САНИТАРНО-ХИМИЧЕСКАЯ ЭКСПЕРТИЗА МЕБЕЛИ И ДРЕВЕСНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ИННОВАЦИОННЫЕ МЕТОДИКИ НА ОСНОВЕ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

УДК 543.544.3
БАК 02.00.10

Хабаров В.Б., д.х.н., ИФХЭ РАН, khabarov2013@yandex.ru
Лебедев С.Н., НИОКО "Биоэкомониторинг"

Действующие государственные стандарты, регламентирующие оценку химической безопасности композиционных древесных материалов и изделий из них, в частности мебели, имеют существенные недостатки. В их числе применение для определения летучих химических веществ неселективных спектрофотометрических методов, несоответствие требованиям закона "Об обеспечении единства измерений", а также отсутствие норм по контролю ряда опасных соединений. Для исполнения требований технического регламента Таможенного союза "О безопасности мебельной продукции" предлагается использовать инновационные методики санитарно-химической оценки мебели, древесных композиционных материалов и синтетических смол методом газовой хроматографии. Представлены примеры практического применения таких методик.

Развитие применения композиционных древесных материалов (КДМ) – фанеры, древесно-стружечных плит (ДСП), древесно-стружечных плит с ориентированной стружкой (ОСП) и древесно-волоконистых плит (ДВП) на основе карбамидо-, меламина- и фенолоформальдегидных смол в строительстве жилья, промышленных и транспортных объектов, а также изготовлении мебели невозможно без получения достоверных результатов санитарно-химической оценки. Проблемой здесь является применение неселективных спектрофотометрических методов, стандартизованных для определения формальдегида, метанола и фенола в моделированных и натуральных условиях при контроле в процессе производства и при сертификационных испытаниях как самих КДМ, так и конечной продукции с их применением. Необходимость ее решения для обеспечения химической безопасности мебели нашла отражение в поручении заместителя председателя Правительства РФ А.Г.Хлопонина от 23.06.2017 г. № АФ-П9-4051 в п. 1 "О внесении изменений в перечень стандартов, содержащих правила и методы исследований (испытаний) и измерений, необходимые для применения и исполнения требований технического регламента Таможенного союза (ТР ТС) 025/2012 "О безопасности мебельной продукции" и осуществления оценки (подтверждения) соответствия мебельной продукции в части его дополнения стандартами, позволяющими проводить достоверные

измерения показателей, установленных техническим регламентом". Для выполнения указанного поручения Минпромторг представил на утверждение в Евразийскую экономическую комиссию (ЕЭК) "Перечень стандартов, содержащих правила и методы исследований (испытаний) и измерений, в том числе правила отбора образцов, необходимые для применения и исполнения ТР ТС 025/2012 "О безопасности мебельной продукции" и осуществления оценки соответствия мебели требованиям химической безопасности" (табл.1) [1–2].

ПРОБЛЕМЫ ДОСТОВЕРНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ХИМИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ МЕБЕЛИ И КДМ

В настоящее время существует ряд проблем, не позволяющих проводить достоверные измерения показателей химической безопасности мебели и КДМ на основе карбамидо-, меламина- и фенолоформальдегидных смол.

Во-первых, в стандартах, предназначенных для испытаний химической безопасности мебели, не использован отечественный опыт применения метода газовой хроматографии (ГХ) в моделируемых условиях. Выбор метода/методики измерений и средств измерений (СИ) для определения санитарно-химических характеристик мебели, КДМ, а также карбамидо-, меламина- и фенолоформальдегидных смол представляет собой многовариантную задачу с условиями обеспечения мини-

Табл.1. Действующие на 01.01.2019 стандарты, содержащие методы измерений для применения и исполнения требований ТР ТС 025/2012 "О безопасности мебельной продукции" и оценки соответствия КДМ и мебели требованиям химической безопасности

Обозначение	Название	Примечание
ГОСТ 30255-2014	МГС. Мебель. Древесные и полимерные материалы. Метод определения выделения формальдегида и других вредных летучих химических веществ в климатических камерах	–
ГОСТ 34039-2016	МГС. Мебель, древесные и полимерные материалы. Метод определения выделения фосфорного ангидрида в климатических камерах	Применяется с 01.01.2019
ГОСТ 34040-2016	МГС. Мебель, древесные и полимерные материалы. Метод определения выделения цианистого водорода в климатических камерах	Применяется с 01.01.2019
ГОСТ 34041-2016	МГС. Мебель, древесные и полимерные материалы. Метод определения выделения водорода хлористого в климатических камерах	Применяется с 01.01.2019
ГОСТ 34042-2016	МГС. Мебель, древесные и полимерные материалы. Метод определения выделения диоксида серы в климатических камерах	Применяется с 01.01.2019

мальных затрат и выполнения заданных требований к точности измерений. В [3–13] показано, что альтернативой неселективным спектрофотометрическим методам определения формальдегида, фенола и аммиака, выделяющихся из мебели и КДМ на основе карбамидо-, меламина- и фенолоформальдегидных смол по ГОСТ 30255-2014 [14], является высокочувствительный селективный метод ГХ. Стандарты [15–24] для определения в фанере и ДСП формальдегида спектрофотометрическим методом с ацетилацетоновым реактивом не обеспечивают получение достоверных количественных результатов [3, 25].

Во-вторых, ГОСТы [26, 27] не регламентируют содержание метанола и метилаля в карбамидо- и меламина-формальдегидных смолах.

В-третьих, применение для моделирования условий эксплуатации [14, 18, 28] камер из нержавеющей стали (марка 12Х18Н10Т содержит 12% хрома, 18% никеля, 10% титана и 60% железа), характеризующейся высокой сорбционной и каталитической активностью, не обеспечивает получение достоверных количественных результатов по формальдегиду, метанолу, фенолу и аммиаку [3, 8].

В-четвертых, существуют расхождения в определении значений предельно допустимой концентрации (ПДК) в воздухе жилых помещений для фенола – от 0,01 до 0,003 мг/м³ и аммиака – от 0,2 до 0,04 мг/м³ [29, 30].

И, наконец, принятая в России ПДК формальдегида 0,01 мг/м³ для воздуха жилых помещений научно не обоснована [29]. ВОЗ рекомендовала для воздуха замкнутых помещений и атмосферного воздуха значение ПДК формальдегида 0,1 мг/м³ [31, 32]. Для контроля этого

норматива используют методики на основе высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЖЭХ) [33, 34]. К ошибочному установлению величины ПДК формальдегида привело использование его водного раствора [35, с. 91] для построения градуировочного графика при фотометрическом определении в воздухе с ацетилацетоновым реактивом. Связано это с тем, что водные растворы формальдегида представляют собой равновесную смесь моногидрата метиленагликоля $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ и ряда гидратированных низкомолекулярных полимеров или полиоксиметиленагликолей с общей формулой $\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$. Состояние равновесия зависит от температуры и концентрации формальдегида в растворе [35, с. 61]. При хранении водных растворов формальдегида с ними могут происходить следующие изменения:

- полимеризация и выпадение полимера;
- реакция Канниццаро – окисление одной молекулы формальдегида до муравьиной кислоты и восстановление другой до метанола;
- образование метилаля:

$$\text{CH}_2\text{O} + 2\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2 + \text{H}_2\text{O};$$
- окисление до муравьиной кислоты:

$$\text{CH}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{HCOOH} \text{ [35, с. 91].}$$

В [7] приведена санитарно-химическая оценка массива сосны и березы методом ГХ и показано, что выделение формальдегида из массива древесины сосны через 6 месяцев кондиционирования образцов в моделированных условиях эксплуатации (при насыщенности 2,2 м²/м³, температуре 20 и 40 °С и газообмене 1 объем/ч) составляет 0,15 и 0,165 мг/м³, превышая ПДК для воздуха жилых помещений в 15–17 раз. Значение 0,15 мг/м³ для формальдегида, выделяющегося из массива дре-

весины сосны в моделированных условиях эксплуатации при температуре 20°C, и должна считаться ПДК для воздуха жилых помещений. Это подтверждает опыт других стран. Например, в Германии [36] допустимый уровень миграции формальдегида из древесных материалов и мебели составляет 0,1 ppm (0,124 мг/м³). В странах – членах ВТО норматив выделения формальдегида для древесных плит и других полимерсодержащих древесных строительных материалов также установлен на уровне 0,124 мг/м³.

