

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОРМАЛЬДЕГИДА, МЕТАНОЛА И МЕТИЛАЛЯ В ФАНЕРЕ, ШПОНЕ И КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЕ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С ПОМОЩЬЮ НОВОГО УСТРОЙСТВА ДЛЯ ПАРОФАЗНОГО АНАЛИЗА

В.Б. Хабаров

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4
Khabarov@phycbe.ac.ru*

Поступила в редакцию 4 июня 2012 г.,
после исправлений – 28 февраля 2013 г.

Приведены результаты газохроматографического анализа градуировочных смесей формальдегида и метанола в азоте с помощью устройства для парофазного анализа с дозирующими петлями объёмом 5-20 см³ и условия анализа, которые обеспечивают компактный ввод пробы из петли в аналитическую колонку.

Представлены результаты анализа низкомолекулярных органических веществ с помощью устройства для парофазного анализа с дозирующей петлей объёмом 15 см³ на аналитической колонке с полифенилхиноксалином. Показано, что в фанере содержится метанола в 7-8 раз больше по сравнению с формальдегидом и не обнаружено метилалля, что указывает на его разложение при прессовании фанеры. В карбамидоформальдегидной смоле содержится больше метанола в 2.4 раза и метилалля – в 3.6 раза по сравнению с формальдегидом. В моделируемых условиях эксплуатации фанера при насыщенности 0.4 и 1.0 м²/м³ выделяет формальдегида выше допустимого уровня в 2.2-8.0 раз.

Ключевые слова: газовая хроматография, устройство для парофазного анализа, фанера, шпон, карбамидоформальдегидная смола, формальдегид, метанол, метилалль.

Хабаров Виктор Борисович – к.х.н., с.н.с. лаборатории физико-химических основ хроматографии и хромато-масс-спектрометрии ФГБУН Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН.

Область научных интересов: высокоэффективная жидкостная и газовая хроматография, полимерные сорбенты, применение хроматографии в экологии, биологически активные соединения.

Автор более 90 публикаций, в том числе 16 патентов и авторских свидетельств.

ВВЕДЕНИЕ

Одной из задач аналитической химии является изучение качественного и количественного состава низкомолекулярных органических соединений, выделяющихся из полимерных и композиционных строительных материалов (КСМ) при температурах получения и эксплуатации. Для этого применяют метод парофазного анализа (ПФА), в основе которого лежит газовая экстракция [1-4]. В устройствах для ПФА [1, 2] используют краны-дозаторы с петлями объёмом 0.5 и 2.0 см³, а в [5] используют петли объёмом 2 и 5 см³ для определения летучих органических веществ в твёрдых полимерах при повышенной температуре.

Устройства для ПФА с дозирующими петлями объёмом 2 и 5 см³ не обеспечивают высокой чувствительности определения методом газовой хроматографии (ГХ) формальдегида и метанола, выделяющихся из фанеры, древесностружеч-

ных и древесноволокнистых плит в моделируемых условиях эксплуатации при насыщенности 0.4-2.2 м²/м³, температуре 20, 40 °С и газообмене 1 объём/ч в соответствии с требованиями [6].

При проведении санитарно-химической оценки КСМ в моделированных и натуральных условиях эксплуатации в соответствии с требованиями [6], результаты анализа сравнивают с величинами предельно-допустимых концентраций для атмосферного воздуха (ПДК_{с.с.}) [7] или допустимых уровней (ДУ) выделения химических веществ из полимерных строительных материалов [6, с. 51-52]. По этим результатам делают заключение о разрешении или запрещении применения КСМ для строительства и внутренней отделки жилых помещений.

В России ПДК_{с.с.} формальдегида составляет 0.003 мг/м³ [7] и ДУ – 0.01 мг/м³ [6]. Возникает вопрос о достоверности установленной величины ДУ и ПДК_{с.с.} формальдегида в России, которые

используют для сравнения результатов санитарно-химической оценки КСМ в моделированных и натуральных условиях эксплуатации.

В [8] приведена санитарно-химическая оценка в моделированных условиях эксплуатации в соответствии с требованиями [6] фанеры, древесностружечных и древесноволокнистых плит на основе карбамидо-меламино- и фенолоформальдегидных смол методом ГХ и показано, что концентрации формальдегида превышают ДУ для фанеры в 7-25 раз, древесностружечных плит в 66-76 раз и древесноволокнистых плит в 63-116 раз.

В [9] приведено косвенное доказательство необоснованности ПДК_{с.с.} и ДУ формальдегида в России – результаты санитарно-химической оценки древесины берёзы и сосны в моделированных условиях эксплуатации методом ГХ. Концентрация формальдегида, выделяющегося из древесины сосны через 6 месяцев кондиционирования образцов при насыщенности 2.2 м²/м³, температуре 20, 40° С и кратности газообмена 1 объём/ч, составляет 0.15 мг/м³ и 0.165 мг/м³ и превышает ДУ формальдегида в 15-17 раз и ПДК_{с.с.} в 50-55 раз.

