

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
G01N 21/25 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200310108145.5

[45] 授权公告日 2006年3月15日

[11] 授权公告号 CN 1245619C

[22] 申请日 2003.10.24

[21] 申请号 200310108145.5

[71] 专利权人 中国科学院上海应用物理研究所
地址 201800 上海市嘉定区嘉罗公路 2019 号

[72] 发明人 尹娟娟 徐 慧 余笑寒 李文新
审查员 汪妍瑜

[74] 专利代理机构 上海智信专利代理有限公司
代理人 肖剑南

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 2 页

[54] 发明名称

人造板中甲醛含量的快速无损分析方法

[57] 摘要

本发明公开了一种对人造板中甲醛含量进行快速无损分析的方法，其主要利用 THz - TDS 装置先测定甲醛气体的特征吸收峰，然后制定与待测样品相同的未加工木材的回归方程，最后通过测定待测样品的 THz 时域光谱进行处理后代入回归方程以求得样品中的甲醛含量。本发明的甲醛含量测定方法不仅对样品没有损害，而且与现有的甲醛含量测定方法相比较，可以大大地缩短测定时间，且测定结果相对更加准确。

1、一种人造板材中甲醛含量的快速无损分析方法，其特征在于包括以下步骤：

(1) 测定甲醛的 THz 时域光谱图，进行傅立叶变换，再对纵坐标取对数，得到甲醛的特征吸收峰；

(2) 取与待测样品品种相同的未加工木材，测定其 THz 时域光谱图，谱图进行傅立叶变换，再对纵坐标取对数后与甲醛特征吸收峰相比较以确定无覆盖；

(3) 取若干个已知甲醛含量的样品，分别进行与步骤 2 同样的处理后，记录甲醛特征吸收峰处的强度，利用 BIPTCHEM 软件进行拟合得到计算甲醛含量的回归方程；

(4) 取待测样品测其 THz 时域光谱图，进行傅立叶变换，再对纵坐标取对数后代入回归方程得到甲醛含量。

人造板中甲醛含量的快速无损分析方法

技术领域

本发明涉及分析方法领域，具体地说，本发明涉及一种利用 THz 时域光谱对人造板材中甲醛含量进行快速无损分析的方法。

背景技术

随着人们生活水平的提高，很多家庭对室内进行了装修，在美化生活的同时，也带来了严重的室内污染问题，其中主要来源于室内游离甲醛的含量超标。用作装修材料的人造板材如胶合板、细木工板、中密度纤维板和刨花板等在制作时大多采用脲醛树脂为胶粘剂，胶粘剂中加入过量甲醛可以提高板材的性能。甲醛沸点为 -21°C ，室温下很容易挥发出来，且释放期长达3-15年。目前我国国内生产的一等级人造板材相当于欧洲的 E₂ 等级，而欧洲的 E₂ 等级人造板则要求密封装修的条件下使用。所以对于人造板材的甲醛含量应进行严格控制。

目前国际上甲醛释放量的测定方法有以下几种：穿孔法、WKI（广口瓶测定）、干燥皿法、气体分析法、大检测室法、1m³ 测试箱法、空气循环法、抽吸法等，其检测原理和步骤相似，都是首先收集从待测样品中释放出来的游离甲醛，然后用化学方法，如碘量法、乙酰丙酮比色法、电化学法，分析测定收集的甲醛。这些方法的共同缺点是分析时间长（4小时到6周），操作繁琐，测定结果与温度等环境因素有关，并且无法知道材料的甲醛总含量以评估甲醛释放持续时间。此外，这些检测方法属于有损分析，检测结束，材料不能再用，因此，只能进行抽查检测。

基于飞秒激光的 THz 时域光谱(THz-TDS)是国际上近年来发展的一种新型技术。由于甲醛是极性分子，其偶极子转动在 THz 频段有吸收，而 THz

波对于大多数介电材料是透明的，对于干燥的木材吸收很小，因此可以利用 THz 时域光谱来对甲醛进行检测。

发明内容

本发明的目的就在于提供一种利用 THz 时域光谱对人造板材中的甲醛含量进行测定的快速无损分析方法，其不仅测定时间非常短，而且可以不破坏样品。

为达到这一目的，本发明的利用 THz 时域光谱对人造板材中甲醛含量的快速无损分析方法，包括以下步骤：1、利用 THz-TDS 装置测定甲醛的 THz 时域光谱图，进行傅立叶变换，再对纵坐标取对数，得到甲醛的特征吸收峰；2、取与待测样品相同的未加工木材，测定其 THz 时域光谱图，谱图进行傅立叶变换，再对纵坐标取对数后与甲醛特征吸收峰相比较以确定无覆盖；3、取若干个已知甲醛含量的样品，分别进行与步骤 2 同样的处理后，利用 BIPTCHEM 软件进行拟合得到回归方程；4、取待测样品测其 THz 时域光谱图，进行傅立叶变换，再对纵坐标取对数后代入回归方程得到甲醛含量。

