

КОНТРОЛЬ СВОБОДНЫХ ФЕНОЛОВ В СТРОИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРАХ

Фан Винь Тхинь¹, Е. А. Хорохордина¹, Е. А. Подолина², О. Б. Рудаков¹

¹ Воронежский государственный архитектурно-строительный университет,

² Электростальский политехнический институт (филиал МИСиС)

Поступила в редакцию 21.01.2008 г.

Аннотация. Дана сравнительная характеристика титриметрической (иодометрической), спектрофотометрической и хроматографической (ВЭЖХ) методик анализа содержания фенола и алкилфенолов в строительных полимерах. Определено количество свободных фенолов в образцах типичных рулонных и плиточных отделочных материалов.

Ключевые слова: экологическая безопасность, микроколоночная ВЭЖХ, строительные материалы, полимеры, фенолы

Abstract. The comparative characteristic titrimetric (iodometric), spectrophotometric and chromatographic (HPLC) techniques of the analysis of the contents of phenol and alkyl phenols in building polymers is given. The quantity of loose phenols in samples typical rolled and tiled finishing materials is determined.

Key words: ecological safety, microcolumn HPLC, building materials, polymers, phenols

Жилище и офис для современного человека является своеобразной экологической нишей, в которой он проводит до 90 % времени своей жизни. В связи с этим сейчас все большее внимание уделяют химической безопасности офисных и жилых помещений. В средствах массовой информации нередко говорится о том, что многие новые и давно разработанные полимерные строительные и отделочные материалы в процессе эксплуатации могут выделять в воздух большое количество вредных веществ (фенолы, формальдегид, стирол, бензол и т. п.), концентрация которых в отдельных случаях превышает ПДК. В качестве примера приведем ситуацию в Москве, где идет процесс избавления от «фенольных» домов, построенных в конце 1960-х — начале 1970-х годов с применением фенолформальдегидных смол [1].

Низшие фенолы — исходные продукты для производства синтетических смол, антисептики. Они токсичны для человека. Хроническое отравление фенолами приводит к поражению печени и почек, к изменению состава крови. При воздействии небольших доз наблюдается утомление, головная боль, снижение иммунитета, обострение аллергических реакций [2—4].

В настоящее время для анализа фенолов в строительной индустрии применяют трудоемкие способы, требующие не только затрат времени, но и использования токсичных и дорогих реактивов [5].

Вместе с тем, гибридные инструментальные методы анализа, такие как высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ), способные с высокой чувствительностью и селективностью определять экотоксиканты в материалах и окружающей среде [6], не нашли еще широкого применения в отечественной практике. Этой проблеме мало уделяется внимание, и в ведущих научно-технических периодических изданиях строительного профиля.

Целью настоящей работы стало сопоставление рекомендованной в [5] химической (титриметрической) методики с разработанными нами спектрофотометрической методикой и методикой ВЭЖХ.

Рассмотрим кратко алгоритмы выполнения анализа. Стадия проботбора является общей для всех 3 методик. Образец строительного материала (полимера) измельчают на специальной дробильной установке (размер сита 5×5 мм) и взвешивают на аналитических весах массу навески ~ 1,0—1,5 г с точностью ± 0,0002 г.

АНАЛИЗ ПО ТИТРИМЕТРИЧЕСКОЙ МЕТОДИКЕ [5]¹

ПРОБОПОДГОТОВКА

Навеску вносят в 20 см³ этанола (ректификат) и помещают в колбу Вюрца вместимостью 250 см³. В эту же колбу доливают 100 см³ воды дистилл. и проводят отгонку свободного фенола в аппарате

© Фан Винь Тхинь, Хорохордина Е. А., Подолина Е. А., Рудаков О. Б., 2008

¹ см. блок-схему на рис. 1.

для отгонки с такой скоростью, чтобы в течение 50 мин отгонялось ~ 500 см³ дистиллята. Заканчивают процесс тогда, когда в пробе дистиллята с бромной водой не наблюдается мутности. Затем в дистиллят доливают воду до метки 1000 см³ и тщательно перемешивают содержимое. Пипеткой Мора отбирают по 100 см³ полученного дистиллята, переносят

его в 3 конические колбы для титрования с притертыми пробками, вместимостью 250 см³ и доливают в колбы по 50 см³ раствора бромид бромата калия (полученного растворением 30 г КВг и 5,6 г КВгО₃ в 1000 см³ воды) и 5 см³ НСl (ρ = 1,19 г/см³). Конические колбы для титрования вместе с содержимым помещают в темное место и оставляют на 15 мин.