НЕСОВЕРШЕНСТВО СТАНДАРТОВ

Закон "Об обеспечении единства измерений", п. 3 ст. 1 устанавливает, что государственное регулирование в сфере обеспечения единства измерений распространяется на измерения при выполнении работ по оценке соответствия продукции обязательным требованиям. При этом химическая и санитарно-гигиеническая безопасность конкретной мебельной продукции должна обеспечиваться выполнением требований пп. 3 и 8.2 ст. 5 ТР ТС 025/2012 "О безопасности мебельной продукции" [1] и приказа от 03.09.2008 г. № 119 Минпромторга России "Об утверждении порядка разработки перечня национальных стандартов, содержащих правила и методы исследований (испытаний) и измерений, в том числе правила отбора образцов, необходимые для применения и исполнения принятого технического регламента и осуществления оценки соответствия, а также в случае отсутствия указанных национальных стандартов применительно к отдельным требованиям технического регламента или объектам технического регулирования порядок разработки правил и методов исследований (испытаний) и измерений, в том числе правил отбора образцов, необходимых для применения и исполнения принятого технического регламента и осуществления оценки соответствия".

Анализ указанного перечня показал, что входящие в него стандарты не соответствуют требованиям основополагающих нормативных правовых актов в части обеспечения единства измерений и соблюдения обязательных метрологических требований для оценки соответствия КДМ и мебели установленным обязательным требованиям химической безопасности. В стандартах в нарушение требований раздела 5 ГОСТ Р 8.563-2009 [37] испытываемые виды продукции не идентифицированы в качестве объектов измерений с установлением исходных параметров и метрологических требований. В том числе не учтены требования СанПиН 2.1.2.729-99 [38], обязательные к руководству и исполнению в качестве норм, безопасных для здоровья человека, и методов контроля миграции летучих химических веществ (ЛХВ). Отметим,

что в случае судебного разбирательства достоверность полученных по таким стандартам результатов выделения вредных ЛХВ может быть оспорена, поскольку в нарушение действующего законодательства в области обеспечения единства измерений они не прошли метрологическую аттестацию. Есть вероятность и административного наказания разработчиков этих стандартов за нарушение статьи 19.19 ФЗ от 18.07.2011 г. № 237-ФЗ с наложением штрафа. Инспектор метрологического надзора при этом будет руководствоваться Постановлением Правительства РФ от 06.04.2011 г. № 246 "Об осуществлении федерального государственного метрологического надзора" и ГОСТ Р 8.563-2009 [37], требующим наличия свидетельства об аттестации методик/стандартов и их внесения в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений.

Покажем другие принципиальные ошибки разработчиков методик/стандартов, содержащих правила и методы оценки выделения вредных химических веществ для применения и исполнения ТР ТС 025/2012 "О безопасности мебельной продукции" и осуществления оценки соответствия КДМ и мебели требованиям химической безопасности.

В сравнении со ссылочными – региональным стандартом EN 717-1:2004 [18] и международным ISO 12460-1:2007 [21], во все "гармонизированные" разработчиками стандарты введена дополнительная область применения – мебель, что вносит принципиальные технические отличия по наименованию, области применения и методам определения вредных ЛХВ. При этом разработчиками не представлены документированные обоснования с результатами научно-исследовательских работ о возможности применения таких неэквивалентных стандартов и их согласованности с требованиями к полимерным и полимерсодержащим строительным материалам (ПСМ) и мебели, установленным разделом 6 главы II Единых санитарно-эпидемиологических и гигиенических требований к товарам (Приложение 6.1) [29], а также требованиями химической безопасности ТР ТС 025/2012 для мебели и 26 ЛХВ, выделяющихся из мебели и ПСМ. Любые технические отклонения от международного стандарта, допущенные в неэквивалентных межгосударственных стандартах, должны быть идентифицированы.

Также разработчики стандартов не выполнили требований ГОСТ 1.5-2001 (раздел 7.9, пп. 7.9.5 и 7.9.11) [39] и ГОСТ Р 8.563-2009 [37] к методикам/методам измерений в РФ, установленных статьей 5 ФЗ "Об обеспечении единства измерений". Режимы испытаний мебели и ПСМ в климатических камерах не подтверждены научно-технической информацией или результатами

собственных исследований с получением действительных значений уровней миграции, требуемых диапазонов измерений и уровней показателей точности измерений выделяемых ЛХВ по всем видам испытываемой продукции. Отсутствие стандартизованных процедур подготовки и проведения испытаний позволяет недобросовестным производителям и органам по сертификации подтверждать соответствие выделения формальдегида ниже ПДК в несколько раз, в том числе из мебели для лежания с деталями под тканью из древесно-стружечных плит, которые не имеют защитных покрытий поверхности.

Для определения миграции формальдегида из мебели с ПДК $0,01 \text{ мг/м}^3$ в ГОСТ 30255-2014 [14] даны лишь пределы измерения спектрофотометра: верхний – $3,0 \text{ мг/м}^3$, нижний – $0,003 \text{ мг/м}^3$.

На примере ГОСТ 17.2.4.02.81 [40] укажем необходимые метрологические требования к таким стандартам:

- метод должен быть избирательным в присутствии постоянно и наиболее часто содержащихся в атмосфере вредных веществ и обеспечивать определение загрязняющего вещества в отобранной пробе воздуха в количестве, меньшем или равном $0,8 \text{ ПДК}$ этого вещества;
- погрешность метода не должна превышать $\pm 25\%$ во всем диапазоне измеряемых концентраций;
- метод должен обеспечивать измерение с указанной погрешностью концентрации загрязняющего вещества в диапазоне от $0,8$ – 10 ПДК .

Установленные в стандартах процедуры оформления результатов измерений без указания количественных значений погрешности для заданной вероятности только как среднее арифметическое последних четырех значений концентрации вещества после 28 дней ее определения недостоверны и невоспроизводимы при повторном измерении. Это подтверждается опытом повторных испытаний мебели по определению арбитражных судов, которые дают значения миграции формальдегида, превышающие ПДК в 3–5 раз.

Заявленные в стандартах ГОСТ 30255-2014 [14], ГОСТ 34039-2016 [41], ГОСТ 34040-2016 [42], ГОСТ 34041-2016 [43] и ГОСТ 34042-2016 [44] методы испытания крупногабаритной мебельной продукции в климатической камере объемом до 50 м^3 не имеют перспективы применения на предприятиях и в органах по сертификации в связи с дороговизной таких СИ (до 10 млн рублей) и продолжительностью самих испытаний (28 дней). Разработчики не исследовали и не представили альтернативные варианты определения миграции ЛХВ с размещением мебели в воздухе замкнутых помещений в моделируемых условиях эксплуатации с применением метода ГХ.

ГОСТ 30255-2014 [14] не является аналогом стандарта EN 717-1:2004 [18]. Отметим, что градации объемов испытательных камер для моделирования условий эксплуатации полноформатных плит КДМ по стандарту EN 717-1:2004 [18] составляют $0,225$, 1 и 12 м^3 . При этом в стандартах представлены средние данные о насыщенности для корпусной мебели и мебели для сидения и лежания, но нет ссылок на типы испытательных камер для этих объектов измерений, внесенных в Государственный реестр средств измерений. Поверхность мебели для лежания, например одного дивана с боковыми стенками, составит до 6 м^2 , что потребует объема испытательной камеры более 20 м^3 . Отсюда вопрос к разработчикам: как пользователю обеспечить испытания крупногабаритной мебели при отсутствии в стандартах ссылок на конкретные типы СИ и документы, устанавливающие порядок выполнения измерительных операций в климатической камере? Примеров проведения испытаний в стандартах нет, и непонятно, существует ли такой опыт у самих разработчиков, включивших, например, в ГОСТ 34039-2016 [41] и ГОСТ 34042-2016 [44] в качестве СИ испытательные камеры с рабочим объемом до 50 м^3 , чтобы определять выделения диоксида серы и фосфорного ангидрида из ПСМ на минеральных связующих.

