

讨论与建议

蒸馏法与蒸煮法采集酚醛胶板材游离苯酚的可行性初探

薄燕, 龙玲, 徐建峰, 钱磊

(中国林科院木材工业研究所; 国家林业局木材科学与技术重点实验室, 北京 100091)

摘要: 探讨水蒸气蒸馏法和蒸煮法采集酚醛胶重组竹板材中游离苯酚的可行性。结果表明:水蒸气蒸馏法(75、85 ℃)采集, 10 h 只有少量苯酚蒸出, 蒸馏效率低; 蒸煮法(95 ℃)采集 10 h 后, 所得馏分中仍含有大量苯酚, 且板材胶层已遭破坏。由此结果初步判定采用水蒸气蒸馏法和蒸煮法采集木竹制品中游离苯酚不可行。

关键词: 酚醛胶; 人造板; 游离苯酚; 采集; 水蒸气蒸馏; 蒸煮

中图分类号: TS653; TQ243.12

文献标识码: B

文章编号: 1001-8654(2013)06-0033-04

Evaluation of Sampling Methods of Free Phenol in PF Resin Bonded Panels by Distillation and Cooking

BO Yan, LONG Ling, XU Jian-feng, QIAN Lei

(Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry;

Key Lab of Wood Science and Technology of State Forestry Administration, Beijing 100091, China)

Abstract: Free phenol in PF bonded panel was collected by steam distillation and cooking, and the feasibility of the two sampling methods was investigated by the authors. The results showed that the distillation efficiency was low, only a little free phenol was collected within 10 hours by steam distillation method (under 75, 85 ℃), by cooking method (95 ℃), massive phenol was still not collected after 10 hours and the glue line of PF might be destroyed. It was considered that these two sampling methods were unsuitable for the free phenol collecting from PF resin bonded wood or bamboo panels.

Key words: PF resin; panel; free phenol; collection; steam distillation; cooking

酚醛树脂是制备重组竹等木质装修材料主要的胶种之一, 但苯酚是一种腐蚀性较强的化学药品。世界卫生组织在化学药品的环境卫生标准中, 已详细介绍了空气中游离苯酚对人体的危害, 并发布了检测分

析方法^[1-2]。但是, 目前国内外对木竹制品中游离苯酚释放的研究较少, 缺乏限量值及检测标准。

测定不同存在状态的苯酚, 如胶黏剂中的苯酚、空气中的苯酚、酚醛塑料中的苯酚等, 取样方法各不相同^[3-5], 而取样方法将直接影响检测结果的准确性。我国标准 GB/T 14074-2006《木材胶粘剂及其树脂检验方法》规定, 酚醛树脂胶黏剂中的游离苯酚, 采用水蒸气蒸馏法收集, 效率高, 操作简单; ISO 8974-2002《气相色谱法测定酚醛树脂塑料中残留苯酚》规定, 酚醛塑料制品中的残留苯酚采用丙酮萃取, 气相色谱法

收稿日期: 2013-05-14; 修改日期: 2013-10-12

基金项目: 质检公益性行业科研专项“进出口木制品挥发性有机物检测技术研究”(201210062-3); 国家标准“人造板及其制品中苯酚释放量测定”(20111720-T-432)。

作者简介: 薄燕(1988—), 女, 中国林科院木材工业研究所硕士研究生。

通讯作者: 龙玲, 女, 中国林科院木材工业研究所副研究员。

测定。国内已有研究利用小型气候箱,收集酚醛胶人造板苯酚的释放^[6],但由于采集时间至少需一周以上,检测成本较高,因此,寻求简单、高效的苯酚采集方法尤为重要。

本研究借鉴酚醛树脂胶黏剂中游离苯酚的采集方法,采用水蒸气蒸馏法和煮煮法,采集酚醛胶重组竹板材中的游离苯酚,探讨蒸馏温度、时间对板材苯酚蒸出量的影响,旨在寻求一种简单高效的苯酚采集方法,为相关检测方法标准制定,提供参考数据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1) 酚醛胶浸渍重组竹 由某厂提供的4种板材: A素板、B木蜡油涂饰板、C炭化素板和D炭化木蜡油涂饰板。施胶量均为6%,尺寸均为360 mm×35 mm×10 mm。C、D两种板材的炭化处理条件为:温度140℃、时间2 h。

各种板材均锯制成边长为10 mm的正方形试件14块,用聚四氟乙烯薄膜密封包装备用。

2) 试剂 碳酸钠(Na_2CO_3),分析纯,配置成0.2 g/L溶液;4-氨基安替比林,分析纯,配置成10 g/L溶液;铁氰化钾 $[\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6]$,分析纯,配置成10 g/L溶液;苯酚,色谱纯。