利用本发明的方法可以直接测量人造板材料中甲醛含量（非释放量），不仅不会对样品造成损坏，而且其中的步骤 1~3 可以预先做好，这样需要测定时只需进行 3 和 4 的步骤，与现有的甲醛含量测定方法相比可以大大地缩短检测时间，分析一个样品的过程仅需 2 分钟，并且结果相对比较准确。在本项目研究成果基础上，如能将 THz 辐射检测仪器小型化，便携化和商品化，则带来的市场之大，经济效益之高难以预计。本发明还适用人造板材中其它有害的极性分子如甲苯和氨的测定。

附图说明

图 1 为空白样品的 THz 时域光谱；

图 2 为榉木板的 THz 时域光谱；

图 3 为甲醛气体的 THz 时域光谱；

图 4 为未加工的桦木板、甲醛及空白样品的 THz 时域光谱经傅立叶变换再取对数的频谱，其中 A 为甲醛，B 为空白，C 为未加工的桦木材。

具体实施方式

以下通过具体实施例，以对本发明的利用 THz 时域光谱对人造板中甲醛含量进行快速无损分析的方法作进一步说明。

实验仪器及原理

THz-TDS 装置是美国光谱物理公司制造的钛宝石飞秒激光器和美国 Zomega 公司研制的 THz 系统，光谱测量范围为 0.1-4 THz（波长 3.3 mm-80 μ m），信噪比>1000，谱分辨好于 10GHz。

图谱测试条件为：激光功率为 0.75W，脉冲宽度小于 100fs，测量偏离电压 16.18KHz，锁相时间为 30ms，温度为 22 $^{\circ}$ C，空气湿度为 41%。

原理：根据朗伯-比尔定律 $\lg \frac{I}{I_0} = abc$ ，其中 $\frac{I}{I_0} = T$ ，T 为透射率，c 为被测物质含量，a、b 为常量，图 4 纵坐标为 $\lg T$ ；甲醛吸收峰的强度与板材中甲醛的含量成线性关系，即 $c = \frac{-\lg T}{ab}$ 。因此可以从图中数据得到人造板样品中甲醛的含量。

实施例 1

把一定量的多聚甲醛放置在五氧化磷干燥器中干燥数天，然后在 100ml 圆底烧瓶中加适量多聚甲醛，油浴到 175 $^{\circ}$ C，气体用聚乙烯薄膜袋收集。用 THz-TDS 装置首先测空白样品 THz 时域光谱图，其结果如图 1 所示；以后每次测定的 THz 时域光谱图都与之作差谱。测聚乙烯薄膜以及装有甲醛气体的聚乙烯袋的 THz 时域光谱图（直接将样品放在装置的光路聚焦处，进行扫描），利用 THz 时域光谱处理软件（美国 Zomega 公司）对两个时域谱进行差减得

到差谱，以扣除聚乙烯薄膜的影响，得到甲醛的 THz 时域光谱图，其结果如图 3 所示；对图 3 进行傅立叶变换，再对纵坐标取对数，可得到甲醛在 1.6THz 有一特征峰（见图 4）。

实施例 2

称取未经加工的榉木板 100 克，以 THz-TDS 装置测其 THz 时域光谱图，其结果如图 2 所示，光谱图同样进行傅立叶变换，对纵坐标取对数，然后与已知的甲醛特征吸收峰作比较，以确定其与甲醛特征吸收峰无覆盖（见图 4）；取五块 100 克的甲醛含量已知的榉木刨花板（五个甲醛浓度 $c_1 \sim c_5$ 分别为 110、130、150、170、190mg/每 100g 板材），分别测定它们的 THz 时域光谱图，再进行傅立叶变换和对纵坐标取对数，记录 1.6THz 处峰的强度记为 $Y_1 \sim Y_5$ 。利用 BIPTCHEM 软件（美国 UMETRICS 公司）进行拟合得到榉木板的回归方程：

$$Y(1E+24) = 2.52 - 0.0125c,$$

其复相关系数 R 为 0.994（R 值愈接近于 1，拟合性愈好）。

实施例 3

再取 100 克待测的榉木刨花板测其 THz 时域光谱图，谱图进行同样处理后得到数据 Y，代入以上回归方程，得到其中的甲醛含量 c' ；

同时相同来源的木板试件以乙酰丙酮比色法测定以作对照：取 100 克榉木刨花板与甲苯共热，通过液-固萃取使甲醛自木板中释出，然后将溶有甲醛的甲苯通过穿孔器进行液-液萃取，把甲醛转溶于水中，水中的甲醛含量用乙酰丙酮比色法进行分析，得到其中的甲醛含量 c'' ，其具体结果如表 1 所示：