Процедуры оценки миграции фосфорного ангидрида, цианистого водорода, хлористого водорода и диоксида серы из корпусной мебели и мебели для сидения и лежания по ГОСТ 34039-2016, ГОСТ 34040-2016, ГОСТ 34041-2016 и ГОСТ 34042-2016 [41–44] в принципе не соответствуют заявленным целям испытаний. В научно-технической и патентной литературе отсутствует информация о выделении из КДМ перечисленных веществ, и, соответственно, эти ГОСТы подлежат отмене.

В настоящее время при заключении заводами контрактов на поставку на экспорт КДМ для определения формальдегида используют следующие стандарты:

- ГОСТ 27678-2014 [22] – аналог EN 120:1994 [17], регламентирующий определение формальдегида в ДСП и фанере перфораторным методом (экстракцией формальдегида из материала толуолом и спектрофотометрическим определением с ацетилацетоновым реактивом) в мг/100 г массы;
- ГОСТ 32155-2013 [23] – аналог EN ISO 12460-3:2015 [20], регламентирующий определение формальдегида в древесных плитах и фанере спектрофотометрическим методом с ацетилацетоновым реактивом в моделируемых условиях эксплуатации в камерах из стекла при насыщенности $0,06 \text{ см}^2/\text{м}^3$, температуре 60°C , газообмене 15 объемов/ч в течение 4 ч .

Однако ни ГОСТ 27678-2014, ни ГОСТ 32155-2013 не регламентируют определение метанола и фенола.

В методических указаниях Роспотребнадзора по количественному химическому анализу воздуха рабочей зоны нет ссылки на возможность определения содержания ЛХВ, выделяющихся из мебели, применяемых в ее производстве ПСМ и комплектующих материалов, в соответствии с требованиями ТР ТС "О безопасности мебельной продукции" [1] и метрологическими требованиями ГОСТ Р 8.563-2009 [37]. Проводить испытания по документам, не отвечающим требованиям государственного регулирования обеспечения единства измерений, и без перспективы получения метрологической аттестации бессмысленно. Утвержденные Роспотребнадзором методические указания не являются аттестованными методиками измерений, внесенными в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений. Такие стандарты/методики необходимо привести в соответствие с положениями основополагающих нормативных документов, устанавливающих требования к стандартам на методы испытаний и измерений, с последующим выполнением метрологической экспертизы и метрологической аттестации [53–55].

ИННОВАЦИОННЫЕ ГХ-МЕТОДИКИ САНИТАРНО-ХИМИЧЕСКОЙ ОЦЕНКИ КДМ

В технических заданиях на разработку отечественных стандартов, предназначенных для испытаний химической безопасности мебели, не использован научно обоснованный метод ГХ в моделируемых условиях эксплуатации [3–15]. НИОКО "Биоэкомониторинг" за последние 4 года регулярно представляло в Минпромторг программы подготовки методик (стандартов) по применению метода ГХ для санитарно-химической оценки КДМ. Соответствующие предложения были направлены в ЕЭК и в Ассоциацию мебельной и деревообрабатывающей промышленности России письмом ИФЭХ РАН [25], однако решения по существу вопроса пока не приняты.

На совещании 26.04.2019 г. в Департаменте государственной политики в области технического регулирования, стандартизации и обеспечения единства измерений Минпромторга в презентации авторов настоящей статьи были представлены результаты многолетних совместных научно-исследовательских работ ИФЭХ РАН и НИОКО "Биоэкомониторинг", включавшие санитарно-химические исследования КДМ (с 1984 г.) и практические проекты на предприятиях по улучшению санитарно-химических характеристик КДМ [6]. Эти результаты создают основу для изменения ТР ТС "О безопасности мебельной продукции" [1] путем внесения инновацион-

ных ГХ-методик санитарно-химической оценки мебели и КДМ на основе карбамидо-, меламино- и фенолоформальдегидных смол, что обеспечит высокую точность определения формальдегида, метанола, метилаля, фенола, крезоло и других соединений в производственном контроле и при оценке химической безопасности мебели. К разработке предлагаются следующие методики выполнения измерений:

- МВИ "Древесные композиционные материалы, предназначенные для изготовления мебели, строительства жилых, общественных, промышленных зданий, объектов авиационного, железнодорожного, морского и автомобильного транспорта. Унифицированная методика санитарно-химической оценки выделения формальдегида, метанола, фенола и крезолов в моделированных условиях в камерах из стекла и натуральных условиях эксплуатации мебели и композиционных древесных материалов: фанеры, ДСП, ОСП и ДВП методом газовой хроматографии, мг/м³";
- МВИ "Древесные композиционные материалы, предназначенные для изготовления мебели, строительства жилых, общественных, промышленных зданий, объектов авиационного, железнодорожного, морского и автомобильного транспорта. Методика прогнозирования выделения формальдегида, метанола и фенола из композиционных древесных материалов: фанеры, ДСП, ОСП и ДВП в моделированных условиях эксплуатации в камерах из стекла методом газовой хроматографии, мг/м³";
- МВИ "Плиты древесные и фанера. Газохроматографический метод определения содержания формальдегида, метанола, фенола и крезолов, мг/100 г";
- МВИ "Плиты древесные и фанера. Газохроматографический метод определения формальдегида, метанола, фенола и крезолов, выделяющихся из фанеры, ДСП, ОСП и ДВП в моделированных условиях эксплуатации в камерах из стекла, мг/м²·ч при 60°C";
- МВИ "Смолы карбамидоформальдегидные и меламиноформальдегидные. Газохроматографический метод определения содержания формальдегида, метанола и метилаля";
- МВИ "Смолы фенолоформальдегидные. Газохроматографический метод раздельного определения содержания формальдегида, метанола, фенола и крезолов".

Отметим что в инновационных ГХ-методиках санитарно-химической оценки КДМ и синтетических смол использованы авторские свидетельства [45–52]. При возникновении спорных ситуаций, связанных с использованием двух и более аттестованных методик измерений одной и той же величины, ГХ-методики следует рассматривать как референтные (арбитражные).

Табл.2. Результаты санитарно-химической оценки фанеры на основе карбамидоформальдегидной (КФ) смолы и лигносульфонатов

Наименование образца	Кол-во веществ ³	Концентрация, мг/м ² ·ч		
		Метод ГХ		Спектрофотометрический метод
		Формальдегид / класс эмиссии по формальдегиду	Метанол	
Комбинат №1 – фанера из шпона березы на основе КФ-смолы марки КФ 115-53 и лигносульфонатов. В КФ-смоле содержится ⁴ : лигносульфонатов – 5% мас., формальдегида – 0,101% мас., метанола – 0,19% мас., метилаля – 0,145% мас.				
Фанера ФК ¹ , толщина 8 мм	26	3,80 / В	14,8	14,0 / С
Фанера ФК ¹ , толщина 15 мм	26	5,95 / В	16,9	29,0 / С
Комбинат №2 – фанера из шпона березы на основе КФ-смолы марки КФМТ-15 производства ОАО "Акрон". В КФ-смоле содержится ⁴ : формальдегида – 0,065% мас., метанола – 0,19% мас., метилаля – 0,16% мас.				
Фанера ФК ¹ , толщина 9 мм	26	4,02 / В	3,15	9,0 / С
Фанера ФК ¹ , толщина 18 мм	26	5,00 / В	4,02	11,0 / С
Завод №3 – фанера из шпона березы на основе КФ-смолы марки КФЖ				
Фанера ФК ² , толщина 9 мм	60	6,10 / В	5,23	30,0 / С

¹ Шпон высушен в газовой сушилке газами, образующимися при сжигании природного газа.

² Шпон высушен в газовой сушилке газами, образующимися при сжигании древесины.

³ Органические вещества определяли методом ГХ на стеклянной капиллярной колонке (85 м × 0,25 мм) с SE-30 и NaCl [50]. Пробы органических веществ из патрона-концентратора вводили в стеклянной капиллярной колонке с использованием методом термической десорбции [51].

