

В.Л.Колесников, А.С.Царенкова, Г.С.Гридюшкин

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ФЕНОЛА
В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПОТОКАХ БУМАЖНЫХ ФАБРИК
ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ БУМАГИ, ПРОКЛЕЕННОЙ
2,4-ТОЛУИЛЕНДИИЗОЦИАНАТОМ, БЛОКИРОВАННЫМ ФЕНОЛОМ

Латексная проклейка бумаги с использованием 2,4-толуилендиизоцианата, блокированного фенолом (ТДИБФ), позволяет получить бумагу из сульфатной небеленой целлюлозы, обладающую высокими прочностными и водоотталкивающими свойствами: разрывная длина - 10250 м, влагопрочность - 50%, водопоглощение по Коббу - 13 г/м² [1]. Рекомендованы следующие расходы проклеивающих веществ, определенные в результате решения задачи оптимизации: синтетический каучуковый латекс СКД-1 - 30,5 кг/т бумаги, ТДИБФ - 34,0 кг/т.

В процессе термообработки бумаги, содержащей ТДИБФ, происходит разложение ТДИБФ на исходный 2,4-толуилендиизоцианат (ТДИ) и фенол. Поэтому часть освободившегося фенола может выделяться в атмосферу, часть - оставаться в бумаге. В регистровой воде также вероятно присутствие фенола, так как исходный ТДИБФ содержит 0,012% свободного фенола.

В данной работе описываются результаты лабораторных опытов по количественному определению фенола, выделившегося в атмосферу при термообработке бумаги, а также фенола, содержащегося в регистровой воде и готовой продукции.

Количество фенола, выделившегося в атмосферу при термообработке бумаги, определяли методом пиролитической газожидкостной хроматографии [3, 4] на хроматографе "Хром-4" с детектором ионизации в пламени. Стальная колонка длиной 2,6 м заполнялась хроматоном N-AW-DMCS (зернение 0,200-0,250 мм), пропитанным силиконовым эластомером SE-30 в количестве 5% от массы твердого носителя. Температура в реакторе, куда помещался исследуемый образец бумаги, соответствовала

температуре термообработки бумаги, равной 170°C , температура хроматографирования реакционной смеси - 120°C , расход газа - носителя (N_2) - 35 мг/мин .

Навеску бумаги в 10 мг запаивали в стеклянную ампулу, помещали в реактор, где ее выдерживали в течение 10 мин при заданной температуре и разбивали. Пик фенола при данных хроматографических условиях имеет время удерживания $1,3 \text{ мин}$, площадь его рассчитывалась по стандартной методике ($S = 138 \text{ мм}^2$).

Для определения количества фенола, выделившегося при термообработке бумаги, необходимо найти уравнение зависимости площади пика фенола от содержания его в анализируемом образце. С этой целью были приготовлены модельные растворы с концентрацией фенола в пределах $0,02 + 0,10\%$ и получены их хроматограммы при тех же условиях, что и для исследуемого образца бумаги. Величина вводимой пробы - 10 мкл , чувствительность прибора - $1:500$. Полученные данные приведены в табл. 1.

Уравнение связи площади пика фенола (y_{1i}) с содержанием его в растворе (x_i), полученное с помощью метода наименьших квадратов, имеет вид

$$y_{1i} = - 2,4 + 1680 x_{1i} \quad (1)$$

Подставляя в уравнение (1) значение $y_{1i} = 138 \text{ мм}^2$, находим, что количество фенола, выделившегося в атмосферу из 10 мг бумаги, проклеенной ТДИБФ составляет $0,0085 \text{ мг}$, т.е. $0,085\%$ от массы бумаги. Относительная ошибка определения содержания фенола этим методом $3,5\%$.

Таблица 1. Данные для нахождения уравнения зависимости площади характеристического пика фенола от содержания его в анализируемом образце

Номер образца	Концентрация раствора фенола, %	Среднее значение площадей пиков фенола, мм^2
1	0,02	30
2	0,04	68
3	0,06	97
4	0,08	130
5	0,10	167

Эмпирическая формула (1) была использована также для определения содержания свободного фенола в регистрирующей воде. Регистровую воду предварительно отфильтровали и выпарили с целью повышения концентрации фенола в ней. Учитывая летучесть фенола, его перед выпариванием переводили в фенолят натрия добавлением раствора едкого натра до pH 10. После выпаривания фенолят натрия был снова превращен в фенол добавлением раствора серной кислоты до pH 6.