	甲醛含量 (mg/100g 材板)	检测时间	是否需要 穿孔萃取
THz-TDS 法	145.1	2 分钟	否
乙酰丙酮比色法	139	4 小时	是

由以上结果可见，在事先准备好甲醛特征吸收峰以及甲醛含量测定方程的情况下，本发明的方法所需要的测定时间非常短，只需几分钟即可；而且，其准确度也相应的要高于其它方法（乙酰丙酮比色法由于萃取不彻底，通常测得的含量较低）。

实施例 4

将榉木材换成柏木材，重复实施例 2 的步骤，得到柏木材的甲醛浓度计算方程（回归方程）为：

$$Y(1E+24) = 2.60 - 0.0105c,$$

其复相关系数 R 为 0.992

然后再取待测的柏木材测定其 THz 时域光谱图，谱图进行同样处理后得到数据 Y，代入柏木材中甲醛浓度的计算方程，得到其中的甲醛含量为 157.3 mg/100g 材板。

实施例 5

将榉木材换成马尾松木材，重复实施例 2 的步骤，得到马尾松的甲醛浓度计算方程为：

$$Y(1E+24) = 2.35 - 0.0120c, \text{ 其复相关系数 R 为 } 0.997$$

然后再取待测的柏木材测定其 THz 时域光谱图，谱图进行同样处理后得到数据 Y，代入马尾松的甲醛浓度计算方程，得到其中的甲醛含量为 149.6 mg/100g 材板。