⁴ Органические вещества в КФ-смоле определяли методом ГХ на насадочной колонке с полифенилхиноксалином [50].

РЕКЛАМА

ELSICO · SINCE '87

Хроматографическая компания "ЭЛСИКО"

Жидкостные хроматографы и анализаторы
для широкого спектра задач

ВЭЖХ-колонки
и расходные материалы

Разработка
и модернизация методик

Курсы по жидкостной
хроматографии

GILSON®

Москва, ул. Бакунинская,
д. 69/1, офис 25

+7 (495) 210-18-88
+7 (499) 991-02-20

www.hplc.today; www.hplc.ru
www.chromforum.ru

Новая техническая политика по введению инновационных ГХ-методик санитарно-химической оценки мебели и КДМ в ТР ТС "О безопасности мебельной продукции" [1] в форме ГОСТа была принципиально одобрена Департаментом государственной политики в области технического регулирования, стандартизации и обеспечения единства измерений Минпромторга и Росстандартом.

САНИТАРНО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КДМ НА ОСНОВЕ КАРБАМИДО-, МЕЛАМИНО- И ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ

Рассмотрим примеры применения метода ГХ для санитарно-химической оценки КДМ.

В [6] приведены результаты санитарно-химической оценки фанеры на основе карбамидоформальдегидной смолы и лигносульфонатов в моделированных условиях эксплуатации в соответствии с [28] методом ГХ [15] и спектрофотометрическим методом с ацетилацетоновым реактивом [19], а также данные о содержании органических веществ в карбамидоформальдегидной смоле (табл.2). Оценка производилась в моделированных условиях эксплуатации в камерах из стекла при насыщенности 0,06 см²/см³, температуре 60°C и газообмене 15 объемов/ч в течение 4 ч. Из табл.2 следует, что результаты санитарно-химической оценки фанеры методом ГХ на стеклянной капиллярной колонке с SE-30 и NaCl зависят от режима сушки шпона и вида теплоносителя. Фанера из шпона березы, высушенного продуктами горения природного газа, выделяет 26 органических веществ, а из шпона березы, высушенного газами при сжигании древесины, – 60 органических веществ.

Сравнение результатов для фанеры разной толщины в моделированных условиях эксплуатации по стандарту [16] показывает, что концентрации выделения формальдегида, полученные методом ГХ [15], в 2,2–4,9 раза ниже оценок спектрофотометрическим методом с ацетилацетоновым реактивом, то есть стандарт [19] определяет сумму органических веществ, которые ошибочно принимаются за формальдегид. По эмиссии формальдегида при измерении методом ГХ фанера соответствует классу В, а при использовании спектрофотометрического метода с ацетилацетоновым реактивом [19] – классу С. Таким образом, стандарты стран Евросоюза [16, 19] занижают сортность фанеры и, соответственно, цены на нее.

В табл.2 указано, что в образцах карбамидоформальдегидной смолы наряду с формальдегидом и метанолом присутствует метилаль. В смоле марок КФ 115-53 и КФМТ-15 содержится соответственно в 1,9 и 2,9 раза больше метанола и в 1,4 и 2,5 раза больше метилаля, чем формальдегида. Метилаль образуется при хранении технических водных растворов формальдегида [35, с. 91]. Способность метанола предотвращать выпадение полимеров из растворов формальдегида обусловлена образованием полуацеталей, которые в метанолсодержащих растворах находятся в химическом равновесии с гидратированным формальдегидом [35, с. 92]. При исследовании образцов фанеры методом ГХ метилаля не было обнаружено, так как в процессе прессования фанеры и ДСП при температуре 170°C метилаль разлагается с образованием формальдегида и воды. Эти результаты показывают, что

Табл.3. Результаты определения формальдегида и метанола в шпоне березы и фанеры на основе карбамидоформальдегидной смолы КФМТ-15

Наименование образца	Концентрация, мг/100 г		
	Определение методом ГХ с помощью устройства ПФА		Определение в соответствии с ГОСТ [22]
	Формальдегид	Метанол	Формальдегид
Фанера толщиной 9 мм из шпона березы толщиной 1,55 мм, высушенного в газовой сушилке	1,15	7,93	6,0–8,5
Фанера толщиной 18 мм из шпона березы толщиной 1,55 мм, высушенного в газовой сушилке	1,95	16,1	7,0–9,5
Шпон березы толщиной 1,55 мм, высушенный в газовой сушилке СРГ-25М	1,08	0,72	–
Шпон березы толщиной 1,15 мм, высушенный в паровой сушилке СУР-4	0,86	1,18	–

Табл.4. Результаты определения формальдегида, метанола и метилаля в карбаминоформальдегидной смоле

Наименование образца	Содержание, % мас.		
	Формальдегид	Метанол	Метилаль
Карбаминоформальдегидная смола КФМТ-15	0,034	0,082	0,122

в карбамино- и меламинаформальдегидных смолах необходимо контролировать содержание не только формальдегида, но и метанола и метилаля. В противном случае технологическую проблему снижения содержания формальдегида и метанола в ДСП и фанере не решить.

Образцы фанеры, содержащие лигносульфонаты в составе карбаминоформальдегидной смолы, выделяют в 4,2–4,7 раза больше метанола по сравнению с фанерой, их не содержащей. Связано это с тем, что при прессовании фанеры и кондиционировании испытуемых образцов при температуре 20 и 60°C лигносульфонаты гидролизуют формали в карбаминоформальдегидной смоле с образованием формальдегида и метанола, и, по-видимому, формальдегид вступает в реакцию Канниццаро.

В [4] приведены санитарно-химические характеристики фанеры на основе шпона березы и карбаминоформальдегидной смолы, определенные методом ГХ с помощью устройства для парофазного анализа (ПФА) [52] (табл.3). Для разделения смеси, содержащей формальдегид, метанол, воду и метилаль, использовали пористый полимерный сорбент полифенилхиноксалин [46]. Сравнение представленных данных показывает, что при определении методом ГХ с помощью устройства ПФА в фанере обнаруживается метанола в 7–8 раз больше

по сравнению с формальдегидом. Содержание формальдегида в фанере, определенное методом ГХ, ниже в 3,6–7,4 раза по сравнению с результатами титрометрического метода по ГОСТ [22], так как в этом случае определяется сумма органических веществ, которую ошибочно принимают за формальдегид.

Из табл.3 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. Это связано с тем, что при горении природного газа образуется формальдегид, который сорбируется шпоном в газовой сушилке, а пониженное содержание метанола объясняется более жестким режимом сушки шпона в газовой сушилке по сравнению с паровой.

В табл.4 представлены результаты определения формальдегида, метанола и метилаля в карбаминоформальдегидной смоле методом ГХ с помощью устройства ПФА. Показано, что в смоле КФМТ-15 содержится метанола в 2,4 раза и метилаля в 3,6 раза больше чем формальдегида.

В табл.5 приведены результаты санитарно-химической оценки фанеры на основе карбаминоформальдегидной смолы КФМТ-15 в моделированных условиях эксплуатации при разной насыщенности, температуре 25°C и газообмене 1 объем/ч методом ГХ с помощью устройства ПФА. Насыщенность – отношение площади поверхности фанеры к объему жилого помещения. Данные табл.5 свидетельствуют, что фанера толщиной 9 и 18 мм при насыщенности 0,4 и 1,0 м²/м³ выделяет формальдегида выше ПДК для воздуха жилых помещений в 2,2–8,0 раза. При этом фанера выделяет метанола в 4–13 раз больше по сравнению с формальдегидом. Фанера толщиной 18 мм при насыщенности 1,0 м²/м³ выделяет метанола выше ПДК в 1,8 раза. Высокое выделение метанола может быть обусловлено, во-первых, тем, что при синтезе карбаминоформальдегидной смолы использовали водный раствор

Табл.5. Результаты санитарно-химической оценки фанеры на основе карбаминоформальдегидной смолы КФМТ-15

Определяемое вещество	ПДК, мг/м³	Концентрация°, мг/м³			
		Фанера толщиной 9 мм		Фанера толщиной 18 мм	
		Насыщенность°, м²/м³			
		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

* Образцы фанеры с тыльной стороны и торцов обклеивали алюминиевой фольгой с помощью силикатного клея и кондиционировали в стеклянных камерах при температуре 25°C и газообмене 1 объем/ч в течение 30 суток.

