);

$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L)。

k) 甲醛溶液 B:移取一定体积的甲醛储备液 A 于 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,使溶液的甲醛浓度为 15 $\mu\text{g/mL}$,此为甲醛溶液 B。

3.3 仪器

干燥器法测定甲醛释放量使用仪器如下:

a) 试样支架:材质为不锈钢或铜,如图 1 所示;

b) 结晶皿:直径约 120 mm,高度约 60 mm;

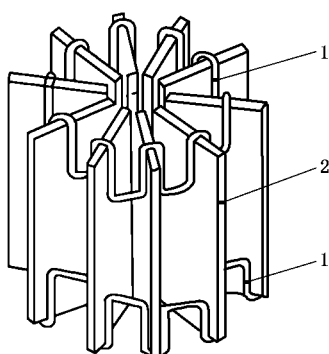
c) 干燥器:直径约 240 mm,容积 9 L~11 L;

d) 可见光分光光度计;

e) 天平:精确至 1 mg;

f) 移液管:5 mL、10 mL、20 mL、50 mL、100 mL;

g) 恒温水槽:控温精度(60 ± 1) $^{\circ}\text{C}$ 。



说明:

1——金属支架;

2——试件。

图 1 放置试件的试样支架示意图

3.4 标准曲线绘制

用移液管分别移取 0.00 mL、2.00 mL、5.00 mL、10.00 mL、20.00 mL、50.00 mL、100.00 mL 的甲醛溶液 B 至 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。该稀释液中甲醛浓度为:0.00 mg/L、0.30 mg/L、0.75 mg/L、1.50 mg/L、3.00 mg/L、7.50 mg/L、15.00 mg/L。分别吸取 10.00 mL 上述稀释液按 3.8 测定吸光度。以甲醛浓度为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制工作曲线,如图 2 所示,计算工作曲线斜率 f ,单位为毫克每升(mg/L)。

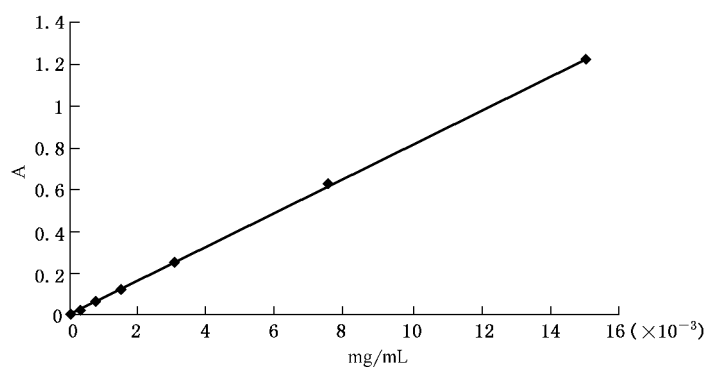


图 2 甲醛工作曲线

3.5 试样制备

将样品裁切成长 (150 ± 2) mm、宽 (50 ± 1) mm 的小块,共 10 块。

对厚度超过 50 mm 的样品,应裁切成长 (150 ± 2) mm、宽 (50 ± 1) mm、厚 (50 ± 1) mm 的小块,共 10 块,并在检测报告中注明。

样品应在打开包装后 2 h 内完成试样制备,试样制备后立即进行测定。

3.6 试验次数

对同一试样,至少独立测定两次。

3.7 甲醛的收集

甲醛的收集在干燥器内进行。在直径约为 240 mm 干燥器底部放置结晶皿,于结晶皿内加入 300.0 mL 水,干燥器上部放置金属支架,如图 1 所示。金属支架上固定试件,试件之间互不接触。将干燥器置于 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ 下 $(24 \pm 0.5)\text{h}$,水吸收从试件释放出的甲醛,此溶液作为待测液。

3.8 吸收液甲醛浓度的测定

在 50 mL 具塞三角烧瓶中,加入 10.00 mL 乙酰丙酮,10.00 mL 乙酸铵,10.00 mL 吸收液,塞上瓶塞,摇匀,于 $(60 \pm 2)^\circ\text{C}$ 水浴 10 min。取出,放置暗处,冷却至室温 $(18^\circ\text{C} \sim 28^\circ\text{C})$,约 1 h,在分光光度计上,412 nm 处,以水作为参比溶液,用 10 mm 的吸收池,测定吸收液的吸光度。同时做空白试验。

3.9 结果表示

甲醛吸收液中甲醛的浓度按式(3)计算:

$$c(\text{HCHO})_1 = f \times (A_1 - A_0) \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