1.2 仪器设备

可见分光光度计;水蒸气蒸馏装置、煮煮装置,见图1。

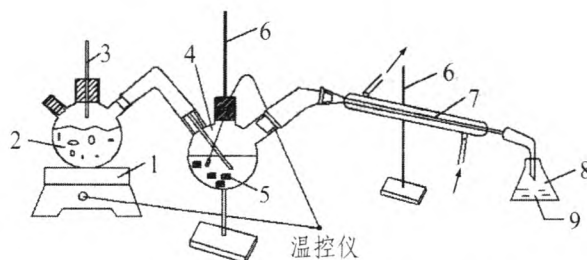
1.3 游离苯酚的采集

1) 水蒸气蒸馏法 称取约10 g试样,置于1 000 mL烧瓶中,加水至没过试件;连接水蒸气发生器(导管伸至液面以下)、冷凝器及接收馏分的锥形瓶(图1a)。在75、85℃条件下蒸馏,每隔2 h采集馏分,待测。重复试验2次。

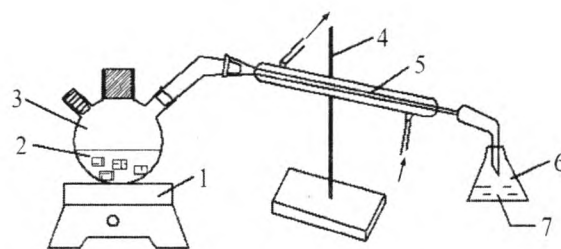
2) 煮煮法 称取约10 g试样,置于1 000 mL烧瓶中,加水至没过试件(煮煮过程中可以补水);连接冷凝器、锥形瓶(图1b)。在沸腾条件下煮煮,每隔2 h采集一次馏分。重复试验2次。

1.4 苯酚含量的测定

按GBZ/T 160.51-2007《工作场所空气中酚类化合物的测定方法》中的4-氨基安替比林分光光度法测定。



1 电炉; 2 水蒸气发生器; 3 安全导管; 4 圆底烧瓶;
5 试样; 6 支架; 7 冷凝器; 8 锥形瓶; 9 蒸馏液
a 水蒸气蒸馏装置



1 电炉; 2 试样; 3 圆底烧瓶; 4 支架;
5 冷凝管; 6 锥形瓶; 7 蒸馏液
b 蒸馏装置

图1 游离苯酚采集用水蒸气蒸馏装置与煮煮装置

Fig. 1 Steam distillation device and cooking device for free phenol collection

1.4.1 标准曲线的绘制

1) 使用0.2 g/L的 Na_2CO_3 溶液配制20.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的苯酚标准溶液。

2) 取6只10 mL的容量瓶,分别加入0.2、0.4、0.8、1.2、1.6 mL苯酚标准溶液,再用 Na_2CO_3 溶液定量至10 mL,配成0.0、0.4、0.8、1.6、2.4、3.2 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 标准系列溶液。

3) 向各容量瓶中加入0.1 mL 4-氨基安替比林溶液和0.2 mL铁氰化钾溶液,摇匀,放置15 min。采用分光光度计,于500 nm波长下测量吸光度并绘制标准曲线。每个浓度重复测定3次。

1.4.2 样品测定

按照上述操作流程测定样品和空白对照样品,测得的吸光度值减去空白对照的吸光度值后,对照标准曲线确定苯酚的浓度,并计算苯酚的蒸出量。

2 结果与讨论

苯酚标准曲线如图2所示,在其浓度为0~3.2 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的范围内,质量浓度和吸光度的线性相关性 $R^2 > 0.99$ 。