Табл.6. Результаты санитарно-химической оценки ДСП на основе карбамидоформальдегидной смолы КФ-МТ

Определяемое вещество	ПДК, мг/м ³	Концентрация ^а , мг/м ³
Формальдегид	0,01	1,255
Метанол	0,50	2,185

^а Образцы ДСП изолировали с тыльной стороны и торцов с помощью алюминиевой фольги и силикатного клея и кондиционировали в камерах из стекла при 20°C, газообмене 1 объем/ч в течение 4 суток.

формальдегида, содержащий высокие концентрации метанола. Во-вторых, при хранении водных растворов формальдегида с ними могут происходить следующие изменения [32, с. 91]:

- реакция Канниццаро, состоящая в окислении одной молекулы формальдегида до муравьиной кислоты и восстановлении другой до метанола;
- образование метилаля:

$$\text{CH}_2\text{O} + 2\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}.$$

В [9] приведены результаты санитарно-химической оценки в моделированных условиях эксплуатации ДСП на основе карбамидоформальдегидной смолы (табл.6) и прогнозирования выделения метанола и формальдегида из ДСП методом ГХ [15] (табл.7).

Образцы ДСП толщиной 1,6 см оценивали в моделированных условиях эксплуатации при насыщенности 0,4 м²/м³, температуре 20°C и газообмене 1 объем/ч методом ГХ с помощью устройства ПФА. Представленные в табл.6 данные показывают, что концентрации веществ, выделяющихся из ДСП на основе карбамидоформальдегидной смолы, превышают ПДК по формальдегиду в 126 раз и метанолу – в 4,4 раза. Метанола выделяется в 1,7 раза больше по сравнению с формальдегидом.

В случае, когда концентрации формальдегида и метанола, выделяющихся из ДСП, превышают ПДК, необходимо проводить прогнозирование уровня загрязнения воздушной среды жилых помещений в процессе эксплуатации ДСП при насыщенности 0,4–2,2 м²/м³, температуре 20°C и газообмене 1 объем/ч в камерах из стекла (табл.7). Представленные данные показывают, что в моделированных условиях эксплуатации выделение формальдегида достигает ПДК через 23–30 месяцев, выделение метанола – через 5–8 месяцев.

В [11] приведена санитарно-химическая оценка производимой в России фанеры толщиной 10 мм из шпона сосны на основе карбамидо- и фенолоформальдегидных смол в моделированных условиях эксплуатации при газообмене 1 объем/ч методом ГХ [15] (табл.8). Показано, что концентрации ЛХВ, выделяющихся из фанеры

на основе карбамидоформальдегидной смолы, превышают ПДК по формальдегиду в 7–40 раз и не превышают по метанолу. ЛВХ, выделяющиеся из фанеры на основе фенолоформальдегидной смолы, при насыщенности 0,4–1,2 м²/м³ превышают ПДК по формальдегиду в 8–25 раз, не превышая по метанолу и фенолу, а при насыщенности 2,2 м²/м³ превышают ПДК по формальдегиду в 46 раз, метанолу – в 1,8 раза, фенолу – в 5,7 раза.

В работе [12] приведены результаты санитарно-химической оценки ДВП на основе альбумина и фенолоформальдегидной смолы в моделированных условиях эксплуатации при газообмене 1 объем/ч в камерах из стекла методом ГХ [15] (табл.9). Из полученных данных следует, что концентрации ЛХВ, выделяющихся из ДВП на основе альбумина, не превышают ПДК для воздуха жилых помещений по формальдегиду и метанолу, а ЛХВ, выделяющиеся из ДВП на основе фенолоформальдегидной смолы, превышают ПДК по формальдегиду в 21–116 раз и не превышают ПДК по метанолу и фенолу.

В работе [8] приведены результаты санитарно-химической оценки огнезащитной фанеры (ОЗФ) на основе фенолоформальдегидной смолы (табл.10). Оценка проводилась в моделированных условиях эксплуатации в камерах из стекла при газообмене 1 объем/ч методом ГХ [15]. Для всех образцов ОЗФ, содержащих моно- и диаммонийфосфат, не обнаружено выделения фенола и отмечены только следовые концентрации формальдегида. Это связано с тем, что при высушивании шпона после пропитки антипиренами в сушилке и при прессовании фанеры моно- и диаммонийфосфаты частично разлагаются с образованием аммиака и фосфорной кислоты. Фенол, содержащийся в фенолоформальдегидной смоле, вступает в химическое взаимодействие с фосфорной кислотой и образует нелетучее соединение. Формальдегид из смолы и шпона реагирует с аммиаком с получением гексаметилентетрамина, который с фосфорной кислотой образует соли.

Из табл.10 следует, что результаты санитарно-химической оценки ОЗФ методом ГХ зависят от режима сушки шпона и вида теплоносителя. Образцы № 1–4 из шпона березы, высушенного в паровой сушилке, выделяют 18 органических веществ, а образцы №5 из шпона березы, высушенного газами при сжигании древесины, выделяют 60–120 органических веществ – продуктов пиролиза древесины, которые сорбируются шпоном.

Концентрации аммиака, выделяющегося из образцов ОЗФ № 1 и 3, которые содержат 23% моноаммонийфосфата, при температуре 20°C ниже в 43 раза, а при 40°C – в 4,3 раза по сравнению с образцами ОЗФ № 2 и 4, содержащими 21% диаммонийфосфата. Также можно отметить следующее:

Табл.7. Результаты прогнозирования выделения формальдегида и метанола из ДСП на основе карбамидоформальдегидной смолы КФ-МТ

Определяемое вещество	Насыщенность ДСП, м ² /м ³	ПДК, мг/м ³	Время достижения ПДК при температуре 20 °С и газообмене 1 объем/ч, мес
Формальдегид	0,4	0,01	23,4
	1,6		28,8
	2,2		30,0
Метанол	0,4	0,50	5,2
	1,6		7,7
	2,2		8,0

Табл.8. Результаты санитарно-химической оценки методом ГХ фанеры из шпона сосны на основе карбамидо- и фенолоформальдегидных смол

Определяемое вещество	ПДК, мг/м³	Концентрация°, мг/м³					
		Фанера на основе карбамидоформальдегидной смолы			Фанера на основе фенолоформальдегидной смолы		
		Насыщенность, м²/м³					
		0,4	1,2	2,2	0,4	1,2	2,2
Формальдегид	0,01	0,072	0,216	0,40	0,084	0,253	0,462
Метанол	0,50	0,087	0,208	0,48	0,165	0,496	0,910
Фенол	0,003	—	—	—	0,001	0,003	0,017

* Образцы фанеры с тыльной стороны и торцов обклеивали алюминиевой фольгой с помощью силикатного клея и кондиционировали в стеклянных камерах для определения формальдегида и метанола в течение 16 суток при 20 °С, для определения фенола – 12 суток при 40 °С.

Табл.9. Результаты санитарно-химической оценки ДВП на основе альбумина и фенолоформальдегидной смолы

Определяемое вещество	ПДК, мг/м³	Концентрация°, мг/м³							
		ДВП на основе альбумина толщиной 5 мм				ДВП на основе ФФ-смолы толщиной 8 мм			
		Насыщенность, м²/м³							
		0,4		1,2		0,4		1,2	
		20°С	40°С	20°С	40°С	20°С	40°С	20°С	40°С
Формальдегид	0,01	0,0027	0,003	0,008	0,009	0,209	0,385	0,626	1,156
Метанол	0,5	0,012	0,035	0,035	0,105	0,053	0,160	0,160	0,480
Фенол	0,003	–	–	–	–	–	0,0005	–	0,0016

* Образцы с тыльной стороны и торцов обклеивали алюминиевой фольгой с помощью силикатного клея и кондиционировали в камерах из стекла: ДВП на основе альбумина при температуре 20 °С – 14 суток и при 40 °С – 1 сутки; ДВП на основе фенолоформальдегидной смолы при температуре 20 и 40 °С – 7 суток.