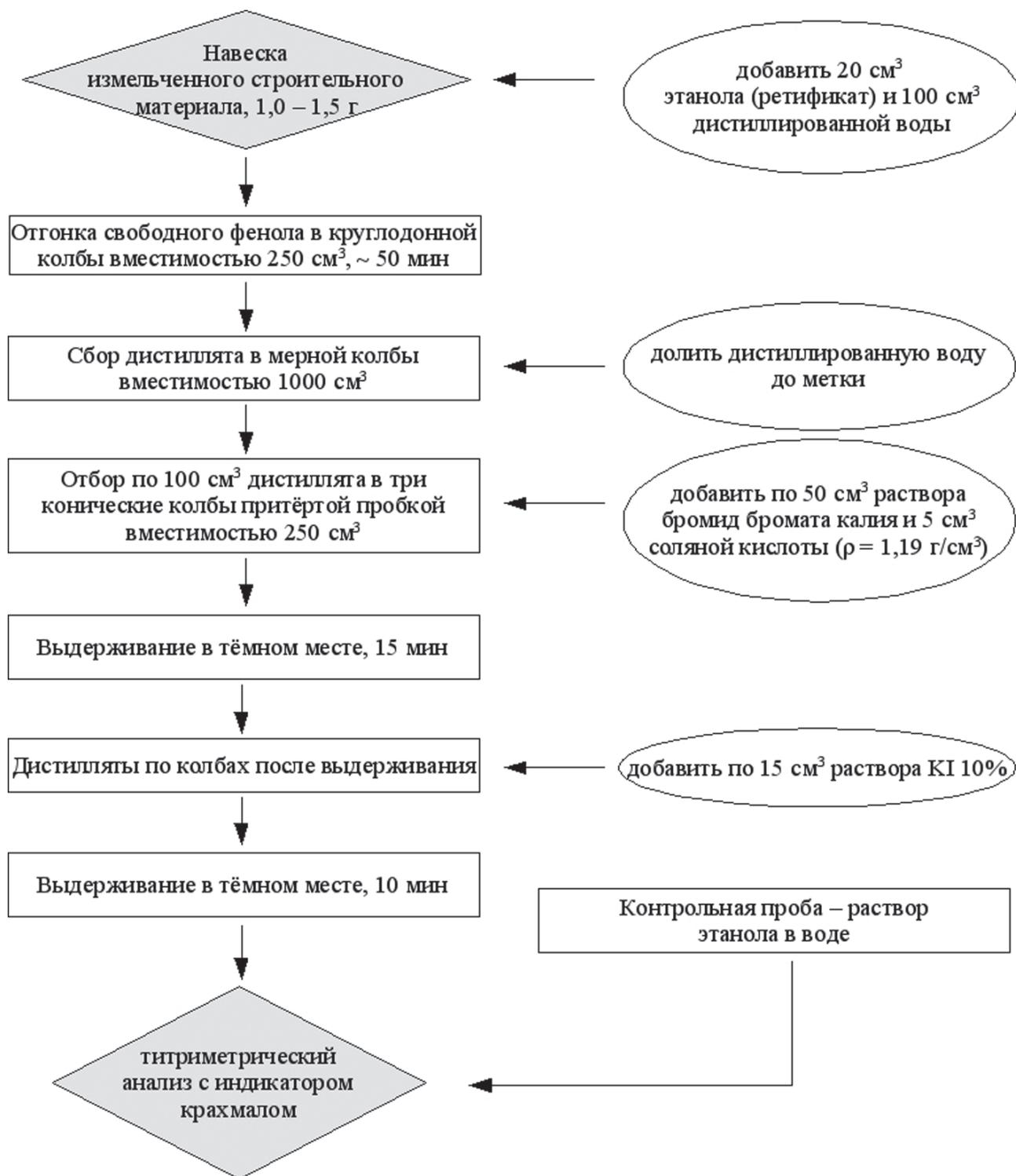


Рис. 1. Блок-схема анализа свободных фенолов в строительных материалах методом титрования

Затем в колбы приливают по 15 см³ 10%-го KI, тщательно перемешивают смеси и оставляют колбы в темном месте на 10 мин.

ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

Пробы титруют 0,1 н. раствором Na₂S₂O₃. Индикатор (1% раствор водорастворимого крахмала) добавляют в начале титрования и титруют до перехода желтой окраски анализируемого раствора в синюю. Проводят 3 параллельных титрования, находят средний объем раствора Na₂S₂O₃ пошедшего на титрование пробы. Аналогично проводят анализ контрольной пробы, т. е. раствора без дистиллята. Для чего в мерную колбу вместимостью 1000 см³ помещают 20 см³ этанола и доводят содержимое колбы до метки водой, для титрования отбирают 100 см³ полученного раствора.

РАСЧЕТ

Содержание свободного фенола в пробе исследуемого полимерного материала рассчитывают по формуле:

$$\omega = \frac{(V_{cp1} - V_{cp2}) \cdot 0,001568 \cdot V_{дист}}{m \cdot V_{np}} \cdot 100, \quad (1)$$

где: V_{cp1} , V_{cp2} — средние объемы 0,1 н. раствора Na₂S₂O₃, пошедшие на титрование контрольной пробы и дистиллята, см³; 0,001568 — количество фенола, соответствующее 1 см³ точно 0,1 моль/дм³ раствора тиосульфата натрия, г; $V_{дист}$ — объем полученного дистиллята, см³, V_{np} — объем анализируемого раствора, взятого для единичного анализа, см³; m — навеска исследуемого полимера, г; ω — массовая доля свободного фенола, %.

Общее время анализа 2,5—3 часа.

Преимуществом титриметрической методики является относительно низкая суммарная погрешность измерения содержания индивидуального фенола, а недостатком — отсутствие селективности. Этой методикой определяется только так называемый фенольный индекс (сумму содержаний фенола и алкилфенолов), но она не позволяет точно охарактеризовать токсичность материала.

АНАЛИЗ

ПО СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЙ МЕТОДИКЕ²

ПРОБОПОДГОТОВКА

Навеску помещают в коническую плоскодонную колбу и приливают мерным цилиндром 30 см³ смешанного раствора ацетонитрил : вода в объемном соотношении 4:1 и встряхивают на вибросме-

сителе в течение 15 мин. Пипеткой отбирают 1,0 см³ полученного водно-ацетонитрильного экстракта и помещают его в делительную воронку, вместимостью 50 см³. К этому экстракту добавляют мерным цилиндром 10 см³ воды дистилл., подщелачивают раствором NH₃ 1,6 моль/дм³ до pH ~9 и насыщают этот раствор (NH₄)₂SO₄ (~6,3 г). Полученную экстракционную систему встряхивают на вибросмесителе в течение 15 мин.

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗМЕРЕНИЕ

После расслоения фаз (через 2—3 мин), отбирают 5 см³ водного раствора пробы, добавляют 0,2 см³ фотометрического реагента — диазотированного 4-нитроанилина, выдерживают 5 мин и проводят измерение оптической плотности окрашенного в желтый цвет раствора при длине волны $\lambda = 406$ нм, в кюветах с толщиной поглощающего слоя 1—5 см. Измерения проводят относительно холостой пробы, содержащей все компоненты, кроме фенолов. Для приготовления фотометрического реагента 0,2 г 4-нитроанилина растворяют в 32 см³ HCl ($\rho = 1,183$ г/мл) в колбе на 250 см³ и доводят раствор до метки дистиллированной водой. К 20 см³ фотометрического реагента добавляют 5 см³ раствора 1%-го нитрита натрия и 3—4 капли раствора 0,7%-го бромиды калия.

РАСЧЕТ

Концентрацию фенола в равновесных растворах рассчитывают по линейному уравнению, предварительно построенного градуировочного графика, без свободного члена:

$$A = kc, \quad (2)$$

где A — оптическая плотность раствора пробы, c — концентрация фенола в анализируемой пробе, мг/см³, k — эмпирический коэффициент.

Содержание свободного фенола в пробе исследуемого полимерного материала рассчитывают по формуле:

$$\omega = \frac{A \cdot V}{m \cdot k \cdot 1000} \cdot 100, \quad (3)$$

где A — оптическая плотность раствора пробы; V — объем водно-ацетонитрильного экстрагента, см³; k — эмпирический коэффициент из уравнения (1); m — навеска исследуемого полимера, г; ω — массовая доля свободного фенола, %.