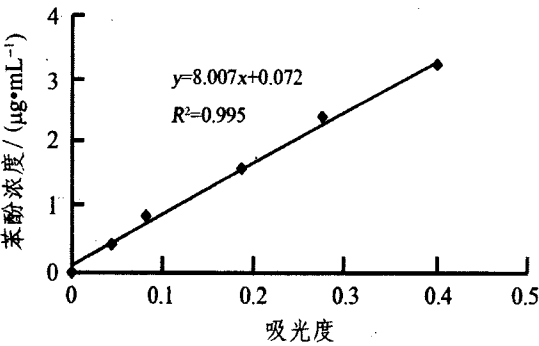


图 2 苯酚标准曲线
Fig. 2 Standard curve of phenol

2.1 水蒸气蒸馏法

水蒸气蒸馏法采集 4 种板材游离苯酚的测试结果,列于表 1。

表 1 水蒸气蒸馏法采集板材游离苯酚的蒸出量

Tab. 1 Free phenol contents in panels
samples by steam distillation

蒸馏温 度/℃	试板 类别	蒸馏时间/h				
		2	4	6	8	10
75	A	0	0.16	0.56	0.80	0.89
	B	0	0.15	0.41	0.62	0.69
	C	0	0.09	0.31	0.43	0.48
	D	0.01	0.06	0.19	0.30	0.33
85	A	0.02	0.31	2.98	5.61	5.78
	B	0.01	0.23	2.56	4.19	4.59
	C	0.01	0.21	2.09	3.11	3.52
	D	0.01	0.18	1.11	1.98	2.18

表 1 结果表明,采用水蒸气蒸馏法处理板材,在 2 h 内几乎采集不到游离苯酚;随着时间的延长,采集到的苯酚增加,8 h 后采集速率呈下降趋势,10 h 内游离苯酚采集量仍很低。

对同种类别的试样,蒸馏温度升高,产生的蒸汽量增多,由此带出的游离苯酚量相应增大,故相同时间内采集的苯酚量增大。

在相同温度条件下,木蜡油涂饰样品的苯酚采集量,均低于未涂饰样品。这可能是因为基材表面的木蜡油膜,阻碍了苯酚的挥发。

对素板和木蜡油涂饰板两类板材,均是炭化处理试样的苯酚采集量低于未炭化试样。炭化处理可使竹材的半纤维素和纤维素发生热降解,显微镜下观察发现,竹材微孔结构增多^[7],可能导致其对苯酚的吸附性增强,从而使苯酚蒸出量减少。

2.2 蒸煮法

用蒸煮法测试 4 类板材苯酚的蒸出量,结果如图 3 所示。

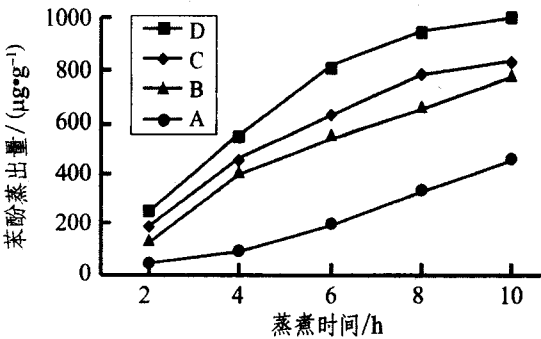


图 3 蒸煮法收集 4 种板材苯酚的蒸出量
Fig. 3 Free phenol contents of different
panels samples by cooking

图 3 显示,随着时间增加,采集到的苯酚蒸出量增大,10 h 时仍能得到较大的苯酚。

与水蒸气蒸馏法不同的是,在相同蒸煮条件下,两种木蜡油涂饰样品(B、D)的苯酚采集量,均比未涂饰的同种基材样品(A、C)的苯酚采集量大。这可能是因为蒸煮的温度使板材表面的木蜡油膜被破坏,不再阻碍苯酚的蒸出;同时木蜡油中含有的酚类物质可能水解挥发,使采集到的苯酚量增大。

两种炭化板材样品(C、D)中的苯酚蒸出量,均高于未炭化同种基材样品(A、B),可能由于温度升高导致炭化板材中微孔结构对苯酚的吸附失效。

对蒸煮 10 h 后馏分中的苯酚总量和反应器剩余液体中的苯酚量进行分析,结果列于表 2。

表 2 蒸煮法取样馏分和反应器液体中苯酚含量分布

Tab. 2 Phenol distribution in fraction
and liquid of reactor by cooking

试板类别	苯酚含量/(μg·g ⁻¹)		
	馏分中	反应器中残余	总量
A	459	639	1 099
B	810	408	1 218
C	831	34	865
D	997	35	1 032

从表 2 可以看出,四种板材蒸煮 10 h 后,苯酚总量均较大,A、B、D 试样均超过了 1 000 μg/g;且反应器液体中仍含有一定量的苯酚,尤其是 A 样和 B 样,反应器中残余的苯酚超过总量的 30%。

试验过程中还发现,由于水热作用,板材内应力引起膨胀变形,蒸煮2 h时大部分试件已出现膨胀变形,有的甚至发生开裂;蒸煮时间越长,试件变形开裂现象越严重。同时,固化的酚醛胶发生水解,产生游离苯酚。