Цель исследования – определение летучих органических веществ, содержащихся в фанере, шпоне берёзы и карбамидоформальдегидной смоле и выделяющихся из фанеры методом ГХ с помощью устройства для ПФА.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали оборудование и расходные материалы:

1. Газовый хроматограф «Модель 3700, исп. 01» с ПИД, включённый в Госреестр (Россия);
2. На газовом хроматографе установлено устройство для ПФА и кран-дозатор с петлями объёмом 5-20 см³, внутренним диаметром (вн. ø) 0.4 и 0.6 см, из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т – по ГОСТ 14162-69 [10];
3. На газовом хроматографе для нагревания никеля Реня и камеры из стекла объёмом 1 см³ с исследуемым материалом установлены электрические печи, обеспечивающие температуру от 50 до 400 °С с погрешностью ± 1.5 °С, из латуни марки ЛС-59-1-Т – по ГОСТ 2060-90, изготовлена НИОКО «Биоэкомониторинг»;
4. Каталитическую ячейку из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т (длиной 60 мм, вн. ø 2 мм) – по ГОСТ 14162-69, заполненную катализатором – никелем Реня на кизельгуре, фракция 0.25-0.30 мм (вес 0.01 г) – по ТУ 6-09-02-274-78, закрепленным с двух сторон стекловатой;
5. Термостат суховоздушный марки ТС-2Ц-450М (ТС80), обеспечивающий температуру от 20 до 70 °С с погрешностью ± 0.1 °С для термостатирования ячейки с метанолом (Россия);
6. Регуляторы расхода газа-носителя из газового хроматографа для создания потока азота через

диффузионную ячейку с метанолом и в камерах с исследуемыми материалами;

7. Ампулы из фторопласта Ф-4МБ (13 x 1.5 см) калиброванные – по ТУ 301-05-89-90;
8. Реактор для конверсии метанола в формальдегид – трубка из кварцевого стекла – по ГОСТ 16548-80 длиной 100 мм, с наружным диаметром 3.5-4.0 мм, внутрь которой впаяна спираль из нихрома марки Х20Н80 (длиной 118 см, диаметром 0.15 мм) – по ГОСТ 12661-77 [11];
9. Стекланную ячейку из борсиликатного стекла марки «молибден» для термостатирования фторопластовой ампулы с метанолом;
10. Колонку из борсиликатного стекла марки «молибден» (2 м x 4 мм), заполненную сорбентом с неподвижной жидкой фазой – 15 % диэтаноламида стеариновой кислоты (ДЭАСК) на полихроме-1, фр. 0.25-0.50 мм [12];
11. Полихром-1, фр. 0.25-0.50 мм – по ТУ 6-15-433-75;
12. Колонку из борсиликатного стекла марки «молибден» (2 м x 4 мм), заполненную пористым полимерным сорбентом полифенилхиноксалином (ПФХ), фр. 0.15-0.20 мм;
13. ПФХ, фр. 0.15-0.20 мм – по ТУ 2641-001-1763949-94 [13];
14. Камеру из борсиликатного стекла марки «молибден» объёмом 200 см³ (вн. ø 46 ± 2 мм) со шлифом № 45 для моделирования условий эксплуатации КСМ;
15. Камеру из борсиликатного стекла марки «молибден» объёмом 1 см³ (вн. ø 4 мм) для газовой экстракции органических веществ из исследуемых материалов;
16. Лабораторный трансформатор напряжения ЛАТР-1 – по ГОСТ 23625-79;
17. Стекловолокно из стеклоткани – по ГОСТ 10146-74;
18. Индивидуальные вещества: метанол для хроматографии, метилаль ч;
19. Фольгу алюминиевую – по ГОСТ 745-75;
20. Силикатный клей – по ТУ 6-15-433-75.

Разработанное устройство для ПФА

схематически изображено на рис. 1 [10]. На газовом хроматографе в термостате колонок 1 устанавливают кран-дозатор 2 с дозирующей петлёй 3 (объёмом 5-20 см³, вн. ø 0.4 и 0.6 см), дроссели 4, 5 и мембранный клапан 6 на линию газа-носителя 7. Линии газа-носителя 7 и 8 соединяют через тройник 9 с линией 10. Проточную камеру 11 с исследуемым образцом 12 соединяют линией 13 через кран-дозатор 2 с аналитической колонкой 14. Регулятор расхода 15 создаёт газообмен в камере 11 с исследуемым образцом материала.

Регулятор расхода 16 по линии 10 обеспечивает расход газ-носитель в аналитическую колонку 12 при положении крана-дозатора «отбор пробы» и «анализ».

Для ввода пробы из дозирующей петли в аналитическую колонку применяют следующий

приём. Кран-дозатор 2 переводят в положение «анализ», а мембранный кран 6 в положение «открыто», при этом дроссели 4, 5 и регулятор расхода 16 обеспечивают расход газа-носителя по линии 7, 10 и проба вводится из дозирующей петли 3 в аналитическую колонку 14. После установления исходного давления газа-носителя перед колонкой, мембранный кран 6 ставят в положение «закрыто», при этом газ-носитель от регулятора расхода 11 идёт через дозирующую петлю 3 в аналитическую колонку 12. Газ-носитель, содержащий летучие вещества, выделяющиеся из исследуемого материала, по линии 18 поступает в атмосферу.