$c(\text{HCHO})_1$ ——甲醛吸收液中甲醛的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

f ——标准曲线斜率,单位为毫克每升(mg/L);

A_1 ——待测液的吸光度;

A_0 ——空白溶液的吸光度。

取两次试验结果偏差不大于 0.30 mg/L 测定值的算术平均值,作为干燥器法甲醛释放量的测定值,结果保留至小数点后两位。

4 气体分析法

4.1 原理

将已知表面积或质量的试件放入规定温度、湿度、压力和空气流量的测试室中,试件在测试室中释放的甲醛气体与空气充分混合,并被与测试室相连的吸收瓶中的吸收液充分吸收。用分光光度法测定吸收液中的甲醛浓度,根据吸收液中甲醛浓度、吸收时间和试件的暴露表面积或试件质量计算甲醛释放量,单位用 $\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 或 $\text{mg}/(\text{kg} \cdot \text{h})$ 表示。

对于矿物棉天花板使用表面积计算甲醛释放量,对岩棉、玻璃棉、矿渣棉、硅酸铝棉等矿物棉及其制品使用质量计算甲醛释放量。

4.2 仪器

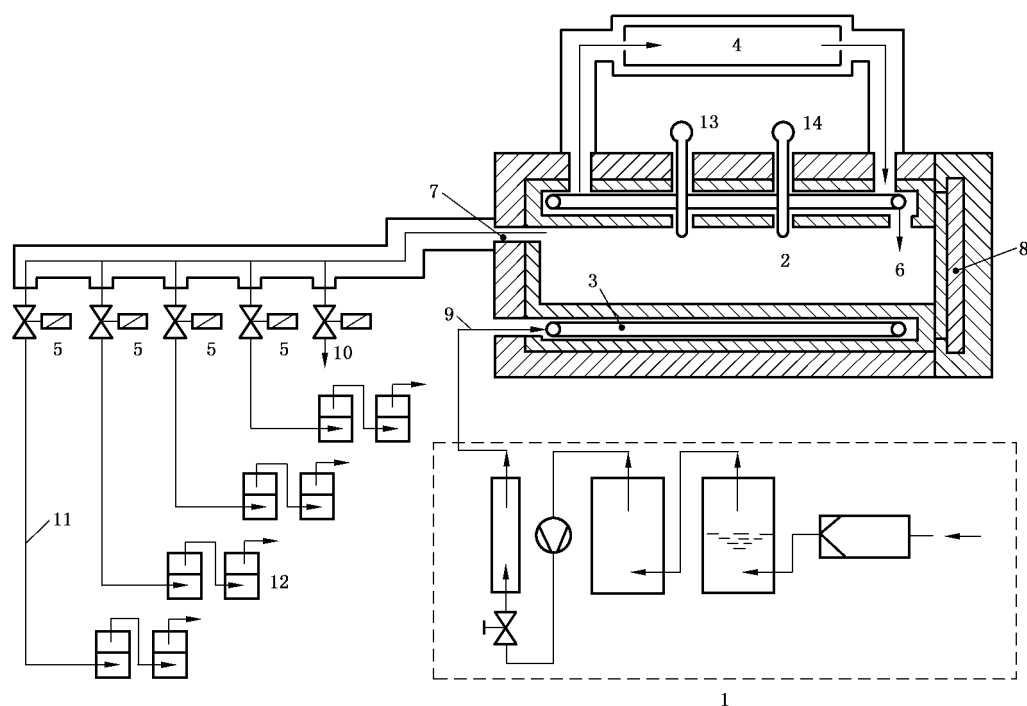
4.2.1 可见光分光光度计。

4.2.2 恒温水槽,控温精度 $(60 \pm 1)^\circ\text{C}$ 。

4.2.3 移液管,5 mL、10 mL、20 mL、50 mL、100 mL。

4.2.4 天平,精确至 1 mg。

4.2.5 气体分析法甲醛释放量测定装置,如图 3 所示。



说明:

- | | | |
|---------------|------------------|--------------|
| 1 —— 供气系统; | 6 —— 试样舱空气进口; | 11 —— 连接管; |
| 2 —— 试样舱; | 7 —— 试样舱空气出口; | 12 —— 吸收瓶; |
| 3 —— 循环水加热; | 8 —— 试样舱门; | 13 —— 压力指示表; |
| 4 —— 循环水控温装置; | 9 —— 试样舱空气进口预热环; | 14 —— 温度指示表。 |
| 5 —— 气体分流电磁阀; | 10 —— 泄压电磁阀; | |