鉴于蒸煮法在10 h内仍不能完全采集目标物,试验时间终点无法确定,且已破坏板材中的胶层,初步判定:蒸煮法不适合作为木竹材料中游离苯酚的采集方法。

2.3 两种方法的比较

将水蒸气蒸馏法和蒸煮法10 h采集游离苯酚总量进行对比,结果列于表3。

表3 不同取样方法板材馏分中的苯酚蒸出量

Tab. 3 Phenol contents in fraction of board by different sampling methods

取样方法	各类试板苯酚蒸出量/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)			
	A	B	C	D
75℃蒸馏	0.89	0.69	0.48	0.33
85℃蒸馏	5.78	4.59	3.52	2.18
持续沸腾蒸煮	459	810	831	997

由表3可以看出,在相同时间内,同种板材水蒸气蒸馏法采集的苯酚蒸出量,仅为蒸煮法采集苯酚蒸出量的1%左右。试验过程中发现:水蒸气蒸馏10 h内,试样均未发生明显的变形开裂;而被蒸煮2 h时,大部分试件发生厚度膨胀变形,部分试样开裂。

3 结论

1) 将重组竹样品加工成边长为10 cm的正方形

试件,采用水蒸气蒸馏法(75、85℃)采集试件中的游离苯酚时,2 h内几乎未采集到目标物,10 h时仍只有少量苯酚蒸出。该方法采样时间长、效率低,初步判定不适用于采集酚醛胶板材中的游离苯酚。

2) 在本试验条件下,采用蒸煮法采集板材中的游离苯酚时,10 h后所得馏分中仍含有大量苯酚,固化的胶层已遭破坏,初步判定亦不适用于采集酚醛胶板材中的游离苯酚。

3) 今后有待尝试将试样制备成粉末,采用水蒸气蒸馏法(75、85℃)、常温下溶剂超声萃取或微波萃取等方式,采集木竹等人造板中的游离苯酚,从而寻求快速高效的采集方法。

参考文献:

[1] EHC 161. Environment Health Criteria 161: Phenol[R]. World Health Orgnization, 1994.
[2] HSG 88. Health and Safety Guide No. 88[R]. World Health Orgnization, 1994.
[3] 曹志祥,叶元坚,郭永翔,等. 气相色谱法测定硬质酚醛泡沫制品中游离苯酚含量[J]. 广东化工, 2012, 39(8): 27-28.
[4] 龙玲,贾竹娴. 高效液相色谱法和光度法测定苯酚的对比[J]. 木材工业, 2011, 25(4): 31-33.
[5] 贾竹贤,李光荣,龙玲. 液相色谱法测酚醛胶人造板中游离苯酚含量[J]. 现代科学仪器, 2009(2): 72-73, 101.
[6] 贾竹贤. 酚醛胶实木复合地板及基材有机挥发物释放[D]. 北京: 中国林业科学研究院, 2009.
[7] 张亚梅,余养伦,于文吉. 热处理对毛竹化学成分变化的影响[J]. 中国造纸学报, 2011, 26(2): 6-10.

(责任编辑 向 琴、孟凡丹)

(上接第32页)

[4] ISO 14044-2006, Environmental management-Life cycle assessment-Requirements and guidelines[S].
[5] PAS 2050: 2008. Specification for the assessment of the life cycle greenhouse gas emissions of goods and services[R].
[6] 胡孙跃,向仕龙,忠荣. 废旧刨花板循环利用技术的研究[J]. 木材工业, 2007, 21(1): 21-24.
[7] 杨建新. 中国钢材生命周期清单分析[J]. 环境科学学报, 2010, 22(4): 519-522.
[8] 苏向东,王天民,何力,等. 有色金属材料的环境负荷定量评价模型[J]. 环境科学学报, 2002, 22(1): 98-102.
[9] 张培,田长生,黄志甲. 钢铁产品生命周期影响评价方法[J]. 安徽工业大学学报, 2007, 24(1): 84-88.
[10] 谷立静. 中国建筑生命周期环境影响评价的终点破坏模型[J]. 科学通报, 2008, 53(15): 1858-1863.
[11] 王寿兵. 中国某轿车生命周期内能耗和环境排放特性[J]. 复旦学报: 自然科学版, 2006, 45(3): 328-334.
[12] 王志慧,王洪涛,黄娜,等. 纸塑铝复合包装材料的碳足迹评价与认证[J]. 环境科学研究, 2012, 25(6): 712-716.
[13] UNEP. Global guidance principles for life cycle assessment databases; chapter 2: development of unit process datasets[S], 2011.
[14] IPCC. 2006 IPCC guidelines for national greenhouse gas [R]. Hayama: Institute for Global Environmental Strategies, 2006.

(责任编辑 张一萍、姜 征)