Динамический способ создания градуировочных смесей метанола и формальдегида в азоте и анализ с помощью устройства для ПФА (табл.1). Трудности создания динамическим методом в потоке азота градуировочных смесей формальдегида связаны с его свойствами – высокой реакционной способностью, летучестью, полимеризацией при температурах ниже 100 °С в присутствии следов воды и других полярных соединений, а также полимеризацией в водных растворах [14].

Создание динамическим методом градуировочных смесей метанола и формальдегида в азоте

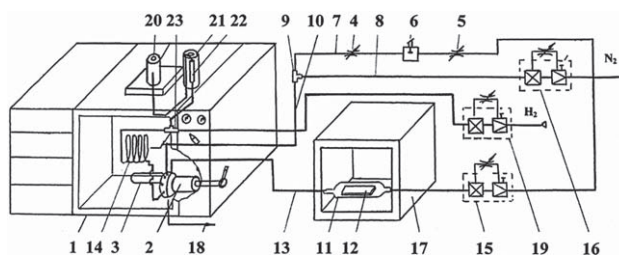


Рис. 1. Устройство для парофазного анализа и камера для моделирования условий эксплуатации композиционных строительных материалов: 1 – газовый хроматограф; 2 – кран-дозатор; 3 – дозирующая петля; 4, 5 – дроссели; 6 – мембранный кран; 7, 8, 10, 13, 18 – линии газа-носителя; 9, 23 – тройники; 11 – камера из стекла; 12 – исследуемый образец; 14 – аналитическая колонка с 15 % ДЭАСК на полихроме-1; 15, 16, 19 – регуляторы расхода газа-носителя и водорода; 17 – термостат; 20 – ПИД; 21 – электрическая печь; 22 – ячейка с никелем Ренея на кизельгуре

проводили в соответствии с [11]. На первом этапе создавали градуировочную смесь абсолютного метанола с помощью ампулы из фторопласта Ф-4МБ в потоке азота. Ампулу с метанолом помещали в стеклянную ячейку при температуре 67 °С и через

Таблица 1

Результаты анализа градуировочных смесей формальдегида и метанола в азоте с помощью устройства для ПФА с дозирующими петлями объёмом 5-20 см³ при введении пробы из петли в аналитическую колонку (2 м x 0.4 см) с 15 % ДЭАСК на полихроме-1 при расходе газа-носителя азота 30, 180 и 360 см³/мин и расходе азота через колонку 30 см³/мин, мг

Объём дозирующей петли и её размеры (длина, вн. ø)	Определяемое вещество	*Концентрация вещества в петле, мг x 10 ⁻⁶	Анализ при вводе пробы из дозирующей петли в аналитическую колонку при расходе газа-носителя азота					
			30 см ³ /мин		360 см ³ /мин		180 см ³ /мин	
			**Концентрация, мг x 10 ⁻⁶	Процент определения	**Концентрация, мг x 10 ⁻⁶	Процент определения	**Концентрация, мг x 10 ⁻⁶	Процент определения
5 см ³ 39.79 x 0.4 см	Метанол	605.9	657.4	108.5	675.8	112.1	667.7	110.2
	Формальдегид	569.6	663.9	116.6	665.8	116.9	643.7	113.0
10 см ³ 79.58 x 0.4 см	Метанол	1125.9	2151.3	191.1	1504.6	133.6	1989.7	176.7
	Формальдегид	1058.4	1516.0	143.2	1443.3	136.4	1593.9	150.6
15 см ³ 53.08 x 0.6 см	Метанол	1817.7	2082.4	114.5	1888.3	103.9	1903.8	104.7
	Формальдегид	1708.6	1945.0	113.8	1759.6	103.0	1776.9	104.0
20 см ³ 70.77 x 0.6 см	Метанол	2251.8	3217.5	142.9	2353.1	104.5	2364.4	105.0
	Формальдегид	2116.7	3047.3	144.0	2190.8	103.5	2212.0	104.5

Примечания: *Концентрацию метанола рассчитывали по формуле: $C_1 = [DM \cdot V] : U$, где: C_1 – концентрация метанола в пробе, мг; DM – потеря массы фторопластовой ампулы с метанолом, мг/ч (за 1 ч при температуре 67 °С – $130123 \cdot 10^{-6}$ мг); U – расход азота через ячейку с метанолом, см³/ч (786 и 846 см³/ч); V – объём пробы, приведённый к нормальным условиям по формуле: $V = [P_1 \cdot V_1 \cdot T] : [T + t] P_2$. Концентрацию формальдегида рассчитывали по формуле: $C_1 = C_2 \cdot 0,94$, где: C_2 – концентрация формальдегида в пробе, мг; C_1 – концентрация метанола в пробе, мг; 0,94 – коэффициент пересчёта в формальдегид. **Концентрацию рассчитывали по формуле: $C_3 = S \cdot K$, где: C_3 – концентрация формальдегида или метанола в пробе, мг; S – площадь пика формальдегида или метанола, мм² ($10 \cdot 10^{-10}$ А); K – градуировочные коэффициенты метанола ($3.960396 \cdot 10^{-6}$ мг/мм² – $10 \cdot 10^{-10}$ А) и формальдегида ($3.9946735 \cdot 10^{-6}$ мг/мм² – $10 \cdot 10^{-10}$ А).

неё подавали поток азота от регулятора расхода 13.1-14.1 см³/мин. Калибровку ампулы с метанолом осуществляли по потере массы в течение 30 суток.