图3 气体分析法甲醛释放量测定装置

a) 供气系统:

由空气过滤装置、洗瓶、干燥器、空气泵、针阀、转子流量计组成。空气过滤装置包括装有 400 mL 水的 500 mL 洗瓶,内装硅胶的 500 mL 干燥器瓶、空气泵针阀和转子流量计组成。

b) 试样舱:

材质为玻璃或不锈钢,直径 90 mm~100 mm、有效容积(4 000±200)mL 的套筒。

c) 吸收瓶:

100 mL,玻璃材质。每组 2 只串联,并装有 20 mL~30 mL 吸收液(水),4 组接气体分流电磁阀出口,用于吸收试样释放的甲醛,一组接到泄压电磁阀,用于背景甲醛浓度测定。

4.3 试样制备

4.3.1 从样品不同位置裁取两块试件,长(400±2)mm、宽(50±1)mm、厚(50±1)mm。并称取每块试件质量,精确至 1 mg。样品应在打开包装后 2 h 内完成试样制备,试样制备后立即进行测定。

4.3.2 若样品长度不足 400 mm,应拼接成 400 mm 长。厚度不足 50 mm,则以样品原厚为试样厚度。

4.3.3 对于矿物棉天花板,使用不含甲醛的铝箔胶带密封侧面,并测量其表面积。

4.4 操作步骤

4.4.1 试验次数

对同一试样,至少独立测定两次。

4.4.2 甲醛的收集

4.4.2.1 用不释放甲醛的软管将 4 组吸收瓶分别连接到每一个气体分流电磁阀的出口,一组接到泄压电磁阀出口。

4.4.2.2 关闭舱门并加热至 $(60 \pm 0.5)^\circ\text{C}$,调节舱内空气流量为 $(60 \pm 3)\text{L/h}$,压力为 $1\,000\text{ Pa} \sim 1\,200\text{ Pa}$ 。

4.4.2.3 将裁切好的试件迅速放入舱内,关闭舱门,开始采样。每组吸收瓶吸收采样时间为 1 h ,4 组吸收瓶吸收采样连续自动切换,共需 4 h ,得到试样每小时释放甲醛的吸收液。采样结束后,将每组吸收瓶中的每小时释放甲醛吸收液分别移至 100 mL 容量瓶中,用水洗涤吸收瓶和连接管,将洗涤液收集至 100 mL 容量瓶中,定容,作为测试液。

4.4.2.4 泄压电磁阀出口的吸收瓶的试液作为背景试验试液。

4.4.3 甲醛浓度定值

取 4 个 50 mL 具塞三角烧瓶,加入 10.00 mL 乙酰丙酮[3.2d]、 10.00 mL 乙酸铵[3.2c],分别从 4 个测试液中吸取 10.00 mL ,加入到 4 个具塞三角烧瓶中,塞上瓶塞,摇匀,于 $(60 \pm 2)^\circ\text{C}$ 的恒温水槽中水浴 10 min 。取出,放置暗处,冷却至室温($18^\circ\text{C} \sim 28^\circ\text{C}$,约 1 h),在可见分光光度计上 412 nm 处,以水作为参比溶液,用 10 mm 的吸收池,测定 4 个测试液的吸光度。

同时测定背景试液的甲醛浓度,其甲醛浓度应小于或等于 0.006 mg/m^3 。若背景甲醛浓度超过 0.006 mg/m^3 则应重新取样测试。

4.5 结果表示

4.5.1 试样每平方米每小时的甲醛释放量按式(4)计算:

$$G_{1i} = \frac{(A_{1i} - A_{01}) \times f \times V_2}{F} \dots\dots\dots (4)$$

试样每千克每小时的甲醛释放量按式(5)计算:

$$G_{2i} = \frac{(A_{1i} - A_{01}) \times f \times V_2}{m} \dots\dots\dots (5)$$

式中:

G_{1i} ——每平方米试样第 i 小时释放的甲醛量,单位为毫克每平方米小时 $[\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})]$, $i=1,2,3,4$;

A_{1i} ——第 i 小时测试液的吸光度;

A_{01} ——空白溶液的吸光度;

f ——甲醛溶液标准曲线的斜率,单位为毫克每毫升 (mg/mL) ;

V_2 ——测试液体积,单位为毫升 (mL) ;

F ——试样表面积,单位为平方米 (m^2) ;