Время анализа 30—40 мин.

Преимуществом спектрофотометрической методики является сокращение времени анализа в 4—5 раз, и повышение его чувствительности. Вместе с тем этой методикой определяется также только интегральный показатель содержания фе-

² см. блок-схему на рис. 2.

нолов — фенольный индекс. Этим недостатком не обладает методика ВЭЖХ, сочетающая в себя хроматографическое разделение и спектрофотометрическое детектирование.

АНАЛИЗ ПО ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЙ МЕТОДИКЕ³

ПРОБОПОДГОТОВКА

Навеску помещают в коническую плоскодонную колбу и приливают мерным цилиндром 30 см³

смешанного раствора ацетонитрил : вода в объемном соотношении 4:1 и встряхивают на вибросмесителе в течение 15 мин. Отбирают 1 см³ водно-ацетонитрильного экстракта, добавляют 10 см³ воды дистилл., фильтруют через фильтр. Фильтрат приливают в делительную воронку, вместимостью 50 см³, подкисляют серной кислотой до pH 2—3, добавляют 6,3 г сульфата аммония и встряхивают на вибросмесителе 15 мин. После расслаивания фаз верхний слой (ацетонитрильную фазу) отделяют и хроматографируют.

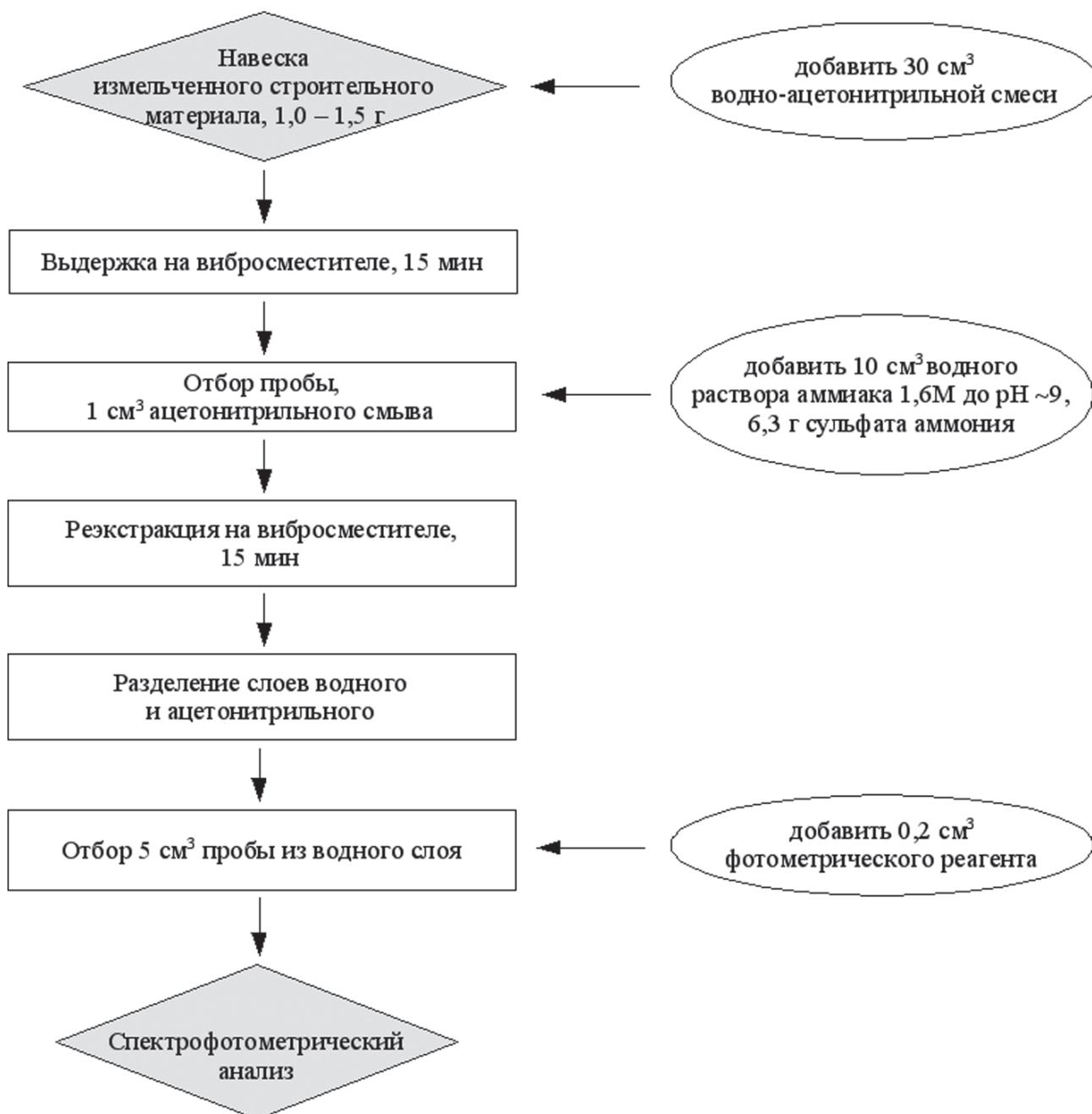


Рис. 2. Блок-схема анализа свободных фенолов в строительных материалах методом спектрофотометрии

³ см. блок-схему на рис. 3.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗМЕРЕНИЕ

Анализ осуществляют в изократическом режиме на жидкостном хроматографе «Милихром-5» с УФ-детектором на колонке размером 80×2 мм, заполненной сорбентом Диасорб 130-С₁₆Т (размер частиц 7 мкм). В качестве подвижной фазы используют смесь ацетонитрил — вода в объемном соотношении 4:1; аналитическая длина волны 274 нм; расход подвижной фазы 120 мкл/мин; Общее время анализа составляет 20—40 мин.

Времена удерживания фенола — 2,3 мин; крезолов — 2,7 мин (изомеры не разделяются), 2-*tert*-бутилфенола — 3,7 мин; ионола — 5,6 мин (см. рис. 4).

Времена удерживания фенола — 2,3 мин; крезолов — 2,7 мин (изомеры не разделяются), 2-*tert*-бутилфенола — 3,7 мин; ионола — 5,6 мин (см. рис. 4).