На втором этапе поток азота, содержащий метанол, направляли в реактор с катализатором, содержащим 20 % хрома и 80 % никеля, и при температуре 550 °С метанол на 100 % конвертировался в формальдегид без образования побочных органических соединений.

Условия анализа градуировочных смесей формальдегида и метанола: устройство для ПФА с дозирующими петлями объёмом 5-20 см³ (вн. ø 0.4 и 0.6 см); колонка из стекла (2 м x 4 мм) с 15 % ДЭАСК на полихrome-1, фракция 0.25-0.50 мм; пробу из дозирующей петли в аналитическую колонку вводили при расходе газа-носителя азота 30, 180 и 360 см³/мин; расход: газа-носителя азота через колонку 30 см³/мин, водорода через ячейку с никелем Ренея 30 см³/мин, воздуха 300 см³/мин; температура: колонки 100 °С, ячейки с никелем Ренея на кизельгуре 240 °С; ПИД 150 °С; скорость диаграммной ленты 600 мм/ч; шкала измерения 10 x 10⁻¹⁰А - 100 x 10⁻¹⁰А.

Детектирование формальдегида, метанола и метилаля в виде метана на ПИД газового хроматографа. При газохроматографическом анализе формальдегида возникла проблема повышения чувствительности его определения в связи с экспериментально подтвержденным фактом низкой чувствительности к формальдегиду ПИД газового хроматографа, что находится в соответствии с современными представлениями о механизме образования ионизационного тока в последнем [15].

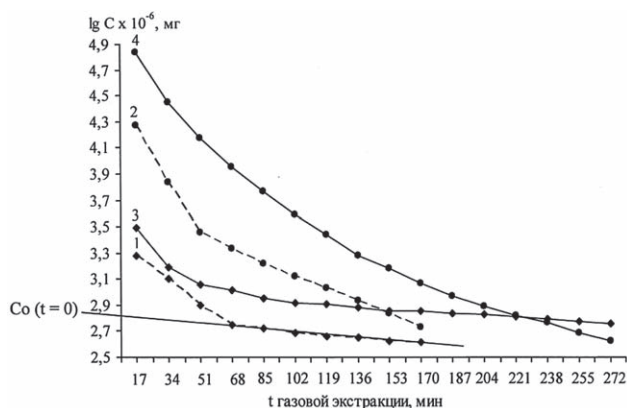


Рис. 2. Зависимость логарифма концентрации формальдегида и метанола, выделяющихся из фанеры при температуре 84 °С, от времени газовой экстракции: 1 – формальдегид, 2 – метанол, экстрагируемые азотом из фанеры толщиной 9 мм. 3 – формальдегид, 4 – метанол, экстрагируемые азотом из фанеры толщиной 18 мм. Вес образца измельченной фанеры 0,4 г. Камера из стекла объёмом 1 см³. 7,5 см³ азота экстрагировали органические вещества из фанеры. Пробу из дозирующей петли объёмом 15 см³ вводили в аналитическую колонку при расходе азота 280 см³/мин

Для повышения чувствительности определения формальдегида на ПИД использовали метод реакционной ГХ. Разделённые на аналитической колонке формальдегид, метанол и метилаль конвертировали в метан на катализаторе – никеле Ренея на кизельгуре, фракция 0.25-0.30 мм, при температуре 240 °С и детектировали ПИД [11]. Такой подход детектирования использовали при санитарно-химической оценке фанеры, древесностружечных и древесноволокнистых плит на основе карбамидо-, меламино- и фенолоформальдегидных смол [8, 9].

Определение летучих органических веществ в фанере и шпоне. Навеску измельченной фанеры или шпона берёзы 0.4 г помещали в камеру из стекла объёмом 1 см³. Вход камеры с образцом соединяли с регулятором расхода азота, а выход – с петлей объёмом 15 см³ (вн. ø 0.6 см) крана-дозатора. Экстрагирование органических веществ из образца фанеры или шпона проводили в следующем режиме: 17 минут нагревали камеру с образцом при 84 °С, затем через неё прокачивали азот объёмом 7.5 см³ со скоростью 10 см³/мин. Органические вещества, экстрагируемые азотом из образца фанеры или шпона, из камеры переводили в петлю крана-дозатора, а из дозирующей петли вводили в аналитическую колонку при расходе газа-носителя азота 280 см³/мин. Количество газохроматографических анализов 16. Строили график зависимости логарифм концентрации формальдегида и метанола, экстрагируемых азотом из фанеры или шпона при температуре 84 °С, от времени газовой экстракции (рис. 2) и по графику проводили количественный расчёт (см. табл. 2).

Условия проведения анализа: устройство для ПФА с дозирующей петлей объёмом 15 см³ (вн. ø 0.6 см); колонка из стекла (2 м x 4 мм) с ПФХ, фракция 0.15-0.20 мм [13]; пробу из дозирующей петли в аналитическую колонку вводили при расходе газа-носителя азота 280 см³/мин; расход: газа-носителя азота через колонку 30 см³/мин, водорода через ячейку с никелем Ренея 30 см³/мин, воздуха 300 см³/мин; температура: колонки 130 °С, ячейки с никелем Ренея на кизельгуре 240 °С, ПИД 150 °С; скорость диаграммной ленты 600 мм/ч; шкала измерения на электрометре 2 x 10⁻¹¹ - 32А.