Табл.10. Результаты санитарно-химической оценки ОЗФ из березового шпона на основе фенолоформальдегидной смолы СФЖ-3014

№	Наименование образца ¹	Кол-во веществ ²	ПДК аммиака, мг/м ³	Концентрация аммиака, мг/м ³		
				насыщенность, м ² /м ³		
				0,4	1,2	2,2
Образцы кондиционировали в стеклянных камерах при температуре 20°С в течение 30 суток						
1	ОЗФ толщиной 4,5 мм из шпона березы, содержащего 23% моноаммонийфосфата	18	0,2	0,0067	0,02	0,037
2	ОЗФ толщиной 4,5 мм из шпона березы, содержащего 21% диаммонийфосфата	18	0,2	0,288	0,868	1,585
Образцы кондиционировали в стеклянных камерах при температуре 40°С в течение 30 суток						
3	ОЗФ толщиной 4,5 мм из шпона березы, содержащего 23% моноаммонийфосфата	18	0,2	0,089	0,267	0,49
4	ОЗФ толщиной 4,5 мм из шпона березы, содержащего 21% диаммонийфосфата	18	0,2	0,38	1,14	2,09
Образцы кондиционировали в стеклянных камерах при температуре 20°С в течение 30 суток						
5	ОЗФ толщиной 6 мм из шпона березы, содержащего 16% диаммонийфосфата	60–120	0,2	0,395	1,185	2,17

¹ Образцы ОЗФ изолировали с тыльной стороны и торцов с помощью алюминиевой фольги и силикатного клея и кондиционировали в камерах из стекла. Образцы № 1–4 из шпона березы, высушенного в паровой сушилке, изготовлены в лабораторных условиях. Образцы № 5 из шпона березы, высушенного газами при сжигании древесины, отобраны на ОАО "Власть труда".

² Органические вещества определяли методом ГХ на стеклянной капиллярной колонке (85 м × 0,25 мм) с SE-30 и NaCl [50]. Пробы органических веществ из патрона-концентратора вводили в стеклянную капиллярную колонку с использованием метода термической десорбции [51].

- для образца № 1 концентрация выделяющегося аммиака не превышает ПДК;
- для образца № 3 при насыщенности 0,4 м²/м³ концентрация аммиака не превышает ПДК, а при насыщенности 1,2 и 2,2 м²/м³ – превышает ПДК в 1,3–2,5 раза;
- для образца № 2 концентрация аммиака превышает ПДК в 1,4–7,9 раза;
- для образца № 4 концентрация аммиака превышает ПДК в 1,9–10,5 раза;
- для образца № 5 концентрация аммиака превышает ПДК в 2–11 раз.

Технология производства ОЗФ, содержащей в качестве антипирена моноаммонийфосфат, для пассажирских вагонов и метро внедрена в России на ОАО "Власть труда".

В [10] приведена санитарно-химическая оценка произведенных в Финляндии ДСП толщиной 15 мм на основе карбамидо-, меламина- и фенолоформальдегидных смол в моделированных условиях эксплуатации при газообмене 1 объем/ч методом ГХ [15] (табл.11). Согласно представленным данным, концентрации ЛХВ, выделяющихся в моделированных условиях эксплуатации из ДСП на основе карбамидоформальдегидной смолы, превышают ПДК по формальдегиду в 4–13 раза и метанолу в 10–31 раз. Для ДСП на основе меламинаформальдегидной смолы зафиксировано превышение ПДК по формальдегиду в 5–15 раз, метанолу – 7–20 раз, для ДСП на основе фенолоформальдегидной смолы – превышение ПДК по формальдегиду в 12–35 раза, метанолу – 5–16 раз, фенолу – 13–40 раз.

формальдегиду в 5–15 раз, метанолу – 7–20 раз, для ДСП на основе фенолоформальдегидной смолы – превышение ПДК по формальдегиду в 12–35 раза, метанолу – 5–16 раз, фенолу – 13–40 раз.

ОСП НА ОСНОВЕ ИЗОЦИАНАТОВ, КАРБАМИДО- И ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ

Развитие в России производства ОСП для строительства малоэтажных домов – стратегическая ошибка, так как ОСП на основе изоцианатов в течение 20–25 лет подвергается разрушению в результате гидролиза изоцианатов парами воды. ОСП на основе карбамидо- и фенолоформальдегидных смол являются источником формальдегида, метанола и фенола, которые выделяются длительное время и превышают в десятки раз ПДК для воздуха жилых помещений.

Строительство заводов по производству ОСП в России связано с тем, что для определения санитарно-химических характеристик используют европейские стандарты [17–21] и их аналоги ГОСТ 27678-2014 [22], ГОСТ 32155-2013 [23], ГОСТ Р 53867-2010 [24] и ГОСТ 30255-95 [56], которые регламентируют определение только формальдегида спектрофотометрическим методом с ацетилацетоновым реактивом и не регламентируют определение метанола, фенола, крезолов и других ЛХВ.

Табл.11. Результаты санитарно-химической оценки ДСП на основе карбамидо-, меламино- и фенолформальдегидных смол

Определяемое вещество	ПДК, мг/м³	Концентрация¹, мг/м³					
		ДСП на основе карба- мидоформальдегидной смолы		ДСП на основе меламина- формальдегидной смолы		ДСП на основе фенолформальдегидной смолы	
		Насыщенность, м²/м³					
		0,4	1,2	0,4	1,2	0,4	1,2
Формальдегид	0,15²	0,657	1,97	0,758	2,274	1,764	5,292
Метанол	0,5	5,096	15,288	3,283	9,846	2,657	7,971
Фенол	0,003	—	—	—	—	0,04	0,12

¹ Образцы ДСП с тыльной стороны и торцов обклеивали алюминиевой фольгой с помощью силикатного клея и кондиционировали в камерах из стекла при температуре 20°C в течение 10 суток.

² ПДК в воздухе жилых помещений согласно нормам Финляндии

В США принят закон о запрещении использования в строительстве малоэтажных домов панелей, состоящих из ОСП и теплоизоляционных материалов – пенополистирола и пенополиуретана. ОСП являются недолговечным строительным материалом, а при повышенной влажности и при наводнении в таких плитах развиваются плесневые грибы, которые разрушат древесину.

Альтернативой ОСП для строительства малоэтажных домов являются плиты "Грин Боард", состоящие из волокон древесины длиной 25 см (60%), портландцемента марки М-500 (39,7%) и силиката натрия (0,3%). Этот многофункциональный, экологически чистый строительный материал удовлетворяет всем критериям комфортного и безопасного жилья, так как не выделяет вредных химических веществ, а при повышенной влажности в нем не развиваются плесневые грибы.

РЕКЛАМА

IX СЪЕЗД ВМСО

VIII ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ
«МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ И ЕЕ ПРИКЛАДНЫЕ ПРОБЛЕМЫ»

С 14 по 18 октября 2019 года, Москва

НАУЧНЫЕ СЕКЦИИ

Приборостроение

Изотопная масс-спектрометрия

Органическая масс-спектрометрия

Масс-спектрометрия в химическом анализе (экология, допинг-контроль, контроль продукции и процессов и т.д.)

Неорганическая и элементная масс-спектрометрия

Масс-спектрометрия в медицине и биологии

МЕСТО ПРОВЕДЕНИЯ

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН и Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН.

Для иногородних участников конференции предусмотрено размещение в гостинице с организованным подъездом к месту проведения заседаний.

ЯЗЫК КОНФЕРЕНЦИИ

Русский, английский.

vmsso.ru

сневые грибы. В России плиты "Грин Боард" производят три завода во Владимирской, Новгородской и Вологодской областях. В настоящее время российские плиты "Грин Боард" закупают страны Евросоюза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Насыщенность ПСМ и химических материалов может представлять собой отношение поверхности, объема или массы к единице объема помещения, выражаемое в $\text{м}^2/\text{м}^3$, $\text{м}^3/\text{м}^3$ или $\text{кг}/\text{м}^3$. При сочетании различных материалов в изделиях мебели ее необходимо устанавливать расчетным путем. Результаты исследований должны подтверждаться в каждом конкретном мебельном изделии с указанием предельной насыщенности, сроков снижения миграции ЛХВ из материалов до ПДК, температуры и влажности воздуха, кратности воздухообмена помещений. Эти данные должны вноситься в НТД и инструкцию по применению мебели или используемых для ее изготовления материалов.

