

Научная статья

УДК 543.068.8:674.815

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭМИССИИ ФОРМАЛЬДЕГИДА ИЗ ДРЕВЕСНОСТРУЖЕЧНОЙ ПЛИТЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПЬЕЗОСЕНСОРА

Дмитрий Сергеевич Грачев¹, Арсения Викторовна Дубачева², Светлана Владимировна Внукова³, Жанна Юрьевна Кочетова⁴

^{1,3} Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г. Ф. Морозова, Воронеж, Россия

² Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

⁴ Военный учебно-научный центр Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия им. проф. Н. Е. Жуковского и Ю. А. Гагарина», Воронеж, Россия

¹urokin60@mail.ru,

²arseniaamelia@gmail.com

³vnukovasv@vgtu.ru,

⁴zk_vva@mail.ru

Аннотация. Представлен экономичный и простой способ определения концентрации формальдегида над древесностружечным материалом, основанный на принципе пьезокварцевого микровзвешивания. Получены сопоставимые результаты исследования предложенным и стандартным оптическим методами.

Ключевые слова: древесина, древесные плиты, ДСП, пьезосенсор, эмиссия формальдегида

Scientific article

INVESTIGATION OF FORMALDEHYDE EMISSION FROM PARTICLE BOARD USING PIEZOSENSOR

Dmitry S. Grachev¹, Arseniya V. Dubacheva², Svetlana V. Vnukova³, Zhanna Y. Kochetova⁴

^{1,3} Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G. F. Morozov, Voronezh, Russia

² Voronezh State University, Voronezh, Russia

⁴ Military Educational and Scientific Center Air Force «N. E. Zhukovsky and Y. A. Gagarin Air Force Academy», Voronezh, Russia

¹urokin60@mail.ru,

²arseniaamelia@gmail.com

³vnukovasv@vgtu.ru,

⁴zk_vva@mail.ru

Abstract. The article presents an economical and simple method for determining the concentration of formaldehyde over chipboard material, which is based on the principle of piezo-quartz micro-weighing. Comparable results of the study by the proposed standard optical methods have been obtained.

Keywords: wood, wood boards, chipboard, piezosensor, formaldehyde emission

В 2004 г. формальдегид отнесен Международным агентством по исследованию рака и Всемирной организацией здравоохранения к канцерогенам [1]. С 2014 г. вступило в силу Постановление Главного государственного санитарного врача РФ, согласно которому установлены предельно допустимые концентрации (ПДК) формальдегида в воздухе населенных пунктов $0,035 \text{ мг/м}^3$, рабочей зоны $0,5 \text{ мг/м}^3$. Формальдегиду присвоен I класс опасности (ранее был II). Его запах не ощутим при концентрациях $C \leq 0,1 \text{ мг/м}^3$. При $C = 0,1 \dots 0,3 \text{ мг/м}^3$ чувствительные люди испытывают легкое раздражение глаз, носа и горла. При концентрациях от $0,5$ до 1 мг/м^3 токсикант вызывает крайний дискомфорт у всех людей.

Необработанная древесина содержит небольшое, но все же обнаруживаемое количество свободного формальдегида. В древесине он образуется из основных ее компонентов – целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина, а также из некоторых экстрактивных веществ (дубильных и пектиновых, низкомолекулярных сахаров, смоляных и жирных кислот, эфирных масел, терпенов и др.). Интенсивность образования формальдегида в древесине зависит от значения pH и температуры окружающей среды. Его выделение из древесины увеличивается при переработке в пиломатериалы и панели на древесной основе. Это объясняется интенсификацией трансформации компонентов древесины и увеличением эмиссии формальдегида на стадиях сушки, прессования и термогидролиза. Уровни выброса формальдегида зависят также от породы древесины, содержания в ней влаги, температуры наружного воздуха и срока хранения. При правильной эксплуатации изделий из дерева концентрации эмитирующих из них летучих токсичных соединений находятся на уровнях ниже ПДК. Наибольшую опасность как источник формальдегида представляют фенолформальдегидные смолы, используемые в качестве связующих и клеев в производстве композиционных материалов на основе древесины [2]. Экономичность, доступность, простота технологических процессов синтеза смол делают их незаменимыми, несмотря на токсичность основных компонентов и ядовитые отходы от их производства и утилизации.

Эмиссию формальдегида и других вредных летучих компонентов из древесины и материалов на ее основе определяют в соответствии с межго-