Определение летучих органических веществ в карбамидоформальдегидной смоле. Навеску смолы КФМТ-15 0.2 г помещали в камеру из стекла объёмом 1 см³. Вход камеры с образцом смолы соединяли с регулятором расхода азота, а выход – с петлей объёмом 15 см³ (вн. ø 0.6 см) крана-дозатора. Экстрагирование органических веществ из образца смолы КФМТ-15 проводили в следующем режиме: 5 мин нагревали камеру с образцом смолы при 80 °С, затем через неё прокачивали азот объёмом 7 см³ со скоростью 5 см³/мин. Органические вещества, экстрагируемые азотом из образца смолы, из камеры переводили

Таблица 2

Результаты определения формальдегида и метанола в *шпоне берёзы и *фанеры на основе карбамидоформальдегидной смолы КФМТ-15 методом газовой хроматографии с помощью устройства для ПФА, мг/100 г

№ п	Наименование образца	Концентрация, мг/100 г		
		формальдегид	метанол	**формальдегид
1	Фанера, толщина 9 мм, из шпона березы толщиной 1,55 мм, высушенного в газовой сушилке	1.15	7.93	6.0-8.5
2	Фанера, толщина 18 мм, из шпона березы толщиной 1,55 мм, высушенного в газовой сушилке	1.95	16.1	7.0-9.5
3	Шпон березы толщиной 1,55 мм, высушенный в газовой сушилке СРГ-25М	1.08	0.72	-
4	Шпон березы толщиной 1,15 мм, высушенный в паровой сушилке СУР-4	0.86	1.18	-

Примечания: *Образцы фанеры и шпона отбирали на заводе по производству фанеры. **В ЦЗЛ завода определяли по ГОСТ [18]. Концентрацию веществ, выделяющихся из шпона и фанеры за счёт испарения, рассчитывали по формулам: $C_1 = [S \cdot K \cdot 100] : M$; $C_2 = [S \cdot K \cdot 0,94 \cdot 100] : M$, где: C_1 – концентрация метанола в образце, мг/100 г массы; C_2 – концентрация формальдегида в образце, мг/100 г массы; S – площадь хроматографических пиков, мм²; K – градуировочные коэффициенты метанола и формальдегида, мг/мм²; 0,94 – коэффициент пересчёта в формальдегид; M – вес образца, г. Концентрацию веществ, выделяющихся из шпона и фанеры за счёт диффузии, рассчитывали по формуле: $C = [C_0 \cdot 100] : M$, где: C – концентрация формальдегида и метанола в образце, мг/100 г массы; C_0 – концентрация формальдегида и метанола в образце, мг; получаемая линейной экстраполяцией ниспадающего участка $lg C_0$ от t газовой экстракции на ось абсцисс ($t = 0$) на рис. 2; M – вес образца, г.

в петлю крана-дозатора, а из дозирующей петли вводили в аналитическую колонку при расходе газа-носителя азота 280 см³/мин. Количество газохроматографических анализов 12. Условия анализа см. в разделе определение органических веществ в фанере и шпоне.

По графику зависимости «логарифм концентрации формальдегида, метанола и метилала, экстрагируемых азотом из смолы КФМТ-15 – время

газовой экстракции», проводили количественный расчёт (см. табл. 3) по формулам аналогично, как для фанеры и шпона.

Определение летучих органических веществ, выделяющихся из фанеры на основе карбамидоформальдегидной смолы в моделированных условиях эксплуатации (табл. 4). Образцы фанеры (9 x 3.5 см) с тыльной стороны и торцов обклеивали алюминиевой фольгой с по-

Таблица 3

Результаты определения формальдегида, метанола и метилала в карбамидоформальдегидной смоле КФМТ-15 методом газовой хроматографии с помощью устройства для ПФА, % мас.

Наименование образца	Формальдегид	Метанол	Метилаль
Карбамидоформальдегидная смола КФМТ-15	0.034	0.082	0.122

Таблица 4

Санитарно-химическая оценка фанеры на основе карбамидоформальдегидной смолы КФМТ-15 в моделированных условиях эксплуатации при *насыщенности 0.4 и 1.0 м²/м³, температуре 25 °С и газообмене 1 объём/ч методом газовой хроматографии с помощью устройства для ПФА, мг/м³

Определяемое вещество	ПДК _{с.с.} [7], ДУ [6], мг/м ³	Концентрация, мг/м ³			
		Фанера толщиной 9 мм		Фанера толщиной 18 мм	
		Насыщенность, м ² /м ³		Насыщенность, м ² /м ³	
		0.4	1.0	0.4	1.0
Формальдегид	0.01	0.022	0.055	0.028	0.08
Метанол	0.50	0.083	0.21	0.35	0.88

Примечание: *Насыщенность, м²/м³ – отношение площади поверхности фанеры к объёму жилого помещения. Относительная погрешность измерений формальдегида ± 4.5 % и метанола ± 3.5 % ($P = 0.95, n = 5$).