Объем вводимой пробы - 10 мкл, чувствительность прибора в этом случае была увеличена в 10 раз (1:50). В результате хроматографического анализа исследуемой пробы было установлено, что в ней содержится 0,009% фенола ($y_{1i} = 13,5 \text{ мм}^2$). Однако, учитывая то, что при выпаривании объем регистрирующей воды был уменьшен в 10 раз, а чувствительность прибора увеличена в 10 раз, истинная концентрация фенола в регистрирующей воде составляет $0,9 \times 10^{-4}\%$.

Фенол, оставшийся в бумаге после термообработки, экстрагируется хлороформом в аппарате Сокслета. Для экстракции брали 2,5 г порошка бумаги. После завершения экстракции и отгонки растворителя вес осадка составил 0,0129 г. С целью определения количества фенола в осадке воспользовались методом количественного анализа смесей с использованием ИК-спектроскопического исследования прессованных таблеток из галогенидов щелочных металлов [2]. Чтобы исключить зависимость интенсивности полос поглощения от толщины таблеток, в качестве внутреннего стандарта применяли тиоцианат калия, который тщательно перемешивали с порошком бромида калия до образования однородной смеси с концентрацией тиоцианата калия 1%. На ИК-спектрофотометре UR-20 записали спектр таблетки, пригото-

Таблица 2. Данные для нахождения уравнения зависимости I_1/I_2 от количества фенола в образце

Номер образца	Количество фенола в таблетке, мг	Отношение интенсивностей I_1 / I_2
1	1,0	43/91 = 0,47
2	2,0	55/94 = 0,59
3	3,0	68/95 = 0,72
4	4,0	77/98 = 0,79

вленной из 750 мг стандартной смеси KBr и $KCNS$ и 3 мг экстракта бумаги.

Для нахождения уравнения связи получили ряд спектров модельных образцов, приготовленных из стандартной смеси KBr и $KCNS$ при различных концентрациях фенола в образце, и вычислили отношение интенсивности выбранной полосы поглощения фенола при $\bar{\nu} = 1615 \text{ см}^{-1}$ (I_1) к интенсивности полосы поглощения иона CNS^- при $\bar{\nu} = 2100 \text{ см}^{-1}$ (I_2). Полученные данные сведены в табл. 2.

Методом наименьших квадратов находим уравнение зависимости I_1 / I_2 (y_{2i}) от количества фенола в образце (x_{2i}):

$$y_{2i} = 0,370 + 0,109 x_{2i} \quad (2)$$

по которому определяем, что в 3 мг экстракта бумаги, взятых для прессования таблетки, содержится 0,25 мг фенола. Значит, в 12,9 мг экстракта (что соответствует 2,5 г бумаги) содержится 1,075 мг фенола, т.е. концентрация фенола в бумаге 0,043%. Относительная ошибка определения фенола этим методом составляет 4,06%.

Установлено, что содержание фенола в регистрационной воде — $0,9 \cdot 10^{-4}\%$.

Найдено, что количество фенола, выделяющегося в атмосферу при термообработке бумаги, проклеенной ТДИБФ, составляет 0,085% от массы бумаги. При этом локальная концентрация фенола в воздухе в зоне термообработки бумаги превысит значение предельно допустимой концентрации фенола в воздухе, равное 5 мг/м^3 . Следовательно, необходимо проектирование и установка специальной вытяжной вентиляционной системы в зоне термообработки бумаги или поиск других эффективных и нетоксичных блокирующих агентов для ТДИ.

Л и т е р а т у р а

1. Колесников В.Л., Царенкова А.С. Модификация свойств бумаги и картона составами с изоцианатным связующим — Лесной журнал, 1977, № 3, с. 107-110.
2. Кросс А.Д. Введение в практическую инфракрасную спектроскопию. — М., 1961, с. 59-60.
3. Brooks V.T. Газовая хроматография и граница ее применения. — Chem. Ind. 1959, № 42, p. 1317-1318.
4. Duvall A.H., Tully W.F. Газожидкостная хроматография смесей, содержащих фенол и 5 его третбутильных производных. — Chromatogr., 1963, II, №1, p. 27-29.