сударственным стандартом ГОСТ 30255-2014 в климатических камерах. В климатической камере с рабочим объемом 120 л серии СФ моделировали условия эксплуатации испытуемого образца: температура $(23,0 \pm 5)$ °С; влажность (50 ± 3) % относит.; скорость воздухообмена $(1,00 \pm 0,05)$ ч⁻¹. В качестве испытуемых образцов использовали одинаковые «свежие» фрагменты ДСП с размерами 300×300 мм². Площадь верхней и нижней поверхностей каждого образца составляла 0,18 м². Длину открытых кромок предварительно плотно заклеивали алюминиевой лентой. Концентрацию формальдегида определяли путем периодической прокачки воздуха объемом 45...50 дм³ из рабочего объема испытательной камеры в приборы Рихтера, содержащие поглотительный раствор. Метод основан на реакции формальдегида с ацетилацетоном в среде ацетата аммония и последующем фотометрическом измерении оптической плотности желтого продукта реакции на спектрофотометре при длине волны 412 нм в стеклянных кюветах с шириной рабочего слоя 50 мм. Массу вещества в каждой из колб определяли по построенному заранее графику зависимости оптической плотности A от массы m формальдегида в растворе: $A = 0,0368 \cdot m$. Концентрацию формальдегида в каждой пробе воздуха из камеры рассчитывали по формуле

$$C = \frac{m}{V}, \quad (1)$$

где C – концентрация формальдегида в камере, мг/м³;

m – масса формальдегида в пробе (установленная по градуировочному графику), мкг;

V – объем пробы воздуха в стандартных условиях, дм³.

В соответствии с ГОСТ измерения проводили через определенные промежутки времени до тех пор, пока три последних не стали отличаться друг от друга менее чем на 15 %. Эмиссия формальдегида над исследуемым образцом в климатической камере установилась на уровне 0,023 мг/м³ через 22 суток от начала исследований.

Представленный метод считается наиболее близким к реальным условиям эксплуатации изделий из древесины, он дает информацию о кинетике эмиссии токсичных веществ. К его основным достоинствам следует также отнести селективность и точность измерений. Однако ему присущи высокая трудоемкость, длительность измерений (с учетом охлаждения фотометрируемых растворов в течение часа). Поэтому в качестве альтернативного подхода к измерению эмиссии формальдегида из древесных материалов предложен экспресс-метод пьезокварцевого микровзвешивания, который не требует дорогостоящих измерительных приборов.

Чувствительным элементом пьезосорбционных анализаторов газов служит пьезокварцевый резонатор (ПКР), представляющий собой тонкую

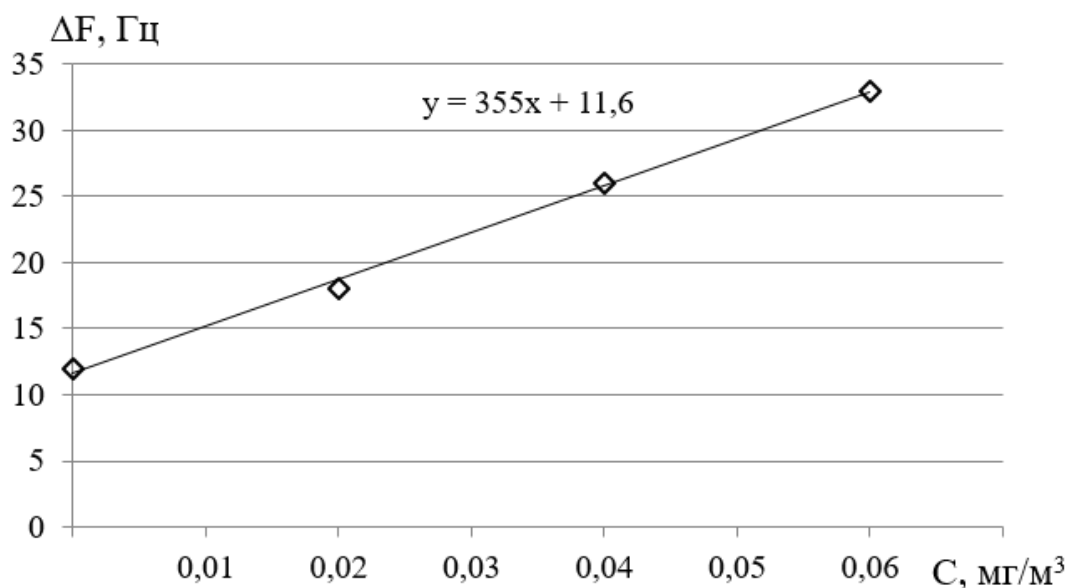
пластину кварца с постоянной собственной частотой колебаний F_0 . В работе использовали резонаторы с $F_0 = (12...13)$ МГц; серебряными электродами, напыленными с двух сторон пластины. При сорбции летучих соединений на тензочувствительной области (электродах) частота колебаний кварцевой пластины изменяется на величину ΔF (Гц), функционально связанную с массой соединения, адсорбирующегося на электродах [3].

Недостатком метода пьезокварцевого микровзвешивания является низкая селективность, так как при экспонировании ПКР в газовых смесях, состоящих из множества компонентов, происходит их брутто-взвешивание на кварцевой пластине. Для повышения селективности микровзвешивания применяют различные подходы: 1) на электроды ПКР наносят тонкие пленки сорбентов, проявляющие повышенное сродство к анализируемому компоненту или группе родственных соединений [3]; 2) используют матрицу ПКР с разнородными пленочными покрытиями, характеризующимися перекрестной чувствительностью к аналиту [4]; 3) модифицируют электроды ПКР специфическими реагентами, которые необратимо взаимодействуют только с определяемым компонентом из смеси газов. Реализация первого варианта возможна лишь в случае определения головного компонента смеси, концентрация которого многократно выше концентрации сопутствующих компонентов (например, определение концентрации керосина в почвах при его утечке) [3]. Использование сложной матрицы сенсоров значительно усложняет само измерительное устройство и стадию обработки результатов эксперимента, требует большой базы данных эталонных образцов смесей с различным соотношением компонентов [4]. Третий вариант применяют редко из-за необходимости замены чувствительного элемента после каждого измерения на аналогичный, однако этот подход наиболее оправдан с точки зрения высокой надежности измерений концентраций индивидуальных компонентов сложных газовых смесей, состав которых может изменяться во времени и детально не известен.

