

文章编号: 2095—0411 (2013) 03 - 0084 - 04

测定水溶性酚醛树脂胶粘剂中游离甲醛含量方法的改进^{*}

巫淼鑫, 方圆圆, 杜 郢, 周太炎

(常州大学 测试中心, 江苏 常州 213164)

摘要: 改进了乙酰丙酮分光光度法测定水溶性酚醛树脂胶粘剂中游离甲醛含量的方法。研究了方法的影响因素, 确定了测定条件。本方法采用添加乙酸 - 乙酸铵缓冲溶液后, 过滤来制备试样液。排除了树脂和样品颜色的干扰。与传统的蒸馏法相比, 回收率高, 操作方便。回收率可达 97.7%~99.3%。而蒸馏法的回收率是 91.1%。方法的相对标准偏差小于 2.1%。研究发现含缓冲溶液的标准溶液和试样液, 在室温下稳定。不必现配现用或储存在冰箱中。2 000 倍苯酚对甲醛测定不产生干扰。与化学滴定法相比, 检测限低, 试剂用量少。在测定低含量的甲醛时准确度高。适合于水溶性酚醛树脂中游离甲醛含量的测定。

关键词: 水溶性; 酚醛树脂; 游离甲醛; 乙酰丙酮; 分光光度法

中图分类号: TQ 430.71

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.2095—0411.2013.03.021

Improved Analytical Method for Free Formaldehyde in Adhesive of Water-Soluble Phenol-Formaldehyde Resin

WU Miao-xin, FANG Yuan-yuan, DU Ying, ZHOU Tai-yuan

(Analysis Center, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: An improved analytical method (acetylacetone spectrophotometry) for the determination of free formaldehyde in adhesive of water-soluble phenol-formaldehyde resin was established. The influencing factors were studied and the testing conditions were determined. The sample solutions used in this method were prepared by adding buffer solution of acetic acid-ammonium acetate and filtrating. The interferences from resin and sample color were eliminated. Good recoveries from 97.7% to 99.3% were obtained. They were higher than the ones obtained by traditional straight-run distillation process, which were 91.1%. The relative standard deviations obtained by this method were lower than 2.1%. This research discovered that the sample solution and the formaldehyde standard solution were stable when the buffer solution was added. The formaldehyde determination with this analytical method wasn't disturbed by the phenol when its concentration was 2 000 times as high as the formaldehyde. Compared with chemical titrimetric methods, this analytical method has many advantages such as low detection limit, reagent and sample usages

* 收稿日期: 2012 - 10 - 15

基金项目: 常州大学校基金资助项目 (09ZMF005)

作者简介: 巫淼鑫 (1964—), 浙江武义人, 博士, 副研究员, 主要从事化学分析和仪器分析方面的研究。

in small amount, high accuracy when the formaldehyde content in the sample is low. It was suitable for the determination of free formaldehyde in water-soluble phenol-formaldehyde resin.

Key words: water-soluble; phenol-formaldehyde resin; free formaldehyde; acetylacetone; spectrophotometry

水溶性酚醛树脂胶粘剂是用量大、用途广的酚醛树脂胶。由苯酚和甲醛在碱性催化剂作用下缩聚而成。外观为深棕色透明粘稠液体。使用水代替有机溶剂,消除了溶剂的污染,降低了成本^[1]。但树脂中残留的游离甲醛不仅对环境造成污染,而且严重影响树脂的使用性能。所以测定水溶性酚醛树脂中游离甲醛含量,具有十分重要的意义。

目前,酚醛树脂中甲醛测定法主要有化学滴定法^[2-4]、色谱法^[5-6]和分光光度法^[7-9]。化学滴定法如盐酸羟胺法和亚硫酸钠法。虽然对仪器要求较低,但干扰因素较多。指示剂终点也不够明显。往往会造成较大的测量误差。将其用于分析水溶性酚醛树脂中游离甲醛时产生沉淀,严重干扰实验。另外,检测限较高,试剂用量较多。色谱法比较准确且灵敏。但对设备要求较高,衍生化时间长,操作过程烦琐。用乙酰丙酮分光光度法测定时,需要通过蒸馏将甲醛和树脂分开。操作较烦,回收率较低。随着环保要求越来越高,具有毒性的甲醛在酚醛树脂中的最高限量越来越低^[7,10]。另外,酚醛树脂的研究向环保型水溶性酚醛树脂方向发展。因此,建立一种简便、灵敏的用于水性酚醛树脂中游离甲醛含量的测定方法是必要的。

本方法首先将样品溶于水,再加乙酸-乙酸钠缓冲溶液。将树脂中的酚氧离子转变成酚羟基。酚醛树脂产生沉淀,然后过滤除去。同时排除了样品颜色的影响。游离甲醛则保留在滤液中,然后采用乙酰丙酮分光光度法测定。

