

МЕТОДИКА ДЛЯ ОПЕРАТИВНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ФЕНОЛА ИЗ ПЛИТНЫХ И ЛИСТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ.

THE METHOD FOR RAPID DETERMINATION OF PHENOL RELEASE FROM PANELS

В мировой практике сертификации древесных плит и фанеры (CARB, E1) широко используется метод газового анализа, перфораторный метод и другие методы оперативного производственного контроля и подтверждения постоянного выпуска и отгрузки продукции надлежащего (декларированного) качества. К настоящему моменту такая система обеспечения химической безопасности существует в отношении только одного вещества — формальдегида, несмотря на то, что в Российской Федерации и за рубежом выпускается ряд марок древесноплитных материалов и фанеры с использованием фенолосодержащих синтетических смол различных марок, а выделение фенола из материалов, предназначенных для производства мебели и для строительства, регламентировано в документах [1, 2] на уровне $0,01 \text{ мг/м}^3$ при испытаниях камерным методом.

Целью настоящей работы была разработка методики для оперативного определения выделения фенола из образцов фанеры, древесноплитных и других листовых материалов в производственных условиях. Для использования в промышленности методика должна отвечать следующим требованиям:

- быть оперативной с суммарной продолжительностью всех операций не более 1-2 суток,
- обладать низкой чувствительностью к присутствию значительных количеств фенола в воздухе лаборатории;
- предусматривать набор оборудования, доступный для предприятий отрасли как по стоимости, так и по возможности освоения производственным персоналом.

Предварительные эксперименты показали, что используемые в настоящее время для контроля выделения формальдегида оперативные методы (перфораторный и газоаналитический) не могут быть применены для определения выделения фенола из-за его низкой летучести и растворимости в воде. Камерный метод, даже в значительно упрощенном варианте, трудоемок, сложен в аппаратурном оформлении и требует повышенной квалификации персонала. Одновременно методы с пассивным отбором пробы, как, например, известный баночный метод, просты в исполнении и имеют принципиальные возможности определения выделения фенола. Поэтому для испытания продукции на выделение фенола был использован оперативный эксикаторный метод [3] после его модификации, которая заключалась в использовании для поглощения фенола 8 %-го раствора карбоната натрия [4] и снижении его объема до 50 см^3 с целью повышения чувствительности метода.

Для определения концентрации фенола в растворах использовали спектрометрический анализ по методу с диазотированным *n*-нитроанилином [4], параметры проведения которого так же были уточнены после специально проведенных исследований. Специфика использования спектрометрического анализа состояла в следующем:

- для повышения чувствительности метода при измерения оптической плотности использовали спектрофотометр марки КФК-3КМ (UNICO 2100) и стеклянные кюветы с шириной рабочего (светопоглощающего) слоя, равной 50 мм, вместо указанной в руководящем документе [4] ширины 10 мм;
- изменение значения оптической плотности после добавления диазотированного *n*-нитроанилина не учитывали, если выдержка не превышала 30 мин, поскольку увеличение оптической плотности по сравнению со значением при регламентированной выдержке в 20 мин не превышало 1 %;
- при продолжительности выдержки более 30 мин (до 100 мин) значение оптической плотности корректировали к значению при 20 мин выдержки делением на

коэффициент, численно равный $(4,5 \times 10^{-4} \pm 0,3 \times 10^{-4}) \times \tau + (0,991 \pm 0,002)$, где τ — продолжительность выдержки, мин, а значения интервалов даны при доверительной вероятности $P = 0,95$;

- для построения калибровочного графика (вычисления калибровочных коэффициентов) использовали 3 серии спектрометрических проб по 3 пробы в каждой с диапазоном концентрации фенола от $0,04 \text{ мг/дм}^3$ до $0,80 \text{ мг/дм}^3$. Также учитывали нулевую точку начала координат. Подобный метод построения калибровочного графика описан в стандарте [5].
- для аппроксимации данных калибровочного графика использовали линейные и нелинейные (полином 2-го порядка) зависимости оптической плотности от концентрации фенола в растворах, а для расчетов использовали функцию, дающую наименьшие отклонения вычисленных значений от экспериментальных значений.