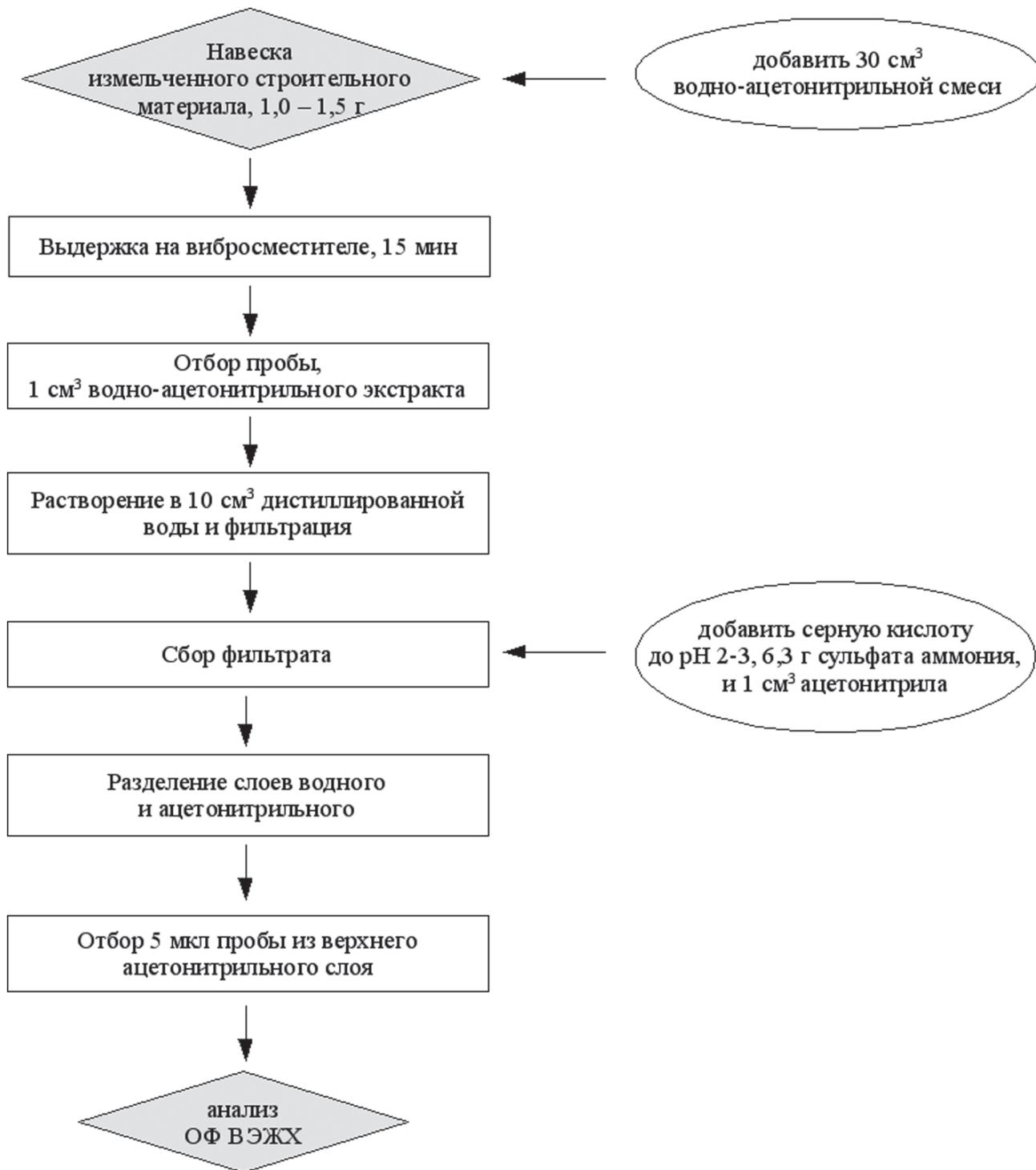


Рис. 3. Блок-схема анализа свободных фенолов в строительных материалах методом обращенно-фазовой ВЭЖХ

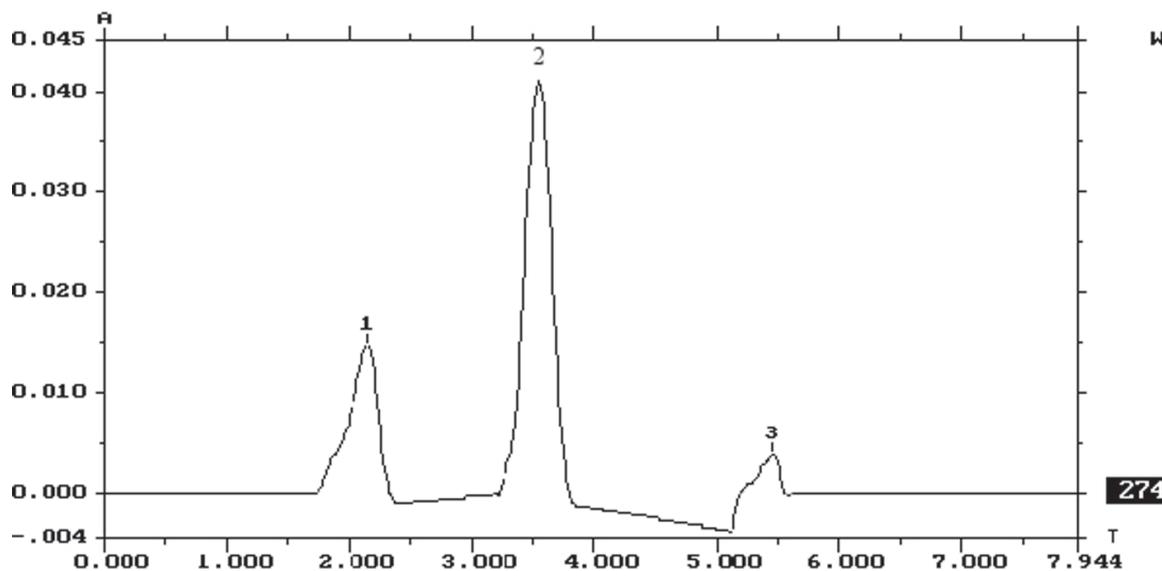


Рис. 4. Хроматографическое определение фенолов в линолеуме в условиях обращенно-фазовой ВЭЖХ: 1 — фенол; 2 — 2-трет-бутил-фенол; 3 — ионол

РАСЧЕТ

Содержание фенолов в экстракте рассчитывают по линейной градуировочной зависимости площади пика от концентрации без свободного члена:

$$S = kc, \quad (4)$$

где S — площадь хроматографического пика, мВ × мин; c — концентрация фенола, мг/дм³; k — эмпирический коэффициент, например, для фенола $k = 41,68$; для *m*-крезола — 55,72 *c*; для 2-трет-бутилфенола — 15,10; для ионола — 5,29.