Для определения санитарно-химических характеристик КДМ и синтетических смол целесообразно использовать метод ГХ, динамический парофазный анализ и термостойкие полимерные сорбенты для концентрирования: полихром-3, цезийсорб и полифенилхиноксалин. Полихром-3 при комнатной температуре избирательно концентрирует из газовой среды фенол, выделяющийся из КДМ. Полифенилхиноксалин и цезийсорб концентрируют формальдегид и метанол. Применение указанных сорбентов позволяет реализовать методический подход раздельного анализа фенола и формальдегида при комнатной температуре [3–14].

Санитарно-химическая оценка массива древесины сосны через 6 месяцев кондиционирования образцов в моделированных условиях эксплуатации в камерах из стекла при насыщенности $2,2 \text{ м}^2/\text{м}^3$, температуре 20, 40°C, газообмене 1 объем/ч методом ГХ показала, что выделяется формальдегид в концентрации $0,15 \text{ мг}/\text{м}^3$ и $0,165 \text{ мг}/\text{м}^3$. Это доказывает научную необоснованность действующей в России ПДК формальдегида $0,01 \text{ мг}/\text{м}^3$ для воздуха жилых помещений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Технический регламент Таможенного союза (ТР ТС 025/2012) "О безопасности мебельной продукции". Принят 15.07.2012, № 32.
2. Перечень стандартов, содержащих правила и методы исследований (испытаний) и измерений, в том числе правила отбора образцов, необходимые для применения и исполнения ТР ТС 025/2012 "О безопасности мебельной продукции" и осуществления оценки соответствия объектов технического регулирования. Утв. 18.10.2012, № 189 (действует в ред. от 07.11.2017, № 136).
3. **Хабаров В.Б.** Санитарно-химические характеристики композиционных древесных материалов и синтетических смол по данным газовой хроматографии // Сорбционные и хроматографические процессы. 2015. Т. 15. Вып. 2. С. 196–215.
4. **Хабаров В.Б.** Определение формальдегида, метанола и метилаля в фанере, шпоне и карбамидоформальдегидной смоле методом газовой хроматографии с помощью нового устройства для парофазного анализа // Аналитика и контроль. 2013. Т. 17. № 2. С. 196–203.

Сравнение оценок санитарно-химических характеристик фанеры на основе карбамидоформальдегидной смолы показывает, что в моделированных условиях эксплуатации в соответствии с [28] концентрации выделения формальдегида, полученные методом ГХ, в 2,2–4,9 раза ниже результатов применения спектрофотометрического метода с ацетилацетоновым реактивом [18]. Таким образом, стандарты стран Евросоюза [16, 17, 19–20] и их аналоги ГОСТ [22–24] занижают сортность фанеры по эмиссии формальдегида и, соответственно, цены, что приводит к потере налоговых поступлений при экспорте.

Результаты анализа методом ГХ показали, что в карбамидоформальдегидных смолах содержится метанола больше в 1,9–2,9 раза и метилаля – в 1,4–3,6 раза, чем формальдегида. Для прогнозирования выделения ЛХВ из КДМ целесообразно использовать метод ГХ, устройство ПФА и камеры из стекла для моделирования условий эксплуатации.

Предложенные авторами инновационные ГХ-методики санитарно-химической оценки КДМ применены при разработке следующих научно-технических решений:

- огнезащитная фанера на основе фенолоформальдегидной смолы, содержащая в качестве антипирена моноаммонийфосфат. Технология производства фанеры для пассажирских вагонов и метро внедрена на ОАО "Власть труда" в Пензенской области;
- клеи на основе карбамидо- и фенолоформальдегидных смол для изготовления КДМ, в которых специальные нетоксичные органические и неорганические детоксиканты связывают формальдегид, фенол, а также крезолы и повышают физико-механические показатели в 1,5–2 раза.

Для исполнения требований ТР ТС "О безопасности мебельной продукции" необходимо подготовить новые стандарты/методики, позволяющие проводить в моделированных условиях в камерах из стекла санитарно-химическую оценку КДМ по формальдегиду, метанолу, аммиаку, фенолу и крезолам методом ГХ при температуре 60°C [3–15].

5. **Хабаров В.Б., Панина Л.И., Львов А.И.** Газохроматографическое определение формальдегида, метанола, фенола и крезолов в подгузниках методом парового анализа // Сорбционные и хроматографические процессы. 2018. Т. 18. № 5. С. 696–708.
6. **Хабаров В.Б.** Использование метода газовой хроматографии для санитарно-химической оценки экспортной фанеры // Деревообрабатывающая промышленность. 2008. № 4. С. 14–18.
7. **Хабаров В.Б.** Применение газовой хроматографии при контроле санитарно-химических характеристик древесины сосны, березы и фанеры из шпона березы // Деревообрабатывающая промышленность. 2009. № 1. С. 14–18.
8. **Хабаров В.Б., Панина Л.И.** Особенности санитарно-химической оценки огнезащитной фанеры методом газовой хроматографии // Деревообрабатывающая промышленность. 2008. № 5. С. 8–11.
9. **Хабаров В.Б.** Прогнозирование выделения метанола и формальдегида из древесно-стружечной плиты методом газовой хроматографии с помощью устройства для парового анализа // Тезисы первого Всероссийского симпозиума "Кинетика и динамика обменных процессов". Краснодарский край, Дивноморское, 2–9 ноября 2012. РАН, ИФХЭ РАН. 4 с.
10. **Хабаров В.Б.** Санитарно-химическая оценка древесно-стружечных плит, производимых в Финляндии, методом газовой хроматографии // Тезисы Всероссийского симпозиума "Хроматография и хромато-масс-спектрометрия". 14–18 апреля 2008, Москва-Клязьма. РАН, ИФХЭ РАН. С. 170.
11. **Хабаров В.Б.** Санитарно-химическая оценка фанеры из шпона сосны на основе карбамидо- и фенолоформальдегидных смол методом газовой хроматографии // Тезисы Всероссийского симпозиума "Хроматография и хромато-масс-спектрометрия". 14–18 апреля 2008, Москва-Клязьма. РАН, ИФХЭ РАН. С. 171.
12. **Хабаров В.Б.** Санитарно-химическая оценка древесноволокнистой плиты на основе альбумина и фенолоформальдегидной смолы методом газовой хроматографии // Тезисы Всероссийского симпозиума "Хроматография и хромато-масс-спектрометрия". 14–18 апреля 2008, Москва-Клязьма. РАН, ИФХЭ РАН. С. 119.
13. **Хабаров В.Б., Львов А.И., Садкеева М.Н., Панина Л.И., Лебедев С.Н.** Использование газохроматографических методик для санитарно-химической оценки фанеры при ее сертификации на соответствие требованиям европейских стандартов // Деревообрабатывающая промышленность. 1999. № 6. С. 15–18.
14. **Хабаров В.Б., Панина Л.И., Львов А.И.** СТП 01-94 НИО-КО "Биоэкомониторинг". Унифицированная методика санитарно-химической оценки полимерных и композиционных материалов на основе карбамидо-, меламина и фенолоформальдегидных смол методом газовой хроматографии. М., 1994. 59 с.
15. ГОСТ 30255-2014. МГС. Мебель, древесные и полимерные материалы. Метод определения выделения формальдегида и других вредных летучих химических веществ в климатических камерах. М.: Стандартинформ, 2014. 16 с.
16. EN 1084: 1995. Фанера. Классификация по количеству выделяемого формальдегида, определяемого методом газового анализа.
17. EN 120:1994. Панели на основе древесины. Определение концентраций формальдегида. Экстракционный метод, называемый перфораторным.
18. EN 717-1:2004. Панели на основе древесины. Определение выделения формальдегида. Часть 1. Эмиссия формальдегида камерным методом.
19. EN 717-2:1995. Панели на основе древесины. Определение выделения формальдегида. Часть 2. Определение формальдегида газовыми методами анализа.
20. EN ISO 12460-3:2015. Плиты древесные. Определение выделения формальдегида. Часть 3. Газоаналитический метод.
21. ISO 12460-1:2007. Плиты древесные. Определение выделения формальдегида. Часть 1. Определение эмиссии формальдегида в однокубовой камере.
22. ГОСТ 27678-2014. МГС. Плиты древесностружечные и фанера. Перфораторный метод определения содержания формальдегида. М.: Стандартинформ. 2015. 11 с.
23. ГОСТ 32155-2013. МГС. Плиты древесные и фанера. Определение выделения формальдегида методом газового анализа. М.: Стандартинформ, 2013. 14 с.
24. ГОСТ Р 53867-2010. Плиты древесные и фанера. Определение формальдегида методом газового анализа. М.: Изд-во стандартов, 1988. 6 с.
25. Заключение ИФХЭ РАН от 07.02.2014 № 12105-01-12/138 в Департамент санитарных, фитосанитарных и ветеринарных мер ЕЭК и ассоциации мебельной и деревообрабатывающей промышленности России "По нормативу формальдегида в воздухе жилых помещений в России, спектрофотометрических методик определения формальдегида в воздухе и газохроматографических методик определения формальдегида, метанола и фенола, выделяющихся из композиционных строительных материалов". 12 с.
26. ГОСТ 14231-88. Смолы карбамидоформальдегидные. Технические условия. М.: Изд-во стандартов, 1988. 22 с.
27. ГОСТ 20907-75. Смолы фенолоформальдегидные жидкие. Технические условия. М.: Изд-во стандартов, 1985. 28 с.
28. Методические указания МУ 2.1.2.1829-04. Санитарно-гигиеническая оценка полимерных и полимерсодержащих строительных материалов и конструкций, предназначенных для применения в строительстве жилых, общественных и промышленных зданий. М.: Минздрав России, 2004. 26 с.