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

721 型分光光度计(上海精密科学仪器有限公司),HH-S 数显恒温水浴锅(江苏省金坛市医疗仪器厂),1cm 玻璃比色皿,50mL 比色管。

水溶性酚醛树脂(自制,强碱性),所用乙酰丙酮、乙酸钠、苯酚、冰乙酸和甲醛溶液(35.74%,采用亚硫酸钠法测定^[11])均为分析纯,所用水为去离子水。缓冲溶液:将 50.0g 乙酸钠和 6.0mL 冰乙酸用 100mL 水溶解。0.049mol/L 乙酰丙酮溶液:将 0.50mL 乙酰丙酮用 100mL 水溶解。1.00g/L 甲醛储备液:称取 2.798g 35.74%甲

醛溶液,定容至 1 000.0mL。10.0mg/L 甲醛标准溶液:移取 2.50mL 1.00g/L 甲醛储备液,定容至 250.0mL。

1.2 标准曲线的绘制

在 7 个 50mL 比色管中,分别加入 10.0mg/L 甲醛标准溶液 0.00、0.50、1.00、3.00、5.00、7.00 和 9.00mL。分别加入 2.50mL 缓冲溶液和 2.50mL 0.049mol/L 乙酰丙酮溶液。用水定容至 25.0mL,摇匀。在 70℃ 水浴中放置 30min。在冷水中冷却 10min。以空白作参比,在 410nm 处测定其它溶液的吸光值。以甲醛浓度为横坐标,相应的吸光值为纵坐标,回归出标准曲线。

1.3 试样溶液的制备

称取 1.0g 左右水性酚醛树脂于 100mL 烧杯中。加 50mL 水溶解。加 10mL 缓冲溶液。搅拌均匀,静置 10min 左右。过滤,洗涤。用 250mL 容量瓶收集滤液和洗涤液。用水定容至刻度,备用。如果难过滤需增加静置时间。

1.4 试样中游离甲醛含量的测定

分取一定量的试样溶液代替甲醛标准溶液。按标准曲线绘制的方法。以空白作参比,测定试液的吸光值。根据标准曲线算出试样中游离甲醛含量。

1.5 回收率和精密度实验

在试样溶液分取后,加入一定量的甲醛标准溶液。然后,测定每个溶液中甲醛的总量,并计算出回收率和相对标准偏差。另外,测定在试样溶液制备过程中,在加缓冲溶液后加入一定量已知准确浓度甲醛溶液的回收率。同时计算相对标准偏差。

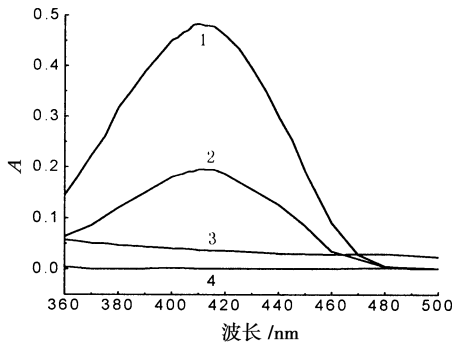
1.6 溶液稳定性实验

分别配制不含和含体积分数为 4.0%缓冲溶液 10.0mg/L 甲醛溶液。隔一定时间测定溶液中甲醛的含量。考察甲醛标准溶液的稳定性。同时考察按试样溶液制备步骤所得试样液的稳定性。

2 结果与讨论

2.1 测定条件的选择

图 1 中曲线 1 和 2 给出了甲醛标准溶液和试样液经乙酰丙酮显色后的吸收曲线。两者都在 410nm 处出现最大吸收。因此将测定波长选择在 410nm。如果将试样直接用水溶解, 并定容分取。然后, 按步骤 1.4 进行显色时, 发现在甲醛显色的同时, 溶液呈现乳白色。这应该是碱性酚醛树脂加缓冲溶液后, 原来酚醛树脂中的酚氧离子变成酚羟基后, 其溶解性降低所致。干过滤后仍不能完全消除乳白色物质。另外, 干过滤将导致有色物损失。将试样直接用水溶解, 定容分取后。除了不加乙酰丙酮溶液外, 其它步骤与甲醛显色的操作步骤相同, 得到乳白色溶液。干过滤后得到浅乳白色溶液。图 1 曲线 3 是此溶液的吸收曲线, 在 410nm 处由于其对光的散射而出现一定量的假吸收。此吸收不但影响甲醛测定的准确度, 而且影响测定的精密度。如果按步骤 1.3 制备试样溶液。然后, 按曲线 3 的步骤绘制吸收曲线 (即图 1 曲线 4)。从曲线 4 可知, 此溶液在 410nm 处不产生吸收, 所得溶液澄清透明。因此, 将试样溶于水, 然后加缓冲溶液, 并过滤除去产生的沉淀。可以同时排除树脂和样品颜色的干扰。