Содержание свободного фенола в пробе исследуемого полимерного материала рассчитывают по формуле:

$$\omega = \frac{S \cdot V}{m \cdot k \cdot 10^6} \cdot 100, \quad (5)$$

где S — площадь хроматографического пика, мВ × мин.; V — объем водно-ацетонитрильного экстрагента, см³; k — эмпирический коэффициент из уравнения (4); m — навеска исследуемого полимера, г; ω — массовая доля свободного фенола, %.

Выбор диапазонов градуировки обусловлен необходимостью обнаружения низших фенолов на уровне от 1 до 1000 ПДК. За счет экстракционного концентрирования предел обнаружения фенола в материалах методом ВЭЖХ с УФ-детектором составил 0,0005 мг/дм³ (0,5 ПДК), крезолов — 0,0006 мг/дм³ (0,15 ПДК), ионола — 0,015 мг/л.

В табл. 1 приведен сравнительный анализ рассмотренных методик, а в табл. 2, 3 приведены примеры определения свободного фенола в различных отделочных материалах. Достоверность полученных

Таблица 1

Сравнительная характеристика используемых методов для определения фенолов в строительных материалах

Метод	Число операций	Преимущества	Недостатки
Титриметрический	8	Точность определения, не требуется дорогостоящее оборудование	Трудоемкость и длительность анализа, неселективность
Спектрофотометрический	6	Сокращение времени анализа и реагентов, повышение чувствительности	Неселективность, высокая требовательность к точности воспроизведения условий фотометрической реакции
ВЭЖХ	7	Сокращение времени анализа и реагентов, повышение чувствительности и селективность анализа	Дорогостоящее оборудование, необходимость высокой квалификации оператора

Содержание свободных фенолов в водно-ацетонитрильных экстрактах по спектрофотометрическим данным

Материалы	Содержание фенола, мг/дм ³
Обои виниловые на бумажной основе «супермойка»	0,0033 ¹ ; 0,0020 ²
Обои виниловые на флизелиновой основе	0,0020 ¹ ; 0,0023 ²
Обои виниловые на бумажной основе, изготовленные с нанесением виниловых паст	0,0058 ¹ ; 0,0033 ²
Обои бумажные с нанесением акриловых полимеров «акриловые»	0,0097 ¹ ; 0,0049 ²
Обои бумажные с однослойные гофрированные	0,0035 ¹ ; 0,0022 ²
Обои бумажные влагостойкие, покрытые водостойкими латексами	0,0010 ¹ ; 0,0033 ²
Обои бумажные дуплексные (двойная бумага)	0,0091 ¹ ; 0,0039 ²
Обои бумажные однослойные	0,0028 ¹ ; 0,0017 ²

¹ — материалы после трехмесячной эксплуатации.

² — материалы, не подвергавшиеся световому и атмосферному воздействию.

Содержание свободных фенолов в водно-ацетонитрильных экстрактах по данным ВЭЖХ

Материалы	Количество обнаруженных аналитов	Идентифицированные аналиты	Содержание фенолов, мг/дм ³
Обои виниловые на бумажной основе «супермойка»	1	Фенол	0,0033 ¹ ; 0,0020 ²
Обои виниловые на флизелиновой основе	1	Фенол	0,0020 ¹ ; 0,0023 ²
Обои виниловые на бумажной основе, изготовленные с нанесением виниловых паст	4	Фенол Крезолы Ионол	0,0058 ¹ ; 0,0082 ² 0,0038 ² 0,0077 ²
Обои бумажные с нанесением акриловых полимеров «акриловые»	4	Фенол Крезолы 2-трет-бутилфенол	0,0097 ¹ ; 0,0029 ² 0,0044 ² 0,0098 ²
Жалюзи тканевые, пропитанные полимерной основой «Лайн синий»	4	Фенол Крезолы 2-третбутилфенол Ионол	0,0022 ² 0,0080 ² 0,0255 ² 0,0093 ²
Жалюзи тканевые, пропитанные полимерной основой «Лайн темно-синий»	2	Крезолы 2-трет-бутилфенол	0,0086 ² 0,0103 ²
Потолочная полимерная плитка белая со светло-коричневыми фрагментами	4	Фенол Крезолы 2-трет-бутилфенол Ионол	0,0014 ² 0,0140 ² 0,0137 ² 0,0310 ²
Отделочные полимерные панели белые	3	Фенол 2-трет-бутилфенол Ионол	0,0350 ² 0,0235 ² 0,0155 ²
Линолеум коричневый с паркетным рисунком	3	Фенол 2-трет-бутилфенол Ионол	0,0023 ² 0,0961 ² 0,0621 ²