мощью силикатного клея и кондиционировали в камерах объёмом 200 см³ при температуре 25 °С при газообмене азотом 1 объём/ч в течение 30 суток для установления динамического равновесия выделения органических веществ из фанеры в соответствии с требованиями [6].

Выход камеры с образцом фанеры соединяли с петлей объёмом 15 см³ (вн. ø 0.6 см) крана-дозатора. Пробу из дозирующей петли вводили в аналитическую колонку при расходе газа-носителя азота 280 см³/мин. Условия анализа см. в разделе определение органических веществ в фанере и шпоне.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для разделения смеси, содержащей формальдегид, метанол, воду, использовали сорбент, состоящий из носителя – полихроме-1 и ДЭАСК [12]. Порядок выхода компонентов на сорбенте оптимальный – формальдегид, метанол, вода. Полихром-1 имеет инертную поверхность, что позволяет использовать его для анализа реакционноспособных соединений.

На аналитической колонке (2 м x 3,5 мм) с ДЭАСК на полихроме-1, фракция 0.25-0.50 мм, при температуре 100 °С и расходе газа-носителя азота 30 см³/мин, достигаются наименьшие значения ВЭТТ для формальдегида при нанесении 5 % ДЭАСК, метанола – 10-15 % и воды – 15-20 %. Коэффициент разделения для пар формальдегид-метанол и метанол-вода с увеличением количества ДЭАСК на полихроме-1 возрастает. Для пары формальдегид-метанол коэффициент разделения при содержании 10 % ДЭАСК на полихроме-1 составляет 5.64 и 15 % ДЭАСК – 7.56.

Для разделения смеси, содержащей формальдегид, метанол, воду, метилаль, использовали полимерный сорбент ПФХ, который обладает макропористой структурой (диаметр пор 1600 Å), развитой удельной поверхностью (68.1 м²/г) и температурный предел использования 320 °С [13]. На ПФХ разделяется смесь: формальдегид, метанол, вода, причём последовательность элюирования компонентов аналогична наблюдаемой на порпаке N [16].

На аналитической колонке (2 м x 3-4 мм) с ПФХ, фракция 0.15-0.20 мм, наблюдается хорошее разделение смеси: формальдегид, метанол, вода, метилаль в указанной последовательности.

Из табл. 1 следует, что при использовании устройства для ПФА с дозирующими петлями объёмом 5 и 10 см³ (вн. ø 0.4 см) для введения пробы из дозирующей петли в аналитическую колонку при расходе газа-носителя азота 30 см³/мин, концентрация формальдегида увеличивается на 17 и 43 %, метанола – 9 и 91 %. При введении пробы из дозирующей петли в аналитическую колонку с дополнительным расходом газа-носителя азота 180 и 360 см³/мин, концентрация веществ увеличивается: при объёме петли 5 см³ – формальдегида на 13 и 17 %, метанола на 10 и 12 %, при объёме петли

10 см³ – формальдегида на 36 и 51 %, метанола на 34 и 77 %. Из этого следует, что устройство для ПФА с дозирующими петлями объёмом 5 см³ и 10 см³, выполненных внутренним диаметром в соотношении 1 : 1 по сравнению с аналитической колонкой, не обеспечивает компактный ввод пробы в аналитическую колонку и приводит к завышению результатов анализа парогазовых проб.

Из табл. 1 также следует, что при использовании устройства для ПФА с дозирующими петлями и объёмом бьёмом 15 и 20 см³ (вн. ø 0.6 см) для введения пробы из дозирующей петли в аналитическую колонку при расходе газа-носителя азота 30 см³/мин, концентрация формальдегида увеличивается на 14 и 44 %, метанола на 15 и 43 %. При введении пробы из дозирующей петли в аналитическую колонку с дополнительным расходом газа-носителя азота 180 и 360 см³/мин, концентрация формальдегида и метанола приближается к результатам расчёта концентраций указанных веществ по потере массы фторопластовой ампулы. Из этого следует, что устройство для ПФА с дозирующими петлями объёмом 15 и 20 см³, выполненных внутренним диаметром в соотношении 1.5 : 1.0 по сравнению с аналитической колонкой, компактно вводит пробу в аналитическую колонку и позволяет использовать указанные дозирующие петли для анализа парогазовых проб.

При использовании устройства для ПФА с дозирующими петлями объёмом 15 и 20 см³ (вн. ø 0.6 см) и компактном введении пробы из петли в аналитическую колонку при расходе газа-носителя азота 180 и 360 см³/мин, относительная погрешность измерений градуировочных смесей формальдегида ± 1.5-2.5 % и метанола ± 2.0-3.5 % ($P = 0.95, n = 7$).

Из графика (рис. 2) следует, что выделение формальдегида и метанола из фанеры от времени газовой экстракции (t) протекает за счёт испарения и диффузии. Ниспадающие участки зависимости $\lg C$ от t имеют прямолинейную зависимость и указывает на выделение формальдегида и метанола из фанеры за счёт диффузии. Для веществ выделяющихся за счёт испарения, зависимость $\lg C$ от t непрямолинейная. Из фанеры толщиной 18 мм выделение метанола протекает преимущественно за счёт испарения, а формальдегида – диффузии.