В качестве модификатора электродов ПКР применяли пленку 2,4-динитрофенилгидразина (ДФГ), вступающего в необратимую реакцию с формальдегидом с образованием гидразонов. Раствор ДФГ в этилацетате с концентрацией 1 мкг/см^3 наносили на электроды резонаторов с двух сторон микрошприцем по 10 мкл и высушивали при комнатной температуре в эксикаторе над силикагелем до полного удаления несвязанного растворителя. Модифицированный ПКР закрепляли в открытой ячейке детектирования, подробно описанной в работе [3].

Для построения градуировочного графика $\Delta F = f(C)$ в генераторе газов [5] готовили серию стандартных растворов формальдегида в интервале концентраций $(0,02...0,06) \text{ мг/м}^3$. Газовые растворы поочередно инжестировали в ячейку детектирования через патрубков с полиуретановым уплотнителем к электродам модифицированного ПКР. Полученная зависимость с учетом разбавления газовой пробы в ячейке детектирования представле-

на на рисунке. Образец ДСП размещали на химическом столе (вдали от возможных источников формальдегида) в проветриваемом естественным образом помещении. Первоначально устанавливали фоновую концентрацию формальдегида в помещении ($C_{\text{фон}} \leq 0,01 \text{ мг/м}^3$). Температура окружающего воздуха за время наблюдений изменялась от 21 до 23 °С; относительная влажность в помещении оставалась на уровне $(58 \pm 1) \%$. Для измерения концентрации формальдегида испытуемый образец герметично накрывали куполом ячейки детектирования. Изменение частоты колебаний ПКР в результате взаимодействия паров формальдегида с пленочным покрытием его электродов фиксировали после установления условного равновесия в ячейке, когда ΔF изменялось не более чем на 1 Гц/мин. Концентрацию формальдегида над образцом определяли по градуировочному графику (рисунок). Через 17 суток от начала испытаний концентрация формальдегида над образцом ДСП практически перестала изменяться и оставалась на уровне $(0,0190 \pm 0,0020) \text{ мг/м}^3$.



Зависимость изменения частоты колебаний пьезокварцевого резонатора от концентрации формальдегида в газовой фазе

Полученный результат сопоставим с фотометрическим измерением формальдегида, при этом предложенный метод экономичен, прост в исполнении. Мобильность миниатюрного анализатора газа позволяет проводить исследование эмиссии токсичных веществ из древесины и изделий на ее основе непосредственно в помещениях, где предполагается их использование.

Список источников

1. Salem M. Z. M., Böhm M. Understanding of formaldehyde emissions from solid wood: An overview // BioResources. 2013. Vol. 8(3). P. 4775-4790.
2. Влияние функционального состава карбамидоформальдегидной смолы на свойства древесностружечных плит. Часть 1. изменение функционального состава КФС при длительном хранении / В. Г. Бурындин [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17. № 6. С. 164–166.
3. Разработка датчика, газоанализатора и детектора аммиака на основе пьезосенсора / Т. А. Кучменко, Р. У. Умарханов, Ж. Ю. Кочетова, Н. В. Бельских // Журнал аналитической химии. 2012. Т. 67. № 11. С. 1032-1039.
4. Применение восьмисенсорного «электронного носа» для оценки загрязнения воды керосином и ацетоном / Ж. Ю. Кочетова, Т. А. Кучменко, П. А. Карлов, О. В. Тимошинов // Успехи современного естествознания. 2017. № 11. С. 12-17.
5. Определение влажности воздуха в широком диапазоне температур и концентраций / Ж. Ю. Кочетова [и др.] // Аналитика и контроль. 2012. Т. 16. № 1. С. 53-60.

Научная статья
УДК 519.2

К ВОПРОСУ ПОСТРОЕНИЯ ЛИНЕЙНОЙ ЗАВИСИМОСТИ МЕЖДУ ДВУМЯ СЛУЧАЙНЫМИ ВЕЛИЧИНАМИ

Даниил Юрьевич Дворянкин¹, Андрей Юрьевич Вдовин²

^{1,2}Уральский государственный лесотехнический университет, Екатеринбург, Россия

¹ daniil.dvoryankin.02@mail.ru

² vdovinau@m.usfeu.ru

Аннотация: Рассматривается задача построения уравнения линейной стохастической зависимости между двумя случайными величинами. В качестве упомянутого уравнения предлагается использовать биссектрису угла, образованного линиями прямой и обратной регрессий.

Ключевые слова: теория вероятностей, случайные величины, уравнения линейной регрессии