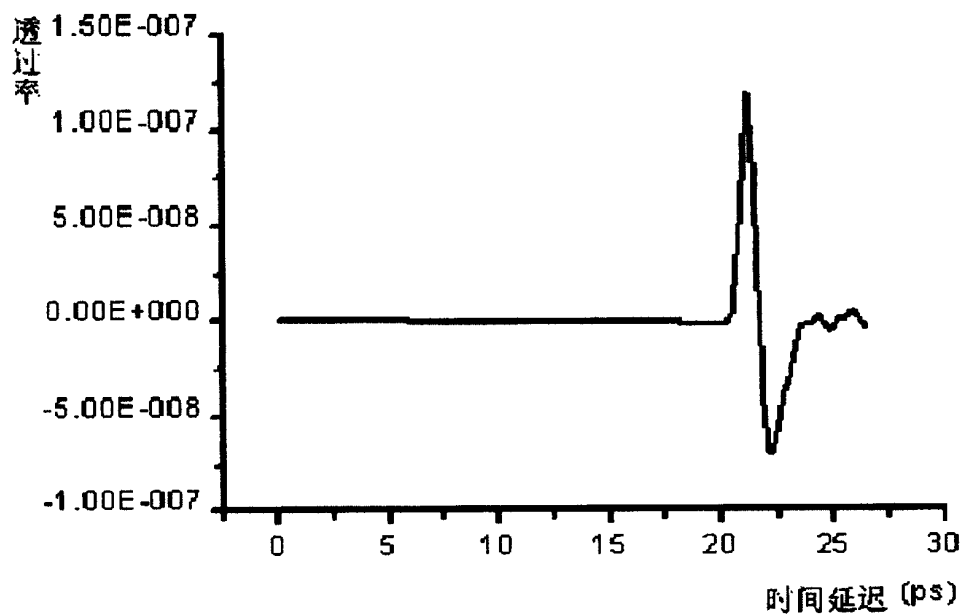


图 1

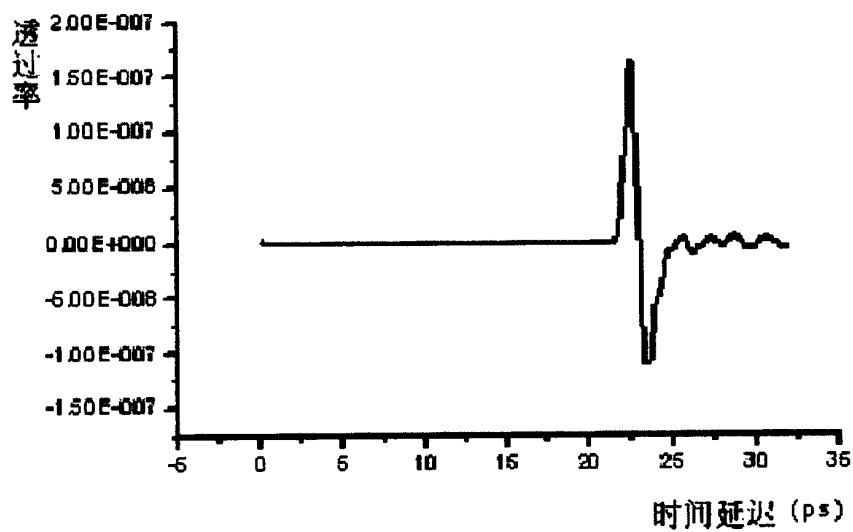


图 2

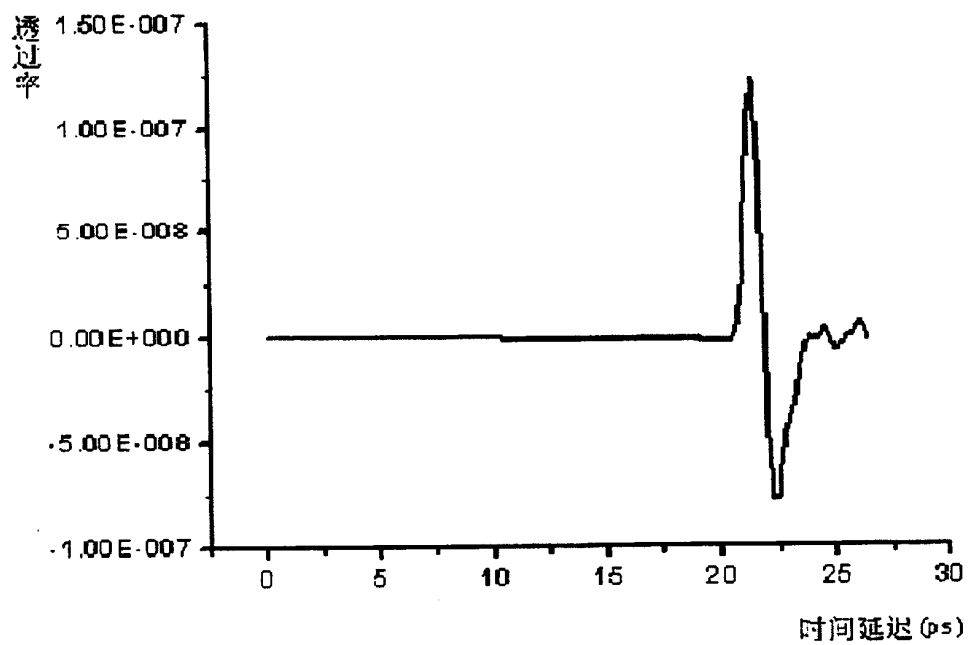


图 3

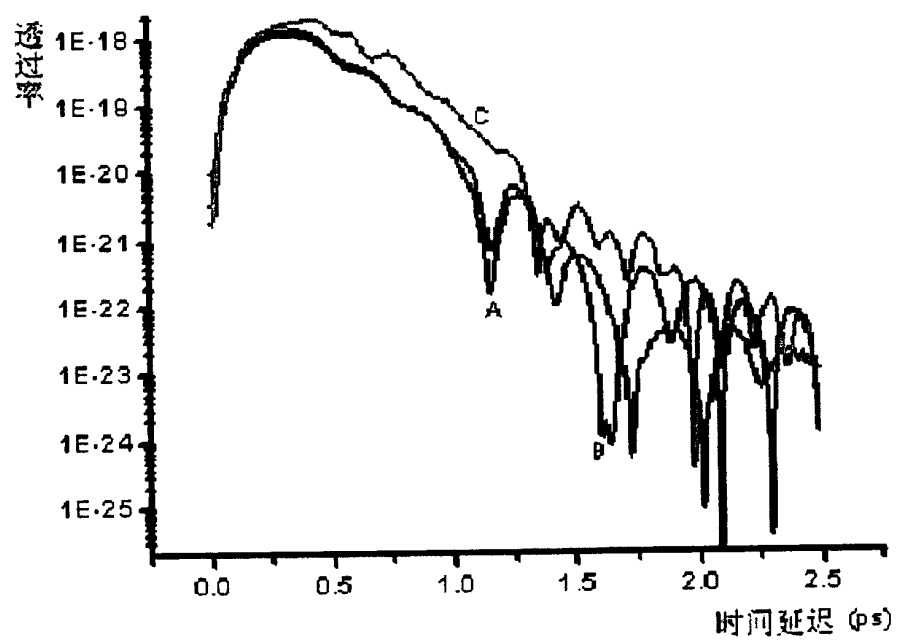


图 4