G_{2i} ——每千克试样第 i 小时释放的甲醛量,单位为毫克每千克小时 $[\text{mg}/(\text{kg} \cdot \text{h})]$, $i=1,2,3,4$;

m ——试样质量,单位为千克 (kg) 。

4.5.2 甲醛释放量的表示:

因试件温度不能迅速达到 60°C ,试件第 1 小时甲醛释放量可能低于第 2 小时。当第 1 小时甲醛释放量低于第 2 小时时,甲醛释放量按式(6)计算;当试件第 1 小时甲醛释放量高于或等于第 2 小时时,甲醛释放量按式(7)计算。

$$\bar{G} = \frac{G_2 + G_3 + G_4}{3} \dots\dots\dots (6)$$

$$\overline{G} = \frac{G_1 + G_2 + G_3 + G_4}{4} \dots\dots\dots (7)$$

式中:

$\overline{G}$ ——试件甲醛释放量,单位为毫克每平方米小时[$\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$]或毫克每千克小时[$\text{mg}/(\text{kg} \cdot \text{h})$];

G_1, G_2, G_3, G_4 ——分别为试件在第 1、2、3、4 小时的甲醛释放量,单位为毫克每平方米小时[$\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$]或毫克每千克小时[$\text{mg}/(\text{kg} \cdot \text{h})$]。

取两次试验结果的算术平均值,作为气体分析法甲醛释放量的测定值,结果保留两位有效数字。两次试验结果与平均值的偏差应不大于平均值的 10%。

5 1 立方米气候箱法

5.1 原理

将 1 平方米表面积的试样,放入温度、相对湿度、空气流速和空气置换率控制在一定值的 1 立方米气候箱内。甲醛从试样中释放出来,与箱内空气混合,定期抽取箱内空气,将抽出的空气通过盛有水的吸收瓶,使空气中的甲醛溶入水中;测定水中的甲醛量及抽取的空气体积,计算出每立方米空气中的甲醛量,以毫克每立方米(mg/m^3)表示。

5.2 设备

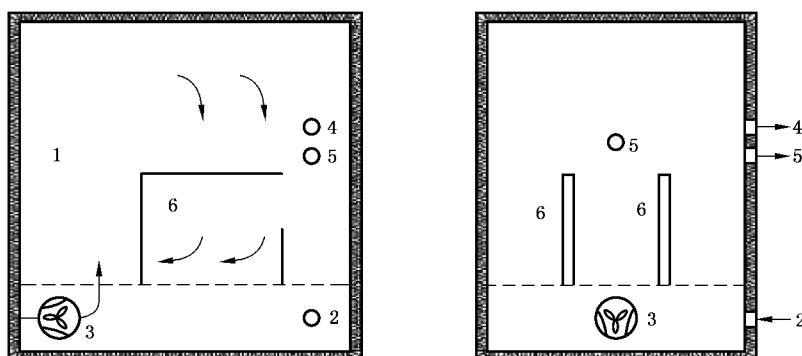
5.2.1 1 立方米气候箱

容积为 1 立方米(m^3)的密封箱体,内层面由不吸附甲醛的惰性材料制成。结构如图 4 所示,箱内有空气循环系统以使箱内空气充分混合,试样表面的空气流速为 0.1 $\text{m}/\text{s} \sim 0.3 \text{ m}/\text{s}$ 。箱体上有调节进气和出气流量的装置。箱内空气置换率应维持在 $(1.0 \pm 0.05)/\text{h}$ 。

进入箱内的空气甲醛浓度应在 0.006 mg/m^3 以下。

5.2.2 温度和相对湿度调节系统

能控制箱内温度为 $(23 \pm 0.5)^\circ\text{C}$,相对湿度为 $(50 \pm 3)\%$ 。



说明:

1——气候箱;
2——空气入口;

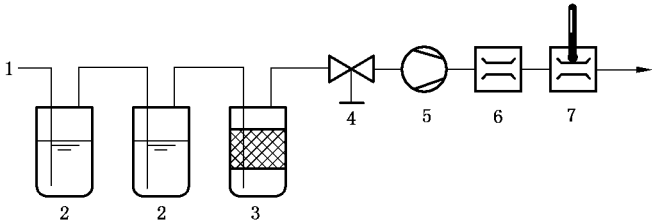
3——通风扇;
4——出口控制设备;