По результатам проведенных исследований была разработана лабораторная методика и подана заявка на изобретение «Способ определения химической безопасности древесного композиционного материала» с приоритетом от 06.06.12 г. Согласно разработанной методике были испытаны модельные образцы, а также образцы древесноволокнистых плит мокрого способа изготовления, фанеры и слоистого пластика.

Перед проведением испытаний образцов материалов промышленного изготовления были испытаны модельные образцы, представляющие собой прямоугольные образцы вискозной ткани размером $50 \times 70 \text{ мм}$, на которые наносили 1 см^3 раствора фенола с концентрацией в диапазоне от 10 до 40 мг/дм^3 . Одновременно испытывали 4 образца в серии, всего было проведено 11 серий измерений.

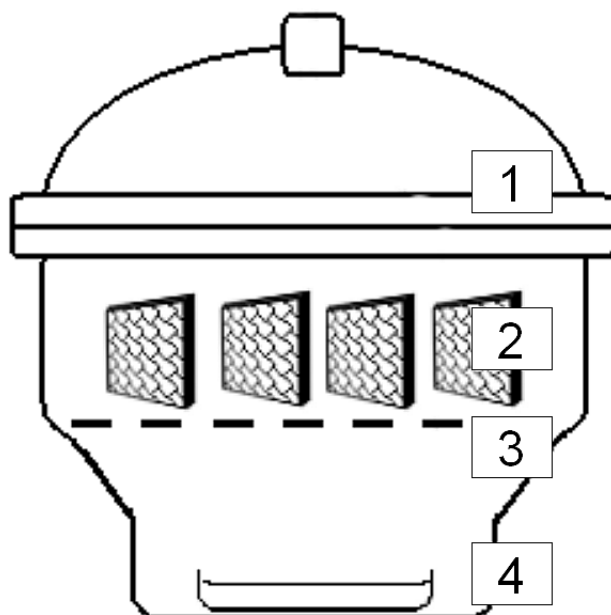
Сравнение результатов испытаний модельных образцов показало, что гипотезу о принадлежности СКО полученных результатов одной совокупности по критерию Бартлета (χ^2) [5] невозможно отвергнуть в соответствии со следующими данными:

• серий измерений	11
• среднее значение СКО (при $F=33$)	0,0268
• значение χ^2	19,5
• коэффициент исправления	1,12
• исправленное значение χ^2	17,4
• табличное значение χ^2 (при $f = 10$ и $P = 0,95$)	18,3

Доверительный интервал для отдельного измерения по разработанной методике в диапазоне проведенных измерений равен: $0,055 \text{ мг/дм}^3$ ($P = 0,95$). Для двух параллельных измерений — $0,039 \text{ мг/дм}^3$. Приведенная статистическая оценка данных испытаний модельных образцов может быть принята за оценку показателей методики в пределах построенного калибровочного графика и без учета неопределенности, вносимой неоднородностью образцов испытываемого материала

Испытания образцов выпускаемых серийно материалов проводили с использованием 4-х эксикаторов для параллельных измерений. Образцы перед испытанием кондиционировали в комнатных (лабораторных) условиях в течение нескольких дней.

Для испытаний были отобраны образцы фанеры отечественного производства, а также импортные образцы слоистых пластиков и древесноволокнистых плит мокрого способа изготовления. Испытуемые образцы размером $100 \times 150 \text{ мм}$ в количестве 4-х штук располагали на подставке в стеклянном эксикаторе над чашкой, в которой находился поглотительный раствор карбоната натрия как это показано на рисунке. Кромки образцов оставляли открытыми. Было использовано одновременно четыре подготовленных эксикатора. Эксикаторы размещали в сухо-воздушном термостате с температурой $20 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ и выдерживали $24 \pm 0,1 \text{ ч}$. Во время выдержки выделяющийся из образцов фенол поглощался и накапливался в чашке под образцами.