В [17] для расчёта содержания циклогексанона в линолеуме на основе поливинилхлорида и стирола в полистирольной плитке, использовали график зависимости $\lg C$ от времени газовой экстракции (t) при температуре 80 °С. Ниспадающие участки зависимости $\lg C$ циклогексанона и стирола от t имеют прямолинейную зависимость. Такая закономерность характерна для веществ, выделяющихся из полимерных материалов за счёт диффузии.

Сравнение результатов табл. 2 показывает, что при определении методом ГХ с помощью устройства для ПФА, в фанере содержится метанола в

7-8 раз больше по сравнению с формальдегидом. Содержание формальдегида в фанере, определённое методом ГХ, ниже в 3.6-7.4 раза по сравнению с титриметрическим методом по ГОСТ [18]. При титриметрическом определении формальдегида в фанере определяется сумма органических веществ, которую ошибочно принимают за формальдегид.

Из табл. 2 также следует, что шпон березы, высушенный в газовой сушилке, содержит формальдегида в 1.3 раза больше, а метанола в 1.6 раза меньше по сравнению со шпоном березы, высушенным в паровой сушилке.

В шпоне березы, высушенном в газовой сушилке, повышенное содержание формальдегида связано с тем, что при горении природного газа образуется формальдегид, который сорбируется шпоном в газовой сушилке, а пониженное содержание метанола связано с более жестким режимом сушки шпона в газовой сушилке (температура на входе 230-280 °С, на выходе 120-140 °С, время сушки 9 мин) по сравнению с паровой сушилкой (температура 130-140 °С, время сушки 10 мин).

При определении содержания формальдегида и метанола в фанере методом ГХ с помощью устройства для ПФА с петлей объёмом 15 см³ (вн. ø 0.6 см) и компактном введении пробы из петли в аналитическую колонку при расходе газа-носителя азота 280 см³/мин, относительная погрешность измерений формальдегида ± 7 % и метанола ± 6.5 % ($P = 0.95, n = 5$).

Результаты табл. 2 и 3 показывают, что метод ГХ, устройство для ПФА и колонку с ПФХ следует применять для контроля промышленного производства фанеры и карбамидоформальдегидных смол.

При экстракции азотом летучих органических веществ из карбамидоформальдегидной смолы КФМТ-15 при температуре 80 °С, смола отверждается и динамика выделения формальдегида, метанола и метилала из смолы протекает за счёт диффузии.

Из табл. 3 следует, что в карбамидоформальдегидной смоле КФМТ-15 содержится больше метанола в 2.4 раза и метилала в 3.6 раза по сравнению с формальдегидом. Метилаль образуется при хранении технических растворов формальдегида [14, с. 91].

Из табл. 4 следует, что фанера толщиной 9 и 18 мм при насыщенности 0.4 и 1.0 м²/м³ выделяет формальдегида выше ДУ в 2.2-8.0 раз. Фанера толщиной 18 мм при насыщенности 1 м²/м³ выделяет метанола выше ПДК_{с.с.} в 1.8 раза. Фанера выделяет метанола в 4-13 раз больше по сравнению с формальдегидом.

По-видимому, это может быть обусловлено следующими факторами:

1. При синтезе карбамидоформальдегидной смолы использовали водный раствор формальдегида, содержащий высокие концентрации метанола;
2. При хранении водных растворов формальдегида с ними могут происходить следующие изменения

[14, с. 91]: а) реакция Канниццаро, состоящая в окислении одной молекулы формальдегида до муравьиной кислоты и восстановлении другой до метанола; б) образование метилала: $\text{CH}_2\text{O} + 2\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$.

В [9] показано, что в карбамидоформальдегидной смоле КФМТ-15 содержится (% мас.): формальдегида – 0.065, метанола – 0.19 и метилала – 0.16. Суммарное содержание в смоле КФМТ-15 метанола и метилала выше в 5.4 раза по сравнению с формальдегидом. В готовой фанере метилала не обнаружено, что указывает на его разложение при прессовании фанеры.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для определения летучих органических веществ, содержащихся в фанере, шпоне берёзы, карбамидоформальдегидной смоле при температуре 80-84 °С и выделяющихся из фанеры в моделированных условиях эксплуатации, целесообразно использовать устройство для ПФА с дозирующей петлей объёмом 15 см³ [10] и аналитическую колонку с пористым полимерным сорбентом ПФХ.

Устройство для ПФА с дозирующей петлей объёмом 15 см³, внутренним диаметром в соотношении 1.5:1.0 по сравнению с колонкой, компактно вводит пробу в аналитическую колонку при расходе газа-носителя азота 180-360 см³/мин и повышает чувствительность и точность определения органических веществ, выделяющихся из фанеры, шпона берёзы и карбамидоформальдегидной смолы.