说明: 1—甲醛溶液 (2.00mg/L, 参比: 试剂空白); 2—样品溶液 (参比: 试剂空白); 3—试样溶液 (后过滤, 不加乙酰丙酮, 参比: 水); 4—试样溶液 (先过滤, 不加乙酰丙酮, 参比: 水)。

图 1 吸收曲线

Fig. 1 Absorption curves

另外经研究将显色温度、显色时间、缓冲溶液和 0.049mol/L 乙酰丙酮溶液用量以及水中冷却时间分别选择在 70℃、30min、2.5mL、2.5mL 和 10min。如果将显色温度提高到 90℃, 最佳显色时间可缩短到 5min。但达到最大吸收所需的缓冲溶液用量将增加到 5.0mL。而且由于水浴温度高, 会给操作带来不便。增加水浴中水的损失量。如果

需要减少分析时间, 选择较高的显色温度也是可行的。如果将显色温度降低到 50℃, 最佳显色时间将增加到 60min。因此, 本文将显色温度选择在 70℃。研究表明在上述选定条件下, 所得的显色液在 4h 内稳定。

2.2 标准曲线

标准曲线的线性方程为 $A = 0.233C + 0.00535$, 其中 A 为吸光度, C 为甲醛质量浓度 (mg/L)。线性范围是 0.1~2.8mg/L。此方程的线性相关系数为 0.9997。说明在线性范围内, 甘油含量与测定的吸光度呈现良好的线性相关性。摩尔吸光系数为 $7.1 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。当称样量为 1.0g, 制备的试样液为 250mL, 分取量为 15mL 时, 样品中可检测到的甲醛最低含量为 0.004%。由此可知此方法的检测限较低, 可以满足水溶性酚醛树脂中低游离甲醛含量的测定要求。

2.3 方法的回收率和精密度

表 1 给出了分取试样液后, 加入一定量甲醛标准溶液所得的回收率实验结果。表 2 给出了称取 1g 左右试样, 在加缓冲溶液后, 加入一定量甲醛储备液的回收率实验结果。加入的甲醛相当于样品量的 0.2%、0.4%、2.0% 和 5.0%。单次测定回收率在 96.7% 和 100.6% 之间。平均回收率在 97.7% 和 99.3% 之间。相对标准偏差小于 1.1%。说明方法有较好的准确度和精密度。

表 1 分取试样液后加标回收率的实验结果 (n=4)

Table 1 The results of recovery and precision tests¹⁾ (n=4)

		$\rho / (\text{mg/L})$		回收率/%	RSD/%
测得量	加入量	总测得值	回收量		
0.799	0.800	1.590	0.791	98.9	0.24
0.774	1.600	2.337	1.563	97.7	0.17

1) Formaldehyde standard solution was added after sample solution to be added.

表 2 在制备试样液时加标回收率的实验结果

Table 2 The results of recovery and precision tests¹⁾

序号	加入量/ (mg/L)	回收量/ (mg/L)	回收率/%	RSD/%
1 ²⁾	7.64	7.59	99.3	0.48
2 ²⁾	15.3	15.2	99.3	1.1
3 ³⁾	81.8	81.1	99.1	0.67
4 ³⁾	200	196	98.0	0.97

1) Formaldehyde standard solution was added in the preparation of sample solution, 2) n=6, 3) n=9.

研究了蒸馏法^[7]制备试样液的回收率。标准溶液在蒸馏前加入。采用乙酰丙酮分光光度法测定试样液中甲醛的含量, 并计算回收率。首先, 研究了

标准甲醛溶液的回收率。直接蒸馏、加磷酸蒸馏和加缓冲溶液蒸馏的回收率分别为 77.3%、88.9% 和 86.0%。另外，研究了 1.0g 试样，加标加磷酸蒸馏回收率。其结果列于表 3 中。回收率在 91% 左右。从实验可知建立的分析水溶性酚醛树脂中游离甲醛含量方法的回收率比蒸馏法高，而且操作也比较方便。

表 3 加磷酸加标蒸馏回收率实验结果 (n=3)

Table 3 The results of recovery tests by distillation (n=3)					
$\rho/(\text{mg/L})$				回收率/%	RSD/%
测得量	加入量	总测得值	回收量		
7.66	7.64	14.62	6.96	91.1	0.79
7.23	15.27	21.14	13.91	91.1	1.10