29. Единые санитарно-эпидемиологические и гигиенические требования к товарам, подлежащим санитарно-эпидемиологическому контролю. Глава II, раздел 6. Требования к полимерным и полимерсодержащим строительным материалам и мебели. Утв. 28.05.2010, № 299.
30. Допустимые уровни выделения вредных химических веществ из полимерных строительных материалов. Утв. 20.10.1976, № 1508-76.
31. ГОСТ Р ИСО 16000-2-2007. Воздух замкнутых помещений. Часть 2. Отбор проб на содержание формальдегида. Основные положения. М.: Стандартинформ, 2007. 20 с.
32. Руководство по качеству воздуха в помещениях: Избранные загрязняющие вещества (2011) Всемирной организации здравоохранения рекомендует показатели по обеспечению качества воздуха в отношении отдельных загрязнителей. [Электронный ресурс] URL: [www:http//mednet.ru/whodc](http://www.mednet.ru/whodc) (дата обращения: 11.06.2019).
33. ГОСТ Р ИСО 16000-3-2007. Воздух замкнутых помещений. Часть 3. Определение содержания формальдегида и других карбонильных соединений. Метод активного отбора проб. М.: Стандартинформ, 2008. 44 с.
34. ГОСТ Р ИСО 16000-4-2007. Воздух замкнутых помещений. Часть 4. Определение формальдегида. Метод диффузионного отбора проб. М.: Стандартинформ, 2007. 16 с.
35. Уокер Д.Ф. Формальдегид. Госхимиздат, 1957. 608 с.
36. Постановление правительства Германии "О запрете и ограничении на распространение опасных веществ, препаратов и продуктов в соответствии с законом о нормах содержания вредных веществ в бытовых химикатах", часть 3 приложения к §1.
37. ГОСТ Р 8.563-2009. ГСИ. Методики (методы) измерений. М.: Стандартинформ, 2010. 29 с.
38. СанПиН 2.1.2.729-99. Полимерные и полимерсодержащие строительные материалы, изделия и конструкции. Гигиенические требования безопасности. М.: Минздрав России, 2000. 12 с.
39. ГОСТ 1.5-2001. МГС. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Общие требования к построению, изложению, оформлению, содержанию и обозначению. М.: Стандартинформ, 2002. 105 с.
40. ГОСТ 17.2.4.02.81. МГС. Охрана природы. Атмосфера. Общие требования к методам определения загрязняющих веществ. М.: Изд-во стандартов, 2004. 3 с.
41. ГОСТ 34039-2016. МГС. Мебель, древесные и полимерные материалы. Метод определения выделения фосфорного ангидрида в климатических камерах. М.: Стандартинформ, 2018. 15 с.
42. ГОСТ 34040-2016. МГС. Мебель, древесные и полимерные материалы. Метод определения выделения цианистого водорода в климатических камерах. М.: Стандартинформ, 2018. 15 с.
43. ГОСТ 34041-2016. МГС. Мебель, древесные и полимерные материалы. Метод определения выделения водорода хлористого в климатических камерах. М.: Стандартинформ, 2018. 15 с.
44. ГОСТ 34042-2016. МГС. Мебель, древесные и полимерные материалы. Метод определения выделения диоксида серы в климатических камерах. М.: Стандартинформ, 2018. 15 с.
45. А.С. СССР № 1258179 / 1986. Бюл. № 34. **Хабаров В.Б., Панина Л.И., Сакодинский К.И., Ковба И.Т., Глазунова Л.Д.** Способ получения полимерного сорбента.
46. А.С. СССР № 699422 / 1979. Бюл. № 43. **Глазунова Л.Д., Панина Л.И., Сакодинский К.И., Забелников Н.С.** Сорбент для газовой хроматографии.
47. А.С. СССР № 1693535 / 1991. Бюл. № 43. **Терехова Г.П., Панина Л.И., Сакодинский К.И.** Способ газохроматографического анализа смеси: вода, формальдегид, метанол.
48. А.С. СССР № 1728793 / 1992. Бюл. № 15. **Хабаров В.Б., Мальцев В.В.** Устройство для парофазного анализа.
49. А.С. СССР № 1350610 / 1987. Бюл. № 41. **Хабаров В.Б., Мальцев В.В.** Способ получения калибровочных смесей паров формальдегида в инертном газе и устройство для его осуществления.
50. А.С. СССР № 1111101 / 1984. Бюл. № 32. **Самусенко А.Л., Головня Р.В., Хабаров В.Б., Аэров А.Ф.** Способ приготовления стеклянных капиллярных колонок для газожидкостной хроматографии.
51. А.С. СССР № 1341575 / 1987. Бюл. № 36. **Хабаров В.Б., Ковба И.Т., Сакодинский К.И.** Устройство для ввода проб в капиллярную колонку.
52. А.С. СССР № 1458810 / 1989. Бюл. № 6. **Мальцев В.В., Хабаров В.Б., Волкова Л.Д., Чернышева Е.И.** Сорбент для газожидкостной хроматографии.
53. ГОСТ 8.010-2013. Межгосударственный стандарт. Государственная система обеспечения единства измерений. Методики выполнения измерений. Основные положения. М.: Стандартинформ, 2013. 25 с.
54. ПГМ 126-2013. Правила по межгосударственной стандартизации. ГСИ. Порядок аттестации методик выполнения измерений и их применение в сферах законодательной метрологии государств – участников Содружества Независимых Государств. Введены в действие 01.03.2015 г.
55. Об утверждении Порядка аттестации методик (метода) измерений, принимаемой в качестве референтной методики (метода) измерений. Утвержден ЕЭК 07.06.2016, № 68. [Электронный ресурс] URL: www.eaeunion.org (дата обращения: 11.06.2019).
56. ГОСТ 30255-95. Мебель, древесные и полимерные материалы. Метод определения выделения формальдегида и других вредных летучих химических веществ в климатических камерах. М.: Изд-во стандартов, 1996. 19 с.

NDT Russia

19-я Международная выставка
оборудования
для неразрушающего контроля

22–24
октября
2019

Москва,
Крокус Экспо

Организатор — компания МВК
Офис в Санкт-Петербурге

МВК Международная
Выставочная
Компания

+7 (812) 380 6002/00
ndt@mvk.ru

Подробнее о выставке:
ndt-russia.ru

12+