Определение летучих органических веществ методом ГХ с помощью устройства для ПФА с дозирующей петлей объёмом 15 см³ показывает следующее: в карбамидоформальдегидной смоле КФМТ-15 содержится больше метанола в 2.4 раза и метилала в 3.6 раза по сравнению с формальдегидом; в фанере толщиной 9 и 18 мм содержится метанола в 7-8 раз больше по сравнению с формальдегидом и не содержится метилала, что указывает на его разложение при прессовании пакета фанеры; в моделируемых условиях эксплуатации при насыщенности 0.4 и 1.0 м²/м³ фанера толщиной 9 и 18 мм выделяет формальдегида выше ДУ в 2.2-8.0 раз и выделяет в 4-13 раз больше метанола по сравнению с формальдегидом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хахенберг Х., Шмид А. Газохроматографический анализ равновесной паровой фазы: Пер. с англ. М.: Мир, 1979. 160 с.
2. Виттенберг А.Г., Иоффе Б.В. Газовая экстракция в хроматографическом анализе. Парофазный анализ и родственные методы. Л.: Химия, 1982. 279 с.
3. Иоффе Б.В., Резник Т.Л. Газохроматографическое определение летучих примесей в полимерах

- методом парофазного анализа // Журн. аналит. химии. 1980. Т. 35, № 7. С. 1410-1427.
4. Бурейко А.С., Иоффе Б.В. Парофазный анализ твёрдых полимеров на содержание летучих примесей // Журн. аналит. химии. 1991. Т. 46, № 3. С. 452-460.
 5. Применение серийной газохроматографической аппаратуры для изучения состава летучих низкомолекулярных компонентов, выделяющихся из полимеров при повышенной температуре / Л.Е. Мальцева и [др.] // Журнал пласт. массы. 1989. № 3. С.83-86.
 6. Методические указания по санитарно-гигиеническому контролю полимерных строительных материалов, предназначенных для применения в строительстве жилых и общественных зданий. Изд. 3-е доп.: Утв. 28.03.1980, № 2158-80. М.: Минздрав, 1980. 80 с.
 7. ПДК загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населённых мест. М.: Минздрав, 1984. 15 с. Утверждены гл. сан. врачом СССР П.Н. Бургазовым 27.08.1984 г., № 3086-84.
 8. Хабаров В.Б. Разработка сорбентов и методических подходов к санитарно-химической оценке композиционных строительных материалов методом газовой хроматографии. Дис. ... канд. хим. наук. М., 1997. 258 с.
 9. Хабаров В.Б. Применение газовой хроматографии при контроле санитарно-химических характеристик древесины сосны, берёзы и фанеры из шпона берёзы // Ж. деревообработ. пром-сть. 2009. № 1. С. 14-18.
 10. Устройство для парофазного анализа. А.С. 1728793 СССР; № 4662831/25; заявл. 04.02.1989; опубл. 23.04.1992. Бюл. № 15.
 11. Способ получения калибровочных смесей паров формальдегида в инертном газе и устройство для его осуществления. А.С. 1350610 СССР; № 4037123/24-25; заявл. 13.03.1986; опубл. 07.11.1987. Бюл. № 41.
 12. Сорбент для газожидкостной хроматографии. А.С. 1458810 СССР; № 4147809/23-26; заявл. 17.11.1986; опубл. 15.02.1989. Бюл. № 6.
 13. Сорбент для газовой хроматографии. А.С. 699422 СССР; № 2509049; заявл. 07.07.1977; опубл. 25.11.1979. Бюл. № 43.
 14. Уокер Дж. Ф. Формальдегид: Пер. с англ. М.: Госхимиздат, 1957. 608 с.
 15. Жуховицкий А.А. Руководство по газовой хроматографии. М.: Мир, 1969. С.130.
 16. Глазунова Л.Д., Панина Л.И., Сакодынский К.И. Применение сорбента на основе полифенилхиноксалина в хроматографическом анализе // Тез. докл. Применение хроматографии в химии и химической промышленности. Пермь 10-12 июня 1981. С. 4.
 17. Васильева Т.С. Прогнозирование санитарно-химических характеристик полимерных строительных материалов при их разработке и модификации. Дис. ... канд. техн. наук. М., 1984. 126 с.
 18. ГОСТ 27678-88. Плиты древесностружечные и фанера. Перфораторный метод определения содержания формальдегида. М.: Изд-во стандартов, 1990. 6 с.

DETERMINATION OF FORMALDEHYDE, METHANOL AND METHYLAL IN PLYWOOD, VENEER AND UREA-FORMALDEHYDE RESIN BY GAS CHROMATOGRAPHY USING A NEW DEVICE FOR VAPOUR-PHASE ANALYSIS

V.B. Khabarov

*Federal State Budgetary Foundation of Science A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences,
Lenin's Prospect, 31, Bldg. 4, Moscow 119071
Khabarov@phychе.ac.ru*

The results of the analysis of calibration mixtures of formaldehyde and methanol in nitrogen with a device for vapour-phase analysis with dosing loops of 5-20 cm³ in volume and conditions of the analysis providing compact sample injection from loop to the analytical column are presented.

The analysis data of low molecular organic compounds by means of the device for vapour-phase analysis with a dosing loop of 15 cm³ on the analytical column with polyphenylchinoxaline are given. It is shown that the plywood contains methanol in 7-8 times more in comparison with formaldehyde and methylal was not detected, indicating on its decomposed in pressing plywood.

The urea-formaldehyde resin contains methanol in 2.4 times and methylal - in 3.6 times more as compared with formaldehyde content. In simulated conditions at saturation 0.4 and 1.0 m²/m³ the plywood liberates formaldehyde above the permissible level to 2.2-8.0 times.

Key words: gas chromatography, device for vapour-phase analysis, plywood, veneer, urea-formaldehyde resin, formaldehyde, methanol, methylal.