5——空气出口;
6——试样。

图 4 1 立方米气候箱的结构

5.2.3 抽气系统

抽气系统包括：抽气管、两个 100 mL 的吸收瓶、硅胶干燥器、气体流量计、抽气泵、带有温度计的气体流量计。连接方式如图 5 所示。



说明：

1——抽气管；

2——吸收瓶；

3——硅胶干燥器；

4——气体流量计；

5——抽气泵；

6——气流计；

7——带有温度计的气体流量表。

图 5 抽气系统

5.3 试样

试样表面积为 1 平方米(双面计)。长 $(1\,000\pm 2)$ mm,宽 (500 ± 2) mm,1 块;或长 (500 ± 2) mm,宽 (500 ± 2) mm,2 块。对于矿物棉天花板等边缘带有错层的突出部分应去掉。

5.4 试验步骤

5.4.1 在试验过程中,气候箱内保持下列条件:

温度: $(23\pm 0.5)^{\circ}\text{C}$;

相对湿度: $(50\pm 3)\%$;

空气置换率: $(1.0\pm 0.05)/\text{h}$;

试样表面空气流速: $0.1\text{ m/s}\sim 0.3\text{ m/s}$ 。

5.4.2 在达到以上测试条件要求 1 h 后,把试样垂直放置在气候箱的中心位置,保证空气沿着试样表面流动(如图 4 所示)。若使用两块试样,则试样在气候箱内的间距不小于 200 mm。

5.4.3 甲醛收集:

从第 3 天开始采样,1 d 1 次。采样时将抽气系统与气候箱的空气出口相连接,2 个吸收瓶各加入 25 mL 蒸馏水,开动抽气泵,抽气速度控制在 2 L/min 左右,每次抽取 (100 ± 1) L 空气,以 V_3 计。按 5.4.4 测定吸收液中的甲醛量,直至前后两次吸收液中的甲醛量差异小于 5%。最后 2 次测定结果的平均值即为样品甲醛释放量的测定值。

如果在 28 d 内仍未达到稳定状态,则用第 28 d 的测定值作为样品甲醛释放量的测定值。

5.4.4 定值:

从每次采样的 2 个吸收瓶中各取 10.00 mL 移至 50 mL 具塞三角烧瓶中,分别加入 10.00 mL 乙酰丙酮[3.2d]、10.00 mL 乙酸铵[3.2c],塞上瓶塞,摇匀,于 $(60\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 的恒温水槽中水浴 10 min。取出,放置暗处,冷却至室温 $(18^{\circ}\text{C}\sim 28^{\circ}\text{C})$,约 1 h,在可见光分光光度计上 412 nm 处,以水作参比,用 10 mm 的吸收池,测定测试液的吸光度。

对于甲醛释放量较低的样品,宜增加采样的空气体积或减少吸收液体积。以荧光光度计取代可见光分光光度计。

5.5 结果计算

每个吸收瓶中的甲醛量按式(8)计算:

$$X_i = f \times (A_{2i} - A_{02}) \times 25.0 \quad \dots\dots\dots (8)$$

式中:

X_i ——第 i 个吸收瓶中的甲醛量,单位为毫克(mg), $i=1,2$;

f ——标准曲线斜率,单位为毫克每毫升(mg/mL);

A_{2i} ——第 i 个吸收液的吸光度, $i=1,2$;

A_{02} ——空白溶液的吸光度;

25.0——吸收液的体积,单位为毫升(mL)。

每立方米空气中的甲醛浓度按式(9)计算:

$$c(\text{HCHO})_2 = \frac{X_1 + X_2}{V_3 \times 1\,000} \quad \dots\dots\dots (9)$$

式中:

$c(\text{HCHO})_2$ ——每立方米空气的甲醛浓度,单位为毫克每立方米(mg/m³);

X_1 、 X_2 ——分别为第一个和第二个吸收瓶中的甲醛量,单位为毫克(mg);

V_3 ——抽取空气的体积,单位为升(L)。

注:由于空气计量表显示的是检测室温度下抽取的空气体积,而非气候箱内 23℃时的空气体积。因此,空气样品的体积应通过气体方程式校正到标准温度 23℃时的体积。

结果保留两位有效数字,并注明给出测试结果的天数。

6 检测报告

检测报告应至少包含下列信息:

- a) 说明按本标准进行试验;
- b) 试验方法;
- c) 样品状态;
- d) 试样预处理;
- e) 甲醛释放量测定值,如有必要可给出单个试样的测定值;
- f) 试验中观察到的异常现象;
- g) 试验日期;
- h) 其他需要说明的情况。