¹ — материалы после трехмесячной эксплуатации.

² — материалы, не подвергавшиеся световому и атмосферному воздействию.

Результаты определения фенола (1), о-крезола (2), м-крезола (3), п-крезола (4), о-трет-бутилфенола (5) и ионола (6) различными способами; $n = 5$, $P = 0,95$

Введено, мг/дм ³						Найдено, мг/дм ³				Относит. ошибка W , %
титриметрический (иодометрия)										
1	2	3	4	5	6	сумма				
0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,59±0,01				1,7
0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,060±0,002				3,3
спектрофотометрический										
1	2	3	4	5	6	сумма				
0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,57±0,04				5,0
0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,058±0,005				8,6
хроматографический										
1	2	3	4	5	6	фенол	крезолы	о-трет.бутил-фенол	ионол	
0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1±0,005	0,30±0,02	0,1±0,004	0,1±0,006	5,0
0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01±0,001	0,03±0,003	0,01±0,001	0,01±0,001	10,0

результатов данными методиками проверяли методом «введено-найденно» (табл. 4). Полученные результаты надежны ($t_{расч} < t_{табл}$) и воспроизводимы.

Прописи оригинальных методик приведены в статье достаточно полно, чтобы их можно было воспроизвести в других лабораториях. Эти методики могут быть рекомендованы для контроля фенолов при сертификации строительных отделных материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Е. Дударева Москва фенольная // Приложение к газете «Коммерсантъ». 2007. №13 (3589)

2. Грасси Н., Скотт Дж. Деструкция и стабилизация полимеров. М.: Мир, 1988. 446 с.

3. Экология строительных материалов и воздушной среды //http://infostraj.ru

4. Экологический энциклопедический словарь. — М.: Ноосфера. 2000. 930 с.

5. Вернигорова. В.Н., Макридин. Н.И., Соколова Ю.А. Современные химические методы исследования строительных материалов. М.: Химия 2003. 224 с.

6. Рудаков О.Б., Востров И.А., Федоров С.В., Филипов А.А., Селеменов В.Ф., Приданцев А.А. Спутник хроматографиста. Методы жидкостной хроматографии. — Воронеж: Водолей. 2004. 528 с.

Фан Винь Тхинь — аспирант Воронежского государственного архитектурно-строительного университета, Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84

Хорохордина Елена Алексеевна — аспирант Воронежского государственного архитектурно-строительного университета, Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84

Подолина Елена Алексеевна — доцент кафедры химии Электростальского политехнического института (филиала) Московского института стали и сплавов, Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84

Рудаков Олег Борисович — профессор, заведующий кафедрой химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета, тел. (4732) 364-079, e-mail: robi@vmail.ru

Phan Vinh Thinh — post-graduate student of chemical department, Voronezh State University of Architecture and Civil Engineering, Voronezh, 20-letaya st. Ocutyabrya, 84

Horoordina Elena A. — post-graduate student of chemical department, Voronezh State University of Architecture and Civil Engineering, 304006, Voronezh, 20-letaya st. Ocutyabrya, 84

Podolina Elena A. — Associate professor of chemical faculty of the Moscow institute of steel and alloys, Electrostal, Voronezh, 20-letaya st. Ocutyabrya, 84

Rudakov Oleg B. — the head of chemistry department, professor, Voronezh State University of Architecture and Civil Engineering, Voronezh, 20-letaya Ocutyabrya st., 84, tel.: (4732) 364-079, e-mail robi@vmail.ru