- 1 — корпус стеклянного эксикатора;
 2 — испытуемые образцы материала;
 3 — подставка и держатели образцов;
 4 — чашка с поглотительным раствором (8 %-й раствор Na_2CO_3).

Рисунок — Расположение образцов материала в эксикаторе

По окончании выдержки раствор из чашки анализировали согласно методике по уточненному в данной работе спектрометрическому методу с диазотированным *n*-нитроанилином. Результат пересчитывали на нормированную площадь образцов (1400 см^2) и выражали как концентрацию фенола в поглотительном растворе (мг/дм^3).

Результаты испытаний представлены в таблице.

Таблица — Выделение фенола из образцов материалов

Наименование материала	Марка	Толщина, мм	Концентрация фенола, мг/дм^3
Древесноволокнистая плита мокрого способа изготовления		2 — 3,2	< 0,1
Слоистый постформируемый пластик		< 1	23,9 — 39,7
Слоистый пластик		< 1	8,1 — 9,7
Фанера	ФСФ	8 — 12	2,3 — 3,0
	ФК	8	$\approx 0,1$

Из приведенных в таблице данных видно, что разработанная методика обеспечивает измерение выделения фенола из продукции на основе фенолоформальдегидных смол в широких пределах. Обнаруженное малое выделение фенола из образцов, не содержащих синтетический фенол, может быть обусловлено выделением из древесной основы материала природных фенолов, к которым так же чувствителен спектрометрический метод с диазотированным *n*-нитроанилином. Значение выделения фенола менее $0,1 \text{ мг/дм}^3$ может быть признано фоновым значением при испытании древесных материалов предложенным методом.

Разработанная методика может быть использована для оперативного для определения выделения фенола из образцов фанеры, древесноплитных и других листовых материалов в производственных условиях, поскольку продолжительность испытания составляет 24 ч выдержки в термостате и не более 2 ч для проведения химического анализа. Использование герметически закрытых эксикаторов обеспечивает отсутствие проникновения в анализируемый поглотительный раствор дополнительного количества фенола из окружающей среды. Основное оборудование для проведения испытаний составляют: стеклянные эксикаторы, сухо-воздушный термостат и спектрофотометр. Такой набор оборудования в комплекте с общелабораторной и мерной стеклянной посудой является доступным для предприятий отрасли, как по стоимости, так и по возможности освоения производственным персоналом.

Дальнейшие исследования должны быть направлены на установление связи результатов испытаний по разработанной методике с результатами испытаний камерным методом. В результате предстоящих исследований должны быть получены нормативные значения выделения фенола из образцов, испытанных в производственных условиях.

На основании изложенных данных разработанная методика рекомендована для:

- оперативного повседневного контроля выделения фенола из выпускаемой продукции в заводских лабораториях;
- разработки новых рецептур фенолосодержащих связующих и связующих с частичной или полной заменой фенола;
- совершенствования режимов переработки фенолосодержащих связующих.

Библиографический список.

1. Технический регламент Таможенного союза «О безопасности мебельной продукции» ТР ТС 025/2012 Принят решением Совета Евразийской экономической комиссии от 15 июня 2012 г. № 32.
2. Единые санитарно-эпидемиологические и гигиенические требования к товарам, подлежащим санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю) Глава II. Раздел 6. Требования к полимерным и полимерсодержащим строительным материалам и мебели. Приняты соглашением Таможенного Союза № 299 от 28 мая 2010 г.
3. ISO 12460-4:2008. Wood-based panels – Determination of formaldehyde release – Desiccator method.
4. РД 52.04.186-89. Руководство по контролю загрязнения атмосферы. Москва., Госкомгидромет СССР, 1991 г.
5. ГОСТ 53867-2010. Плиты древесные и фанера. Определение выделения формальдегида методом газового анализа

Summary.

The desiccators' method was developed for rapid determination of phenol release from panels. The various materials (plywood, laminate) was tested by this method. The method is recommended for using in industry.