2.4 溶液稳定性研究

图 2 给出了 10.0mg/L 甲醛标准溶液和试样液

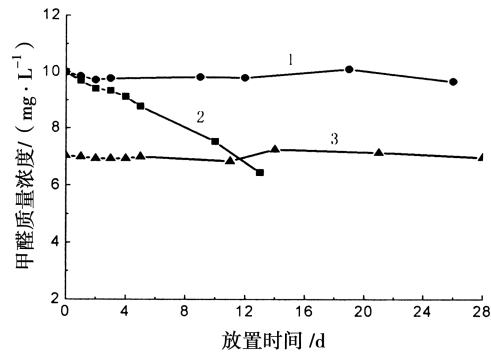


表 4 水溶性酚醛树脂中游离甲醛含量的测定结果 (n=3)

Table 4 Determination results of free formaldehyde in water-soluble phenol-formaldehyde resins (n=3)										
样品号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
甲醛含量/%	0.119	0.022	0.098	0.113	0.164	0.124	0.133	0.172	0.292	0.170
RSD/%	2.1	1.6	0.41	0.31	0.93	1.4	0.43	0.89	0.52	0.34

3 结 论

通过实验确定了试样溶液的制备方法和测定条件。经过对标准曲线的线性相关系数、线性范围以及对方法的回收率、精密度和检测限的考察。本文建立的分析方法完全能满足水溶性酚醛树脂中游离甲醛含量的测定要求。

参考文献:

[1] 李和平. 木材胶黏剂 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.
[2] 全国塑料标准化技术委员会石化塑料树脂产品分会, 中国标准出版社第二编辑室. 塑料标准大全: 合成树脂 [M]. 北京:

说明: 1—10.0mg/L 甲醛标准溶液 (在 250mL 溶液中含 10mL 缓冲溶液); 2—10.0mg/L 甲醛标准溶液 (不含缓冲溶液); 3—试样溶液 (在 250mL 溶液中含 10mL 缓冲溶液)。

图 2 室温放置时间对溶液稳定性的影响

Fig. 2 Effect of storing time on stability of solutions at room temperature 的稳定性实验结果。从图 2 可知, 不加缓冲溶液的甲醛标准溶液其含量随放置时间增加而下降。含缓冲溶液的标准溶液和试样液在室温下稳定, 不必现配现用或储存在冰箱中。

2.5 共存物的影响

实验发现 2 000 倍苯酚对甲醛测定不产生干扰。因此, 采用本方法测定水溶性酚醛树脂中游离甲醛含量时, 少量苯酚不必去除。

2.6 样品分析

用本文建立的方法, 测定了某一水溶性酚醛树脂中游离甲醛的含量。3 次制样, 每个试样液分取 3 次测定。共 9 次测定的平均甲醛含量为 0.172%。相对标准偏差为 1.6%。另外, 测定了一系列不同条件下制备的水溶性酚醛树脂中游离甲醛含量。其结果列于表 4 中。游离甲醛含量在 0.022% 和 0.292% 之间。满足标准规定的游离甲醛含量小于 0.3% 的要求^[10]。相对标准偏差 (RSD) 在 0.31% 和 2.1% 之间。具有较好的重现性。

中国标准出版社, 1999.

[3] 蔡建平. 测定水溶性酚醛树脂中游离甲醛的新方法 [J]. 浙江化工, 1999, 30 (2): 53 - 54.
[4] 国家质检总局. GB/T5543—2006 树脂整理剂总甲醛含量、游离甲醛含量和羟甲基含量的测定 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
[5] 刘秀玲, 张武畏, 隋国红, 等. 高效液相色谱法测定水性酚醛树脂中残留的甲醛和苯酚 [J]. 色谱, 2007, 25 (4): 562 - 564.
[6] 李建华, 谭海生, 平郑骅, 等. 高效液相色谱法测定线型水溶性酚醛树脂中游离苯酚和甲醛的方法研究 [J]. 热带农业科学, 2005, 25 (2): 15 - 18.
[7] 国家质检总局. GB18583—2001 室内装饰装修材料胶黏剂中有害物质限量 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2003.
[8] 石鹏途, 熊晓甦, 陈红军, 等. 缩甲醛类胶黏剂中游离甲醛含

量的测定 [J]. 中国胶粘剂, 2009, 18 (1): 27 - 29.

[9] 褚艳. 乙酰丙酮分光光度法测定水性涂料及胶粘剂中的甲醛含量 [J]. 中国石油和化工标准与质量, 2008 (2): 16 - 17.

[10] 国家质检总局. GB/T14732—2006 木材工业胶粘剂用脲醛、酚醛、三聚氰胺甲醛树脂 [S]. 北京: 中国标准出版社,

2007.

[11] 上海市化工轻工供应公司和上海化工采购供应站技术室. 化工商品检验方法 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1990: 1132—1133.